

# Mineralización de Tierras Raras y Metales de Transición en madera de la Formación Tacuary (Pérmico Superior) del Grupo Independencia, Departamento de Guairá, Paraguay Oriental

Enrique BAEZ<sup>1,2</sup>, Alexandra CRISAFULLI<sup>1,2</sup>, Juan Carlos BENITEZ MALDONADO<sup>3</sup>, Agustín KANBOUR<sup>4</sup>, Moisés GADEA<sup>5</sup>, Faustino MORAN VIEYRA<sup>6</sup>

**Abstract:** RARE EARTH AND TRANSITION METAL MINERALIZATION IN WOOD FROM THE TACUARY FORMATION (UPPER PERMIAN) OF THE INDEPENDENCIA GROUP, GUAIRÁ DEPARTMENT, EASTERN PARAGUAY. The mineralogical study and physicochemical characterization of petrified wood of the Tacuary Formation (Upper Permian) from the fossiliferous locality of Arroyo Vino, Department of Guairá, was carried out. The techniques employed include: *in situ* observations, sampling, macroscopic observation, optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM) with backscattered electron detection (BSE) coupled to energy dispersive system (EDS) X-ray microanalysis, X-ray diffraction (XRD), Confocal Raman spectroscopy (CRS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Polymorphs of quartz, feldspar, calcite, heavy metal and rare earth minerals were identified. The recognized mineral association includes a heavy metal complex (with inclusions of zircon and traces of uranium). The results of this study have allowed the chemical and mineralogical analysis of the specimen, as well as the interpretation of the diagenetic processes involved in the fossil wood of the Tacuary Formation and its regional geological environment, in order to establish taphonomic, paleoclimatic, paleobiogeographic considerations and its mineralogical relationship with respect to the paleoenvironment.

**Resumen:** Se realizó el estudio mineralógico y la caracterización fisicoquímica de la madera petrificada de la Formación Tacuary (Pérmico Superior) procedente de la localidad fosilífera de Arroyo Vino, en el Departamento de Guairá, Paraguay Oriental. Las técnicas empleadas incluyen: observaciones *in situ*, muestreo, observación macroscópica, microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (SEM) con detección de electrones retrodispersados (BSE), acoplada a microanálisis de rayos-X con sistema dispersivo en energía (EDS), difracción de rayos X (DRX), espectroscopía Raman Confocal (CRS) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Se identificaron polimorfos de cuarzo, feldespato, calcita, minerales de metales pesados y tierras raras. La asociación de minerales reconocidas incluye un complejo de metales pesados (con inclusiones de circon y trazas de uranio). Los resultados de este estudio han permitido analizar química y mineralógicamente el espécimen, como también interpretar los procesos diagenéticos involucrados en la madera fósil de la Formación Tacuary y su entorno geológico regional, con la finalidad de establecer consideraciones tafonómicas, paleoclimáticas, paleobiogeográficas y su relación mineralógica con respecto al paleoambiente.

**Key words:** *Bageopitys herbstii*. Mineralization. Fossil wood. Diagenesis.

**Palabras clave:** *Bageopitys herbstii*. Mineralización. Madera fósil. Diagénesis.

<sup>1</sup> Centro de Ecología Aplicada del Litoral (CONICET-UNNE). Ruta 5 km 2,5, W3400. Corrientes, Corrientes, Argentina. E-mail: filadelfia9108geologo@gmail.com

<sup>2</sup> Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura, Universidad Nacional del Nordeste. Av. Libertad 5460, Campus Deodoro Roca, W3400. Corrientes, Corrientes, Argentina. E-mail: alexandracrisafulli@hotmail.com

<sup>3</sup> Consultora AYA E.A.S. (Geología, Minería y Evaluación de Recursos Naturales). Av. Balmaceda 32, B° San Roque, San Lorenzo, Dpto. Central, Paraguay. E-mail: jbenitez.lat@gmail.com

<sup>4</sup> Facultad de Ciencias Naturales, Universidad Nacional de Salta (FCN-UNSA). Av. Bolivia 5150. Salta, Salta, Argentina. E-mail: agustinkanbour@gmail.com

<sup>5</sup> Departamento de Geología, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Asunción (FACEN-UNA), Av. Mcal. López Km 11. Campus Universitario, San Lorenzo, Dpto. Central, Paraguay, San Lorenzo, Paraguay. E-mail: moi7moses@yahoo.com

<sup>6</sup> Instituto de Bionanotecnología del NOA (INBIONATEC) Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) Universidad Nacional del Santiago del Estero (UNSE) RN9, Km 1125. Villa El Zanjón. (G4206XCP). Santiago del Estero, Santiago del Estero, Argentina. E-mail: femoranvieyra@gmail.com

## Introducción

Por segunda vez se realiza el estudio mineralógico y la caracterización fisicoquímica de una madera petrificada de Paraguay. La misma procede de la localidad fosilífera Arroyo Vino en el departamento Guairá, donde aflora la Formación Tacuary, (Grupo Independencia). Se inició este análisis en uno de los ejemplares de gimnospermas asignado a *Bageopitys herbstii* (Crisafulli y Herbst, 2009), al que se le practicó las técnicas desarrolladas para la identificación de la composición química y mineralógica. Los silicatos con óxidos e hidróxidos de hierro y calcio y complejos de metales de transición aparecen asociados a elementos trazas. En la conífera pérmica analizada, las tierras raras livianas se concentran preferentemente en microfracturas del tejido vegetal, donde actúan como elementos traza dominantes asociados a fases de precipitación secundaria (Sigleo, 1979; Harbowo et al., 2024). Se discuten varios procesos de mineralización y algunos aspectos diagenéticos de los depósitos sedimentarios del Pérmico superior de la Formación Tacuary.

## Antecedentes de estudios mineralógicos

Müller Stoll (1947) propuso que la fosilización preferencial no está relacionada con las especies sino más bien con las circunstancias del enterramiento. Los leños silicificados que se encuentran principalmente en rocas porosas, fueron mineralizadas por aguas subterráneas con alto contenido en sílice. Hayase y Bengochea (1976) indicaron que las maderas petrificadas generalmente están silicificadas, lo que significa que el origen de petrificación de los leños involucra el intercambio de iones entre el tejido vegetal y la solución mineralizante rica en silicio, que reemplaza al tejido, conservando parte de la estructura vegetal. Riech y Von Rad (1979), encontraron que el cuarzo parece formarse a partir de ópalo-CT mediante una conversión microestructural “cuasi-sólido-sólido.”

Saminyanya y Sutherland (2013) estudiaron especímenes de los bosques petrificados del Jurásico Medio hasta el Cretácico Inferior de la meseta de Khorat, Tailandia, a través de DRX diferencia-

ron cuarzo y ópalo-CT. Reportaron la transición de fase, como ópalo-A a ópalo-CT, ópalo-A a  $\beta$ -cristobalita metaestable, y reordenada ópalo-CT  $\rightarrow$  a cuarzo. García Gimenez et al (1983) reportó la mineralización de maderas pérmicas agatizadas, asociadas con cuarzo, ópalo, calcedonia y oxi-hidróxidos de hierro provenientes de Guadalajara, España. Baez et al. (2024), menciona que el proceso de mineralización experimenta una evolución desde una fase más amorfa o metaestable hacia una más estable y ordenada.

## Antecedentes de estudios xilológicos de Paraguay

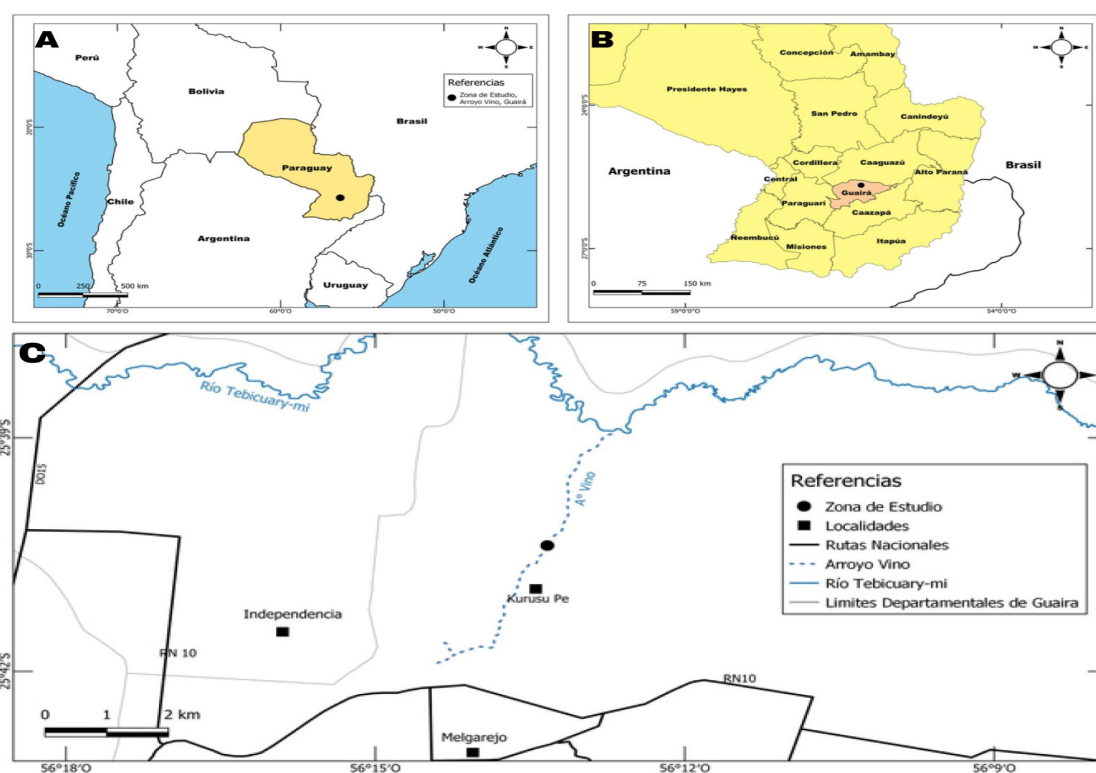
Leiva Verón et al. (2012) publicaron una síntesis de la composición xilotafoflorística de Guavirá como *Kaokoxydon rioclarensis* (ex Mussa); *Polysolenoxylon whitei* (Maniero) Kräusel y Dolianiti (1958), *Baieroxydon cicatricum* Prasad y Lele (1984), *Chapmanoxylon jamuriense* y *Agatboxylon semibiseriatum* Pant y Singh (1987), basada en publicaciones de más de 40 años de investigaciones paleobotánicas en estas unidades estratigráficas pérmicas. Vallejos Leiz et al. (2018) sumaron registros de maderas coetáneas de la localidad de Siraty. Herbst (1975), había presentado el hallazgo de helechos arborescentes de los órdenes Osmundales y Marattiales; y realizó comparaciones paleoflorísticas de los géneros hallados en Argentina, Australia, Sudáfrica e India. Además, Herbst (1972, 1975, 1981b, 1987a, 1987b) y Herbst y Gutiérrez (1995) descubrieron impresiones de Sphenopsidae, Carophyta y Lycopsidae, en la localidad de Colonia Independencia y encontraron estípites de Monilophyta: *Guaireia carnieri* (Schuster) Herbst (1981a) y *Tuvichapteris solmsi* Herbst et al., (1987). Posteriormente, Vieira y Iannuzzi (2000) y Muff et al. (1999) reportaron en la misma Formación impresiones de Monilophyta y a través de estudios palinológicos realizaron correlaciones estratigráficas con unidades pérmicas de Brasil y Uruguay. Además, según Vergel (1993) y Perez-Loinaze et al. (2010), la Formación Tacuary responde a la palinozona de *Striatites* que corresponde al Pérmico Superior.

## Localización geográfica

El espécimen analizado fue recolectado en el área sur del Arroyo Vino (un pequeño cauce hídrico intermitente cercano al río Tebicuary-mí), en la región norte del distrito de Colonia Independencia, Depto. de Guairá, Paraguay Oriental. Para acceder al área de este leño fósil se tomó como base el área tipo de la unidad sensu Crisafulli y Herbst (2009), en las coordenadas 25°40'23"S y 56°13'20"W y áreas cercanas a este punto, a escala de unos pocos metros del A° Vino (Figura 1). La localidad fosilífera de A° Vino al sur del río Tebicuary-mí, se ubica aproximadamente a 6 km al NO del pueblo de Melgarejo, y a 5 km al NE de la localidad de Independencia, aproximadamente a 29 kilómetros al noreste de la ciudad de Villa Rica (Capital del Depto. de Guairá), Paraguay Oriental (Figura 1C).

El Departamento de Guairá está ubicado en

el centro de la región de Paraguay Oriental, entre las coordenadas 25°35' y 26°10' S y 55°30' y 56°40' W y tiene como limítrofes a los Departamentos: Caaguazú al norte, Caazapá al sureste y Paraguari al oeste (Figuras 1 A y B). El Depto. de Guairá es conocido como el «Corredor Sur», debido a que se corresponde con la línea demarcatoria de las cuencas formadas por el complejo de cordilleras de Ybyturuzú y San Rafael. Esta gran cadena orográfica delimita las cuencas de los ríos Paraguay y Paraná, que son tributadas por aguas de importantes cauces hídricos internos, como los ríos Tebicuary en la cuenca del Paraguay y Monday, Ñacunady y Pirapó en la cuenca del Paraná. La Cordillera del Ybyturuzú integra los puntos más altos del Paraguay y es el área donde surge una gran variedad de nacientes y arroyos, toda la serranía actúa de cuenca receptora, cuyas aguas tributan a la cuenca del río Tebicuary-mí (SEAM y Alter Vida, 2002). Este último, que es afluente del río Tebicuary cuenta con numerosos tributarios hídricos tales como los arroyos Vino, Aguapety, Yhacá-Guazú y Borja (Bartrina, 2007).



**Figura 1.** A. Mapa de Paraguay en el Cono Sur de Sudamérica. B. Ubicación del departamento de Guairá en Paraguay Oriental. C. Área de estudio de la localidad fosilífera de arroyo Vino, en el distrito de Colonia Independencia, Guairá, al sur del río Tebicuary-mí./**Figure 1.** A. Map of Paraguay in the Southern Cone of South America. B. Location of the department of Guairá in eastern Paraguay. C. Study area of the fossiliferous locality of Arroyo Vino, in the district of Colonia Independencia, Guairá, south of the Tebicuary-mí River.

## Marco geológico

El Grupo Independencia está conformado por cuatro Formaciones en la Cuenca Pérmica de Paraguay Oriental. Harrington (1950) introdujo el nombre “Serie Independencia” y seguido así por Eckel (1959) para referir los estratos del Pérmico expuestos en el distrito de Colonia Independencia. Putzer (1962) la denominó “Serie Passa Dois”. La revisión estratigráfica del Proyecto PAR83/005, como también el “Mapa Geológico de Paraguay” (1986) basado en el (“Mapa Geológico de Paraguay” de The Anschutz Co., 1979) y Fulfaro (1996), aceptan únicamente como unidades del Grupo Independencia a las Formaciones San Miguel y Tacuary. Estudios estratigráficos y paleontológicos documentados por Jalfin, 1986., Clerici *et al.*, 1986; Andreis *et al.*, 1990 entre otros, dirigieron el conocimiento estratigráfico en dos corrientes paralelas; unos registraron transgresiones y regresiones mayores, agrupadas como sucesiones litoestratigráficas, mientras que otros reconocieron conjuntos taxonómicos (Herbst y Leguizamón, 1984; Muff *et al.*, 1999) que designaron como series o pisos cronoeestratigráficos, vinculados de forma natural con la estratigrafía del Pérmico en Gondwana, equiparables a pisos de África, India y Australia.

