



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL NORDESTE

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES Y AGRIMENSURA

ANÁLISIS TAFONÓMICO Y QUÍMICO DE LOS
“CONCHOSTRACOS” FÓSILES DE LA FORMACIÓN LA
MATILDE (JURÁSICO MEDIO), PROVINCIA DE SANTA CRUZ
(ARGENTINA)

Res. N°: 0443/18

Tesis para optar al Título de Doctora de la UNNE en Biología

LIC. VICTORIA CECILIA JIMÉNEZ

Director: Dr. Oscar Florencio Gallego

Co-director: Dr. Roberto Gerardo Pellerano

Lugar de Trabajo: Centro de Ecología Aplicada del Litoral (CECOAL-CONICET-UNNE)

Corrientes, 2024

“Quienes sueñan durante la noche desde los rincones polvorientos de la mente, se despiertan en el día para encontrar que todo aquello que soñaron era solo vanidad, pero los soñadores diurnos, éstos, son gente peligrosa, pues actúan en sus sueños con los ojos abiertos, para que todo aquello que sueñan se haga realidad.”

T.E. Lawrence

AGRADECIMIENTOS

El desarrollo de esta Tesis Doctoral fue posible gracias a:

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Universidad Nacional del Nordeste (UNNE), por el otorgamiento de las becas de investigación.

Al Centro de Ecología Aplicada del Litoral (CECOAL) que me brindó el espacio de trabajo.

A los proyectos: PI-18Q005 y PI-18Q006 de la Secretaría General de Ciencia y Técnica de la UNNE, PICTO-UNNE-2019-00012 de la Agencia Nacional de Promoción Ciencia y Tecnológica (ANPCyT) y de UNNE y CGL2013-42643-P del Ministerio de Economía y Competitividad del Gobierno de España, por la financiación brindada.

A mis directores Dr. Oscar F. Gallego y Dr. Roberto G. Pellerano, por transmitir su conocimiento, asesorarme y orientarme en cada etapa de esta Tesis Doctoral.

Al Dr. Ernesto Perino, docente e investigador de la Universidad Nacional de San Luis, quien me recibió con calidez y amabilidad en su laboratorio permitiendo el análisis de Fluorescencia de Rayos X y continuando su asistencia en el procesamiento de datos e interpretaciones de los datos químicos obtenidos.

A los Dres. Edenir Pereira-filho y Marco Sperança por brindar el instrumental y apoyo logístico que hicieron posible los análisis de Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser.

A la Dra. Nora G. Cabaleri por compartirme sus conocimientos geológicos, y por su lectura minuciosa del manuscrito.

Al Dr. Mateo D. Monferran por su colaboración en el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. Diego M. Díaz Pace por su colaboración en el procesamiento de datos LIBS.

Al Dr. Guillermo J. Copello, por su colaboración en los análisis de Raman y por brindar su conocimiento y principalmente su laboratorio para probar nuevas ideas.

Al amigo Dr. Dario D. Larrea por su ayuda en los análisis estadísticos y el armado de figuras.

Al amigo Dr. Diego Gómez Pamies por su ayuda en los análisis estadísticos y sus palabras de aliento.

A la amiga y Dra. Belén Lara por su ayuda en la corrección del manuscrito y los gratos momentos intercambiando ideas y experiencias.

Al amigo Lic. Ezequiel E. Farrell por las charlas compartidas y hacer ameno el camino recorrido.

A la Dra. Bárbara Cariglino por su apoyo y palabras de aliento.

A Pedro Cuaranta, Técnico del CECOAL, por la preparación del corte petrográfico y asistencia en las figuras.

A mi familia: mi mamá, mi papá, mis hermanos y mi sobrina, por su comprensión y apoyo en todo momento. Un particular agradecimiento a mi mamá por siempre inspirarme a crecer como profesional e incentivarme en los momentos más difíciles.

LISTADO DE PUBLICACIONES DERIVADAS DE LA TESIS

Presentaciones a congresos:

- 1) Monferran, M., Jiménez, V., D'Angelo, J., Zacarías, I., Gallego, O. (2017). Análisis químico de los caparzones de "conchostracos" (Crustacea - Spinicaudata) jurásicos de la Argentina. Reunión de Comunicaciones de la Asociación Paleontológica Argentina, Resúmenes, 18(2), 40.
- 2) Jiménez, V., Monferran, M., Pellerano, R., Pereira-Filhob, E., Gallego, O. (2018). Diferenciación química en la preservación de caparzones de espinicaudados jurásicos mediante espectrometría de ablación láser. Reunión de Comunicaciones de la Asociación Paleontológica Argentina, Resúmenes, 19(1), 18.
- 3) Jiménez, V., Copello, G., Gallego, O., Monferran, M., Pellerano, R., Cabaleri, N. (2021). Raman spectroscopy for the evaluation of thermal maturity in jurassic clam shrimps. XI Congreso Argentino de Química Analítica, Resúmenes, sección F, 219.
- 4) Jiménez, V., Monferran, M., Pellerano, R., Cabaleri, N., Gallego, O. (2022). Determinación de modos de preservación mediante caracterización espectral de crustáceos de la Formación La Matilde (Jurásico Medio, Patagonia). Reunión de Comunicaciones de la Asociación Paleontológica Argentina, Resúmenes, 23(1), 81.
- 5) Jiménez, V., Larrea, D., Gómez Pamies, D. (2022). El procesamiento de datos espectroscópicos, principal obstáculo para la aplicación de la espectroscopía LIBS en estudios paleontológicos. Reunión de Comunicaciones de la Asociación Paleontológica Argentina, Resúmenes, 23(1), 82.

Publicaciones en revistas periódicas:

1) Jiménez, V., Monferran, M., Sperança, M., Castro, J., Catelani, T., Pellerano, R., Perino, E., Pereira-Filho, E., Cabaleri, N., Gallego, O. (2021). Combination of analytic techniques to chemical characterization and preservation of Jurassic clam shrimp carapaces from La Matilde Formation, Patagonia. *Journal of South American Earth Sciences*, 109, 103269. doi: [org/10.1016/j.jsames.2021.103269](https://doi.org/10.1016/j.jsames.2021.103269).

2) Jiménez, V., Monferran, M., Díaz Pace, D., Copello, G., Pellerano, R., Cabaleri, N., Gallego, O. (2024). Preservational analysis of jurassic clam shrimps from La Matilde Formation (Patagonia, Argentina) by LIBS and Raman spectroscopies. *Palaaios*, 39(4), 127-144. doi: [org/10.2110/palo.2023.006](https://doi.org/10.2110/palo.2023.006).

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN.....	24
SUMMARY.....	26
 <u>CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN</u>	
1.1. Generalidades.....	29
 1.2. Camarones almeja.....	31
<i>Morfología externa.....</i>	<i>31</i>
<i>Caparazón.....</i>	<i>33</i>
 1.3. El registro fósil de los camarones almeja en Argentina: Período Jurásico.....	35
 1.4. Tafonomía.....	37
<i>Breve reseña histórica.....</i>	<i>37</i>
<i>Etapas tafonómicas.....</i>	<i>38</i>
<i>Métodos de estudio tafonómico.....</i>	<i>41</i>
<i>Tafonomía molecular.....</i>	<i>42</i>
<i> Preservación orgánica.....</i>	<i>42</i>
<i> Preservación biomineral.....</i>	<i>43</i>
 1.5. Antecedentes de estudio del uso de espectroscopías en el campo tafonómico y relevancia de la investigación.....	44
 <u>CAPÍTULO 2: OBJETIVO GENERAL Y OBJETIVOS ESPECÍFICOS</u>	
2.1. Objetivo general.....	48

2.2. Objetivos específicos.....	48
---------------------------------	----

CAPÍTULO 3: MARCO GEOLÓGICO

3.1. Introducción.....	50
------------------------	----

3.2. Marco regional.....	52
--------------------------	----

3.3. Grupo Bahía Laura (Complejo Bahía Laura (Feruglio, 1949; Lesta y Ferello, 1972)), Complejo Chon Aike (Pankhurst, 1993).....	55
--	----

<i>Formación Chon Aike (Stipanovic y Reig, 1956)</i>	56
--	----

<i>Formación La Matilde (Stipanovic y Reig, 1956; Lesta y Ferello, 1972)</i>	57
--	----

<i>Litología</i>	57
------------------------	----

<i>Edad</i>	60
-------------------	----

<i>Antecedentes paleontológicos</i>	60
---	----

<i>Paleoflora</i>	60
-------------------------	----

<i>Paleofauna</i>	60
-------------------------	----

CAPÍTULO 4: MATERIALES y MÉTODOS

4.1. Materiales de estudio y procedencia.....	62
---	----

4.2. Estructura de trabajo.....	63
---------------------------------	----

4.2.1. Etapa 1: Tareas de revisión bibliográfica.....	63
---	----

4.2.2. Etapa 2: Tareas de gabinete y laboratorio.....	63
---	----

4.2.2.1. Análisis tafonómico.....	64
-----------------------------------	----

<i>Fragmentación</i>	65
----------------------------	----

<i>Patrones de orientación</i>	65
--------------------------------------	----

<i>Patrones de distribución.....</i>	66
<i>Coloración.....</i>	67
4.2.2.2. Análisis químico.....	69
<i>Espectroscopía de fluorescencia de rayos X dispersiva en longitud de onda (FRX-WDS).....</i>	69
<i>Fundamento de la técnica.....</i>	69
<i>Equipamiento FRX-WDS.....</i>	71
<i>Pretratamiento de las muestras y preparación del disco soporte de ácido bórico.....</i>	71
<i>Obtención de espectros XRF y curvas de calibrado.....</i>	74
<i>Espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS).....</i>	74
<i>Fundamento de la técnica.....</i>	74
<i>Equipamiento LIBS.....</i>	76
<i>Obtención y procesamiento de los espectros LIBS.....</i>	77
<i>Espectroscopía Raman.....</i>	79
<i>Fundamento de la técnica.....</i>	79
<i>Equipamiento Raman.....</i>	80
<i>Obtención de los espectros Raman y procesamiento de los espectros obtenidos.....</i>	80
<i>Análisis geotérmico por espectroscopía Raman.....</i>	81
<i>Corte Petrográfico de la muestra de la localidad Laguna del Molino.....</i>	81
 4.2.3. Etapa 3: Análisis estadísticos.....	83
<i>Análisis descriptivo.....</i>	83
<i>Análisis multivariados.....</i>	83
<i>Escalamiento multidimensional no métrico (NMDS) y Análisis de similitudes (ANOSIM).....</i>	83

<i>Análisis de componentes principales (PCA) e imágenes hiperespectrales.....</i>	<i>84</i>
---	-----------

CAPÍTULO 5: RESULTADOS

5.1. Análisis Tafonómico.....	86
5.2. Análisis Químico.....	88
5.2.1. Espectrometría de fluorescencia de rayos X dispersiva en longitud de onda (FRX-WDS).....	88
Puesto Raspuzzi.....	90
5.2.2. Análisis multivariado: Espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS)....	90
<i>Escalamiento multidimensional no métrico (NMDS) y Análisis de similitudes (ANOSIM)....</i>	<i>91</i>
<i>Identificación de líneas espectrales.....</i>	<i>94</i>
5.2.3. Espectroscopía Raman.....	94
Localidad Laguna del Carbón.....	94
5.2.4. Análisis multivariado: Espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS)....	94
<i>Escalamiento multidimensional no métrico (NMDS) y Análisis de similitudes (ANOSIM)....</i>	<i>95</i>
<i>Identificación de líneas espectrales.....</i>	<i>96</i>
5.2.5. Espectroscopía Raman.....	98
Localidad Mina del Gobierno.....	98
5.2.6. Análisis multivariado: Espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS)....	98
<i>Escalamiento multidimensional no métrico (NMDS) y Análisis de similitudes (ANOSIM)..<i></i></i>	<i>100</i>
<i>Identificación de líneas espectrales.....</i>	<i>102</i>
5.2.7. Espectroscopía Raman.....	102

Localidad Estancia Meseta Chica.....	103
5.2.8. Análisis multivariado: Espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS).....	106
<i>Escalamiento multidimensional no métrico (NMDS) y Análisis de similitudes (ANOSIM).....</i>	<i>106</i>
<i>Identificación de líneas espectrales.....</i>	<i>106</i>
5.2.9. Espectroscopía Raman.....	106
 Localidad Estancia La Matilde.....	 106
5.2.10. Análisis multivariado: Espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS).....	106
<i>Escalamiento multidimensional no métrico (NMDS) y Análisis de similitudes (ANOSIM).....</i>	<i>107</i>
<i>Identificación de líneas espectrales.....</i>	<i>107</i>
 Localidad Estancia El Malacara.....	 110
5.2.11. Análisis multivariados: Espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS).....	110
<i>Escalamiento multidimensional no métrico (NMDS) y Análisis de similitudes (ANOSIM).....</i>	<i>111</i>
<i>Identificación de líneas espectrales.....</i>	<i>114</i>
 5.3. Localidad Laguna del Molino.....	 114
 5.4. Paleotemperaturas estimadas a partir del análisis de los espectros Raman.....	 115
 5.5. Resumen de los resultados obtenidos con respecto a la composición química.....	 117

CAPÍTULO 6: DISCUSIÓN

Interpretación tafonómica.....	119
6.1. Etapa Bioestratinómica.....	119

6.1.1. Fragmentación.....	119
6.1.2. Patrones de orientación y distribución de los caparazones en el plano.....	123
6.2. Etapa fosildiagenética.....	125
6.2.1. Coloración del caparazón y su relación con la composición química.....	128
 6.3. El perfil espectral Raman, paleotemperatura y su relación con la coloración del caparazón.....	 134
 6.4. Modelos tafonómicos propuestos.....	 134
6.4.1. Modelo 1: Modelo de Caparazón Piritizado-Caparazón tipo II-.....	134
Vía de mineralización autigénica.....	134
Vía de esteras microbianas.....	135
6.4.2. Modelo 2: Modelo de Preservación Mixta-Caparazón tipo I-.....	137
6.4.3. Modelo 3: Modelo de Impresión-Caparazón tipo III-.....	138
 6.5. Localidad Laguna del Molino.....	 139
 6.6. Propuesta de reconstrucción ambiental.....	 141
 <u>CAPÍTULO 7: CONCLUSIONES</u>	
7.1. Conclusiones generales.....	144
7.2. Cumplimiento de los objetivos planteados.....	145
 <u>BIBLIOGRAFÍA.....</u>	 147