La unidad litológica portadora de maderas petrificadas para este trabajo corresponde a la Formación Tacuary (Grupo Independencia), además de un conjunto de fósiles como los invertebrados dulceacuícolas asignados a la “fauna de Pinzonella” coetáneas con faunas de Brasil (Herbst *et al.*, 1987), que indica el piso (Kunguriano/Kazaniano-Tatariano) (Figura 2). Wiens (1982) adoptó los nombres de Formaciones: San Miguel, Tacuary, Tapytá y Cabacúa, ubicadas en la Cuenca pérmica de Guairá, y aplicadas por los estudios de Andreis *et al.* (1990); que también usaron estas cuatro subdivisiones para ubicar por posición estratigráfica a las unidades litoestratigráficas del Grupo Independencia.

## Formaciones del Grupo Independencia

En este trabajo consideramos la nomenclatura estratigráfica de Wiens (1982, 2018) y Andreis *et al.*, (1990), para referirnos a las secuencias silici-

clásticas del Grupo Independencia. La Formación Tacuary está caracterizada por afloramientos coloridos, y se inicia en el contacto transicional, de difícil diferenciación salvo por la sección de oolitas, de la unidad superior de la Fm. San Miguel. Su litología comprende una sucesión rítmica de siltitas, arcillas, areniscas finas y algunos carbonatos, generalmente oolíticos (Andreis *et al.*, 1990).

Las estructuras sedimentarias de esta unidad son principalmente de origen singenético, algunas de carácter vectorial, permitiendo inferir las condiciones genéticas descritas en este trabajo para A° Vino (Figura 2 B). La fauna de esta unidad consiste en moluscos, ostrácodos y crustáceos que indica un ambiente deposicional en un mar pérmico somero que señala una leve transgresión playo marino, iniciando subsecuentemente una inmediata e intensa regresión en el Paraguay oriental, que se correlaciona con unidades pérmicas brasileñas de la Cuenca del Paraná. Rapalini *et al.* (2006) sugirieron para esta formación una edad de magnetización pérmica, cercana a 260 m.a., en el Guadalupiense tardío o Lopingiense temprano (Pérmico Superior), no concordante con los registros palinológicos de la flora continental (zona *Striatites*) característica para el Kazaniano (Pérmico inferior). La Formación Tacuary tiene su techo en contacto erosivo con los sedimentos de la Formación Tapytá (Figura 2 A).

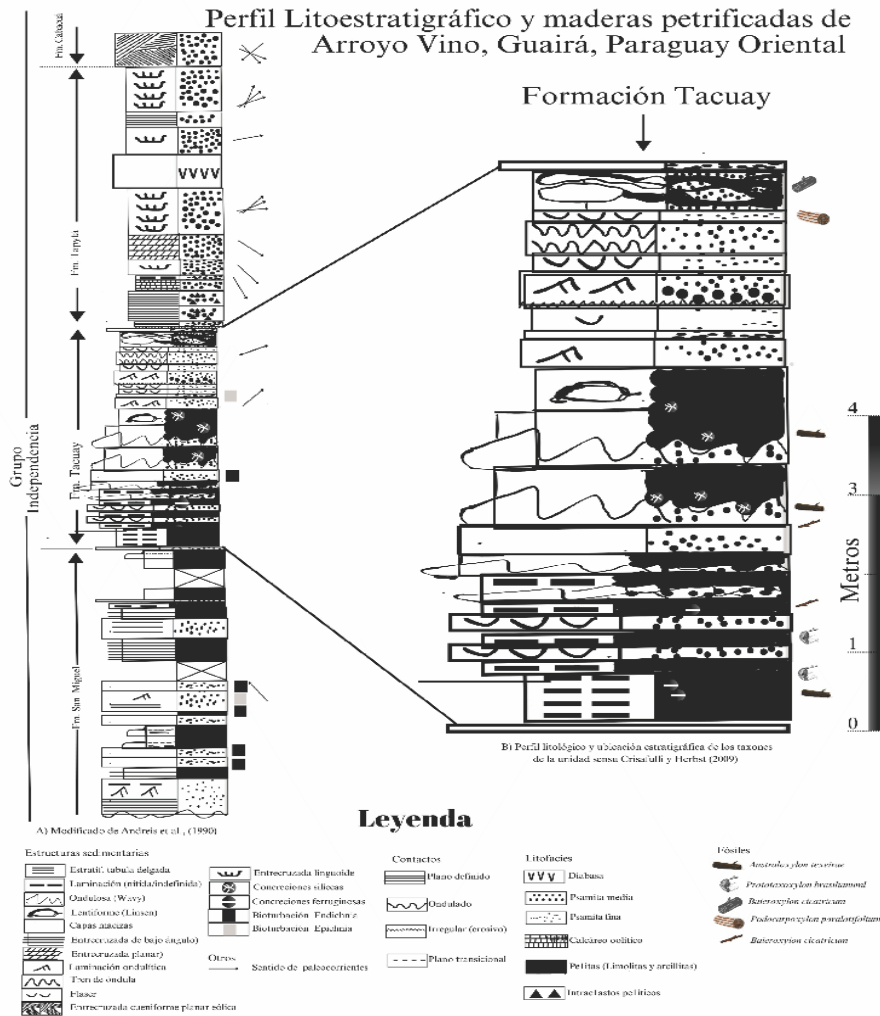
La Formación Tacuary, con espesores que oscilan entre 230 y 405 metros, muestra una notable transición paleoambiental a lo largo de su secuencia. Según Wiens (1998, 2018), sus niveles inferiores se desarrollaron bajo condiciones reductoras, representativas de ambientes anóxicos, mientras que los superiores evidencian un claro dominio de procesos oxidantes. Esta marcada variación resalta la complejidad evolutiva y la dinámica sedimentaria que caracterizan a la unidad. La Formación Tapytá, está constituida por estructuras de canales seguida de rocas rojizas de secuencias arenosas que integran psamitas medias y escasas finas, feldespáticas y micáceas y algunas pelitas e intraclastos pelíticos. Presenta estratificación lenticular media a gruesa y estructuras entrecruzadas planares

y en artesa. Las paleocorrientes se orientan al NE (Figura 2 A) y subyace a las eolianitas de Fm. Cabacúa (Wiens, 2018). En las psamitas de la Formación Tapyta, Herbst (1981a) encontró helechos arborescentes. La Formación Cabacúa está formada por facies arenosas medias con tonalidades rojizo-anaranjadas y estructuras entrecruzadas cuneiformes planares; éstas muestran gran distribución y orientación promedio hacia el sur. Las secuencias grano y estratocreciente poco definidas, son de características regresivas (Jalín, 1986). Según Andreis *et al.* (1990), los procesos regresivos de esta unidad se deberían a fenómenos eustáticos débiles ocurridos hacia el final del Pérmico,

correlacionable con la sedimentación Iratí en el Brasil (Fúlfaro *et al.*, 1982; Petri y Fúlfaro, 1983; Wiens, 1998).

### Métodos

La madera analizada fue colectada a finales de la década del 1970 por los Dres. Rafael Herbst y Raúl Leguizamón en la localidad fosilífera “Arroyo Vino” en el Depto. Guairá, donde aflora la Formación Tacuary (Grupo Independencia) datada como Pérmico Superior. Pertenecen a la Colección Paleontológica Dr. Rafael Herbst de la Universidad Nacional del Nordeste bajo el acrónimo: CTES-PB 12340 (fragmento I); y secciones delga-



**Figura 2. A.** Perfil litoestratigráfico del Grupo Independencia. **B.** Ubicación estratigráfica de los taxones: *Australoxylon teixeirae*, *Baieroxylon cicatricum*, *Podocarposylon paralatofolium* y *Prototaxoxylon brasiliannum*, en la Formación Tacuary. / **Figure 2. A.** Lithostratigraphic profile of the Independencia Group. **B.** Stratigraphic location of taxa: *Australoxylon teixeirae*, *Baieroxylon cicatricum*, *Podocarposylon paralatofolium* and *Prototaxoxylon brasiliannum*, in the Tacuary Formation.

das CTES-PMP 2644, 2650 y están depositadas en el Centro de Ecología Aplicada del Litoral (CECOAL-CONICET-UNNE), Corrientes.

El examen óptico y las fotomicrografías se llevaron a cabo utilizando un microscopio de polarización (luz normal y polarizada), para lo cual se confeccionaron secciones delgadas longitudinales, transversales y tangenciales, de 0,03 mm de espesor del fragmento lítico del leño petrificado impregnados en resina epoxi, cortados, pulidos y montados en un portaobjeto y protegidos con cubreobjetos. El espécimen examinado es madera mineralizada decorticadas en tamaños y formas variadas. La preparación de las láminas delgadas de la muestra se realizó en el laboratorio de Petrotomía de la UNS (Universidad Nacional del Sur - Argentina). Para las observaciones macroscópicas: se utilizó lupa Leica S9i que tiene 0,6-5,5 de aumento y los oculares 10x. Las observaciones microscópicas se realizaron con microscopio de polarización Leica DM 750P, con cámara acoplada Leica DMC 2900 (cámara de video de alta resolución y programas computarizados para tratamiento de imágenes y cuantificaciones), utilizando los objetivos de: 4X, 10X, 20X, 40X y oculares de 10X. El estudio consistió en observar las distintas texturas, estructuras y composición mineralógica, lo que permitió la caracterización mineralógica de la muestra en el laboratorio de rayos X y cátedra de Geoquímica del Dpto. de Geología de la UNS (Universidad Nacional del Sur), Bahía Blanca, Bs.As. Argentina.

Se empleó el microscopio electrónico de barrido (SEM, Scanning Electron Microscope) para recopilar datos a través de la detección de electrones retrodispersados (BSE, Back-Scattered Electrons) y espectroscopía en energía dispersiva (EDS) en muestras transversales y tangenciales pulidas, planas y sin alteración. La distancia de trabajo fue de 15 mm, lo que corresponde a ángulos de take-off de 30° para el sistema EDS, también se fijó la energía del haz de electrones incidentes en 15 keV, ya que a esta energía se excitan eficientemente las líneas de interés de los elementos presentes en las muestras y se limitan los efectos de matriz, mante-

niendo relativamente pequeño el volumen de interacción. La corriente del haz incidente se midió en una copa de Faraday y se fijó entre 300 y 400 pA. El microscopio electrónico de barrido es de marca Phenom ProX con un espectrómetro de rayos X: (EDS) EDAX Génesis 2000, con detector de Si (Li) y ventana de polipropileno ultradelgada pertenecientes al Laboratorio Bionanotecnología del NOA "INBIONATEC- CONICET-UNSE" de la Universidad de Santiago del Estero, Argentina.

La difracción de rayos X (DRX) es un método de caracterización para el estudio de la estructura atómica de la materia porque permite un análisis cristalográfico de los mismos, para lo cual se usó el difractómetro de rayos X de marca Rigaku (D-3 MAX) controlado por un ordenador provisto de un anticátodo de Cu, monocromador de grafito, con una potencia de 35 Kv y una corriente de 15 mA, a una velocidad de exploración de 0,02° y un tiempo de conteo de 1 s/paso, en el laboratorio de rayos X y cátedra de Geoquímica del Dpto. de Geología de la UNS (Universidad Nacional del Sur), Bahía Blanca. La muestra estudiada (CTES-PB 12340: fragmento I) fue molida en un mortero de ágata e irradiadas utilizando portamuestras de vidrio. La difracción de rayos X incide sobre la estructura atómica de cada sustancia cristalina y subcristalina presentes en la muestra analizada. Cada componente difracta los rayos X en un patrón distinto. La técnica es prácticamente no destructiva, debido a que, con solo pequeñas cantidades de material molido, es suficiente para su caracterización mineralógica (Kuczumow *et al.*, 2000).

La espectroscopia Raman confocal (CRS) se realizó en el Instituto de Bionanotecnología del NOA "INBIONATEC- CONICET-UNSE" de la Universidad Nacional de Santiago del Estero, Argentina, con un espectrómetro Raman LabRAM HR Evolution (HORIBA) utilizando la línea del láser de 532 nm con potencia inferior a 5 mW para la excitación y un objetivo de 50X con una apertura numérica de 0,9. Las mediciones se efectuaron en un rango espectral comprendido entre 100-2500  $\text{cm}^{-1}$  ajustando la potencia de los láseres y el tiempo de adquisición para optimizar la calidad de la señal según fuera necesario. Para la obtención de los es-

pectros vibracionales, se cortó la muestra con alicate de manera para obtener tamaños acordes de distintas vistas (tangencial, longitudinal y transversal) y se colocaron sobre portaobjetos, sin ningún tratamiento previo. La sección de regiones de análisis en cada muestra implicó identificar áreas planas para maximizar las intensidades de cada señal, con la cual permitan cubrir variaciones de color. Los espectros obtenidos se procesaron para corregir la línea de base (corrección de fondo) y el ruido o el ajuste de picos utilizando el software Labspec 6.

La espectroscopía FTIR (espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier) se realizó en INBIONATEC- CONICET-UNSE, empleando espectrómetro FT/IR-4600 Jasco, que funcionaba en los modos de transmitancia, reflexión difusa (DRIFT, Jasco DR PR0410M) y ATR (cristal de diamante con lente de enfoque ZnSe, PIKE Miracle™). El instrumento está equipado con un divisor de haz Ge con KBr, un interferómetro Michelson y un detector DLaTGS con control de temperatura Peltier. El análisis se efectuó en la región del infrarrojo medio IM (de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ ) y se registraron 64 escaneos con una resolución espectral de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Este método tiene la ventaja de un alto rendimiento de energía y sensibilidad resultante. Para la aplicación de esta técnica se procedió a moler la muestra de madera fósil en un mortero de ágata (aproximadamente 5 mg) en las condiciones de secado para evitar todo tipo de humedad, luego se midieron las bandas en el rango es-

pectral IM. La aplicación de este método en troncos petrificados revela la caracterización fisicoquímica de minerales que están presentes en la muestra y conduce a una nueva comprensión de sus detalles estructurales (Zhang *et al.*, 1997).

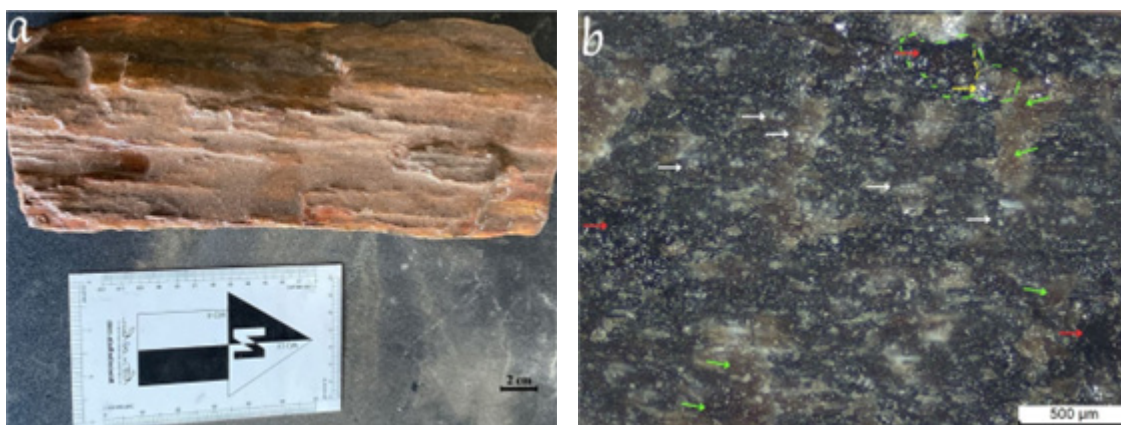
## Resultados

### Descripción macroscópica

A simple vista se distingue en la muestra de mano sectores pardos a rojizos oscuros donde es común encontrar óxidos de hierro. La muestra es compacta interna y externamente (Figura 3 a). Se observa en la superficie transversal una marcada zonación en la tonalidad del material que sigue el patrón de la estructura vegetal, debido a la sustitución del tejido por sustancias inorgánicas (Figura 3.b). Las maderas, que en principio fueron tipo cilíndricas, aparecen aplastadas por los efectos del enterramiento que se reflejan en la estructura interna a través de la rotura del tejido vegetal (*e.g.* Figura 4. c).

### Descripción microscópica

Las texturas deformadas observadas en la Figura 4, no solo reflejan un reemplazo de origen vegetal, sino que definen estructuras bandeadas irregulares y poco comunes. Estas estructuras están caracterizadas por una asociación mineralógica dominada por cuarzo, en estrecha relación textural con feldespatos potásico, acompañada por inclusio-

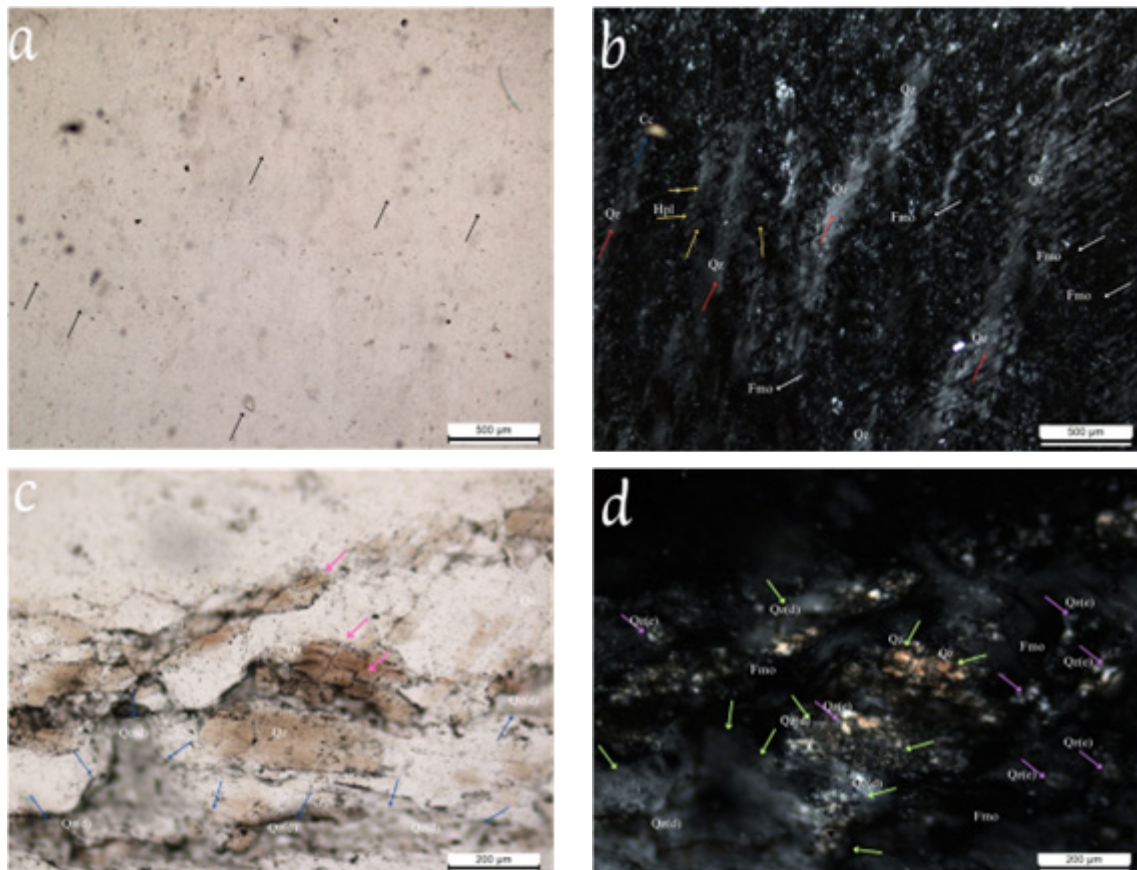


**Figura 3. a.** Tronco fósil silicificado de coloración rojiza bien conservado (muestra de mano). **b.** Observación bajo lupa del fragmento I en corte transversal, con lineamientos de cristales de cuarzo (flecha blanca). La sección superficial es de coloración pardo oscuro a beige (flecha verde) y zonas oscuras con inclusiones (flecha amarilla) con áreas marrones claros y blancos (CTES-PB 12340), (fragmento I). / **Figure 3. a.** Well preserved reddish fossilized trunk (hand specimen). **b.** Observation under magnifying glass of fragment I in cross section, with quartz crystal lineaments (white arrow). The surface section is dark brown to beige (green arrow) and dark zones with inclusions (yellow arrow) with light brown and white areas (CTES-PB 12340), (fragment I).

nes dispersas de minerales opacos (Figura 4a). Los cristales de cuarzo presentan textura gráfica irregular, mientras que la microclina exhibe una textura perthítica bien desarrollada, típica de procesos de exsolución durante el enfriamiento magmático o metasomático (García Giménez, 1983). La interacción entre ambos minerales da lugar a bandas alternadas claras y oscuras, comparables a la es-

tructura denominada “ojo de perdiz”, producto de la cristalización simultánea de dos fases minerales coexistentes dentro de un mismo cristal.

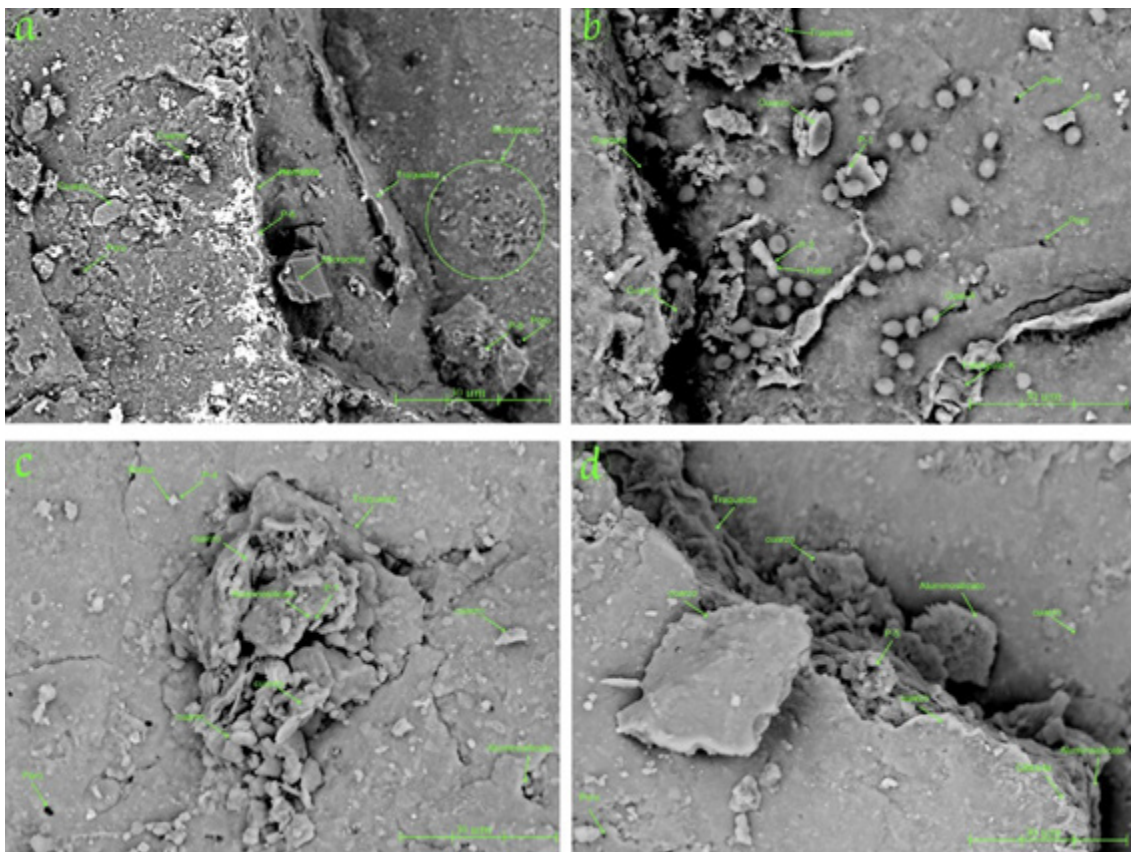
En la Figura 4c se observa un desarrollo morfológico destacado por la presencia de fracturas y minerales maclados hacia el centro de la traza, evidenciando un reemplazo total de la textura vegetal original por sílex, junto a una recr-



**Figura 4.** **a.** Inclusiones en (Qz) cuarzo y microclina (flecha negra), fotomicrografía en luz polarizada con nicoles paralelos (PPL). **b.** Cristales de cuarzo asociado a microclina con una rara textura perthítica. Las estructuras paralelas son de dos fases diferentes dentro del mismo cristal de cuarzo (flecha roja). Se divisa maclas de enrejado de la microclina y se observa fundido de minerales oscuros (Fmo) que enmascara toda la muestra (flecha blanca). Se identifica calcita (flecha azul) (Cc) y zonas con halos pleocroicos (Hpl) alrededor de algunas inclusiones de zircon (flecha amarilla). El cuarzo microcristalino presenta en su mayoría textura gráfica; observaciones en nicoles cruzados (XPL). **c.** Alteración secundaria de silicatos por reacción con fluidos acuosos (flecha celeste). Se distingue cuarzo con alto grado de fracturamiento asociado a cristales de feldespatos de caras macladas con evidencia de corrosión en sus bordes y algunas inclusiones (flecha rosada). También aparecen algunos minerales oscuros en toda la imagen, observados en (PPL). **d.** Cuarzo fluido y deformado Qz(d) con estructura de subgranos y extinción algo ondulosa, parcialmente recrystallizada a un agregado microgranular policristalino a criptocristalino (flecha verde), algunos cristales con formas huecas o esqueléticas Qz(e), (flecha violeta) está asociado a minerales oscuros. Secciones delgadas: CTES-PMP 2644 y 2650. / **Figure 4.** **a.** Inclusions in (Qz) quartz and microcline (black arrow), polarized light photomicrograph with parallel nicols (PPL). **b.** Quartz crystals associated with microcline with a rare perthitic texture. The parallel structures are of two different phases within the same quartz crystal (red arrow). Lattice twins of the microcline are visible and dark mineral melt (Fmo) is observed masking the whole sample (white arrow). Calcite (blue arrow) (Cc) and zones with pleochroic halos (Hpl) around some zircon inclusions (yellow arrow) are identified. The microcrystalline quartz presents mostly graphic texture; observations in crossed nicols (XPL). **c.** Secondary alteration of silicates by reaction with aqueous fluids (light blue arrow). There is quartz with a high degree of fracturing associated with feldspar crystals of twinned faces with evidence of corrosion on their edges and some inclusions (pink arrow). Some dark minerals also appear throughout the image, observed in (PPL). **d.** Fluid and deformed quartz Qz(d) with subgrain structure and somewhat wavy extinction, partially recrystallized to a poly-crystalline to cryptocrystalline microgranular aggregate (green arrow), some crystals with hollow or skeletal forms Qz(e), (violet arrow) is associated with dark minerals. Thin sections: CTES-PMP 2644 and 2650.

talización notable en los bordes de los cristales feldespáticos. Las zonas fracturadas o con inclusiones de minerales oscuros registran, mediante análisis EDS, un elevado contenido de potasio, lo que permite definir una zona de fluidos de cuarzo (Figura 4b y 6c). Además, en la Figura 4d se distinguen patrones irregulares y fracturados, con áreas que revelan una recristalización dinámica del sistema cuarzo-fluido, en concordancia con lo reportado por Buurman (1972) y Lloyd (2004). Se reconocen minerales oscuros que conforman bandas y estructuras oblicuas, de tamaño variable (grosso a medio), rodeadas por granos finos de cuarzo microcristalino a criptocristalino. También son visibles circones con halos pleocroicos, identificables por su luminescencia variable, lo

que sugiere procesos de cristalización tardía en condiciones oxidantes. La microclina muestra extinción recta a ligeramente angular, y su textura peritítica se asocia íntimamente al cuarzo, interpretándose como producto de exsolución durante el enfriamiento. En conjunto, las microtexturas observadas sugieren un proceso de silicificación y recristalización dinámica, vinculado a la circulación de fluidos hidrotermales que afectó tanto al cuarzo como al feldespato potásico. Este proceso habría favorecido la formación de bandas alternadas de minerales claros y oscuros, características de la cristalización simultánea de dos fases minerales dentro de un mismo cristal, y la generación de estructuras que reflejan la interacción entre fluidos y la roca huésped.

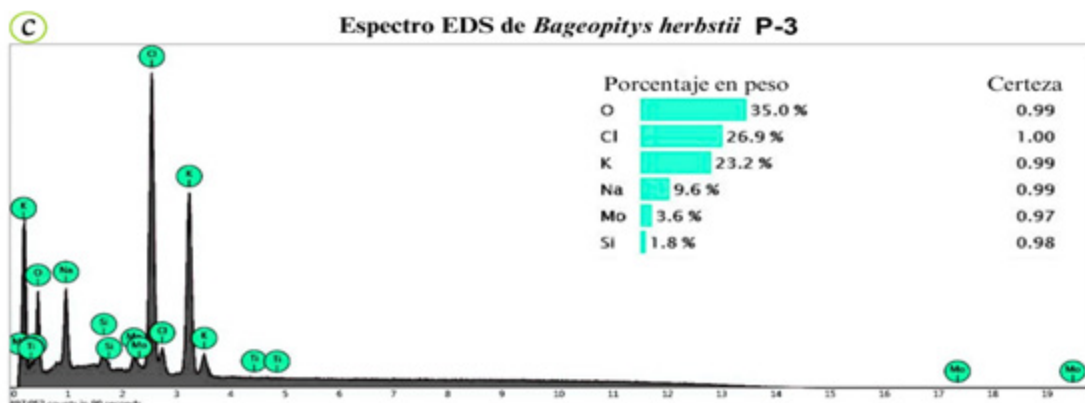
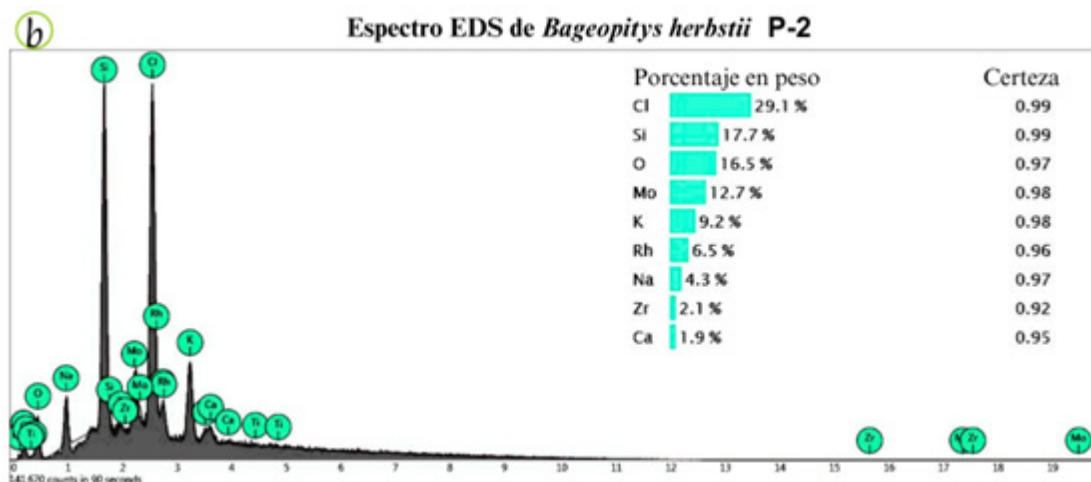
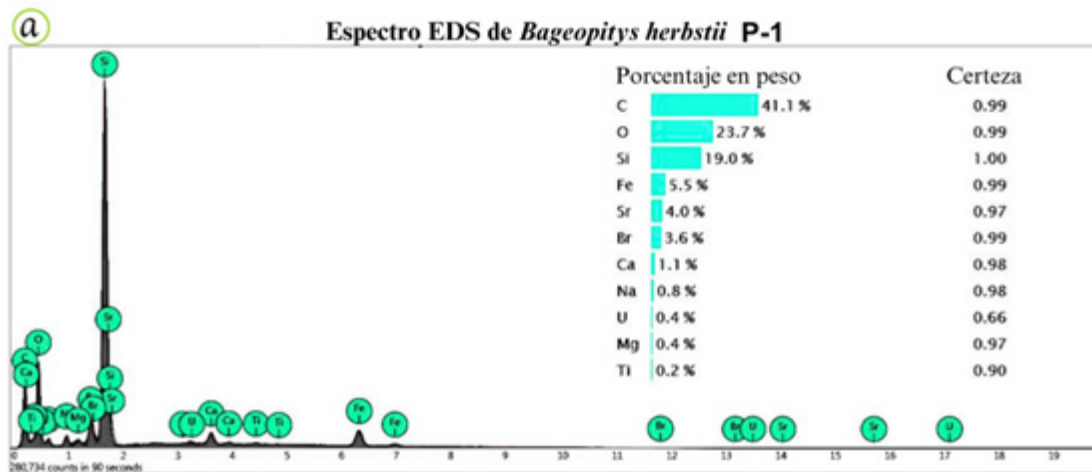