ÍNDICE FIGURAS

Figura 1: Esquema de la morfología general (visión lateral) del cuerpo de los camarones almeja. a) Visión ventral de la cabeza. b) Toracópodo de la hembra. c) Toracópodo del macho. Modificado de García de Lomas et al., 2015.....	30
Figura 2: Esquema general de un caparazón indicando con puntos naranja la ubicación aproximada de las secciones a y b, donde se muestra en detalle la ultraestructura del caparazón. a) Esquema de la región central del caparazón con las siguientes partes: Epidermis, Epicutícula, Espacio intracuticular, procutícula, Hemocèle, Epidermis interna, Epicutícula interna y Procutícula interna. b) Esquema de la región marginal del caparazón con las siguientes partes: Epicutícula, espacio intracuticular, procutícula, hemocèle, epidermis, epidermis interna, epicutícula interna y procutícula interna. Modificado de Astrop, 2014.....	33
Figura 3: Mapa geológico del Macizo del Deseado con representación de los afloramientos de las unidades que abarcan del Pérmico Superior hasta los depósitos del Neógeno. Las estrellas indican la ubicación de dos de las localidades estudiadas: Estancia La Matilde y Estancia El Malacara. Extraído y modificado de Schalamuk et al., (1995); de Barrio et al. (1999).....	49
Figura 4: Mapa geológico del sector sur del Macizo del Deseado, con especial referencia al Gran Bajo de San Julián, provincia de Santa Cruz, Argentina. La línea punteada delimita la Fm. La Matilde. Las estrellas indican la ubicación de las localidades Mina de Gobierno, Laguna del Carbón, Puesto Raspuzzi, Laguna del Molino y Meseta Chica. Extraído y modificado de Panza et al. 2008.....	56
Figura 5: Perfiles sedimentológicos de las localidades Margen Oeste de la Laguna del Carbón y Mina de Gobierno donde se indica el nivel fosilífero y los distintos niveles que refieren al humedal (HUMEDAL). Cabaleri et al., 2012.....	57
Figura 6: a-c) Patrones de orientación. a) Unimodal. b) Bimodal. c) Al azar. d-e) Patrones de distribución. d) Concordante. e) Perpendicular.....	64
Figura 7: Esquema general del fundamento de la técnica de espectroscopía de fluorescencia de rayos X dispersiva en longitud de onda. a) Ubicación de la muestra (pastilla) en el equipo, incidencia del rayo y detección de rayos X. b) Proceso de generación de un fotón secundario ejemplificado en el átomo de hierro (Fe).....	68

Figura 8: a-b) Espectrómetro de rayos X Philips PW 1400 – WDS. c) Martillo y cortahierro para reducción de tamaño de las muestras. d) Molino de mortero de ágata. e) Disco para pesar las submuestras pulverizadas. f) Submuestras en polvo de algunas de las localidades estudiadas.....70

Figura 9: a) Molde de acero inoxidable y disco empleado para el pesaje. b) Base con saliente. c-d) Pastillas/ Pellet (soporte de ácido bórico + submuestra) con película de Mylar. e) Soporte para la presentación de la muestra al equipo. f) Espacio para el sostén de la muestra en el espectrómetro dispersivo en energía.....71

Figura 10: a) Esquema general del funcionamiento del espectrómetro de plasma inducido por láser. b) Esquematización de la interacción del haz con el caparazón, evaporación láser, formación del plasma y emisión de radiación de elementos específicos.....73

Figura 11: a-b) Equipamiento LIBS. c) Portamuestra LIBS. d) Visualización de los puntos medidos, obtención de los espectros LIBS.....75

Figura 12: Esquema simplificado del funcionamiento de un espectrómetro Raman. Margen superior derecho: Distintas energías dispersadas por un material (ejemplo: caparazón). Margen inferior derecho: Ejemplo de espectro un espectro de interés en comparación con un espectro Raman de quitina.....77

Figura 13: a) Muestra MPM-PI-1946-1 proveniente de la localidad Puesto Raspuzzi. Escala: 1 cm. b) Detalle de un fragmento desprendido en la línea de crecimiento (muestra MPM-PI-1946-1). Escala: 1 mm. c) Detalle de un fragmento de caparazón con forma de medialuna (muestra MPM-PI-1946-1). d) Muestra MPM-PI-1941-2 proveniente de la localidad Mina del Gobierno. Escala: 1 cm. e) Detalle de caparazón (muestra MPM-PI-1941-2). Escala: 1 mm. f) Muestra MPM-PI-1944-2 proveniente de la localidad Estancia El Malacara. Escala: 1 cm. g) Muestra MPM-PI-1942-3 proveniente de la localidad Laguna del Carbón. Escala: 1 cm. h) Muestra MPM-PI-1940-2 de la localidad Estancia Meseta Chica. Escala: 1 cm. i) Muestra MPM-PI-1943-2 proveniente de la localidad Estancia La Matilde. Escala: 1 cm. j) Detalle del caparazón (muestra MPM-PI-1943-2). Escala: 1 mm. k) Muestra MPM-PI-1945-1A proveniente de la localidad Laguna del Molino. Escala: 1 cm. l) Detalle de línea de crecimiento del caparazón (muestra MPM-PI-1945-1A). Escala: 1 mm. m) Detalle de línea de crecimiento del caparazón (muestra MPM-PI-1945-1B). Escala: 1 cm. Las flechas negras indican los patrones de orientación que en todos los casos se corresponden con un patrón de orientación al azar.....85

Figura 14: Gráfico NMDS los puntos correspondientes a los espectros LIBS del caparazón y de la roca sedimentaria correspondiente a la muestra de la localidad Puesto Raspuzzi (CTES–PZ-

5372). Los círculos verdes representan a los pulsos asociados a la categoría fósil (agrupación 1) y los triángulos rojos asociados a la categoría roca (agrupación 2).....89

Figura 15: a) Localización de los puntos analizados de la muestra CTES–PZ-5372 de Puesto Raspuzzi. Escala: 1 mm. b) *Score map* del PC 1 del pulso 1. c) *Score map* del PC 2 del pulso 1. d) *Loadings* del PC 1 del pulso 1. e) *Loadings* del PC 2 del pulso 1. f) Intensidades de los elementos Ca y P en todos los puntos. g) Intensidades de los elementos Fe y Si en todos los puntos. h) Intensidades de los elementos Cu y S en todos los puntos. i) Intensidades de los elementos Na y K en todos los puntos. k) Intensidades de los elementos Mg y Mn en todos los puntos. k) Intensidades de los elementos Al, Ba y Co en todos los puntos.....91

Figura 16: Espectro Raman correspondiente al caparazón de la localidad Puesto Raspuzzi (MPM-PI-1946-3).....92

Figura 17: Gráfico NMDS de los puntos correspondientes a los espectros LIBS del caparazón y de la roca de la localidad Laguna del Carbón (MPM-PI-1942-1). Los círculos verdes representan a los pulsos asociados a la categoría fósil (agrupación 1), los cuadrados amarillos corresponden a los pulsos de categoría intermedia (agrupación 2) y los triángulos rojos están asociados a la categoría roca (agrupación 3).....93

Figura 18: a) Localización de los puntos analizados de la muestra de Laguna del Carbón (MPM-PI-1942-1). b) *Score map* del PC 1 del pulso 1. c) *Score map* del PC 2 del pulso 1. d) *Loadings* del PC 1 del pulso 1. e) *Loadings* del PC 2 del pulso 1. f) Intensidades de los elementos Ca y P en todos los puntos. g) Intensidades de los elementos Fe y Si en todos los puntos. h) Intensidades de los elementos Cu y S en todos los puntos. i) Intensidades de los elementos Na y K en todos los puntos. j) Intensidades de los elementos Mg y Mn en todos los puntos. k) Intensidades de los elementos Al, Ba y Co en todos los puntos.....95

Figura 19: Espectro Raman del caparazón (MPM-PI-1942-4) de la Laguna del Carbón.....96

Figura 20: Gráfico NMDS de los puntos correspondientes a los espectros LIBS del caparazón y de la roca de la localidad Mina del Gobierno (MPM-PI-1941-1). Los círculos verdes representan a los pulsos asociados a la categoría fósil (agrupación 1), los cuadrados amarillos corresponden a los pulsos de categoría intermedia (agrupación 2) y los triángulos rojos asociados a la categoría roca (agrupación 3).....97

Figura 21: a) Localización de los puntos analizados de la muestra de Mina del Gobierno (MPM-PI-1941-1). b) *Score map* del PC 1 del pulso 1. c) *Score map* del PC 2 del pulso 1. d) *Loadings*

del PC 1 del pulso 1. e) *Loadings* del PC 2 del pulso 1. f) Intensidades de los elementos Ca y P en todos los puntos. g) Intensidades de los elementos Fe y Si en todos los puntos. h) Intensidades de los elementos Cu y S en todos los puntos. i) Intensidades de los elementos Na y K en todos los puntos. j) Intensidades de los elementos Mg y Mn en todos los puntos. k) Intensidades de los elementos Al, Ba y Co en todos los puntos.....99

Figura 22: Espectro Raman del caparazón de la localidad Mina del Gobierno (MPM-PI-1941-4).....100

Figura 23: Gráfico NMDS de los puntos correspondientes a los espectros LIBS del caparazón y de la roca de la muestra MPM-PI-1940-1 de la localidad Estancia Meseta Chica. Los círculos verdes representan a los pulsos asociados a la categoría fósil (agrupación 1), los cuadrados amarillos corresponden a los pulsos de categoría intermedia (agrupación 2) y los triángulos rojos asociados a la categoría roca (agrupación 3).....101

Figura 24: a) Localización de los puntos analizados de la muestra de la localidad Estancia Meseta Chica (MPM-PI-1940-1). b) *Score map* del PC 1 del pulso 1. c) *Score map* del PC 2 del pulso 1. d) *Loadings* del PC 1 del pulso 1. e) *Loadings* del PC 2 del pulso 1. f) Intensidades de los elementos Ca y P en todos los puntos. g) Intensidades de los elementos Fe y Si en todos los puntos. h) Intensidades de los elementos Cu y S en todos los puntos. i) Intensidades de los elementos Na y K en todos los puntos. j) Intensidades de los elementos Mg y Mn en todos los puntos. k) Intensidades de los elementos Al, Ba y Co en todos los puntos.....103

Figura 25: Espectro Raman del caparazón de la localidad Estancia Meseta Chica (MPM-PI-1940-4).....105

Figura 26: Gráfico NMDS de los puntos correspondientes a los espectros LIBS de caparazón y roca de la localidad Estancia La Matilde (MPM-PI-1943-1). Los círculos verdes representan a los pulsos asociados a la categoría fósil (agrupación 1), los cuadrados amarillos corresponden a los pulsos de categoría intermedia (agrupación 2) y los triángulos rojos asociados a la categoría roca (agrupación 3).....106

Figura 27: a) Localización de los puntos analizados de la muestra de Estancia La Matilde. b) *Score map* del PC 1 del pulso 1. c) *Score map* del PC 2 del pulso 1. d) *Loadings* del PC 1 del pulso 1. e) *Loadings* del PC 2 del pulso 1. f) Intensidades de los elementos Ca y P en todos los puntos. g) Intensidades de los elementos Fe y Si en todos los puntos. h) Intensidades de los elementos Cu y S en todos los puntos. i) Intensidades de los elementos Na y K en todos los

puntos. j) Intensidades de los elementos Mg y Mn en todos los puntos. k) Intensidades de los elementos Al, Ba y Co en todos los puntos.....108

Figura 28: Gráfico NMDS de los puntos correspondientes a los espectros LIBS de caparazón y matriz de roca correspondientes de la localidad Estancia El Malacara (MPM-PI-1944-1). Los círculos verdes representan a los pulsos asociados a la categoría fósil (agrupación 1), los cuadrados amarillos corresponden a los pulsos de categoría intermedia (agrupación 2) y los triángulos rojos asociados a la categoría roca (agrupación 3).....110

Figura 29: a) Localización de los puntos analizados de la muestra de Estancia El Malacara (MPM-PI 1944-1). b) *Score map* del PC 1 del pulso 1. c) *Score map* del PC 2 del pulso 1. d) *Loadings* del PC 1 del pulso 1. e) *Loadings* del PC 2 del pulso 1. f) Intensidades de los elementos Ca y P en todos los puntos. g) Intensidades de los elementos Fe y Si en todos los puntos. h) Intensidades de los elementos Cu y S en todos los puntos. i) Intensidades de los elementos Na y K en todos los puntos. j) Intensidades de los elementos Mg y Mn en todos los puntos. k) Intensidades de los elementos Al, Ba y Co en todos los puntos.....112

Figura 30: Corte petrográfico de muestra de roca de la Localidad Laguna del Molino (MPM-PI-1945-2). A y B) Corresponden a dos sectores distintos de una misma roca. a) Carofita. b) Intraclastos con óxidos de hierro (pedogenizados). c) Pelloide de micrita de origen algal y agregado de peloides. d) Rhizolito con óxidos de hierro. e) Resto Leñoso. Escalas: 0,5 mm.....113

Figura 31: Espectros Raman. El espectro experimental (violeta) es el obtenido por el equipo Raman en el análisis. El espectro Fit (celeste) es el espectro ajustado mediante el modelo. Las bandas D1 (verde), D2 (anaranjado), D3 (amarillo), D4 (bordo) y G (azul) corresponden a las bandas deconvolucionadas de los dos picos principales D y G. a) Espectros deconvolucionados obtenidos de la muestra MPM-PI-1942-4 de la localidad Laguna del Carbón. b) Espectros deconvolucionados obtenidos de la muestra MPM-PI-1940-4 de la localidad Meseta Chica. c) Espectros deconvolucionados obtenidos de la muestra MPM-PI-1941-4 de la localidad Mina del Gobierno.....115

Figura 32: Esquema que ejemplifica el proceso de resedimentación y reelaboración tafonómica. Extraído de Fernández-López, 2000.....119

Figura 33: a) Muda de *Cyzicus tetracerus* (Popović y Gottstein-Matočec, 2006), la flecha indica el desprendimiento opalescente de la capa externa de la última banda de crecimiento que está más mineralizada que el resto de las exuvias (Cortesía de Jean-François Cart). Escala: 1mm. b) Restos teñidos de exuvias descompuestas en *Eulimnadia* sp., solo queda la cutícula exterior de

la última banda de crecimiento. Escala: 1mm. c-d) Mudras de banda de crecimiento preservadas. Escala: 1mm. c) *Eosolimnadiopsis? santacruzensis* Gallego, 1994 (Gallego y Rinaldi, 2001) y d) *Estheria middendorfi* (Jones, 1862) (Cortesía de Astrop, 2014).....120

Figura 34: Elipsoides de deformación por distorsión tafonómica en distintas condiciones de la litósfera. Extraído de Fernández-López, 2000.....122

Figura 35: Resultados de los experimentos realizados por Orr et al. (2008) con respecto a la actitud (orientación) tomada por los especímenes en el plano de división paralelo al estrato. Extraído de Orr et al., 2008.....123