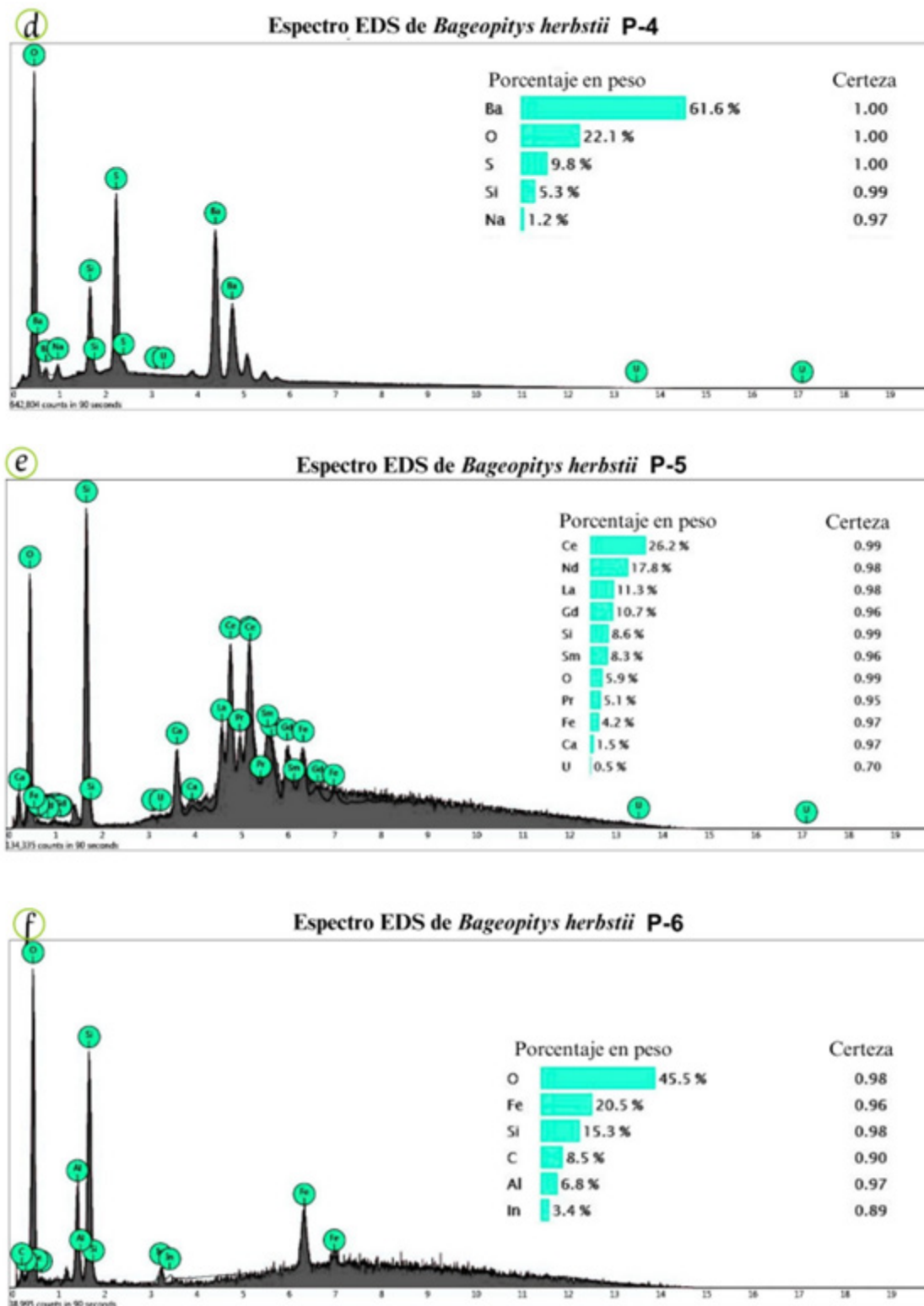
**Figura 5.** Imagen retrodispersada SEM-BSE de madera petrificada de Arroyo Vño (a-d). a. Sección transversal con presencia de minerales arcillosos del grupo de la esmectita y minerales deformados que presentan disolución de feldespato y una mezcla de componentes como Nd, U y tierras raras, rodeados de punteaduras aereoladas. b. Superficie de fractura que muestra cápsulas esféricas de sílice subcristalino. c. Recubrimientos de arcillas formados por cristales amalgamados con forma de rosetas (tipo sulfato de calcio) y minerales de textura escamosa con brillos característicos de minerales pesados como hematita y rutilo. d. Listones euhédricos relictos de feldspatos rodeando la fractura silicificada del tejido vegetal. / **Figure 5.** SEM-BSE backscattered image of petrified wood from Arroyo Vño (a-d). a. Cross section with presence of smectite-group clay minerals and deformed minerals showing feldspar dissolution and a mixture of components such as Nd, U and rare earths, surrounded by aereolated pits. b. Fracture surface showing spherical capsules of subcrystalline silica. c. Clay coatings formed by amalgamated rosette-shaped crystals (calcium sulfate type) and flakey textured minerals with characteristic sheen of heavy minerals such as hematite and rutile. d. Relict euhedral strips of feldspars surrounding the silicified fracture of the plant tissue.

## SEM-EDS

El fragmento I, pertenece a la especie *Bageopitys herbstii* bajo el acrónimo CTES-PB 12340. El tono gris que presenta en la imagen de contraste químico es obtenido con electrones retrodifundidos (*Backscattered Electrons*, BSE) (Figura 5). Por la técnica EDS se puede evaluar la poca preservación de la

materia orgánica relicta en función de la altura del pico  $K\alpha$ -C (Figura 6 a). Las partículas orgánicas, al estar compuestas de elementos más livianos, tienen un número atómico medio menor que las inorgánicas, por lo cual aparecen más oscuras en las imágenes de contraste químico (Herrera Basurto, 2014). La composición mineralógica estudiada está rela-

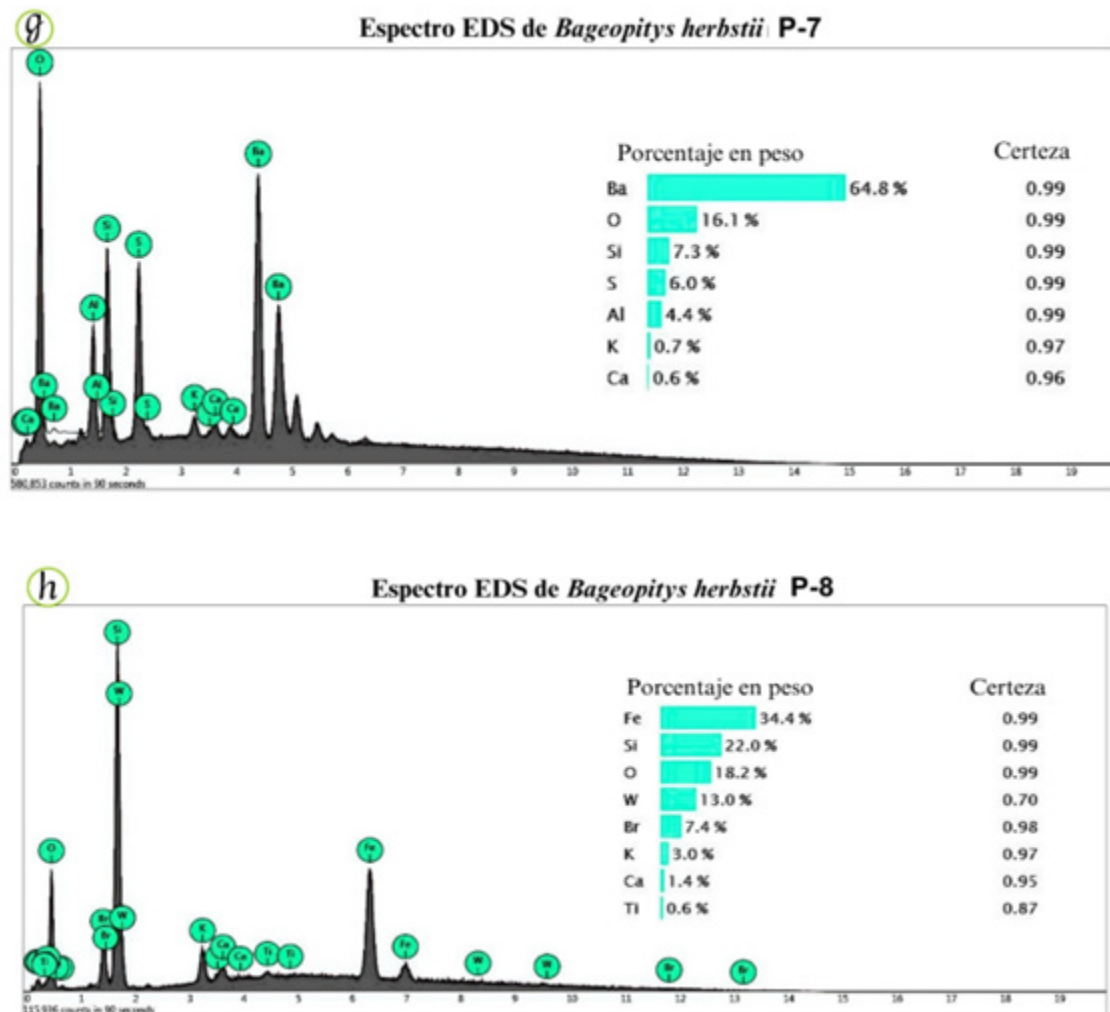




cionada con el entorno tectónico de su región de procedencia (e.g. Wiens, 2018). Los BSE muestran cristales de cuarzo y componentes de feldespato alcalino hipidiomórfico (Figura 5 a). Los componentes elementales, indican que los minerales se deri-

varon predominantemente de fuentes metamórficas de rango bajo a medio (Figura 6 c y e), junto con algunas fuentes mixtas de soluciones mineralizantes polimórficas de sílice (Figura 5 a y c).

El análisis de EDS (Figura 6) ha revelado que



**Figura 6.** Espectros EDS y componentes elementales de distintas zonas de la muestra aplicadas a la SEM (a-h): las mediciones de los espectros se dieron con tiempos de conteo de 200 a 500 segundos. El análisis cualitativo evidenció la presencia de O, C, Si, S, Ba, K, Cl, Na, Mo, W, La, Ce, Ga y Nd como elementos mayoritarios. También se identificó Al, Sr, Br, Ca, Zr, Sm, Pr, In y Rh como elementos minoritarios y como elementos trazas aparecen Mg, Ti y U. / **Figure 6.** EDS spectra and elemental components of different zones of the sample applied to the SEM (a-h): the measurements of the spectra were taken with counting times from 200 to 500 seconds. The qualitative analysis evidenced the presence of O, C, Si, S, Ba, K, Cl, Na, Mo, W, La, Ce, Ga and Nd as major elements. Al, Sr, Br, Ca, Zr, Sm, Pr, In and Rh were also identified as minority elements and Mg, Ti and U as trace elements.

la mineralización de la madera estudiada derivaría de fuentes orogénicas recicladas, que pueden haber sido producidos por la disolución de fragmentos líticos y granos de feldespatos durante etapas más avanzadas de diagénesis y a niveles más profundos, debido a la variedad de componentes silíceos y arcillosos, movilizados a profundidades cercanas a la superficie (García Gimenez, 1983). Un caso similar se ha hallado en *Estheria tenella* en el Pérmico de Palmaces de Jadraque en Guadalajara, España (Sopeña *et al.*, 1977). Además, la existencia de calcita y materiales ferruginosos sugiere poca profundidad de diagénesis, en la etapa

de transición fluvial-marino como mencionan Herbst y Leguizamón (1984). La muestra obtenida de la parte interior del tallo del espécimen presenta por EDS abundante Si, C y O (Figura 6 a), lo que señala una fase de sílice subcristalina dominadas por microesferas de tamaño submicrométrico a micrométrico. Esto indicaría que la sílice intraorgánica también era ópalo-A (*e.g.* Channing, 2001) observada en la Figura 5 b y procedente del sitio más septentrional de A° Vino.

#### Difracción de rayos X (XRD)

El difractograma obtenido está en función del tipo de estructura del compuesto (monoclínico,

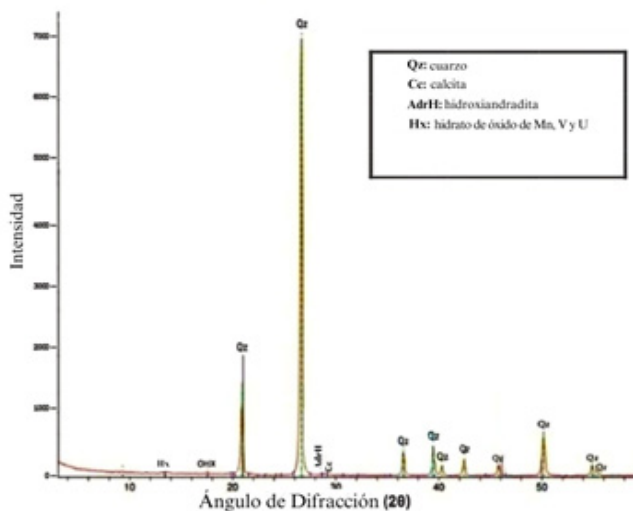
triclínico, ortorrómbico, etc.). Las posiciones de los máximos de difracción dependen de las distancias interplanares, es decir, de la posición de los átomos en la celda unitaria y las intensidades de los máximos de difracción, que dependen de la naturaleza química de los átomos (o número de electrones en capa de valencia). Las reflexiones de la radiación incidente en los planos cristalográficos de las muestras, producen picos de intensidades en direcciones características definidas por la condición de Bragg (Carreras *et al.*, 2005). Cada fase detectada de la muestra está caracterizada por sus respectivas posiciones angulares e intensidades relativas o picos de difracción, producidos por una familia de planos atómicos (h,k,l): (211: hidroxiandradita), (100: cuarzo), (104: calcita), etc.. (Tabla 1). La posición de cada pico señala la distancia interplanar ( $d_{hkl}$ ) de los cristales (Hansford *et al.*, 2017).

Los picos observados en el difractograma corresponden principalmente a las posiciones angulares de máxima intensidad del cuarzo (Qz), mientras que las señales asociadas a hidroxiandradita (AdrH) y al hidrato de óxidos mixtos de Mn, V y U [ $MnV_2U_2O_{12} \cdot H_2O$ ] (Hx) son poco discernibles. La contribución de la calcita (Cc) resulta casi insignificante. En conjunto, el difractograma revela una presencia muy reducida de minerales pesados y carbonatos, cuyas intensidades son mínimas en comparación con los picos dominantes de cuarzo (Figura 7).

## Ángulos de difracción de las fases detectadas en la muestra

Tabla 1.

Mediante el análisis de la muestra *Bageopitys herbstii* (CTES-PB 12340) por difracción de rayos X se logró identificar 2 especies minerales conocidas como fases cristalinas y dos minerales raros de metales pesados  $MnV_2U_2O_{12} \cdot H_2O$  (Tabla 1). Si bien se realizó el análisis detallado por DRX para determinar la composición de zonas de color rojo a marrón pardo en la muestra que sugieren la existencia de oxihidróxidos de hierro, no fue posible detectar la presencia de oxihidróxidos de hierro en el difractograma, posiblemente por su baja concentración o su baja cristalinidad de minerales con Fe. La difracción de rayos X (DRX) es un método importante y común para identificar polimorfos de sílice en la madera petrificada, pero no es lo suficientemente eficaz para identificar especies como el ópalo-A y el ópalo-CT. Sin embargo, los polimorfos de sílice (cristalinos y amorfos) en los troncos fósiles pueden coexistir en la estructura celular, por lo tanto, los picos de polimorfos de sílice subcristalinos pueden ser más débiles de lo esperado y no son perceptibles por los detectores del difractómetro. En el caso del cuarzo microcristalino



**Figura 7.** Difractograma correspondiente a la muestra de madera petrificada de la Formación Tacuary, A° Vino, Paraguay./ **Figure 7.** Diffractogram corresponding to the petrified wood sample from the Tacuary Formation, A° Vino, Paraguay.

N°	2-Theta (°)	d (Å)	Altura (%)	Fase ID	I (%)	(hkl)	2-Theta Delta
1	13,444	6,5808	77,1	Hidróxido de Mn, V y U	100,0	---	13,390
2	17,571	5,0432	81,1	Hidroxiandrada	29,5	(211)	17,478
3	20,884	4,2500	111,0	Cuarzo	21,9	(100)	20,908
4	26,677	3,3389	6951,0	Cuarzo	100,0	(011)	26,684
5	28,684	3,1096	68,1	Hidroxiandrada	82,6	(400)	28,664
6	29,157	3,0603	64,0	Calcita	100,0	(104)	29,087
7	36,565	2,4555	385,5	Cuarzo	6,5	(110)	36,586
8	39,484	2,2804	455,5	Cuarzo	6,3	(102)	39,501
9	40,320	2,2350	179,0	Cuarzo	2,9	(111)	40,329
10	42,480	2,1263	274,0	Cuarzo	4,4	(200)	42,489
11	45,805	1,9794	198,0	Cuarzo	2,7	(201)	45,829
12	50,162	1,8712	646,9	Cuarzo	9,9	(110)	50,168
13	54,884	1,6719	2,7	Cuarzo	7,0	(023)	54,900
14	55,358	1,6583	104,0	Cuarzo	1,5	(013)	55,346

**Tabla 1.** Ángulos de difracción medidos para los minerales de cuarzo, calcita y minerales compuestos de polielementos (hidrato de óxido de manganeso, vanadio y uranio) y hidroxiandrada, presentes en la muestra estudiada. Coincidente con la ficha ICDD 33-1161. / **Table 1.** Measured diffraction angles for quartz, calcite, and polyelemental compound minerals (manganese oxide hydrate, vanadium, and uranium) and hydroxyandradite present in the studied sample. Coinciding with ICDD card 33-1161.

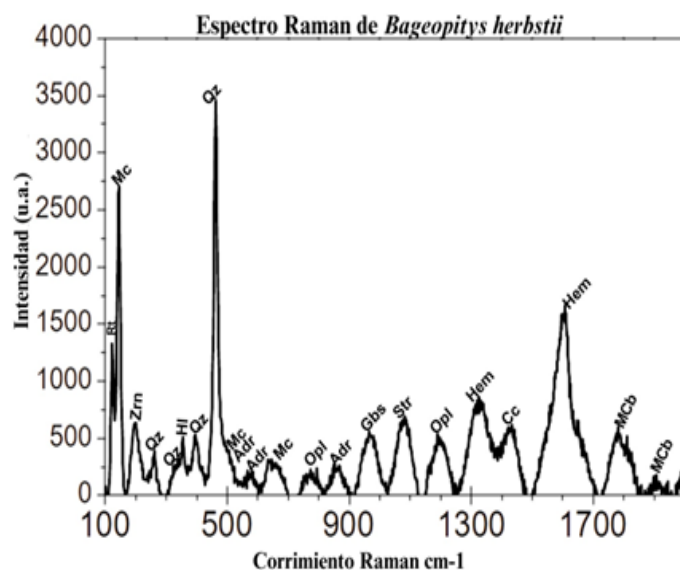
y cristalino, los picos de difracción son más pronunciados en el difractograma (*e.g.* Mitra y Sen, 1956). El resultado de DRX sugiere que, en el leño analizado de la Formación Tacuary, minerales como hematita o goethita son imperceptibles y solo hay trazas de andradita asociadas al mineral hidroxiandrada que también es confirmada por la técnica Raman y el método termoanalítico FTIR. Probablemente su origen está asociado a la cementación por oxi-hidróxidos de hierro durante la diagénesis de las arenas y gravas de las areniscas finas de su entorno geológico (Odin *et al.*, 2014).

### Espectroscopía Raman Confocal (CRS)

La espectroscopía Raman es una técnica analítica vibracional no destructiva, que puede ser fácilmente aplicado a maderas petrificadas, proporcionando información molecular acerca de los materiales a caracterizar, esta técnica aporta ventajas en términos de alta resolución espacial y espectral (Domingo *et al.*, 2010).

### Picos Raman característicos de las fases presentes en la muestra

Se analizó por espectroscopía Raman Confocal la muestra de madera petrificada (CIES-PB 12340) de la región de A° Vino. Las lecturas se realizaron a nivel de la superficie del fragmento, donde el haz incidente penetra y el detector envía señal a partir de los tejidos fósiles, paredes de las células (traqueidas) y centros celulares (lúmenes) (Figura 8). Se identificaron picos para las variedades polimorfas de sílice y carbono de la estructura vegetal. Se detectaron las siguientes fases: Microclina a 159, 514 y 651 ( $\text{cm}^{-1}$ ). También la hematita a 1313 y 1607 ( $\text{cm}^{-1}$ ), el rutilo a 139  $\text{cm}^{-1}$  y la estroncianita a 1073  $\text{cm}^{-1}$ ; así como la halita está a 358  $\text{cm}^{-1}$ , gibbsita a 979  $\text{cm}^{-1}$  y circón a 202  $\text{cm}^{-1}$ . La calcita es hallada a 1435  $\text{cm}^{-1}$  y la andradita está en las bandas 516, 578 y 846 ( $\text{cm}^{-1}$ ). El cuarzo, es registrado por picos Raman a 265, 356, 402 y 465 ( $\text{cm}^{-1}$ ) y polimorfo de sílice como el ópalo a 800, 978 y 1166 ( $\text{cm}^{-1}$ ). El carbono no conocido está en las bandas superiores a 1700  $\text{cm}^{-1}$  que puede confundirse con el carbono (grafito) en la misma banda prohibida (esto podría deberse a que las zonas carbonáceas presentan la misma forma de bandas delgadas y que fueron interpretadas



**Figura 8.** Espectro Raman de madera petrificada de *Bageopitys herbstii*. Picos identificados: Qz: cuarzo; Mc: microclina; Opl: ópalo; Hem: hematita; Hl: halita; Gbs: gibbsita; Rt: rutilo; Zrn: zircón; Str: Estroncianita; Cc: calcita, Adr: andradita y MCB: materia carbonosa./**Figure 8.** Raman spectra of petrified wood of *Bageopitys herbstii*. Identified peaks: Qz: quartz; Mc: microcline; Opl: opal; Hem: hematite; Hl: halite; Gbs: gibbsite; Rt: rutile; Zrn: zircon; Str: strontianite; Cc: calcite, Adr: andradite and MCB: carbonaceous matter.

por el láser al mismo tiempo con la sílice que la rodea) (Figura 9a). Esta condición es indicativa de que tanto las estructuras finas de carbono como las estructuras polimorfas de sílice aparecen simultáneamente dentro de los picos Raman y el láser los detecta y se muestra reflejado en el espectro (Çevik Üner *et al.*, 2022).

### Imágenes en microscopio Raman Confocal del leño *Bageopitys herbstii*

La sílice opalina es común en ambientes de aguas termales o lagos alcalinos contemporáneos o cuaternarios. Sin embargo, existe evidencia limitada con respecto a la presencia de sílice opalina paleozoica. No obstante, resulta interesante el trabajo reportado por Yu *et al.* 2024, que hallaron sílice opalina dentro de un lago salino alcalino del Pérmico temprano, ubicado en Mahu Sag, cuenca de Junggar, noroeste de China. Además, han reportado evidencias de sus orígenes y las variaciones diagenéticas asociadas a esas formaciones. Caso similar se evidencia en la cuenca tipo tectónica del área de estudio de arroyo Vino, donde hallamos claras evidencias de ópalo de tamaño submicrométrico en *Bageopitys herbstii* (Figura 8 y Tabla 2), que puede tener relación directa con un ambiente de transición marino-fluvial. Al parecer, la

presencia de ópalo sugiere una posterior deposición a través de fisuras o grietas en los leños (Figuras 4c y 5b), resultado de procesos tectónicos de eventos geológicos posteriores a la primera deposición, posiblemente durante el Neógeno (Mustoe, 2023).

### Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía FTIR resultó de interés para determinar fehacientemente la presencia de sílice y feldespato. El espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) se fundamenta en la interferencia de la radiación entre dos haces para producir un interferograma traducido en una señal, en función de los cambios en la longitud de la trayectoria entre los dos haces que son interconvertibles por el método matemático de la transformación de Fourier (Wardhana, 2009).

### Análisis por FTIR del taxón analizado

El análisis FTIR en la muestra (CTES-PB 12340) de A° Vino, está caracterizado principalmente por procesos de mineralización de sílice y feldespatos alcalinos en los espectros FTIR (Figura 10), con picos de cuarzo, feldespato potásico, goethita y escasos cristales de calcita, barita y esmectita. En todos ellos se observan intensas

Minerales	Picos característicos Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )	Referencias
Cuarzo $\text{SiO}_2$	265, 356, 402, y 465	Raman Spectra Database, SGL; (2024)
Halita $\text{NaCl}$	358	Frezzotti <i>et al.</i> , (2012)
Microclina $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$	159, 514 y 651	Raman Spectra Database, SGL., (2024)
Ópalo $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	800, 978 y 1198	Çevik Üner <i>et al.</i> , (2022)
Hematita $\text{Fe}_2\text{O}_3$	1313 y 1607	Witke <i>et al.</i> , (2004)
Calcita $\text{CaCO}_3$	1435	Burke, (20019)
Circón $\text{ZrSiO}_4$	202	Raman Spectra Database, SGL., (2024)
Estroncinita $\text{SrCO}_3$	1073	Frezzotti <i>et al.</i> , (2012)
Gibbsita $\text{Al}(\text{OH})_3$	979	Frezzotti <i>et al.</i> , (2012)
Rutilo $\text{TiO}_2$	139	Wang <i>et al.</i> , (2004)
Andradita $\text{Ca}_3(\text{Fe}^{2+}, \text{Ti})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	516, 578 y 846	Chopelas, (2005)
Materia Carbonosa	>1690	Rosasco <i>et al.</i> , (1975).

**Tabla 2.** Lecturas de picos Raman característicos ( $\text{cm}^{-1}$ )./ **Table 2.** Characteristic Raman peak readings ( $\text{cm}^{-1}$ ).

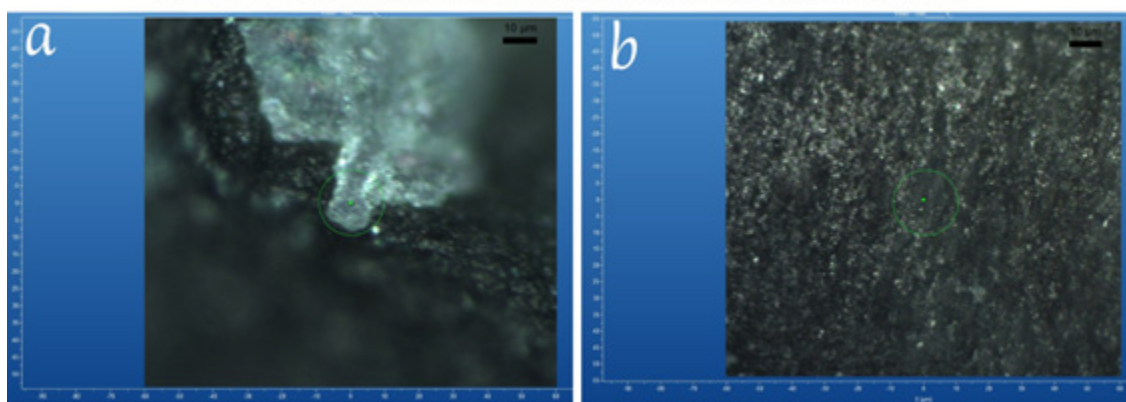
bandas de absorción en la zona de  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , típica de los estiramientos de los grupos tetraédricos (Si, Al)  $\text{O}_4$ , que responde a aluminosilicatos tipo  $\text{K}_x (\text{H}_2\text{O})_n (\text{M})_6 \text{Si}_{4-x} \text{Al}_x (\text{OH})_n$  donde M representa a cationes di o trivalentes en coordinación octaédrica (Baldini *et al.*, 2005). Los espectros FTIR del leño; señalan las longitudes de onda de los máximos de absorción de los espectros y la asignación de las absorciones de los compuestos descritos en la Tabla 3. La banda más intensa corresponde a la vibración de tensión Si-O de silicatos y

feldespatos. Se tiene también, un pico muy pobre que corresponde a la banda de los carbonatos ( $1400\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$ ). Desde un punto de vista cualitativo, los resultados de FTIR encajan perfectamente con los datos de DRX y Raman.

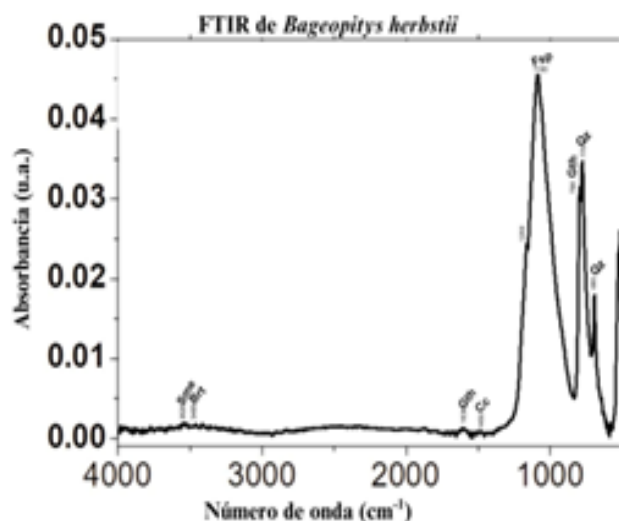
Lecturas de picos FTIR característicos ( $\text{cm}^{-1}$ )

Los datos de la biblioteca espectral en la longitud de onda infrarroja IR se midieron utilizando el espectrómetro del interferómetro infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR);

**Fotomicrografía** obtenidas en microscopio Raman Confocal con láser de 532 nm



**Figura 9.** Imágenes en microscopio Raman Confocal de la madera petrificada excitada (láser = 532 nm, 50X). **a-** la muestra exhibe los puntos analizados por esta técnica producida por la irradiación con el haz (sector blanco). **b-** Cada punto de color verde fluorescente muestra el lugar donde se tomó el espectro Raman (sector oscuro)./ **Figure 9.** Confocal Raman microscope images of the excited petrified wood (laser = 532 nm, 50X). **a-** The sample exhibits the points analyzed by this technique produced by irradiation with the beam (white sector). **b-** Each fluorescent green point shows the location where the Raman spectrum was taken (dark sector).