Figura 36: Esquema de los procesos bioestratinómicos involucrados en la formación y preservación del organismo.....124

Figura 37: Modelos de preservación tafonómicos. a-d: Modelo 1-Vía de mineralización autigénica. a) Adsorción de Fe^{2+} en centros reactivos del biopolímero (quitina) en descomposición. b) Generación de sitios de nucleación para óxidos, aluminosilicatos, sulfatos y otros minerales (hexágono). c) Reducción bacteriana de sulfato con posterior producción de sulfuro. El azufre libre también reacciona con los iones Fe^{2+} adsorbidos y se forman monosulfuros de hierro (FeS). d) Los monosulfuros de hierro recristalizan en piritita (FeS_2). e-f: Modelo 1-Vía de esteras microbianas. e) Una película de microbios (estera) rodea al organismo al momento de su muerte. Las esteras microbianas inhiben la descomposición, encapsulan al caparazón y generan un microambiente geoquímico, lo cual facilita la adsorción de Fe^{2+} . f) La adsorción de hierro facilita la unión de óxidos, sulfatos y otros minerales (similar a b). g-l: Modelo 2: Modelo de preservación mixta. g-h) Baja disponibilidad de hierro reactivo (o baja disponibilidad de carbono orgánico, baja bioturbación o rápida sedimentación) provoca un proceso de piritización incompleto. k-l) La limitación de hierro activo y/o la de sulfato (SO_4^{2-}) provoca el detenimiento del proceso de piritización y la retención de materia orgánica recalcitrante. m-n: Modelo 3. Una película de microbios rodea al organismo y provoca el ralentecimiento del proceso de degradación, generando una impresión del caparazón en el sedimento. Posteriormente, la descomposición de la materia orgánica se reanuda provocando la pérdida de materia orgánica (casi) por completo.....139

Figura 38: Escenario tentativo del paleoambiente jurásico de la Formación La Matilde. La figura expone un cuerpo de agua dulce somero donde se visualiza el abundante aporte de productos piroclásticos (particularmente cenizas) y se representa de manera esquemática la flora y fauna descripta para la formación. 1- Equisetales, 2- Osmundales, 3- Filicales, 4- Araucariales, 5- Tronco silicificado de araucariácea, 6- *Notobatrachus degiustoi*, 7-Terópodos, 8-Bivalvos, 9 y 10-

Camarones almeja, (9) escavando el sustrato, (10) nadando sobre el fondo del lago. (Citas referidas en el capítulo 3, apartado Paleofauna y Paleoflora).....	141
--	-----

ÍNDICE TABLAS

Tabla 1: Tabla de subdisciplinas de la tafonomía referidos a la fosilización y sus etapas. Extraído de Fernández-López, 2000.....	38
Tabla 2: Resumen de los antecedentes de edad y relaciones estratigráficas del Grupo Bahía Laura. Modificado de Panza y Haller, 2002.....	54
Tabla 3: Grados de fragmentación teniendo en cuenta el porcentaje de especímenes fragmentados de la muestra.....	64
Tabla 4: Clases de color de los caparazones de los camarones almeja propuestas por Tasch (1982) relacionadas a las temperaturas a la que fueron expuestos los caparazones. Las siglas en la columna de clase de color corresponden a: C: carbonization; Br: brown crust; C-1/2: 50% char; Bl: blue Green; W: white enameloid; WBr: White enameloid plus Brown crustose condition; G: valves glassy.....	66
Tabla 5: Tipos de caparazones de camarones almeja teniendo en cuenta el color del caparazón y la característica de la roca huésped propuestos por Hu et al. (2020).....	67
Tabla 6: Índice de Alteración del Color (CAI: color alteration index) de los Conodontes el cual relaciona el intervalo térmico (°C) y la coloración de los conodontes propuesta por Epstein et al. 1977.....	67
Tabla 7: Resumen de la cuadrícula rectangular de medición de los puntos LIBS en cada muestra de las localidades y el número total de espectros obtenidos.....	77
Tabla 8: Resumen del tipo de muestra (caparazón, roca-caparazón y roca), así como la cantidad y el número de repositorio de cada una de las muestras utilizadas para llevar a cabo los análisis tafonómicos y químicos.....	81
Tabla 9: Resultados obtenidos de la concentración (en mg/Kg) de los elementos presentes en la roca sedimentaria mediante la técnica de espectroscopia de fluorescencia de rayos X dispersiva en longitud de onda (FRX-WDS) realizadas para las muestras de rocas de las localidades de Ea. El Malacara, Ea. La Matilde, Ea. Meseta Chica, Laguna del Carbón, Mina del Gobierno y Puesto Raspuzzi.....	89
Tabla 10: Datos obtenidos a partir de los espectros Raman de las localidades Laguna del Carbón, Mina del Gobierno y Ea. Meseta Chica, con los cuales se calcularon las paleotemperaturas correspondientes.....	115

Tabla 11: Resumen de los resultados obtenidos referente a la coloración del caparazón y los principales resultados químicos de todas las muestras analizadas.....	118
--	-----

ÍNDICE MATERIAL COMPLEMENTARIO

Material complementario 1: Sección 5.1.2 de Tesina de Grado de la autora correspondiente a la Sistemática Paleontológica (actualizado).

Material Complementario 2: Curvas de calibrado de los elementos medidos mediante Espectroscopía de Fluorescencia de Rayos X.

Material Complementario 3: a) Espectros obtenidos para todas las longitudes de onda, puntos y pulsos de la localidad de Estancia La Matilde. b) Espectros obtenidos para todas las longitudes de onda, puntos y pulsos de la localidad de Meseta Chica. c) pectros obtenidos para todas las longitudes de onda, puntos y pulsos de la localidad de Estancia El Malacara. d) Espectros obtenidos para todas las longitudes de onda, puntos y pulsos de la localidad de Puesto Raspuzzi. e) Espectros obtenidos para todas las longitudes de onda, puntos y pulsos de la localidad de Mina del Gobierno. f) Espectros obtenidos para todas las longitudes de onda, puntos y pulsos de la localidad de Laguna del Carbón.

Material Complementario 4: Datos obtenidos por espectroscopía Raman.

RESUMEN

Los camarones almeja representan uno de los linajes más primitivos de crustáceos, siendo el registro más antiguo para el Devónico Inferior (hace 419.2 ± 3.2 - 393.3 ± 1.2 Ma). La versatilidad adaptativa del grupo ha permitido su distribución casi cosmopolita aportando datos altamente relevantes en cuestiones bioestratigráficas, paleoambientales y paleobiológicas. El alto potencial de preservación de estos organismos en el registro fósil se basa principalmente en las propiedades mecánicas y características químicas de su caparazón, el cual juega un papel notable en las interpretaciones tafonómicas. Por lo tanto, el esclarecimiento de los cambios físico-químicos que sufrieron los caparazones de los camarones almeja ayuda a comprender los mecanismos implicados en su preservación.

En esta Tesis Doctoral, se evaluaron por primera vez los atributos tafonómicos y se analizaron químicamente caparazones de camarones almeja y la matriz de roca subyacente, recuperados en siete localidades donde aflora la Formación La Matilde (Jurásico Medio, entre 174.7 - 161.5 Ma, Argentina). Las metodologías utilizadas comprendieron la observación en lupa, toma de datos en planillas tafonómicas y la aplicación de las técnicas espectroscópicas de fluorescencia de rayos X dispersiva en longitud de onda (FRX-WDS), plasma inducido por láser (LIBS) y Raman. Las matrices de datos obtenidas se procesaron mediante estadísticas multivariadas, incluido el análisis de componentes principales (PCA), el escalamiento multidimensional no métrico (NMDS) y el análisis de similitudes (ANOSIM). El objetivo de estos estudios fue comprender los procesos implicados en la fosilización de los camarones almeja en cada una de estas localidades, e investigar la existencia de similitudes y/o diferencias entre los mismos, contribuyendo así a interpretaciones tafonómicas más fiables.

La descripción de los caracteres tafonómicos de los caparazones de los camarones almeja y la aplicación de las diferentes técnicas analíticas permitió proponer tres modelos de preservación: piritización, preservación mixta e impresión. El caparazón piritizado, de coloración amarilla, mostró un perfil químico donde predominaba el hierro, considerado como la "huella digital tafonómica" del mismo. Asimismo, los caparazones de color marrón y negro exhibieron

perfiles análogos, compartiendo un modelo mixto de preservación. Además, los caparazones de color negro, resultaron reservorios importantes de materia orgánica, lo que realzó su interés en estudios paleogeotérmicos. Finalmente, los caparazones del mismo color que la roca portadora presentaron una composición química semejante a la matriz.

En general, los resultados proporcionan información útil para lograr un conocimiento más completo sobre la tafonomía de estos fósiles que habitaron en un ambiente lacustre durante el Jurásico. Asimismo, se determina que la historia tafonómica de los restos fósiles de los camarones almeja en la Formación La Matilde es muy diversa, e implica un escenario que dependió de ajustes y de procesos rápidos de estabilización físico-química, los cuales fueron distintos incluso dentro de una misma área geográfica.

SUMMARY

Clam shrimps represent one of the most primitive lineages of crustaceans, with the oldest record from the Early Devonian (419.2 ± 3.2 - 393.3 ± 1.2 Myr ago). The adaptive versatility of the group has facilitated its almost cosmopolitan distribution, providing highly relevant biostratigraphic, paleoenvironmental and paleobiological data. The high preservation potential of these organisms in the fossil record is based mainly on the mechanical properties and chemical characteristics of their carapace, which plays a notable role in taphonomic interpretations. Therefore, elucidating the physical/chemical changes that the carapaces of clam shrimps underwent helps to understand the mechanisms involved in their preservation.

In this Doctoral Thesis, the taphonomic attributes and chemical analysis of clam shrimp carapaces and the underlying rock matrix, recovered from seven localities where the La Matilde Formation (Jurassic Middle, between 174.7 - 161.5 Myr ago, Argentina) outcrops, were evaluated for the first time. The methodologies used included observation with a binocular microscope, data collection on taphonomic sheets and the application of spectroscopic techniques: wavelength dispersive X-ray fluorescence (XRF-WDS), laser-induced plasma spectroscopy (LIBS) and Raman. The data matrices obtained were processed using multivariate statistics, including principal component analysis (PCA), non-metric multidimensional scaling (NMDS) and similarity analysis (ANOSIM). The objective of these studies was to understand the processes involved in the fossilization of these organisms in each of the localities, and to investigate the existence of similarities and/or differences between them, thus contributing to more reliable taphonomic interpretations.

The description of the taphonomic characters of the clam shrimp carapaces and the application of the different analytical techniques allowed three preservation models to be proposed: pyritization, mixed preservation and impression. The pyritized carapace, with a yellow color, showed a chemical profile where iron predominated, considered as the "taphonomic fingerprint" of the same. Likewise, the brown and black carapaces exhibited analogous profiles, sharing a mixed preservation model. In addition, the black carapace were important reservoirs of

organic matter, which enhanced their interest in paleogeothermal studies. Finally, the carapaces of the same color as the rock presented a chemical composition similar to the matrix.

Overall, the results provide useful information for achieving a more complete understanding of the taphonomy of these fossils that inhabited a lake environment during the Jurassic. Furthermore, it is determined that the taphonomic history of the fossil remains of clam shrimps in the La Matilde Formation is very diverse, and implies a scenario that depended on adjustments and rapid processes of physical-chemical stabilization, which were different even within the same geographic area.

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1. Generalidades

Los “conchostracos” (Arthropoda, Crustacea, Branchiopoda), son conocidos informalmente en la literatura angloparlante como “clam shrimps” y para esta tesis se sugiere la castellanización del término a camarones almeja. Así, a lo largo de la historia han recibido distintas denominaciones con diferentes significados tanto sistemáticos como filogenéticos, tales como estherias, filópodos, espinicaudados o gambas almeja (Jones, 1862; Raymond, 1946; Kobayashi, 1954; Tasch, 1969; Chen y Shen, 1985; Astrop y Hegna, 2015). No obstante, estas denominaciones no son exactamente sinónimos y pueden reflejar tanto grupos internos dentro del grupo mayor como una condición polifilética de estos agrupamientos (Olesen, 2009; Olesen y Richter 2013; Hegna y Astrop, 2020). Por ello, muchas de estas denominaciones han caído en desuso a lo largo de los últimos años (Hegna y Olesen, 2020) y en esta Tesis Doctoral se utiliza el término camarones almeja a los fines de simplificar la compleja y confusa terminología e historia biológica-paleontológica-evolutiva de este grupo.

Los camarones almeja representan uno de los linajes más antiguos de crustáceos. Su registro fósil se inicia hace 400 millones de años, en el Devónico Inferior y llega hasta la actualidad (Jones, 1862; Raymond, 1946; Kobayashi, 1954; Tasch, 1969; Chen y Shen, 1985; Astin, 1990; Astrop y Hegna, 2015). Los representantes actuales forman un grupo muy diverso, con un total de aproximadamente 16 (dieciséis) géneros y 194 (ciento noventa y cuatro) especies (Rogers, 2020). Estos organismos son típicamente bentónicos y viven apoyados sobre raíces de plantas o nadando en la columna de agua, algunos pueden escavar el sustrato para refugiarse o descansar. Los camarones almeja son residentes de cuerpos acuáticos temporarios principalmente sistemas de agua dulce, como lagos, estanques y cuerpos de agua efímeros y fangosos, aunque excepcionalmente se los puede encontrar en lagos salados (Dumont y Negrea, 2002; Timms y Richter, 2002). El pH óptimo de desarrollo en aguas continentales varía de básico (pH=9,7) a ligeramente ácido (pH=6) (Monferran, 2015). El tamaño de los individuos puede variar

entre 4 y 10 mm de largo, presentan un cuerpo corto, altamente segmentado que finaliza en un telson robusto (Rogers, 2009). El cuerpo está contenido dentro de un caparazón bivalvo comprimido lateralmente, y consta de dos valvas unidas mediante un pliegue simple, ubicado en la región dorsal. Su estructura característica corresponde a un complejo multilamelar de quitina, calcio y fosfato (Olempska, 2004; Vannier et al., 2003; Stigall y Hartman, 2008; Astrop, 2014).

Este grupo de crustáceos presenta una alta capacidad de adaptarse a biotopos extremos lo que, en muchos casos, hace de ellos los únicos fósiles preservados en depósitos continentales. Su potencial adaptativo queda demostrado en su distribución cosmopolita proporcionando importantes aplicaciones bioestratigráficas, paleoambientales y paleobiológicas (Astrop, 2014).