**Figura 10.** Espectro FTIR de la muestra de madera petrificada de *Bageopitys herbstii*. (Los picos característicos muestran: Qz: cuarzo; Brt: Barita; Sme: Esmeclita; Fsp: feldespato potásico; Gth: Goethita y Cc: calcita). / **Figure 10.** FTIR spectrum of petrified wood sample of *Bageopitys herbstii*. (Characteristic peaks show: Qz: quartz; Brt: barite; Sme: smectite; Fsp: potassium feldspar; Gth: goethite; and Cc: calcite).

brinda información sobre las diferencias estructurales y el ordenamiento dentro de los minerales feldespáticos (Si-O, Si-O-Si, Si-O-Al, Si-O-X), asociados a sílice que componen los troncos petrificados (Harada, 1967). La micropertita de estructura ordenada es observada como una rara textura en nicoles cruzados (Figura 4 b) que es confirmada como feldespato potásico por FTIR (Figura 10). Además, aparecen en los espectros con hombros en el rango de 1000 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  y exhibe una vibración de estiramiento Si-O, relacionado con la disposición de los átomos de Si y Al en la red cristalina. El espectro FTIR se cotejó con la biblioteca espectral USGS Digital Spectral Library, 2006 usada por Kokaly *et al.* (2017). También se utilizó las referencias citadas en la Tabla 3. Se detectó minerales de oxihidroxido de hierro (goethita), sin embargo, no se identificó hematita ni ópalo a través de este método. Salama *et al.*, 2015 reportaron goethita bien cristalizada en la banda de 798 a 802  $\text{cm}^{-1}$  sin embargo en los leños de *Bageopitys herbstii* se detectó cristales de goethita a 798 y 1630  $\text{cm}^{-1}$ . Teniendo en cuenta el tipo de banda puede identificarse un bajo grado de cristalinidad y de sustitución de Al por Fe en la estructura de la goethita. La disminución de la cristalinidad hace que las bandas se

ensanchen, que el número de onda de las bandas de flexión de OH disminuya y que aumente el de la banda de estiramiento, esto hace que se formen picos menos pronunciados, como en este caso es la goethita mal cristalizada a 1630  $\text{cm}^{-1}$ .

## Discusión

### Metales de Transición y Tierras Raras Identificadas

Los análisis EDS evidenciaron un alto contenido de tierras raras livianas (REEs, *Rare Earth Elements*) en la petrificación del leño de A° Vino, comparable al observado en rocas más diferenciadas del entorno (siltitas, areniscas y limolitas). Las especies identificadas corresponden a La, Ce, Pr, Nd, Sm y Gd (Figura 6e), clasificadas como lantánidos. Asimismo, se reconocieron metales de transición como Fe, Ti, Mo, W, Rh, In y Zr en distintos puntos de la muestra (Figura 6), junto con trazas del actínido U (Figura 7, Tabla 1). La presencia de minerales feldespáticos y fases accesorias de arcillas, con proporciones variables de K, Ca, Sr, Ba, Si, O y Na (Figura 6a, d, g), fue corroborada mediante espectroscopía Raman (Figura 8) y FTIR (Figura 10).

Sisson *et al.* (1996) señalaron que, durante la evolución magmática, el magma residual tiende a enriquecerse en tierras raras pesadas (HREE)

conforme las fases minerales tempranas cristalizan y retiran selectivamente los elementos más incompatibles. Este fraccionamiento progresivo podría haberse visto intensificado por la influencia de los procesos tectónicos que afectaron la cuenca Guaireña (véase también Báez Presser *et al.*, 2004). Las rocas sedimentarias portadoras de tierras raras habrían sido erosionadas, recicladas y redepositadas reiteradamente desde el Paleozoico, liberando elementos que, posteriormente, pudieron ser movilizadas por fluidos mineralizantes. Dichos fluidos habrían incorporado los REEs desde estos sedimentos reactivados hacia los sistemas de precipitación secundaria (Figura 6e), infiltrándose a través de microfracturas del tejido leñoso en la conífera pérmica. Estos elementos se reconocen hoy como trazas dominantes asociadas a fases de silicificación y reemplazo mineral, en coincidencia con lo descrito por Sigleo (1979) para procesos similares de permineralización.

El análisis químico de esta conífera pérmica de la Fm. Tacuary muestra claras evidencias de haber cristalizado a partir de soluciones silicificadas provenientes de un magma fuertemente diferenciado de conteni-

dos bajos en Na, Sr y altos en Ba y K (Figuras 6 c y g), confirmando la naturaleza altamente diferenciada de minerales plutónicos como resultado diagenéticos de exsoluciones y recristalizaciones de procesos anteriores (Trueman y Tuross, 2002). Además, estas maderas señalan la disolución de minerales como el feldespato potásico, similar a los reportados por (García Gimenez, 1983; Zhang, 1997; Mustoe, 2020). La petrificación de la madera de A° Vino indica que la silicificación con feldespato jugó un rol importante en la caracterización mineralógica de esta conífera fósil (*e.g.* Muir, 1970). Por otra parte, la mineralogía de esta unidad pérmica demuestra la presencia de elementos de peso atómico alto, dada la ocurrencia de circón, RREs y metales de transición señalados en los espectros de EDS (Figura 6). Además, tanto los feldespatos como los polimorfos de sílices tienen altos contenidos de C, Si y contenidos moderados de Al. La condición pétrea de estos troncos se manifiesta en la presencia de sílice, un tectosilicato que forma agregados irregulares junto al cuarzo, sugiriendo la coexistencia de polimorfos como opal-A y cuarzo microcristalino, minerales característicos de los procesos de silicificación en maderas petrificadas (Müller, 1947; Mustoe, 2020; Baez *et al.*, 2024).

Minerales	Picos Característicos Número de ondas (cm <sup>-1</sup> )	Referencias USGS (2006): Digital Spectral Library
Cuarzo (SiO <sub>2</sub> )	693 y 775	Prati <i>et al.</i> , (2010)
Aluminio silicato tipo K <sub>x</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> (M) <sub>6</sub> Si <sub>4-x</sub> Al <sub>x</sub> (OH) <sub>n</sub>	1000-1200	Baldini <i>et al.</i> , (2005); Kokaly <i>et al.</i> , (2017)
Feldespato potásico KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	1100	Martinez-Ramirez, (2008)
Calcita CaCO <sub>3</sub>	1450	Martinez-Ramirez, (2008)
Goethita FeO(OH)	798 y 1630	Salama <i>et al.</i> , (2015)
Esmectita (Na <sup>+</sup> Ca <sup>2+</sup> ) <sub>0.3</sub> (Al <sup>3+</sup> , Mg <sup>2+</sup> ) <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> .nH <sub>2</sub> O	3620	Kokaly <i>et al.</i> , (2017)
Barita BaSO <sub>4</sub>	3468	Otojamiun <i>et al.</i> , (2021)

**Tabla 3.** Lecturas de picos FTIR característicos (cm<sup>-1</sup>)./ **Table 3.** Characteristic FTIR peak readings (cm<sup>-1</sup>).

### La madera apunta a una posible diagénesis posterior

La pieza de madera silicificada procede de depósitos aluviales de carácter tectónico en la cuenca Guaireña al sur del aulacógeno de San Pedro (*e.g.* Fúlfaro, 1996). La silicificación de estos leños sugiere varios pasos que apunta a una posible diagénesis posterior (Yu *et al.*, 2024) como revela los análisis Raman (Figura 8 y Tabla 2) y EDS (Figura 6), observadas también en SEM de contraste químico BSE (Figura 5 b), donde se detecta ópalo A, que es una sílice amorfa mucho más posterior en la petrificación del leño. La sílice opalina podría reflejar un evento de silicificación tardío, condicionado tanto por la disponibilidad de fluidos hidrotermales enriquecidos en sílice como por procesos diagenéticos prolongados a lo largo del tiempo geológico. Esta combinación sugiere que la precipitación de sílice amorfa no se relaciona directamente con la diagénesis pérmica inicial, sino con fases posteriores de circulación fluido-mineral (Mustoe, 2023; Baez *et al.*, 2025). La estructura anatómica de la madera muestra patrones de silicificación independiente, con evidencias morfológicas de tejidos fracturados (Figuras 4 c y 5 a), dejando espacios vacíos para el ingreso de ópalo A (Figura 5 b) que fue probablemente influenciado por el entorno geológico. Las condiciones redox durante la sedimentación y diagénesis en ambiente anóxico (etapa de baja concentración de oxígeno) pueden haber favorecido las concentraciones trazas de uranio y vanadio (Figura 6 a y e) formando minerales como hidroxian-dradita y  $(\text{MnV}_2\text{U}_2\text{O}_{12}\cdot\text{H}_2\text{O})$  (Figura 7 y Tabla 1). Presser y Vladykin, (1999) han reportado elementos litófilos contenidos en minerales detríticos tales como cuarzo, feldespato, arcillas y oxihidróxidos de Fe-Mn-Ti de facies sedimentarias de la región de Guairá, citando geoquímicamente un contenido moderado de  $\text{SiO}_2$  (46-53%) y bajo en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , FeOTi y CaO, pero ricas en  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$  y MgO. El área de estudio, ubicada en el borde suroeste del

Cratón Paranapanemá y próxima al rift de Asunción (Báez Presser, 2012), se caracteriza por un marco tectónico complejo asociado a sistemas de fallas corticales y litosféricas profundas. En este contexto, el término *tectónico* se emplea en sentido amplio, abarcando tanto los procesos deformativos como las estructuras que actuaron como canales preferenciales para la circulación de fluidos mineralizantes. Los protolitos del basamento, enriquecidos en elementos incompatibles como Ba, Rb, Sr, Zr y tierras raras livianas, habrían contribuido a la composición geoquímica de los fluidos que percolaron a través de estas fallas. Dichos fluidos, ascendentes desde niveles profundos de la corteza y la litosfera, habrían favorecido la impregnación y reemplazo mineral en los leños de Arroyo Vino, explicando la coincidencia composicional entre los protolitos y los minerales preservados en la madera petrificada (Harbowo *et al.*, 2024).

### Microclina, Hidroxian-dradita y Andradita en leños de la Formación Tacuary

La textura petrográfica de la microclina es producto de exsolución, formada a altas temperaturas, lo cual sería imposible justificar su existencia en esta planta fósil, salvo que los fluidos mineralizantes hayan ingresado en el último estadio de enfriamiento y en una etapa posterior de la silicificación, por la zona de fallas durante la intensa actividad tectónica del área circundante relacionadas con el levantamiento isostático del Pérmico como reportan Almeida y Hasui (1984) y Wiens (2018). En ese episodio de fracturación cortical, pudieron haberse movilizado soluciones mineralizantes en su último estado de enfriamiento, desde la que cristalizó el feldespato alcalino y que habría sido sometido a deformación en estado sólido posterior como sugieren las microfisuras que presentan algunos minerales y la extinción ondulatoria del cuarzo, así como la torsión en el feldespato potásico (Figuras 4 b, c y 5 a), las cuales son el resultado de fenómenos post-emplazamiento en respuesta de las tensiones regionales impuestas del entorno tectónico (Pryer y Robin, 1996; Presser y Vladykin, 1999).

Cabe notar que el tejido vegetal petrificado está altamente fracturado y exhiben desplazamiento o flexión debido a la acumulación de tensión diferencial sobre la estructura vegetal, que también serían el resultado de factores tectónicos o térmicos (*e.g.* Gratier, 1987; Gadea *et al.*, 2020).

La macla triclinica observada en la microclina (Figura 4c) no necesariamente se originó por inversión estructural de una red monoclinica de ortoclasa (Figura 5a), como ocurre en otros contextos donde el feldespato potásico primario es la ortoclasa. Esta posibilidad se sustenta en evidencias experimentales que demuestran la formación de microclina por reemplazo de plagioclasa potásica (Collins, 1988). Los fluidos mineralizantes involucrados habrían estado compuestos por fases vapor y solución capaces de transportar iones y complejos iónicos. La fuente de K y Si responsable del metasomatismo pudo ser tanto local como proveniente de zonas más profundas, migrando hacia sectores donde la fase fluida no estaba en equilibrio con las fases cristalinas (Buurman, 1974). Durante este proceso, el Ca fue mayormente desplazado por Na y el Mg por K, elementos que pudieron ser removidos del sistema mediante fugas de fluidos transportados en solución coloidal. Este comportamiento es típico de ambientes de interacción fluvial a hidrotermal, y se evidencia en los resultados de microanálisis EDS (Figura 6d) (García-Guinea, 1998).

Los cristales de cuarzo y feldespato potásico presentan inclusiones de circón rodeados de halos pleocroicos (Figura 4 b), detectados también por EDS (Figura 6 b), por contraste químico BSE (Figura 5 a) y por el espectro Raman (Figura 8 y Tabla 2). Los halos del circón se producen por la emisión de partículas  $\alpha$ , producto de la desintegración radiactiva de pequeñas cantidades de uranio y quizás por otros elementos radiactivos contenidos en el circón (Mustoe, 2020) y que generan una destrucción parcial

de los retículos cristalinos de los minerales vecinos, como es el caso del feldespato alrededor del circón. La Formación Tacuary está caracterizada por litofacies heterolíticas de “génesis erosiva”, como fue observado en el área de estudio (Figura 2) y que exhiben areniscas, arcillas, siltitas, oolitas (carbonatos), margas, pelíticas con contenido de bivalos y lentes (nódulos) de chert silíceo, junto a la migración de óndulas de facies arenosas. Presentan mejor exposición en la zona sur de Arroyo Vino en dirección a la Cordillera de Ybyturuzú, donde es común la presencia de fragmentos de troncos petrificados similares a los reportados por Crisafulli y Herbst (2009). Además, debido al contenido mineralógico identificado en este estudio, los troncos pérmicos silicificados ricos en feldespato potásico y minerales asociados a rocas metamórficas como la andradita, arrojan evidencias que corresponden a la Formación Tapytá (que suprayace a la Fm. Tacuary), tal como reportaron Andreis *et al.* (1990) y Wiens (2018) que interpretaron la Fm. Tapytá por su contenido en minerales feldespáticos y micáceos.

La compleja mineralización de la madera de arroyo Vino estaría asociada a cambios ambientales en la antigua cuenca tectónica de Guairá, combinados con procesos mesodiagenéticos tardíos. La presencia de madera petrificada en múltiples niveles estratigráficos de Tacuary sugiere que las condiciones requeridas para la petrificación ocurrieron en varios momentos durante la historia del aulacógeno de San Pedro. Esta interpretación se apoya en los resultados analíticos de múltiples técnicas efectuadas en esta investigación y arrojan evidencias mineralógicas que se relacionan estratigráficamente a posiciones de los estratos de la Formación Tacuary, similares a las que acontecen en la cuenca brasilera de Iratí (Figura 2).

### Consideraciones paleoclimáticas

La especie *Bageopitys herbstii* sugiere un clima cálido y humedad fluctuante durante el Pérmico, sumado a la presencia de óxidos de minerales tales como hematita y goethita, como indicadores de humedad (Sheldon y Tabor, 2009). Cabe resaltar que la relación con otros minerales identifi-

cados como calcita y estroncianita formados como producto de recristalización, indican poca o nula humedad (Clerici *et al.*, 1986). Si bien esto indica que la paleoflora forestal del Paraguay Oriental se caracteriza por el dominio de especies de origen continental como sugiere la presencia de la gibbsita y rutilo, se registran episodios marinos cortos y someros identificados por la abundante presencia de Si, C, O, Cl y Br.

### Consideraciones paleoambientales

El ejemplar analizado se formó en una cuenca tectosedimentaria del Gondwana paraguayo, vinculada a estuarios abiertos y lagunas someras de salinidad variable (Presser *et al.*, 2000). Estas condiciones favorecieron la precipitación de minerales evaporíticos, como la halita (Figuras. 5 b y 8), junto con otros haluros y cloruros (Figura 6 a, b, c, y h). La presencia de halita indica episodios de evaporación intensa en ambientes restringidos, donde la sobresaturación de  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  condujo a su cristalización (Baez *et al.*, 2025). Este rasgo revela un sistema de transición marino-fluvial, afectado por fluctuaciones del nivel del mar y alternancia entre aportes dulces y marinos. En conjunto, la mineralogía observada sustenta el modelo de Crisafulli y Herbst (2009), que propone un ambiente mixto, dinámico y sensible a las variaciones climáticas y salinas del Gondwana tardío.