Los caracteres diagnósticos de los camarones almeja actuales están basados principalmente en su morfología larvaria, anatomía de apéndices y análisis moleculares (Olesen, 2007; Astrop, 2014; Scholze y Scheider, 2015). Pero, en el registro fósil, debido al escaso potencial de preservación de sus partes blandas, se encuentran representados usualmente por su caparazón, siendo este clave en la identificación del grupo (Chen y Hudson, 1991; Scholze y Schneider, 2015).

El paleontólogo y tafónomo irlandés, Derek Briggs menciona en su trabajo de 1999 *“Molecular taphonomy of animal and plant cuticles: selective preservation and diagenesis”* que la preservación en el registro fósil de macromoléculas de la biota pasada (o al menos la limitación de la degradación de las mismas) está controlada por: (a) la naturaleza y composición del organismo, (b) las condiciones prevalecientes en el momento de la muerte y el entierro, y (c) los controles sobre la supervivencia a largo plazo de las moléculas, como la litología envolvente y el grado de metamorfismo. Por lo tanto, al ser el caparazón de los camarones almeja el elemento mayoritario en el registro fósil, analizar su composición química, como así también los cambios físicos sufridos antes de su enterramiento, aportan las bases fundamentales en la comprensión de los procesos involucrados en su preservación.

A lo largo de los años, se ha profundizado en el estudio de los mecanismos implicados en la preservación de los restos fósiles. La tafonomía tradicional ha permitido resolver varias de estas cuestiones otorgando sistematicidad a las reflexiones sobre la preservación de los restos (Fernández-López, 2000). Sin embargo, una nueva rama surgió recientemente acompañada de nuevas perspectivas y metodologías de estudio, la tafonomía molecular, la cual se basa principalmente en la aplicación de técnicas innovadoras en la detección de la composición química preservada en los restos fósiles.

El principal objetivo de esta tesis es analizar los caparazones de camarones almeja fósiles de las especies *Eosolimnadiopsis? santacruzensis* Gallego, 1994 (Gallego y Rinaldi, 2001) y *Cyzicus ("Lioestheria") malacaraensis* (Tasch, 1987) utilizando métodos analíticos con el fin de comprender la contribución de los distintos procesos físicoquímicos a la preservación del grupo a lo largo del registro geológico, con énfasis en la Formación La Matilde (Jurásico Medio) de la provincia de Santa Cruz, Argentina.

1.2. Camarones almeja

Morfología externa

Los camarones almeja presentan un conjunto de características anatómicas que delinean el plan corporal propio de los branquiópodos. Se distinguen por presentar un cuerpo corto, comprimido lateralmente, altamente segmentado, que consta de cabeza, tórax y telson (*Fig. 1*) (Rogers, 2020).

La cabeza está integrada por cinco segmentos o somitos y cuenta con un rostro muy bien desarrollado, que puede estar ornamentado con escotaduras o dentículos. Presenta ojos sésiles que están próximos entre sí y anténulas largas y móviles que se encuentran equipadas de estructuras sensitivas. A su vez, poseen antenas largas y birramosas provistas de sedas con función nadadora y de anclaje. En la región occipital, por debajo del labrum, se insertan las mandíbulas con función trituradora, maxílulas con dentículos y maxilas reducidas a lóbulos (García de Lomas et al., 2015; Rogers, 2020).

El tórax es alargado y cuenta, como máximo, de 32 segmentos, conocidos como toracómeros, los cuales sostienen los apéndices denominados toracópodos. Los apéndices poseen una forma foliácea y alargada, y por lo general están armados con una serie de dentículos. El último par de toracópodos actúa como órganos locomotores y, posteriormente a ellos, se ubican las extremidades modificadas para la reproducción. En el caso de los machos se modifican como gonópodos y en las hembras como una bolsa de cría ventral (Fryer, 1987).

El tronco finaliza en un telson, robusto y comprimido lateralmente, provisto de dentículos y dos largas sedas sensoriales en la región dorsal (Hegna, 2014; Rogers, 2020).

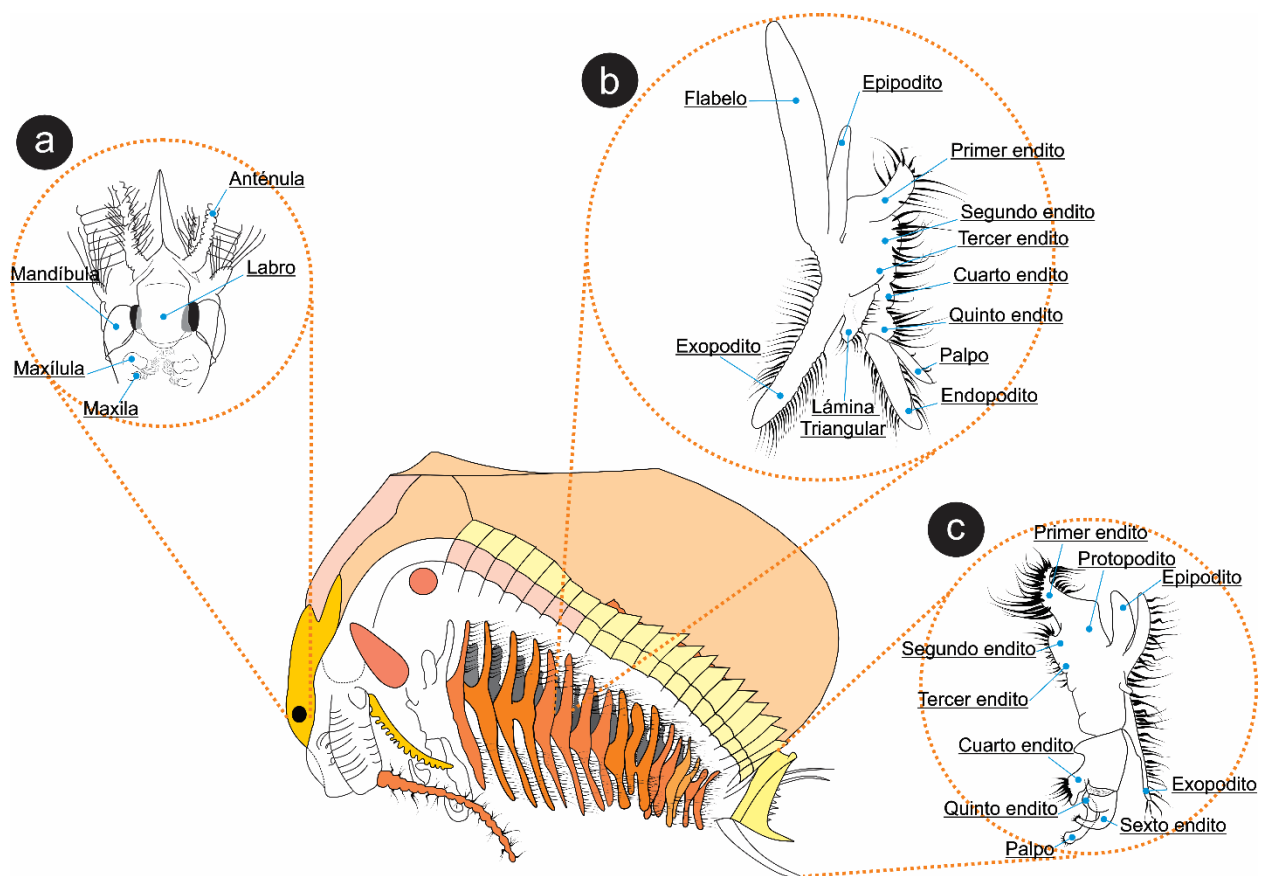


Figura 1: Esquema de la morfología general (visión lateral) del cuerpo de los camarones almeja. a) Visión ventral de la cabeza. b) Toracópodo de la hembra. c) Toracópodo del macho. Modificado de García de Lomas et al., 2015.

Caparazón

El término “caparazón” se usa tradicionalmente para varios tipos de escudos o excrecencias que cubren el cuerpo de muchos crustáceos (Olesen, 2013). El caparazón de los camarones almeja es un escudo bivalvo libre que crece de manera acrecional y se origina como un anágeno bilobulado en la región posterior de la cabeza (Astrop, 2014; Astrop et al., 2015). El espesor del caparazón es variado (0,07-0,1 mm) y depende de la especie (Tasch, 1969; Monferran, 2015). Con respecto al contorno de las valvas de los camarones almeja, existe un polimorfismo, reconociéndose una variedad de formas, desde ovaladas hasta elípticas (Monferran, 2015).

La ultraestructura del caparazón consiste en una cutícula compuesta por capas secuenciales (desde adentro hacia afuera): una epicutícula seguida por una procutícula, una capa epidérmica y el hemocele central, repitiendo el orden hacia la cara exterior (capa epidérmica, capa de procutícula y epicutícula) (Rieder et al., 1984; Olempska, 2004; Astrop et al., 2015) (*Fig. 2*). La epicutícula, es una capa muy delgada compuesta por proteínas, lípidos y sales de calcio; mientras que la procutícula es más engrosada y presenta varias lamelas (Rieder et al., 1984; Martin, 1992; Olempska, 2004; Vannier et al., 2003). Las procutículas externa e interna son conocidas también como exocutícula y endocutícula respectivamente, estando esta última formada principalmente por capas de laminillas fibrosas paralelas a la superficie (Olempska, 2004).

Con relación al proceso de ecdisis, el caparazón de los camarones almeja es único entre los artrópodos debido a que solo está sujeto a una muda parcial. La muda involucra la retención de las capas cuticulares durante el crecimiento del animal (Rieder et al., 1984) y se caracteriza por ser un carácter evolutivo de los camarones almeja (Astrop, 2014). El proceso de muda inicia con el desarrollo de una nueva cutícula debajo de la antigua, adhiriéndose a esta última y dando lugar a un registro ontogenético completo que comprende líneas o bandas de crecimiento (Astrop, 2014; Hethke, 2014), donde las bandas más antiguas son las que quedan ubicadas más cercanas al umbón. Las bandas de crecimiento originadas poseen una diversidad de patrones

esculturales (puntuaciones, polígonos, reticulaciones, etc.) de carácter relevante para la determinación de las especies fósiles. Por otro lado, el crecimiento acrecional del caparazón registra información sobre tensiones ambientales, fluctuaciones y estacionalidad del ambiente en las sucesivas bandas de crecimiento (Astrop et al., 2015).

La morfoestructura del caparazón está definida como un complejo multilamelar levemente mineralizado. Sin embargo, la mineralogía de los caparazones fósiles se encuentra muy discutida. Las primeras propuestas sobre la biomineralización de los caparazones surgieron de Ziegler (1998) y Olempska (2004), quienes promovían la idea de que los caparazones fósiles se preservan como carbonato de calcio. Por otro lado, Orr y Briggs (1999) indicaron que los caparazones podían preservarse como restos de carbono orgánico con presencia de filosilicatos en los apéndices. En cambio, Vannier et al. (2003), mediante el estudio de caparazones actuales, mencionaron que los mismos no están mineralizados, pero son altamente resistentes a la degradación. Otros autores tales como Stigall et al. (2008, 2017), Astrop et al. (2015), Monferran et al. (2018) y Hu et al. (2020) plantearon que los caparazones fósiles de los camarones almeja están compuestos principalmente por quitina y fosfato y, en algunos casos, presentan reemplazo por sílice. Astrop et al. (2015) analizaron caparazones de diferentes familias de camarones almeja y propusieron la existencia de métodos alternativos de mineralización. En relación con lo anterior, Hegna et al. (2020) sugieren un sistema de mineralización dual de los caparazones (fosfato de calcio-carbonato de calcio) como una característica basal del clado.

El caparazón de los camarones almeja representa una adaptación clave que proporciona soporte estructural; además, actúa como una barrera entre el organismo y el medio (Moussian, 2013; Astrop et al., 2015). Sus características químicas y propiedades mecánicas permiten su preservación en el registro por sobre las demás partes corporales (Chen y Hudson, 1991; Astrop et al., 2015). Por ello, el esclarecimiento de la composición química del caparazón fósil ayudará a comprender su potencial de preservación y los mecanismos involucrados.

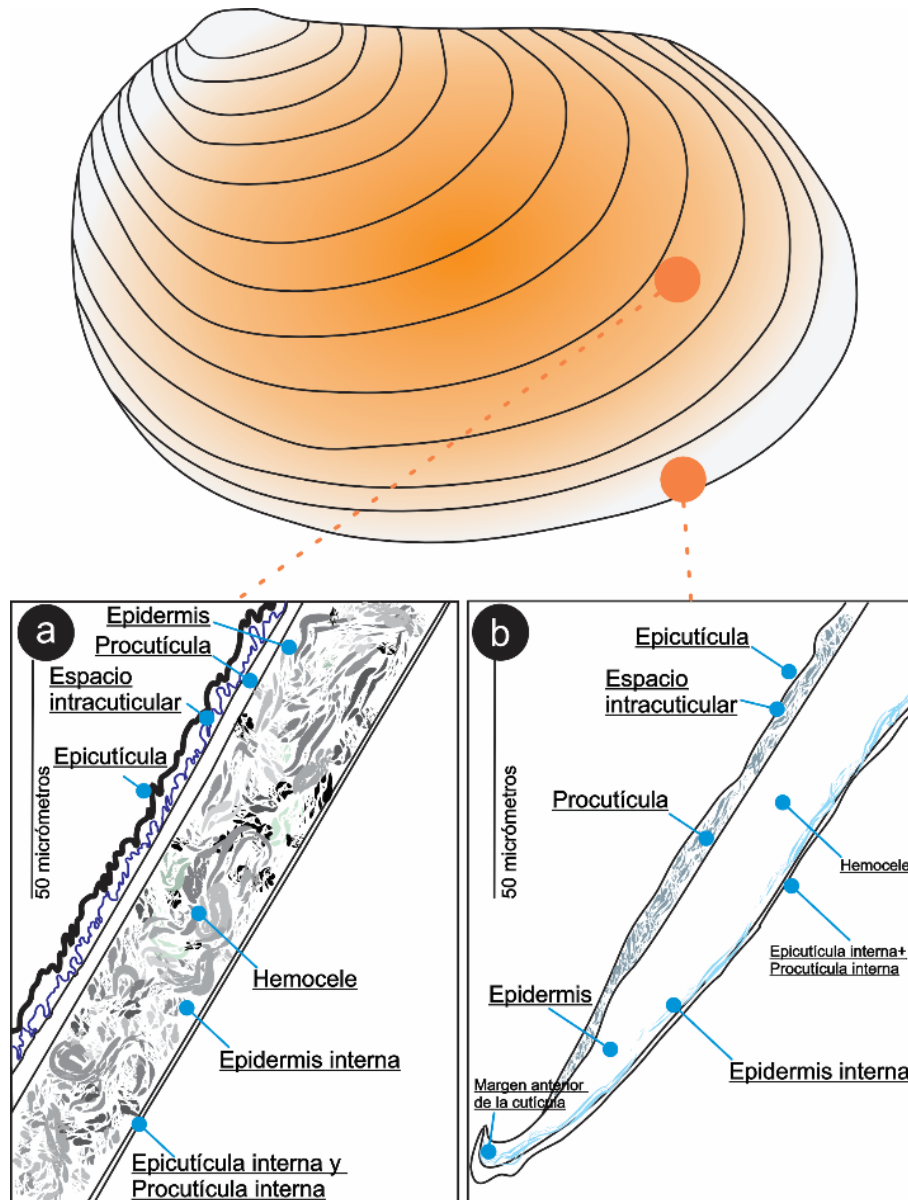


Figura 2: Esquema general de un caparazón indicando con puntos naranja la ubicación aproximada de las secciones a y b, donde se muestra en detalle la ultraestructura del caparazón. a) Esquema de la región central del caparazón con las siguientes partes: Epidermis, Epicutícula, Espacio intracuticular, procutícula, Hemocela, Epidermis interna, Epicutícula interna y Procutícula interna. b) Esquema de la región marginal del caparazón con las siguientes partes: Epicutícula, espacio intracuticular, procutícula, hemocela, epidermis, epidermis interna, epicutícula interna y procutícula interna. Modificado de Astrop, 2014.

1.3. El registro fósil de los camarones almeja en Argentina: Período Jurásico

Los trabajos referidos a los camarones almeja del Jurásico de la Argentina proceden en su mayoría de dos grandes áreas geológicas: el Chubut Extraandino en la provincia del Chubut (Fm.

Cañadón Asfalto, Jurásico Medio a Superior) y el Macizo del Deseado (Fm. La Matilde, Jurásico Medio) en el noreste de la provincia de Santa Cruz. En Argentina, el registro del grupo data de principios del siglo XX, involucrando a las investigaciones realizadas por Delhaes (1913) y Windhausen (1924) sobre *Estheria forbesi* (Jones, 1862), *E. draperi* (Jones y Woodward, 1894) y *E. mangaliensis* (Jones, 1862) colectados en distintas localidades de la provincia de Santa Cruz. Sin embargo, Jones (1862) fue el pionero en la descripción morfológica de camarones almeja fósiles, pero en este caso para el Triásico de la Argentina. Otro de los trabajos que mencionan la presencia de camarones almeja en estas regiones, más precisamente para la localidad Cerro Carnerero (Jurásico Medio) en la provincia del Chubut, es el realizado por Piatnitzky (1936). Este autor estudió estas unidades geológicas con camarones almeja y la denominó "Capas de *Estherias*". Posteriormente, Groeber (1952), se refirió a varios niveles jurásicos portadores de camarones almeja en la misma provincia específicamente en las localidades: Cerro Carnerero, Río Génoa, Mulanquieo y Nueva Lubecka. En años posteriores, Stipanovic y Reig (1956), estudiaron diversas localidades de la provincia de Santa Cruz (Ea. El Malacara, Ea. La Matilde, El Tordillo, Laguna del Molino y Laguna del Carbón) y reportaron abundantes restos de *Estheria* sp. en lutitas tobáceas o laminadas a las cuales denominaron "*Estheria* shale". Luego, Herbst (1961, 1965) registró la presencia de camarones almeja en muestras provenientes del Jurásico Inferior de la Fm. Roca Blanca (Santa Cruz, Argentina).

Tasch y Volkheimer (1970) determinaron y describieron sistemáticamente, por primera vez, camarones almeja del Jurásico de Patagonia (Fm. Cañadón Asfalto, Chubut, Argentina), recientemente analizados y redefinidos por Monferran et al. (2020). Seguidamente, Chebli (1973) y Cortés (1990), reconocieron la presencia del grupo en dos localidades (Puesto La Potranca y Puesto Gilbert) de la provincia del Chubut. Vallati (1986) realizó nuevos estudios y describió materiales de camarones almeja provenientes de las formaciones Cañadón Asfalto (localidades de Cerro Cóndor y Cerro Bayo) y Manatíal Pelado (localidad Cerro Ferrarotti).

Tasch (1987) incorporó nuevos conocimientos sobre el grupo a partir de material procedente de la Fm. La Matilde (Ea. El Malacara), describiendo una nueva especie. Gallego

(1994) describió caparazones de camarones almeja para las formaciones Roca Blanca, Cañadón Asfalto y La Matilde. Finalmente, Gallego et al. (2011) registraron una nueva asociación de camarones almeja, ostrácodos, bivalvos y capullos de tricópteros del Jurásico Superior de la localidad Ea. La Sin Rumbo (Chubut, Argentina). Finalmente, publicaciones recientes han recopilado información histórica sobre los estudios y registros de invertebrados, en particular de camarones almeja, en las secuencias jurásicas de la Argentina (Gallego et al., 2021; Monferran et al., 2023).

1.4. Tafonomía

Breve reseña histórica

La tafonomía es reconocida como la ciencia de las “leyes del enterramiento”, el término deriva del griego *τάφος* (tafos ‘tumba’) y *νόμος* (nomos ‘ley’), y fue acuñado por Efremov (1940) para designar a la disciplina encargada de estudiar la transición de los restos orgánicos desde la biosfera hasta la litósfera. Fue Efremov quien planteó los fundamentos básicos de dicha disciplina y analizó la pérdida y ganancia de información en los procesos de enterramiento.

Las primeras investigaciones tafonómicas las realizó DaVinci en 1508, quien observó bivalvos en posición de vida e infirió que no pudieron transportarse, ni mantener las valvas completas a través de grandes distancias (Sequeiros 2002). Sin embargo, estas observaciones las volcó en su *Libro de Notas* (Roma, 1960), el cual fue publicado recién en el S. XX. En el año 1668, Hooke comparó la estructura celular de los troncos de plantas actuales con las fósiles, así como también caparazones de moluscos fósiles y sus contrapartes actuales y propuso un origen orgánico para estas estructuras (en Fernández-López, 1988). Más adelante, Cuvier (1812) realizó aportes sobre el estudio de las zonaciones bioestratigráficas y, posteriormente, Gressly (1838) formuló el concepto de facies usando el término para designar a rocas de aspectos diferentes dentro de una unidad estratigráfica particular.

Los primeros en contribuir al entendimiento sistemático de la tafonomía, fueron los investigadores alemanes Weigelt y Schäfer, quienes reflexionaron sobre la preservación de los

restos fósiles a nivel metodológico. Weigelt (1927) realizó observaciones del destino de cadáveres de vertebrados modernos en un lago de Texas (USA), infiriendo el papel de los insectos en el proceso de degradación orgánica. Por su parte, Schäfer (1972) fue uno de los mayores involucrados en la “*Aktuopalaeontology*”, la cual incluía el análisis de las biofacies marinas y clasificaciones bioestratigráficas basadas en la oxigenación del agua y su energía. Unos años después, en 1975, Rhoads, reformuló el concepto de “*Aktuopalaeontology*” y lo utilizó en el estudio de las abundancias de los cuerpos y trazas fósiles para la clasificación de las facies. Entre 1970 y 1976, Seilacher, realizó estudios de concentración y preservación en “*fossil-lagerstätten*” (yacimientos de preservación excepcional). La tafonomía, por aquel entonces, fue creciendo como una rama derivada de la paleoecología (Shotwell, 1955; Olson et al., 1980).

Behrensmeyer (1978) fue pionera en el estudio sistemático de una serie temporal de restos fósiles de ambientes terrestres lo que permitió que años más tarde definiera a la tafonomía como el estudio de procesos de preservación y explicara cómo se ve alterada la información obtenida del registro fósil (Behrensmeyer y Kidwell, 1985). Ulteriormente, Fernández-López (1984) estudió la teoría de la tafonomía evolutiva y propuso los modelos alternativos de fosilización elevando los postulados tafonómicos a niveles conceptuales específicos contribuyendo así al enfoque metodológico de esta ciencia.

Actualmente, la tafonomía se considera como la disciplina que comprende las reconstrucciones de las comunidades fósiles y estudia los procesos involucrados en su formación. Asimismo, analiza los acontecimientos que permiten la preservación de los restos orgánicos infiriendo las condiciones sedimentológicas y ecológicas que conllevan a la formación de los yacimientos (Gómez-Espinosa y Gío Argáez, 2009; Allison y Bottjer, 2010).

Etapas tafonómicas

El proceso tafonómico involucra un conjunto de sucesos continuos y/o superpuestos que modifican a un organismo y llevan a la formación del fósil. Una diversidad de sistemas de clasificación o subdisciplinas han sido propuestas para interpretar los procesos de fosilización

estableciéndose diferentes límites de estudios dependiendo del autor consultado (p. ej., Efremov, 1940; Lawrence, 1968, 1971, 1979; Rolfe y Brett, 1969; Seilacher, 1973, 1984, 1992; Fernández-López, 1984, 1988, 1989, 2000; Behrensmeyer y Kidwell, 1985; Wilson, 1988; Dauphin et al., 1994, 1999).

La división en etapas (bioestratinómica y fosildiagenética) es resultado de un recurso para facilitar el estudio de los procesos tafonómicos involucrados en la formación de un fósil (Fernández-López, 2000); sin embargo, el límite entre ambas aún no es claro y a lo largo del tiempo ha sufrido modificaciones. A continuación, se presenta un cuadro extraído de Fernández-López (2000) donde se visualizan los límites dispuestos con respecto a las subdisciplinas de la tafonomía referidos a los procesos de fosilización y sus etapas (*Tabla 1*).

Producción Biogénica-Muerte	Enterramiento Inicial	Desenterramiento Inicial	Enterramiento Final	Desenterramiento Final	
			Fosilización		LYELL, 1833
Bioestratinomía					WEIGELT, 1919
Acumulación	Enterramiento		Fosilización		EFREMOV, 1940
(Concentración)	(Transporte y sedimentación)		(mineralización y diagénesis)		
Tafonomía					
Necrólisis	Fosildiagénesis		Fosildiagénesis		MÜLLER, 1950, 1963, 1979
	Bioestratinomia				
Fosilización (Tafonomía)					
Bioestratinomía			Fosildiagénesis		LAWRENCE, 1968
Tafonomía					
Bioestratinomía	Prefosilización		Fosilización o Fosildiagénesis		SEILACHER, 1973
Tafonomía					
Sedimentación I	Diagénesis I	Sedimentación II	Diagénesis II		SEILACHER, 1984
Tafonomía					

Necrología	Bioestratinomía		Diagénesis	BEHRENSMEYER Y KIDWELL, 1985
Tafonomía				
Necrólisis	Prefosilización		Fosilización Meteorización	SEILACHER, 1992, 1995
		Bioestratinomía	Fosildiagénesis	
Tafonomía				

Tabla 1: Tabla de subdisciplinas de la tafonomía referidos a la fosilización y sus etapas. Extraído de Fernández-López, 2000.

No fue hasta el 2000, cuando Fernández-López permitió resolver algunas ambigüedades en los conceptos utilizados y propuso dos etapas para el estudio de la fosilización: bioestratinomía y fosildiagénesis.

La *etapa bioestratinómica* (*bios*, vida, *stratum*, capa y *nomos*, ley) involucra a las modificaciones *post-mortem* de los restos (o señales generadas por organismos no muertos) provocadas por un conjunto de procesos de alteración tanto física como química. Algunos de los factores modificadores incluyen reorientación, desarticulación, resedimentación, fragmentación, dispersión, corrosión, precipitación, disolución, etc. (Lawrence, 1968; Fernández-López, 1986, 1999, 2000; Fernández-López y Fernández-Jalvo, 2002).

Después de que los restos fueran enterrados son afectados por *procesos diagenéticos*, algunos de ellos pueden llevar a la destrucción total del resto. La constitución química y mineralógica de los restos son una limitante importante en la preservación durante el proceso diagenético. Por lo tanto, en los camarones almeja, la estabilidad del mineral formador de los camarones y las condiciones ambientales son determinantes principales del camino a seguir por parte de los restos. Los minerales más comunes (formadores de esqueletos) son la calcita, aragonita, sílice, fosfato y apatita.

En el caso de que los elementos producidos por las entidades biológicas no sean destruidos, sufrirán modificaciones, las cuales pueden involucrar cambios en su composición, estructura y/o ubicación espacio-temporal (Fernández-López, 2000). En consecuencia, la

información tafonómica nos permite definir el tipo de entidad generada finalmente y los procesos involucrados en su producción.

Métodos de estudio tafonómico

En el año 1986, surgieron dos grandes propuestas con relación al estudio de las formas de preservación fósil. La primera fue planteada por Kidwell et al. (1986) y comprendió una nomenclatura descriptiva y una clasificación genética de las concentraciones fósiles. Este análisis proyectó cuatro características que pueden ser usadas para evaluar la significancia genética de los factores bioestratigráficos: composición taxonómica, biofábrica, geometría y estructura interna del depósito.

Desde otra perspectiva, Brett y Baird (1986) acuñaron el concepto de tafofacies o facies tafonómicas, y lo definieron como el “*conjunto de rocas sedimentarias caracterizadas por combinaciones particulares de características preservacionales de los fósiles contenidos*”. Los autores expresaron que la preservación de los fósiles se puede utilizar de la misma manera que las estructuras sedimentarias primarias para reconstruir los entornos de depósito. Por ello, propusieron la subdivisión de las secuencias sedimentarias en facies tafonómicas basándose en la preservación de los fósiles contenidos en las mismas, más precisamente, en las combinaciones particulares de sus características de preservación.

Otro modo de abordar este tipo de estudio involucra la descripción e interpretación de los procesos o mecanismos de alteración tafonómica ocurridos. Este tipo de análisis fue planteado por Fernández-López en el 2000, quién expuso que cualquier parte de un elemento preservado, cualquier elemento de una asociación o todos los elementos producidos por una entidad paleobiológica, mantendrían su estado de preservación si no hay agentes que los destruyan o modifiquen diferencialmente, y a su vez, explicó los mecanismos capaces de tales modificaciones (Fernández-López, 2000).

Wang et al. (2013) implementaron un método semicuantitativo estándar de puntuación de la calidad de la preservación el cual involucra la toma de datos de niveles y/ o porcentajes

(predefinidos) de fragmentación y desarticulación de los fósiles en estudio. La ventaja de utilización de este método semicuantitativo es que permite definir diversos grados tafonómicos para los distintos estados de preservación de los artrópodos fósiles.

Una de las cuestiones vitales de la tafonomía es la interpretación del fósil como entidad paleobiológica o como entidad tafonómica que ha sufrido fosilización. Por lo que, para entender la preservación y determinar la fidelidad del registro es necesario describir e interpretar los agentes tafonómicos involucrados a partir de la evaluación de los diversos efectos post-mortem (Kidwell y Bosence, 1991; Fernández-López, 2000; Allison y Bottjer, 2010).