### Consideraciones paleobiogeográficas

El género *Bageopitys* forma parte de la paleoxiloflora del Pérmico hallada en diversas unidades estratigráficas de Paraguay (Fm. Tacuary); Uruguay (Fm. Melo, Fm. Yaguari) (Crisafulli, 2001) y Brasil (Fm. Iratí, Serra Alta Teresina, Rio do Rasto/Corumbataí) (Mussa, 1958 y 1982).

### Consideraciones tafonómicas

La muestra analizada sugiere que la mineralización y petrificación es resultado de la

deposición y precipitación de minerales disueltos, ingresando primero a los espacios intercelulares y luego transformando los tejidos orgánicos en componentes inorgánicos, conservando la estructura vegetal evitando que los tejidos colapsen en la mineralización temprana (Čejka, 1999). El tipo de mineralización, está en relación con el ambiente sedimentario. En *Bageopitys herbstii*, la mineralización es influenciada por las características de la cuenca tectosedimentaria de Guairá, asociada a procesos regresivos que implican fenómenos eustáticos débiles hacia el final de la sedimentación pérmica de Iratí en Brasil (Andreis *et al.*, 1990).

### Conclusión

El análisis integrado mediante microscopía petrográfica y microscopía electrónica de barrido con detección de electrones retrodispersados (SEM-BSE), complementado con microanálisis de rayos X por energía dispersiva (EDS), difracción de rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopia Raman Confocal (CRS), reveló que la madera fósil analizada experimentó un proceso de mineralización polifásico, caracterizado por la presencia de polimorfos de sílice y feldespatos. Los resultados sugieren que la silicificación inicial ocurrió en condiciones de baja temperatura, aunque evidencia posterior indica una superposición hidrotermal vinculada a eventos geológicos posteriores. Las observaciones primarias mediante SEM identificaron componentes salinos con altas concentraciones de cloro y sodio, asociados a fases transitorias de ópalo-A, así como depósitos secundarios en fracturas y microcavidades. Además, se detectaron tierras raras livianas y elementos de transición de alto número atómico, lo que enriquece el perfil geoquímico del material.

En la madera silicificada, se distinguen distintos grados de madurez en los silicatos mineralizados, estrechamente relacionados con feldespatos y arcillas alteradas. La porosidad observada presenta un doble origen: primaria, inherente a la estructura del tejido fósil mineralizado, y se-

cundaria, atribuible a procesos de disolución de sílice. La deformación mecánica del leño favoreció la formación de microcavidades y fracturas, donde la SiO<sub>2</sub> cristalizó preferencialmente. Estos hallazgos, en conjunto con la presencia de elementos geoquímicos asociados a salinidad marina y aportes hidrotermales sugieren que la mineralización del leño estuvo influenciada por un ciclo transgresivo-regresivo.

## Contribuciones de los autores

Baez Enrique: Conceptualización, metodología, redacción - borrador original y análisis formal; Crisafulli Alexandra: Conceptualización, obtención de fondos, redacción - borrador original; Benítez Juan Carlos: Conceptualización, redacción - borrador original; Kanbour Agustin: Preparación de muestras y redacción - borrador original; Gadea Moisés: Conceptualización, redacción - borrador original; Moran Faustino: Redacción-borrador original y análisis formal. Todos los autores han leído y aceptado la versión publicada del manuscrito.

## Financiación

Esta investigación no ha recibido financiación externa.

## Conflictos de intereses

Los autores declaran no tener ningún conflicto de intereses.

## Agradecimientos

Queremos expresar nuestro más sincero agradecimiento al Proyecto PI 2022/F 024 SGCyT-UNNE (Secretaría General de Ciencia y Tecnología de la Universidad Nacional del Nordeste, Argentina) por su valioso apoyo en esta investigación. Se desea expresar un reconocimiento especial al Dr. Pedro Mai-

za por su generosidad al compartir sus conocimientos y por su amabilidad al permitir el uso del equipo de rayos X y de microscopía óptica en la Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Buenos Aires. Agradecemos también a los geólogos Narciso Cubas Villalba y Matías Joaquín Tondo Otazú, cuya experiencia y conocimientos han sido fundamentales para el desarrollo de este trabajo. Asimismo, extendemos nuestra gratitud a los Geólogos Néstor Damián Salinas Franco y Diego Adán López por sus colaboraciones con el Laboratorio Petrográfico del Departamento de Geología, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (FACEN-UNA), Campus Universitario, San Lorenzo, Paraguay, que han enriquecido significativamente nuestra investigación. Extendemos nuestro reconocimiento a la detallada labor de los revisores quienes con sus sugerencias mejoraron la calidad de este manuscrito.

## Referencias

- Almeida, F.F.M. y Hasui, Y. (1984). O Pré-Cambriano do Brasil. Editora Edgard Blücher Ltda. São Paulo, 378p. <https://www.estantevirtual.com.br/busca/o-pre-cambriano-do-brasil>.
- Andreis, R. R., Ferrando, L. A. y Jalfin, G. A. (1990). Las secuencias del grupo independencia (Pérmico) aflorantes en colonia independencia y al oeste de Caaguazú, Paraguay oriental: litofacies, paleocorrientes e interpretación paleoambiental. *Ciencia e Natura*, 29-34.
- Anschutz Corporation. (1979). Annual Summary of Exploration Operations in Paraguay submitted by Korea Electric Company and Taiwan Power Company. Volume II. Asunción, Paraguay: Anschutz Corporation. 72 pp.
- Baez, E., Crisafulli, A., Kanbour, A. y Zuliani, P. (2024). Estudio mineralógico de maderas petrificadas de la Formación Carapacha (pérmico), La Pampa, Argentina. *FACENA*, 34(1), 127-151. <https://doi.org/10.30972/fac.3417555>.
- Baez, E., Crisafulli, A., Kanbour, A. y Zuliani, P. (2025). Spectroscopic and SEM-EDS studies of gymnosperm wood from the Upper Permian Tacuary Formation, Paraguay. *Journal of South American Earth Sciences* 164: <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2025.105681>.
- Báez Presser, J.L., Buongermini, E., Fillipi Amábile, V.O., Fernández Crossa, V., Báez Alamada, A.B., Zarza Limas, P.R. y Oporto Mígone, O. (2004). Algunos

- antecedentes paleontológicos del Paraguay. *Boletín del Museo Nacional de Historia Natural del Paraguay* 15: 95-110.
- Báez Presser, J. L. (2012). Distinción sísmológica entre el manto Arqueozoico y el Proterozoico: la raíz de la litósfera bajo la cuenca del Paraná, América del Sur. <https://revistascientificas.una.py/index.php/rcfacen/article/view/1043>.
- Baldini, M., Cremonese, M., Botto, I. y Díaz, M. (2005). De felinos, pastas y pigmentos. La cerámica de Choya 68 desde una perspectiva arqueométrica. *La Cultura de La Aguada y sus expresiones regionales*, 87-105. <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=32619794014>.
- Bartolina, L. (2007). Contexto geográfico general. En D. Salas Dueñas & J. F. Facetti (Eds.), *Biodiversidad del Paraguay: Una aproximación a sus realidades* (pp. 25). Fundación Moisés Bertoni. USAID, GEF/BM.
- Burke, E. A. (2001). Raman microspectrometry of fluid inclusions. *Lithos*, 55(1-4), 139-158.
- Buurman, P. (1972). Mineralización de la madera fósil. *Scripta Geológica*, 12, 1-43. <https://repository.naturalis.nl/pub/317496/SG1972012001.pdf>.
- Buurman, P. 1974: Mineralization of fossil wood. *Scripta Geol.* 12: 1-43
- Carreras, A. C., Riveros, J. A. y Ruiz, M. D. C. (2005). Antecedentes sobre la síntesis y caracterización de aleaciones nanoestructuradas de Ni-Cu; anales SAM. <http://labmem.unsl.edu.ar/invydes.htm>.
- Čejka, J. (1999). "12. Infrared Spectroscopy and Thermal Analysis of the Uranyl Minerals". *Uranium: Mineralogy, Geochemistry, and the Environment*, edited by Peter C. Burns and Robert J. Finch, Berlin, Boston: De Gruyter, pp. 521-622. <https://doi.org/10.1515/9781501509193-017>.
- Çevik Üner, B., Yılmaz Şahin, S. y Akkemik, Ü. (2022). Mineralogical and paleobotanical investigations of Thrace Basin (NW Turkey). *Turkish Journal of Earth Sciences*.Tübitak. <https://doi.org/10.3906/yer-2106-2>.
- Channing, A. (2001). Processes and Environments of Vascular Plant Silicification: Unpublished Ph.D. thesis, Cardiff University, Wales, 291 p. [https://www.academia.edu/4151151/PROCESSES\\_AND\\_ENVIRONMENTS\\_OF\\_VASCULAR\\_PLANT\\_SILICIFICATION](https://www.academia.edu/4151151/PROCESSES_AND_ENVIRONMENTS_OF_VASCULAR_PLANT_SILICIFICATION).
- Chopelas, A. (2005). Single crystal raman spectrum of uvarovite, ca 3 cr 2 si 3 o 12. *Physics and Chemistry of Minerals*, 32, 525-530. <https://doi.org/10.1007/s00269-005-0014-5>.
- Clerici, A.M.V.C., Suguio, K. y Fúlfaro, V.J. (1986). Reavaliação da geologia do paraguai Oriental. *Congresso Brasileiro de Geologia*, 34, Goiania, 1986. Anais 1: 163-176.
- Collins, L. G. (1988). Hydrothermal differentiation and myrmekite - A clue to many geological puzzles. Athens: Theophrastus Publications, 387 p. <https://cir.nii.ac.jp/crid/1130000796475916032>.
- Crisafulli, A. (2001). Leños pérmicos de la Formación Yaguari, República Oriental del Uruguay. *Ameghiniana*, 38(1), 61-72. <https://www.ameghiniana.org.ar/index.php/ameghiniana/article/view/2587>.
- Crisafulli, A. y Herbst, R. (2009). Gymnospermous woods (Coniferales, Taxales, and Ginkgoales) from the Upper Permian Tacuary Formation, Eastern Paraguay. *Palaeobiodiversity and Palaeoenvironments*, 89, 95-109. <https://doi.org/10.1007/s12549-009-0005-5>.
- Domingo, C., Cañamares, M. V., Jurasekova, Z., Del Puerto, E., Sánchez-Cortés, S. y García Ramos, J. V. (2010). "Aplicaciones de la espectroscopía SERS (Surface-Enhanced Raman Scattering) a la detección de pigmentos orgánicos naturales en objetos del Patrimonio Cultural", en Sevilla, P. (Ed.) *Plasmónica: detección sobre nanoestructuras metálicas*, Sociedad Española de Óptica, Madrid, pp.197-230. <http://hdl.handle.net/10261/37561>.
- Eckel, E.B. (1959). Geology and mineral resources of Paraguay - A reconnaissance. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper, 327:110p. <https://doi.org/10.3133/pp327>.
- Frezzotti, M. L., Tecce, F. y Casagli, A. (2012). Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis. *Journal of Geochemical Exploration*, 112, 1-20. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2011.09.009>.
- Fúlfaro, V.F., Saad, A.R., Santos, M.V. y Vianna, R.B. (1982). Compartimentação e evolução tectônica da Bacia do Paraná. *Rev. Bras. Geoc.*, 12:590- 610.
- Fúlfaro, V.J. (1996). Geología del Paraguay Oriental. *Edusp/Fapesp, Sao Paulo*, pp.17-29.
- Gadea, M., Villalba, J., González, A., Orué, V., Paredes, J., Bogarín, Y., Guillaume, M. y Toñanez, T. (2020). Resultados de un reconocimiento geológico en la zona de Dr. Botrell, Departamento de Guairá, Paraguay Results and conclusions of geological reconnaissance around the zone of Dr. Botrell, Guaira Department, Paraguay. [https://www.researchgate.net/publication/347441002\\_Resultados\\_de\\_un\\_Reconocimiento\\_Geologico\\_en\\_la\\_Zona\\_de\\_Dr\\_Botrell\\_Departamento\\_de\\_Guaira\\_Paraguay](https://www.researchgate.net/publication/347441002_Resultados_de_un_Reconocimiento_Geologico_en_la_Zona_de_Dr_Botrell_Departamento_de_Guaira_Paraguay).
- García Gimenez, R., Gil Sanchez, L., Garcia Guinea, J. y Leguey Jimenez, S. (1983). Mineralogía de las maderas silicificadas de Palmaces de Jadraque (Guadalajara). *Boletín Sociedad Española de Mineralogía*, pp. 115-122. <http://hdl.handle.net/10261/75989>.
- García-Guinea, J., Martínez-Frías, J. y Harffy, M. (1998). Cell-Hosted Pyrite Framboids in Fossil Woods. *Naturwissenschaften* 85, 78-81. <https://doi.org/10.1007/s001140050457>.
- Gratier, J. (1987). Pressure Solution-Deposition Creep and