Tafonomía molecular

Preservación orgánica

La composición química orgánica registrada en los fósiles contiene información de su naturaleza original. Sin embargo, esta información es difícil de decodificar y está limitada, entre otros aspectos, por la degradación orgánica, por lo que la representación de “firmas químicas” preservadas en el registro fósil constituye uno de los desafíos esenciales para los paleontólogos (Georgiou et al., 2019).

Los compuestos orgánicos tienden a transformarse diagenéticamente a productos más estables con un mayor potencial de preservación, de biomolécula a geomolécula (Briggs et al., 2000). Según los estudios realizados por Stankiewicz et al. (1998), la quitina es una de las macromoléculas que posee uno de los mayores potenciales de preservación; sin embargo, no se han encontrado rastros de este polisacárido en las cutículas de artrópodos fósiles. No obstante, se han identificado residuos de componentes alifáticos similares al kerógeno tipo I/II asociados a restos de ácidos grasos (Briggs, 1999). En consecuencia, varias hipótesis han surgido en función de la explicación de estos hallazgos las cuales serán discutidas en detalle en el Capítulo 6: Discusión.

La naturaleza del material orgánico y el ambiente en el que se deposita ejercen una influencia importante en el grado de preservación de las macromoléculas (Briggs, 1999). En

consecuencia, el análisis de geomoléculas (“biomoléculas fósiles”) impone rigurosos desafíos interpretativos y analíticos, ya que los procesos diagenéticos pueden afectar fuertemente la química original llevando a interpretaciones tafonómicas erróneas (Georgiou et al., 2019). A pesar de la alteración drástica que pudieron haber sufrido los organismos y/o fósiles, aún pueden reflejar la composición original o, al menos, dar indicios sobre las afinidades químicas y/o biológicas. Por tal motivo, estas “firmas químicas” tienen el potencial de ayudar en el diagnóstico de los restos fósiles o, al menos, aportar información acerca de los procesos diagenéticos ocurridos.

Preservación biomineral

La biomineralización se define como el conjunto de procesos fisiológicos y moleculares por los cuales los organismos sintetizan minerales cristalinos o amorfos a partir de soluciones acuosas que contienen iones inorgánicos y una gran cantidad de macromoléculas y metabolitos (Weiner y Dove, 2003; Coronado, 2022). La diversa representación de estructuras biomineralizadas en el registro fósil condujo a los paleontólogos a centrar su interés en el entendimiento de los biominerales y los procesos involucrados en su formación.

La diversidad de biominerales es al menos tan alta como la de los taxones que tienen la capacidad de controlar biológicamente la mineralización (Pérez-Huerta et al., 2018). Sin embargo, los principios biológicos básicos que rigen el proceso de biomineralización están altamente conservados y son el resultado de transformaciones evolutivas a largo plazo (Pérez-Huerta et al., 2018). Por lo tanto, independientemente del taxón involucrado en la formación del mineral, los procesos implicados comparten características comunes (Mann, 2001; Pérez-Huerta et al., 2018) y conocerlas es un punto clave para comprender la importancia de la biomineralización en el registro fósil.

Los mecanismos de biomineralización involucran comúnmente la formación de fases amorfas precursoras (Pérez-Huerta et al., 2018). Uno de los casos más estudiados es el del carbonato de calcio amorfo (CCA), que actualmente es aceptado como fase precursora “cuasi-

universal” en la biomineralización de los carbonatos (Addadi et al., 2003; Cusack y Freer, 2008; Weiner et al., 2009). Las investigaciones se enfocaron también en la importancia dada a las fases amorfas en la biomineralización fosfática. El fosfato de calcio amorfo (FCA) es uno de los mayores precursores para la formación de fosfato de calcio en los organismos en los que se hace presente. Sin embargo, no en todos los casos se observa una fase precursora que involucre CCA o FCA. Por ejemplo, dos excepciones conocidas son la formación de la magnetita bacteriana (Fe_3O_4) que emplea como precursor el óxido férrico hidratado ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) amorfo (Weiner et al., 2009) y la deposición directa de aragonita (CaCO_3) cristalina sin formación de precursor en conchas de ostras de *Crassostrea nipona* (Kira, 1959) (Kudo et al., 2010).

Pérez-Huerta et al. (2018) mencionaron que los esqueletos fósiles compuestos de minerales bien conservados (p. ej., conchas, huesos, dientes, caparazones, huevos, espículas, etc.) son claves en el estudio y posterior interpretación del registro fósil. Además, los procesos de formación de los biominerales son altamente dependientes de los mecanismos de nucleación y del microambiente en el que suceden (Weiner et al., 2009). Por lo tanto, distinguir las propiedades primarias de los biominerales fósiles, en oposición a las propiedades impuestas diagenéticamente, es de suma importancia para comprender el significado de los biominerales en un contexto paleontológico.

1.5. Antecedentes de estudio del uso de espectroscopías en el campo tafonómico y relevancia de la investigación

La paleontología ha implementado el uso de diversas tecnologías analíticas y obtuvo resultados sorprendentes que ayudaron a conocer los mecanismos tafonómicos involucrados en la preservación. Olcott Marshall y Marshall (2015) realizaron un estudio exhaustivo referido a las diversas técnicas espectroscópicas empleadas en estas dos últimas décadas en diferentes tipos de fósiles y discuten el gran abanico de oportunidades que brinda el uso de estas metodologías. Entre ellas, la identificación taxonómica de microfósiles enigmáticos, la dilucidación de los mecanismos de preservación y las vías de alteración diagenética y el conocimiento de la historia

química de los fósiles. Una de las técnicas planteadas por Olcott Marshall y Marshall (2015) es la espectroscopía Raman, que ha permitido la detección de “firmas biológicas” mediante la identificación de grupos funcionales moleculares y la organización estructural de los mismos en la materia orgánica fósil heterogénea (Wiemman y Briggs 2021). Las ventajas que otorgan los estudios espectroscópicos, tales como el análisis *in situ*, no destructivo o semi-destructivo y de bajo costo, los hace ideales para evaluaciones elementales y moleculares de restos fósiles, por lo que son de interés para su aplicación en análisis tafonómicos.

Las técnicas espectroscópicas aplicadas a estudios tafonómicos en invertebrados tuvieron un amplio desarrollo a nivel mundial, especialmente en las últimas décadas. Estos análisis otorgan un enfoque diferente al análisis tafonómico clásico o convencional, aportando datos aún más certeros sobre los cambios diagenéticos involucrados en la fosilización. Por ejemplo, Stigall et al. (2008) analizaron a través de espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS) caparazones de camarones almeja y ostrácodos jurásicos de la Antártida (localidad Blizzard Heights), infiriendo los procesos de fosilización para estos grupos. Esta misma técnica fue aplicada por Wang et al. (2009) en insectos fósiles piritizados provenientes del Jurásico de Daohugou (Mongolia). Estos autores llegaron a discriminar modos de preservación en los insectos para diferentes micropaleoambientes. También, mediante EDS fue analizada la composición química de los restos de larvas de la efímera *Ephemeropsis trisetalis* (Eichwald, 1830), del yacimiento “*Lagerstätten*” Jehol del Cretácico de China (Pan et al., 2014). En este mismo sitio fueron estudiados por EDS huevos fósiles de camarones almeja, revelando diferencias en el contenido y la presencia de fosfato de calcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) (Pan et al., 2015). Fürsich y Pan (2016) examinaron la composición elemental y los modos de preservación de bivalvos fósiles del Jurásico de Mongolia y Cretácico Inferior de China, lo que les permitió determinar los procesos intervinientes en la fosilización de los restos.

En la Argentina, los estudios de la composición química de invertebrados fósiles están restringidos a análisis de concentraciones de fósiles marinos de diferentes edades, y son muy escasos los trabajos tafonómicos en depósitos continentales y aún más, los referidos a

camarones almeja. Además, los estudios de la constitución química están enfocados principalmente a la comprensión de la composición inorgánica incorporando un rango estrecho de las técnicas espectroscópicas disponibles para el análisis. D'Angelo y Volkheimer (2006) realizaron los primeros estudios de espectroscopía infrarroja sobre restos de camarones almeja del Triásico de la Argentina pertenecientes a la Formación Cacheuta (Mendoza). Posteriormente, D'Angelo et al. (2013), Monferran (2015) y Monferran et al. (2018), efectuaron los primeros estudios a través del uso de EDS y difracción de rayos X en "conchostracos" jurásicos (Formación Cañadón Asfalto) de la provincia del Chubut, y analizaron las diferencias químicas existentes entre los caparazones y las rocas portadoras. Asimismo, Zacarías et al. (2019) investigaron el origen y los diversos procesos tafonómicos que afectaron a los bioclastos presentes en una concentración de restos de invertebrados y plantas, recuperados del Miembro Las Chacritas (Formación Cañadón Asfalto, Jurásico) e utilizaron EDS para el estudio de los invertebrados. Por otra parte, Bustos-Escalona et al. (2019) analizaron trazas identificadas sobre caparazones de camarones almeja de la Formación Agua de La Zorra (Triásico), provincia de Mendoza. Según estos autores, las trazas resultaron de la microbioerosión que afectó a los caparazones; además, añadieron un breve análisis de EDS y determinaron que la erosión fue un proceso ocurrido *post-mortem*. Jiménez et al. (2021), mediante el uso de diferentes técnicas (espectroscopía de plasma inducido por láser, espectroscopía de fluorescencia de rayos X y espectroscopía Raman) identificaron los elementos presentes en los restos fósiles y la roca portadora, junto con la presencia de restos carbonosos, en muestras de camarones almeja provenientes de la localidad Puesto Raspuzzi de la Formación La Matilde (Jurásico Medio), en el Macizo del Deseado (Santa Cruz).

En conclusión, el estudio de la composición química de los invertebrados fósiles continentales es una nueva línea de investigación en la Argentina. En los últimos años, se ha registrado un incremento en los análisis químicos de branquiópodos fósiles, principalmente a través de la técnica de análisis de EDS, como se puede notar en los antecedentes arriba mencionados. Sin embargo, existe una diversidad de técnicas aún no exploradas para este tipo

de fósiles, incluyendo a las espectroscopías de plasma inducido por láser y espectroscopía Raman, las cuales fueron aplicadas en esta Tesis Doctoral y en trabajos derivados de la misma (Jiménez et al. 2021; Jiménez et al. 2024).

Por otra parte, la importancia del análisis composicional de los camarones almeja no incluye únicamente a la comprensión de los procesos tafonómicos, sino que, además, el análisis geoquímico de las rocas sedimentarias y fósiles, posee gran potencial para la exploración de cuencas portadoras de hidrocarburos. En este sentido, Hartkopf-Fröder et al. (2015), analizaron para distintos restos fósiles (por ej., conodontes, graptolitos, camarones almeja, entre otros) los parámetros de maduración térmica y alteración geoquímica de restos orgánicos en reservorios de hidrocarburos. Estos autores afirmaron que no existen trabajos previos donde se investiguen las modificaciones químicas que sufren los camarones almeja durante la maduración térmica.

Por consiguiente, la información obtenida no solo amplía el conocimiento sobre el uso de diversas técnicas espectroscópicas para el estudio tafonómico de los caparazones de camarones almeja de la Formación La Matilde, sino que también proporciona información adicional sobre las técnicas adecuadas para recolectar datos sobre la riqueza y diversidad de nuestros recursos naturales no renovables.

CAPÍTULO 2: OBJETIVO GENERAL Y OBJETIVOS ESPECÍFICOS

2.1. Objetivo general

Definir los modos preservacionales de los camarones almeja (“conchostracos”) fósiles de la Formación La Matilde (Jurásico Medio, provincia de Santa Cruz) a través del estudio de la composición química elemental y de los análisis tafonómicos. Junto a los datos sedimentológicos, contribuir a la interpretación del paleoambiente y la génesis de los depósitos portadores.

2.2. Objetivos específicos

1) Mejorar el conocimiento de la composición química de los caparazones de “conchostracos” y los sedimentos que los contienen por medio de diferentes técnicas, como espectroscopía de fluorescencia de rayos X dispersiva en longitud de onda (FRX-WDS), espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS) y espectroscopía Raman para la determinación composicional química de los caparazones de camarones almeja y las rocas que los portan, en siete localidades de la Formación La Matilde (Jurásico Medio), provincia de Santa Cruz (Argentina).

2) Estandarizar las técnicas analíticas empleadas (FRX-WDS, LIBS y espectroscopía Raman) para el estudio de la composición química de los camarones almeja fósiles y las rocas portadoras.

3) Inferir acerca de los procesos tafonómicos involucrados en la fosilización de los fósiles de camarones almeja de la Formación La Matilde a partir de los caracteres tafonómicos tales como, fragmentación, orientación y coloración de los caparazones y de la composición química.

4) Inferir aspectos de los ambientes de depositación de la Formación La Matilde a partir de la información tafonómica, química y sedimentológica.

CAPÍTULO 3: MARCO GEOLÓGICO

3.1. Introducción

El Macizo del Deseado se encuentra situado en la región sur de la Patagonia Argentina, entre los ríos Deseado y Chico, en el noreste de la provincia de Santa Cruz (*Fig. 3*). Las primeras menciones sobre las rocas aflorantes en esta región se deben a los trabajos pioneros de Charles Darwin y sus expediciones de principios del siglo XIX en las costas patagónicas (Darwin, 1838, 1846). Las interpretaciones iniciales de la geología del área se refieren a la naturaleza no deformada de esta región, en comparación con otras cercanas, como por ejemplo las del Cretácico del Golfo de San Jorge y las cuencas australes del Macizo Patagónico y sector Antártico (Windhausen, 1931). Las rocas de la región del centro–norte de la provincia de Santa Cruz, posteriormente fueron consideradas por Feruglio (1946), afloramientos independientes del Macizo Nordpatagónico y luego, es Leanza en 1958, quien le asigna la categoría de provincia geológica, designándola Macizo del Deseado. A lo largo del tiempo recibió otras denominaciones, como Nesocratón del Deseado (Harrington, 1962; de Giusto et al., 1980) y Deseado (Borrello, 1969) (en Giacosa et al., 2010). Todos los autores han coincidido en considerar a la unidad como macizo por su naturaleza subpositiva, su estabilidad tectónica, y por estar poco deformado. Se localiza entre los paralelos 48°01'05" y 47°47'29" de latitud Sur y los meridianos 69°04'58" y 68°51'22" de longitud Oeste y comprende un área total de 48552 km² (Gómez y Magnin, 2008). Está separado del Macizo Patagónico Norte por la cuenca del Golfo de San Jorge y de los Andes Patagónicos Australes y Fueguinos por la Cuenca Austral (de Giusto et al., 1980).

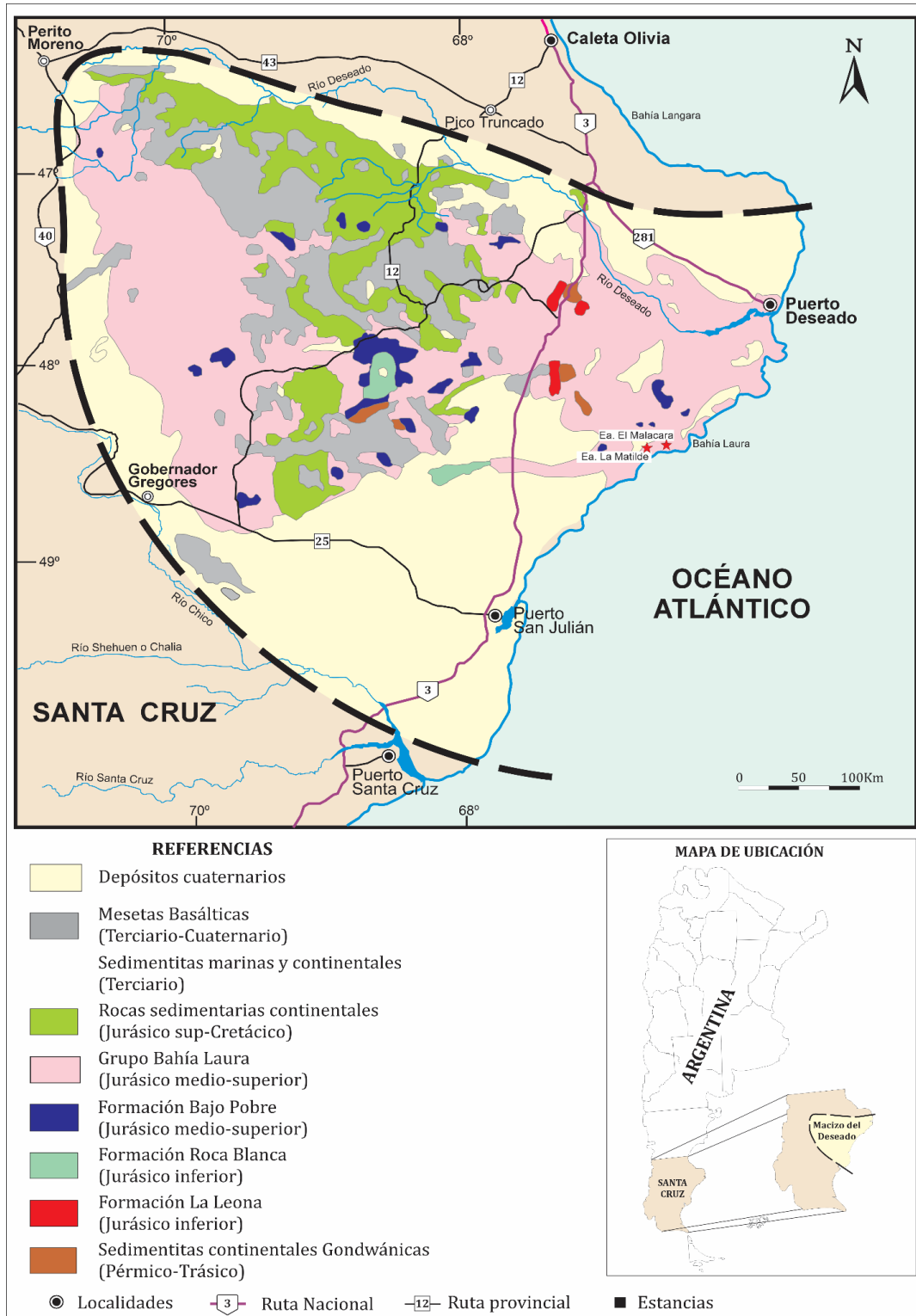


Figura 3: Mapa geológico del Macizo del Deseado con representación de los afloramientos de las unidades que abarcan del Pérmico Superior hasta los depósitos del Neógeno. Las estrellas indican la ubicación de las localidades estudiadas: Estancia La Matilde y Estancia El Malacara. Extraído y modificado de Schalamuk et al., (1995); de Barrio et al. (1999).

Durante parte del Jurásico (entre 201.3 ± 0.2 a 152.1 ± 0.9 Ma), ocurrió en la región un megaevento volcánico, el cual estuvo controlado por una tectónica extensional (Japas et al., 2013), registrado por la generación y emplazamiento de grandes volúmenes de magmas de naturaleza bimodal. Las rocas así formadas cubren grandes áreas, tanto en el continente sudamericano como en el africano. En la Patagonia Argentina, el megaevento se encuentra representado en cuatro provincias geológicas: en el Macizo Nordpatagónico, el Macizo del Deseado, en un sector de los Andes Australes y en la Península Antártica (Ruiz, 2012), como así también en el oeste del continente africano. Este evento se lo conoce como Grandes Provincias Ígneas (Large Igneous Provinces- LIPs) y en la región estudiada recibe el nombre de Provincia Volcánica Jurásica Chon Aike (PVJCA) (Kay et al., 1989; Pankhurst et al., 1998; Ruiz, 2012). Caracteriza este evento la presencia de coladas de lavas, mantos de ignimbritas, tobas de la Formación Chon Aike y secuencias volcano-sedimentarias de la Formación La Matilde, ambas unidades conforman el Grupo Bahía Laura.

3.2. Marco regional

El Complejo Volcánico Bahía Laura (Feruglio, 1949) o Grupo Bahía Laura (Lesta y Ferello, 1972) o Complejo Chon Aike (Pankhurst et al., 1993) se encuentra ubicado en el sector este del Macizo del Deseado, en la región nororiental de la provincia de Santa Cruz (Panza et al., 2008).

El basamento de la región está representado por rocas ígneo-metamórficas del Complejo Río Deseado (Precámbrico Medio-Superior hasta Devónico). La edad se obtuvo a través de distintas dataciones, una de ellas aportada por Pankhurst et al. (1994) como una edad modelo Nd/Sm de 1000 y 1060 Ma, obtenida de una fillita y; Pezzuchi (1978) aporta una edad K/Ar de 540 Ma en una anfibolita. En este complejo se distinguieron distintos procesos: sedimentación en el Precámbrico Superior, metamorfismo en el eocámbrico, deformación a los 450 Ma en el Ordovícico y fases plutónicas en el Silúrico-Devónico Inferior (Ruiz, 2012). El Devónico Inferior está representado por la Formación La Modesta (Di Persia, 1962), representada por esquistos,

metacuarcitas, rocas calcoalcalinas, metavolcanitas mesosilíceas, turmalinitas y bancos de óxidos de Fe y Mn (Moreira et al., 2008, 2013).

El Pérmico Inferior, en el sector centro y este del Macizo, está caracterizado por un episodio de extensión generalizada e intermitente, que afectó al basamento y se extendió hasta el Mesozoico, con formación de cuencas de rift de hasta 700 m de espesor. La unidad de relleno está representada por sedimentitas clásticas continentales del Grupo Tres Cerros (Jalfin 1987; Jalfin et al. 1990), integrada por la Formación La Golondrina de edad pérmica y la Formación La Juanita, que la suprayace en concordancia, formada por areniscas cuarzosas y ortoconglomerados polimícticos del Pérmico Superior. Durante el Triásico Superior-Jurásico Inferior, se origina un episodio de extensión generalizado (Lovecchio et al., 2020), con formación de hemigrábenes en el basamento. Estas secuencias están asociadas al inicio del desmembramiento del supercontinente Pangea y fueron agrupadas en las secuencias volcaniclásticas del Grupo El Tranquilo (Jalfin y Herbst, 1995).

El Jurásico Inferior lo constituye la Formación La Leona (Arrondo, 1972), integrada por un complejo granitoide con facies plutónicas e hipabisales (de Barrio et al., 1999; Godeas, 1985) que forman parte del arco magmático calcoalcalino con alto contenido en K, asociado al Batolito de la Patagonia Central (Pankhurst et al., 1993). Luego, le sucede una secuencia de tobas, areniscas, tufitas y pelitas reconocidas por Di Persia (1956) y De Giusto (1956), que fueran denominadas “Serie de Roca Blanca”. El rango estratigráfico formal fue dado por Herbst (1965) como Formación Roca Blanca que involucra un conjunto sedimentario de régimen fluvial, con depósitos de caída de cenizas volcánicas. Durante el Jurásico Medio-Cretácico Superior ocurre un cambio en la tectónica de la Patagonia. Este proceso origina la reactivación de estructuras con relleno volcánico y sedimentario caracterizado por el Grupo Bahía Laura, formaciones Chon Aike (evento volcánico) y La Matilde (facies volcano-sedimentarias). En el Jurásico Superior, sobre la Formación La Matilde, se reconocieron afloramientos aislados (Panza, 1995a, 1995b; Panza y de Barrio, 1989; Panza e Irigoyen, 1995), de la Formación Bajo Pobre (Turic, 1969) que consisten en basaltos con intercalaciones volcanoclásticas y tobas (Panza et al., 2001),

relacionadas con el rifting y desmembramiento del Gondwana. El Jurásico Superior-Cretácico Inferior (154.8 ± 0.8 – 132.6 Ma) está representado por la Formación Bajo Grande (Lesta, 1969; Turic, 1969), son sedimentitas continentales que rellenan cuencas aisladas (Panza y Haller, 2002). En el Cretácico Inferior (125.77 – 121.4 Ma) se produce una reactivación extensional en el retroarco, con la formación de pequeñas cuencas de dirección E-O a ONO-ESE, rellenas con sedimentos volcano-sedimentarios, con aporte casi continuo de material piroclástico. El ambiente es fluvial y lacustre, con desarrollo de suelos y abundante flora fósil, estas secuencias corresponden al Grupo Baqueró (Archangelsky, 1967; Cladera et al., 2002). En el Cretácico Superior ocurre una rápida convergencia de régimen compresivo entre las placas Sudamericana y Pacífica, que continua durante el Cenozoico. En el Cretácico Superior-Paleoceno Inferior (72.1 ± 0.2 – 66.0 Ma), se registra la primera ingresión marina atlántica, cuyos depósitos corresponden a la Formación Salamanca (Windhausen, 1924; Raigemborn et al., 2010). La Fm. Salamanca corresponde a areniscas cuarzosas de ambiente estuárico y litoral, que pasan a pelitas verdes de ambiente marino profundo (Andreis et al., 1975; Méndez, 1966). El evento regresivo del Paleoceno tardío-Eoceno Inferior quedó acotado en los depósitos continentales del Grupo Río Chico. En el Eoceno medio se produce una nueva transgresión de alcance reducido, que cubre las zonas marginales del Macizo del Deseado (Malumián, 1993; Panza et al., 1998), evidenciada en las secuencias de la Formación Man Aike (Malumián, 1990). A continuación, sucede en la región un proceso erosivo que se extiende hasta el Oligoceno superior, con sedimentación de arcillitas, tobas de caída, coquinas y areniscas marinas de la Formación Monte León (Di Persia, 1956, 1957). En el Mioceno ocurre una nueva transgresión, que se extiende hasta el norte de la Argentina, y da término a las ingresiones marinas del Atlántico, con inicio del ciclo regresivo que se extiende hasta el Reciente, este episodio caracteriza la sedimentación continental de la Formación Santa Cruz (Zambrano y Urien, 1970). En el Cenozoico-Eoceno tardío (60 – 42 Ma), ocurre un evento volcánico (Malumian 1999, 2002) que impacta en la región, y lo constituyen los basaltos de la Formación Cerro del Doce (Panza et al., 2001; Vidal et al., 2014; Guido, 2002). En el Holoceno el Macizo del Deseado se cubre con sedimentos eólicos y fluviales.

3.3. Grupo Bahía Laura (Complejo Bahía Laura (Feruglio, 1949; Lesta y Ferello, 1972)), Complejo Chon Aike (Pankhurst, 1993)

El evento volcánico y sedimentario fue de larga duración y extensión espacial, debido a ello durante mucho tiempo han surgido discrepancias con respecto a la edad y las relaciones estratigráficas del Grupo Bahía Laura. En el cuadro siguiente (*Tabla 2*) se presenta un breve resumen de los antecedentes:

Autores	Edad y relaciones estratigráficas
Ameghino (1906)	Edad precretácica, tal vez jurásica
Delhaes (1913), Wichmann (1922), Windhausen (1924, 1931) y Frengüelli (1933).	Edad rética, o por lo menos Triásico Superior
Gothan (1925), Roll (1938) y Feruglio (1949)	Edad jurásica. Feruglio (1949) propone el nombre Complejo de Bahía Laura
Criado Roque (1953)	"Serie de Bahía Laura", Inferior, de edad camiano- noriana y compuesta por elementos volcánicos ("pófidos cuarcíferos, queratófiro cuarcíferos y porfiritas"), y la "Serie de Malacara", dispuesta en discordancia y compuesta por elementos piroclásticos, tufitas, sedimentitas e intercalaciones de rocas efusivas, asignada al Jurásico.
Stipanovic y Reig, 1955, 1956	"Serie" o "Complejo Porfírico" dividida en tres términos-edades, denominados "Chon- Aikense", "Matildense" y "Baqueroense"
Lesta y Ferello (1972)	Grupo Bahía Laura, sosteniendo la coetaneidad de las Formaciones Chon Aike y La Matilde, las cuales se encuentran interestratificadas entre sí.
De Giusto et al. (1980)	Grupo Bahía Laura a la Formación Los Pirineos (Pezzi, 1970), constituida por ignimbritas.

Sacomani (1981), Panza (1982, 1984, 1986), Sruoga y Palma (1984), Panza y de Barrio (1989), de Barrio (1989, 1993), Franchi et al. (1989), y de Barrio et al. (1999)	Grupo Bahía Laura, compuesto por Formación La Matilde y Formación Chon Aike
--	---

Tabla 2: Resumen de los antecedentes de edad y relaciones estratigráficas del Grupo Bahía Laura. Modificado de Panza y Haller, 2002.