- Associated Tectonic Differentiation in Sedimentary Rocks. Pp. 25–38, in Jones, M.E., Preston, R.M.F. (eds). *Deformation of Sediments and Sedimentary Rocks*. Geological Society Special Publication, 29. Oxford, UK: Blackwell. 350 pp. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1987.029.01.03>.
- Hansford, G. M., Turner, S., Degryse, P. y Shortland, A. J. (2017). High-resolution X-ray diffraction with no sample preparation. *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*, 73(3), 293–311. <https://doi.org/10.1107/S2053273317008592>.
- Harada, H. y Côté Jr, W.A. (1967). Cell wall organization in the pit border region of softwood tracheids. - *Holzforschung*, 21: 81-85. <https://www.degruyterbrill.com/document/doi/10.1515/hfsg.1967.21.3.81/html>.
- Harbowo, D. G., Aswan, Zaim, Y., Chaerun, S. K., Chaerun, R. I., Astuti, W. y Sato, T. (2024). *Microanalytical approaches on the silicification process of wood fossil from Jasinga, West Java, Indonesia*. *Scientific Reports*, 14(1), 19101. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-69681-0>.
- Harrington, H. J. (1950). Geología del Paraguay Oriental. Fac. Ci. Ex., Fis. Mat., Contr. Cient., Ser. E., Geología. [https://books.google.com.ar/books/about/Geología\\_del\\_Paraguay\\_Oriental.html?id=GZgkNAEACAAJ&redir\\_esc=y](https://books.google.com.ar/books/about/Geología_del_Paraguay_Oriental.html?id=GZgkNAEACAAJ&redir_esc=y).
- Hayase, K. y Bengochea, A. L. (1976). Estudio mineralógico de madera petrificada. *Revista de la Asociación Argentina de Mineralogía, Petrología y Sedimentología*, VII, 3-4: 36-70.
- Herbst, R. (1972). Nota sobre la presencia de Lycopodiaceae arborescentes en el Pérmico (Serie Independencia) del Paraguay. *Ameghiniana*, 9: 258-164. <https://ameghiniana.org.ar/index.php/ameghiniana/article/view/1389>.
- Herbst, R. (1975). Consideraciones sobre las Dipteridaceae (Fílices) del Gondwana. In: Congreso Argentino de Paleontología y Bioestratigrafía, 1, San Miguel de Tucumán. Actas, vol. 1, p. 525-535.
- Herbst, R. (1981a). Guairea Milleri novo gen. et sp. y Guaireacea, nueva Familia de las Osmundales (sensu lato) del Pérmico Superior de Paraguay. *Ameghiniana*, 18 (1-2): 35-50, Buenos Aires. <https://www.ameghiniana.org.ar/index.php/ameghiniana/article/view/1662>.
- Herbst, R. (1981b). Guairea milleri nov. gen et sp. y Guaireaceae, nueva familia de las Osmundales (sensu lato) del Pérmico Superior de Paraguay. *Ameghiniana*. 18: 35–50.
- Herbst, R., Leguizamón, R. (1984). La Formación Independencia (Pérmico Superior) del Paraguay: caracteres litológicos y paleontológicos. *Facena* (Corrientes, Argentina), 5: 71-87.
- Herbst, R., Morton, S. y Ferrando, L. (1987). Los pelecípodos dulceacuícolas del Pérmico Superior de Paraguay y Uruguay. *Revista de la Asociación de Ciencias Naturales del Litoral*, 18 (2): 107-122. [https://www.geologiadelparaguay.com.py/Pelecipodos\\_del\\_Permico.pdf](https://www.geologiadelparaguay.com.py/Pelecipodos_del_Permico.pdf).
- Herbst, R. (1987a). Studies on Psaroniaceae. 1. The Family Psaroniaceae (Marattiales) and a redescription of *Tieta singularis* Solms-Laubach, from the Permian of Brazil. *Actas IV Congr. Arg. Paleont. y Bioestratigr.*, 1: 163-171. (Mendoza, 1986).
- Herbst, R. (1987b). Studies on Psaroniaceae II. *Tuvichapteris solmsi* nov. gen et sp. from the Permian of Paraguay and Uruguay. In: Congreso Latinoamericano de Paleontología, 4, Bolivia, Actas 1: 267-287.
- Herbst, R. y Gutiérrez, P. (1995). *Cyclodendron andreisii* nov. sp. (Lycopodiaceae, Lycopphyta) del Pérmico Superior de Uruguay. *FACENA*, 7: 67-86.
- Herrera Basurto, R. (2014) Técnicas de microanálisis para análisis químico por microsonda. Publicación técnica 600 -812 -MRD03 7 -PT. CENAM, México.
- Jalín, G. A. (1986). Evolución paleoambiental del Grupo Independencia, Pérrru.co del Paraguay Oriental. Annual Meeting WOrking Group, project 211 IUGS, Córdoba (Argentina), 79-80.
- Kräusel, R., Dolianiti, E. (1958). Gymnospermhölzer aus dem Paläozoikum Brasiliens. *Palaeontographica* 104 B:115–137.
- Kokaly, R. F., Clark, R. N., Swayze, G. A., Livo, K. E., Hoeffen, T. M., Pearson, N. C. y Klein, A. J. (2017). *USGS spectral library version 7* (No. 1035). US Geological Survey. <https://pubs.usgs.gov/publication/ds1035>.
- Kuczumow, A., Chevallier, P., Dillmann, P., Wajnberg, P. y Rudaś, M. (2000). "Investigation of petrified wood by synchrotron X-ray fluorescence and diffraction methods". *Spectrochim. acta B*: 1623-1633. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(00\)00268-8](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(00)00268-8).
- Leiva Verón, V., Crisafulli, A., Herbst, R., Fillippi Amabile, V. y Molinas, S. (2012). Guavirá, una nueva localidad con maderas fósiles de la Formación Tacuary (Pérmico Superior) de Paraguay. *GAEA Journal of Geoscience* 8 (2): 67-81. <http://dx.doi.org/10.4013/gaea.2012.82.04>.
- Lloyd, G.E. (2004). Geological Society Special Publication, 224, 39-61. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2004.224.01.04>.
- Martínez-Ramírez, S., Sánchez de Rojas, M. I., Azorín López, V. y Blanco-Varela, M. T. (2008). 2ª Jornada de Investigación en Construcción. ET. Madrid: Actas E.3. P.C: Color y composición de enfoscados originales del Palacio de La Granja (Segovia). Estudios casos. pp. 789-804. <http://hdl.handle.net/10261/6242>.

- Mitra, G. B. y Sen, J. (1956). X-ray diffraction study of inorganic structural units in fossil wood. *Am. J. Sci.* 254: 257–259. <https://doi.org/10.2475/ajs.254.4.257>.
- Muff, R., Gonzalez, M. E., Del Vergel, M. M., Herbst, R. y Fasolo, Z. (1999). Palynological investigations and biostratigraphic correlations of Permian sedimentary rocks from eastern Paraguay. *Newsletters on stratigraphy*, 37, 21-36.
- Muir, M. D. (1970). A new approach to the study of fossil wood. - Proc. Third Ann. Scan. Electr. Microsc. Symp., Chicago 1970: 129-136.
- Müller Stoll, H. (1947). Ueber die Erhaltungsfähigkeit des Holzes tertiärer Bäume und Sträucher. - *Senckenbergiana*, 28: 67-90, pis. 1-2.
- Mussa, D. (1958). Conifera fósil do Carbonifero Superior de Santa Catarina. Serviço Grafico do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Boletim No 182: 1-22. <https://biblioteca.ibge.gov.br/index.php/biblioteca-catalogo?view=detalhes&id=281115>.
- Mussa, D. (1982). Lignitofloras permianas da bacia do Paraná, Brasil. (Estados da Sao Paulo e Santa Catarina). Tese de Doutorado. Universidade de Sao Paulo. Instituto de Geociencias.
- Mustoe, G. E. (2020). Uranium mineralization of fossil wood. *Geosciences*, 10(4), 133. <https://doi.org/10.3390/geosciences10040133>.
- Mustoe, G.E. (2023). Silicification of Wood: An Overview. *Minerals* 2023, 13, 206. <https://doi.org/10.3390/min13020206>.
- Odin, G. P., Vanmeert, F., Janssens, K., Lelièvre, H., Mertz, J. D. y Rouchon, V. (2014). Accelerated ageing of shales of palaeontological interest: Impact of temperature conditions. In *Annales de Paléontologie* (Vol. 100, No. 2, pp. 137-149). Elsevier Masson. <https://doi.org/10.1016/j.annpal.2013.12.002>.
- Otoijamun, I., Kigozi, M., Adetunji, A. R. y Onwualu, P. A. (2021). Characterization and suitability of Nigerian barites for different industrial applications. *Minerals*, 11(4), 360. <https://doi.org/10.3390/min11040360>.
- Pant, D., y Singh, V. (1987). Xylotomy of some woods from Raniganj Formation (Permian), Raniganj Coalfield, India. *Palaeontographica Abteilung B*, 203, 1–82. <http://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=8384153>.
- Pant, D., Sing. V. (1987). Xylotomy of some woods from Raniganj Formation (Permian), Raniganj Coalfield, India. *Palaeontographica Abteilung B*, 203: 1-82. <http://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=8384153>.
- Perez-Loinaze, V., Césari, S., López Gamundí, O. y Bua-tois, L. (2010). Palynology of the Permian San Miguel Formation (Western Paraná Basin, Paraguay): Gondwanan biostratigraphic correlations. *Acta Geológica*, 8 (4): 483-493. <https://www.redalyc.org/pdf/505/50515686009.pdf>.
- Petri, S. y Fúlfaro, V.J. (1983). Geología do Brasil. Edit. Univ.São Paulo, 631 p. <https://repositorio.usp.br/item/000925352>.
- Prasad, M. y Lele, K. (1984). Triassic ginkgoean wood from the South Rewa Gondwana basin, India. *Rev Palaeobot Palynol* 40:387–397. [https://doi.org/10.1016/0034-6667\(84\)90018-6](https://doi.org/10.1016/0034-6667(84)90018-6).
- Prati, S., Joseph, E., Sciutto, G. y Mazzeo, R. (2010). New advances in the application of FTIR microscopy and spectroscopy for the characterization of artistic materials. *Accounts of chemical research*, 43(6), 792-801. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ar900274f>.
- Presser, J. L. B. y Vladykin, N. V. (1999). Consideraciones sobre los lamproitos del campo Ybytyruzú, Dpto. Del Guairá, Paraguay Oriental. *Jornadas Científicas sobre la Geología del Paraguay*. [https://www.researchgate.net/publication/220007186\\_Consideraciones\\_sobre\\_los\\_lamproites\\_del\\_campo\\_Ybytyruzu\\_Dpto\\_Del\\_Guaira\\_Paraguay\\_Oriental](https://www.researchgate.net/publication/220007186_Consideraciones_sobre_los_lamproites_del_campo_Ybytyruzu_Dpto_Del_Guaira_Paraguay_Oriental).
- Presser, J. L. B., Vladykin, N. V. y Iwanuch, W. (2000). Lamproites of the Ybytyruzú Field, Guairá Department, Eastern Paraguay. In *Abstract of the 31st International Geological Congress. Rio de Janeiro: SBG* (pp. 1-1).
- Proyecto PAR 83/005. (1986). Mapa geológico del Paraguay. Comision Nacional de Desarrollo Regional – Ministerio de Defensa Nacional, Asunción, 270p. [https://www.geologiadelparaguay.com.py/Texto\\_explicativo\\_mapa\\_geologico\\_del\\_paraguay\\_1986.pdf](https://www.geologiadelparaguay.com.py/Texto_explicativo_mapa_geologico_del_paraguay_1986.pdf).
- Pryer, L., Robin, L. (1996). P.Y.F. “Differential stress control on the growth and orientation of flame perthite: a paleo stress-direction indicator”. *Jour. Struct. Geol.* Vol. 9, No. 18. 1151-1166. [https://doi.org/10.1016/0191-8141\(96\)00037-5](https://doi.org/10.1016/0191-8141(96)00037-5).
- Putzer, H. (1962). Die geologie von Paraguay Beitr. Reg. Geol. Erde, 2:1-182.
- Raman Spectra Database, Siena Geofluids Lab. (2024). [http://www.dst.unisi.it/geofluids/raman/spectrum\\_frame.htm](http://www.dst.unisi.it/geofluids/raman/spectrum_frame.htm).
- Rapalini, A.E., Fazzito, S. y Orue, D. (2006). A new Late Permian paleomagnetic pole for stable South America: The Independencia Group, Eastern Paraguay. *Earth, Planets and Space*, 58, 1247-1253. <https://doi.org/10.1186/BF03352620>.
- Riech, V. y Von Rad, U. (1979). Silica diagenesis in the Atlantic Ocean: diagenetic potential and transformations. *Deep drilling results in the Atlantic Ocean: Continental margins and paleoenvironment*, 3, 315-340. <https://doi.org/10.1029/ME003p0315>.

- Rosasco, G.J., Roedder, E. y Simmons, J.H. (1975). Laser-excited Raman spectroscopy for non-destructive partial analysis of individual phases in fluid inclusions in minerals. *Science* 190, 557–560. <https://doi.org/10.1126/science.190.4214.557>.
- Salama, W., El Aref, M. y Gaupp, R. (2015). Spectroscopic characterization of iron ores formed in different geological environments using FTIR, XPS, Mössbauer spectroscopy and thermoanalyses. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 136, 1816–1826. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.10.090>.
- Saminpanya, S. y Sutherland, F. (2013). Silica phase-transformations during diagenesis within petrified woods found in fluvial deposits from Thailand-Myanmar. *Sedimentary Geology*. 290. 15–26. <https://doi.org/10.1016/j.sed-geo.2013.02.014>.
- SEAM y Alter Vida. (2002). *Evaluación ecológica rápida: Reserva de recursos manejados de Ybyturuzú*. Asunción: Alter Vida.
- Sheldon, N. D. y Tabor, N. J. (2009). Quantitative paleoenvironmental and paleoclimatic reconstruction using paleosols. *Earth-science reviews*, 95(1-2), 1–52. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2009.03.004>.
- Sigleo, A. C. (1979). *Geochemistry of silicified wood and associated sediments (Petrified Forest National Park studies)*. *Chemical Geology*, 26, 363–378. <http://hdl.handle.net/10150/565390>.
- Sisson, T. W., Grove, T. L. y Coleman, D. S. (1996). Hornblende gabbro sill complex at Onion Valley, California, and a mixing origin for the Sierra Nevada batholith. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 126, 81–108. <https://doi.org/10.1007/s004100050237>.
- Sopeña, A., Feys, R., Ramos, A. y Virgili, C. (1977). Estheria Tenella en el Pérmico de Pálmaces de Jadraque (Prov. de Guadalajara). *Cuad. Geol. Ibérica*, Vol. 4, 135–144. <https://hdl.handle.net/20.500.14352/65223>.
- Trueman, C.N. y Tuross, N. (2002). Review in *Mineralogy and Geochemistry* 48(1), 489–521. <https://doi.org/10.2138/rmg.2002.48.13>.
- Vallejos Leiz, M., Crisafulli, A., Vera, E. I. y Morel, E. M. (2018). Siraty, una nueva localidad fosilífera con maderas y estípites de la Formación Tacuary (Pérmico superior), Paraguay. *Revista del Museo Argentino de Ciencias Naturales*, 20(2), 139–149. <https://doi.org/10.22179/REVMACN.20.592>.
- Vergel, M. (1993). Palinoestratigrafía de la Secuencia Neopaleozoica de la Cuenca Chacoparanaense Argentina. 12° Internacional Congress on the Carboniferous- Permian (Buenos Aires, 1991) *Compte Rendu*: 1: 201–212. Buenos Aires.
- Vieira, C., y Iannuzzi, R. (2000). Presença de *Asterotheca* sp. no Permiano Superior da Bacia do Paraná (Membro Serriinha, Formação Rio do Rasto). *Revista da Universidade de Guarulhos, Geociências*, 5: 33–36. [https://www.sbpbrasil.org/revista/edicoes/10\\_2/vieiraetal.pdf](https://www.sbpbrasil.org/revista/edicoes/10_2/vieiraetal.pdf).
- Wang, A., Kuebler, K.E., Jolliff, B.L. y Haskin, L.A. (2004). Raman spectroscopy of Fe-Ti-Cr-oxides, case study: Martian meteorite EETA79001. *American Mineralogist*, 89: 665 LP-6. <https://doi.org/10.2138/am-2004-5-601>.
- Wardhana, A. I. (2009). Using Thermal Infrared Spectroscopy to Reveal Feldspars Mineralogy and Chemistry. (Master's thesis, University of Twente). <https://purl.utwente.nl/essays/91636>.
- Wiens, F. (1982). Mapa geológico de la región oriental. República del Paraguay, escala 1: 500,000. *Sim. Rec. Nat. Paraguay*. Asunción, 9p.
- Wiens, F. (1998). Potencial de Hidrocarburos del Paraguay (áreas de interés prioritario para exploración). Tomo I. Asunción, Paraguay: Servicio de Consultoría en Apoyo al Sector de Hidrocarburos del Paraguay. 98 pp.
- Wiens, F. (2018). Potencial de Hidrocarburos del Paraguay. Tomo I. [https://www.researchgate.net/publication/326207773\\_Potencial\\_de\\_Hidrocarburos\\_del\\_Paraguay](https://www.researchgate.net/publication/326207773_Potencial_de_Hidrocarburos_del_Paraguay).
- Witke, K., Götze, J., Röbber, R., Dietrich, D. y Marx, G. (2004). Raman and cathodoluminescence spectroscopic investigations on Permian fossil wood from Chemnitz—a contribution to the study of the permineralisation process. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60(12), 2903–2912. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2003.12.045>.
- Yu, K., Du, S., Cao, Y. y Zhang, T. (2024). Opaline silica precipitations in the Permian Fengcheng Formation indicate hot spring environments in north Mahu Sag, NW China. *Marine and Petroleum Geology*, 106924. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2024.106924>.
- Zhang, M., Salje, E. K. H., Carpenter, M. A., Parsons, I., Kroll, H., Reed, S. J. B. y Graeme-Barber, A. (1997). Exsolution and Al-Si disorder in alkali feldspars: Their analysis by infrared spectroscopy. *American Mineralogist*, 82(9-10), 849–857. <https://doi.org/10.2138/am-1997-9-1002>.

**Recibido :** 10 de diciembre del 2025

**Aceptado :** 02 de febrero del 2026