Formación Chon Aike (Stipanovic y Reig, 1956)

La Formación Chon Aike representa un gran evento volcánico que ocupa prácticamente todo el Macizo del Deseado. La unidad está integrada por facies magmáticas y piroclásticas, de composición general calcoalcalina y subalcalina (Ruiz, 2012). Existe una extensa bibliografía que aporta datos sobre esta unidad, se mencionan algunos trabajos: de Barrio (1989), Homovic y Constantini (2001), Guido et al. (2004), Echavarría et al. (2005), Sruoga et al. (2010), Gerardo et al. (2010), Guido y Jovic (2014) y Navarrete (2021). No existen análisis geoquímicos en el área de estudio, por lo que para esta Tesis Doctoral se consideran los datos más próximos al área de estudio. El Distrito Minero Cerro Primero de Abril (a 110 km al norte de la Fm. Chon Aike) es la región que presenta mayor analogía litológica según los datos presentados por Ruiz (2012). Este autor reporta la presencia de lavas, rocas subvolcánicas (ignimbritas riolíticas) y piroclásticas (tobas) del Jurásico. La clasificación de las lavas es: a) andesita-traquiandesita de composición calcoalcalina de K media a alta y composición calcoalcalina, $Al_2O_3 > (CaO + Na_2O + K_2O) (>1)$, b) dacita, del conjunto subalcalino de una naturaleza calcoalcalina, de K media a alta, con características metal luminosas, $Al_2O_3 < (CaO + Na_2O + K_2O) > (Na_2O + K_2O) (<1)$, c) riolita a riodacita, *suite* calcoalcalina y K alto, con características peraluminosas. Los datos, para los diferentes tipos de rocas de lava, indican disminución de óxidos (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O), con excepción del K_2O , que tiene una tendencia inversa (Ruiz, 2012).

Formación La Matilde (Stipanivic y Reig, 1956; Lesta y Ferello, 1972)

Litología

La Formación La Matilde es una unidad litoestratigráfica conformada principalmente por tobas y tufitas intercaladas por mantos de ignimbritas de composición ácida. Aflora en una vasta extensión con un espesor máximo aproximado de 150 m (Panza, 1994).

El perfil tipo de la unidad, descrito por Criado Roque (1953) y Stipanivic y Reig (1956) describe una sucesión de 20 m de lutitas con fisibilidad y tobas laminadas. En la región norte de los afloramientos abundan los bancos de tobas choníticas y normales, lapillitas, aglomerados volcánicos, conglomerados tobáceos, sabulitas y areniscas gruesas tuffíticas y tobas arenosas (Panza, 1994). Además, aparecen pequeños espesores de carbón o pelitas carbonosas (limolitas), bastante consolidadas a excepción de las partes más carbonosas, que son bien laminadas a físis. El ambiente definido es consistente con sistemas fluviales y lacustres poco profundos, asociados con humedales (Cabaleri et al., 2012; Jiménez et al., 2021).

La secuencia clástica (conglomerados, areniscas, lutitas, limolitas, arcilitas y tufitas) está intercalada lateral y verticalmente con la Formación Chon Aike (de Barrio et al., 1999). Los depósitos volcanoclásticos arriba mencionados corresponden a cuencas extensionales formadas durante el evento magmático. Estas cuencas se llenaron con sedimentos fluvio-lacustres (Cabaleri et al., 2012).

Las localidades Margen Oeste de la Laguna del Carbón y Mina del Gobierno en el Gran Bajo de San Julián están representadas por niveles de lutitas y tobas limosas con materia orgánica intercaladas con capas de tobas arenosas, tobas y paleosuelos (Mazzoni et al., 1981; Cabaleri et al., 2012) (*Fig. 5*). Los sedimentos fueron reelaborados en ambientes fluviales ricos en detritos orgánicos aptos para la vida bentónica (Cabaleri et al., 2012).

Las rocas portadoras con caparzones fósiles de camarones almeja corresponden a limo volcánico formado por caída de ceniza volcánica. La microtextura está constituida por un agregado de matriz de polvo volcánico (40%), donde se distinguen pobremente astillas y

fragmentos pómez. Los cristaloclastos de cuarzo son raros (2%). La recrystalización es de sílice (SiO_2) microcristalina y concentraciones de minerales arcillosos (Cabaleri et al., 2012).

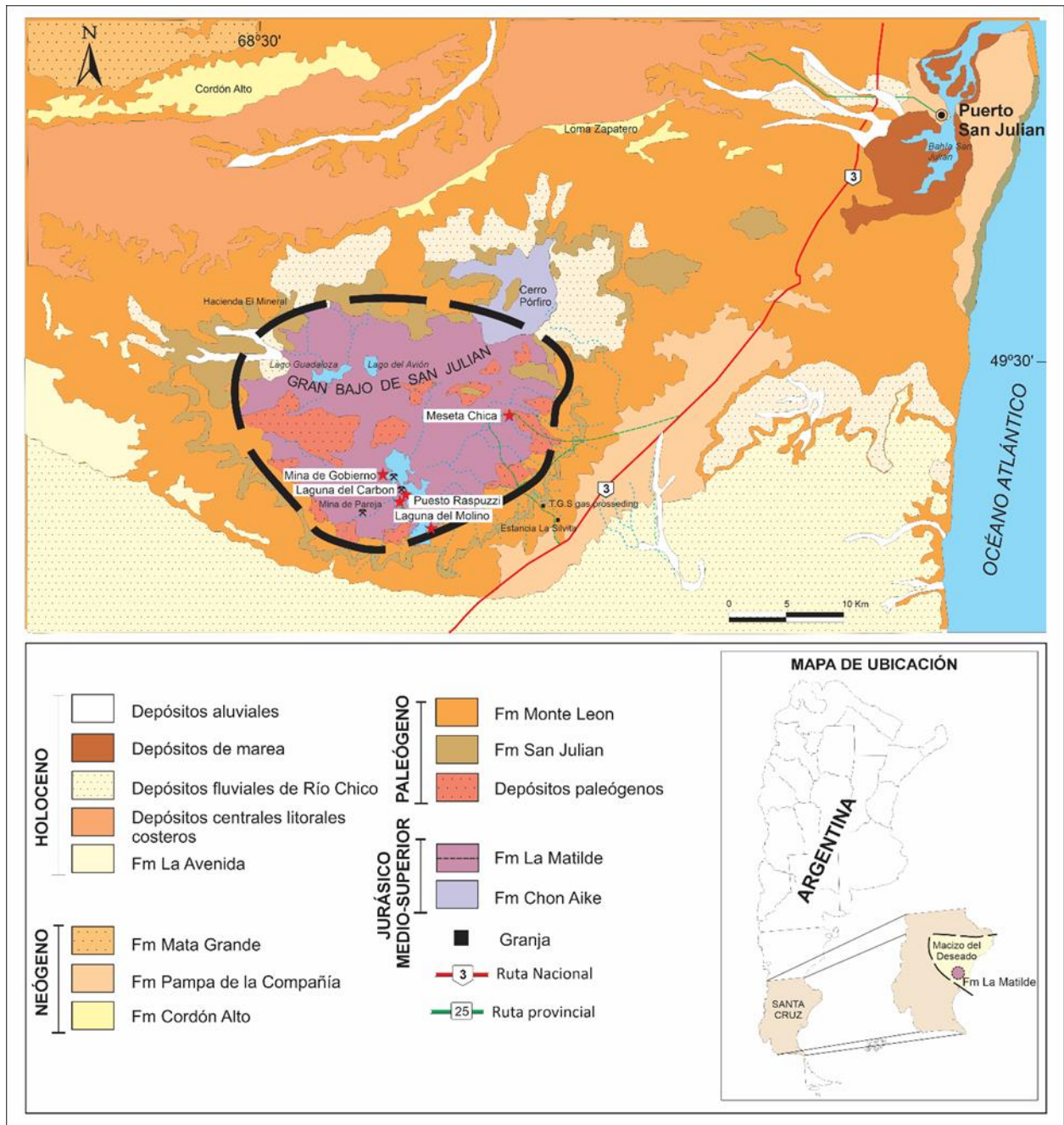


Figura 4: Mapa geológico del sector sur del Macizo del Deseado, con especial referencia al Gran Bajo de San Julián, provincia de Santa Cruz, Argentina. La línea punteada delimita la Fm. La Matilde. Las estrellas indican la ubicación de las localidades Mina de Gobierno, Laguna del Carbón, Puesto Raspuzzi, Laguna del Molino y Meseta Chica. Extraído y modificado de Panza et al. 2008.

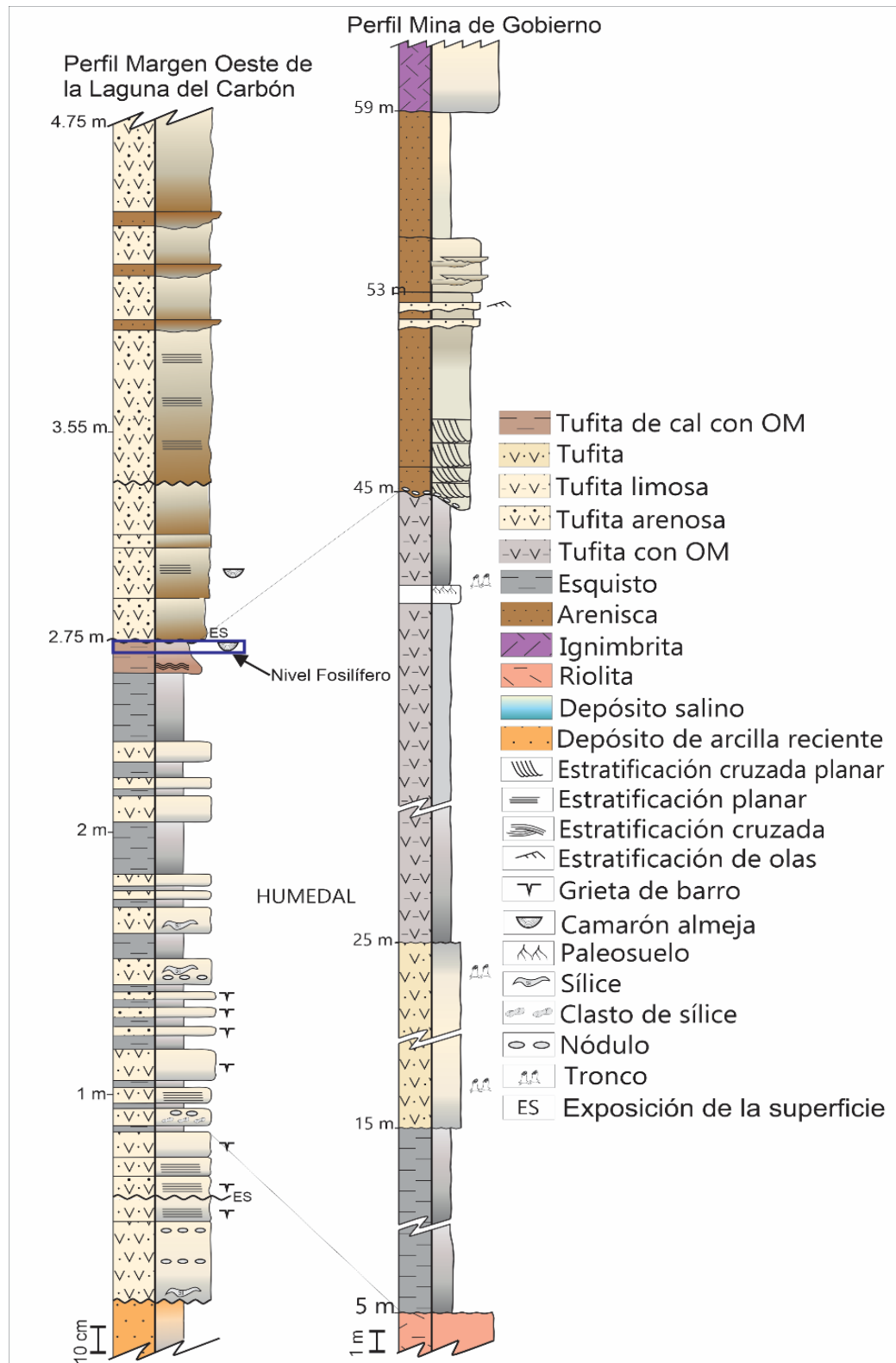


Figura 5: Perfiles sedimentológicos de las localidades Margen Oeste de la Laguna del Carbón y Mina de Gobierno donde se indica el nivel fosilífero y los distintos niveles que refieren al humedal (HUMEDAL). Cabaleri et al., 2012.

Edad

La Formación La Matilde fue asignada primeramente a una edad mesojurásica Superior a suprajurásica Inferior (Stipanivic y Reig, 1955, 1956). Luego, fue reubicada por Stipanivic y Bonetti (1970) en el Calloviano Inferior a Medio, situándose por debajo de los movimientos neocallovianos de la Fase Diastrófica San Jorge de Stipanivic y Rodrigo (1969). Posteriormente, las dataciones realizadas por Spalletti et al. (1982), de Barrio (1993) y Pankhurst et al. (1993) lograron confirmar una ubicación esencialmente Bathoniana-Calloviana (168.2 ± 1.2 - 165.3 ± 1.1 Ma), obteniendo los siguientes valores radiométricos 160 , 157 y 161 Ma ± 10 Ma; 161 ± 5 Ma - 162 ± 11 Ma, y una isocrona de 168 ± 2 Ma, respectivamente.

Antecedentes paleontológicos

Paleoflora

Uno de los mayores representantes de la paleoflora de la unidad son los troncos y estróbilos silicificados de araucariáceas, constituyentes del Monumento Natural Bosque Petrificado Madre e Hija. Sin embargo, se ha reconocido una diversa flora fósil, representada principalmente por los Órdenes Equisetales (Falaschi et al., 2009), Osmundales (Sagasti et al., 2016), Filicales, Bennettitales, Ginkgoales, Araucariales (Kloster y Gnaedinger, 2018; Christenhusz et al. 2011) y Cupressales (Gnaedinger y Herbst, 2006; Christenhusz et al. 2011).

Paleofauna

La Formación La Matilde es portadora de evidencias de una importante diversidad faunística, siendo uno de los primeros hallazgos de vertebrados las impresiones del esqueleto del anuro primitivo *Notobatrachus degiustoi* (Reig, 1955, ver Stipanivic y Reig (1955)) coleccionado en las Estancias La Matilde y La Trabajosa y en el Gran Bajo de San Julián (Stipanivic y Reig, 1956; Casamiquela, 1961). Además, se han registrado trazas fósiles asignadas a terópodos y ornitópodos de pequeño a mediano porte (de Valais, 2013). Por otro lado, en 1987, Tasch describió el primer camarón almeja de la unidad *Cyzicus* ("*Lioestheria*")

malacaraensis (Tasch, 1987). Luego, fueron registradas otras especies en varias localidades (Gallego, 1994; Monferran et al., 2009). Además, se describieron dos especies de bivalvos (Morton y Herbst, 2001) *Diplodon simplex* (Morton, 2001, ver Morton y Herbst (2001)) y *D. matildensis* (Morton, 2001, ver Morton y Herbst (2001)) y se redescubrió la especie de gasterópodo *Potamolithus supersulcatus* (Pilsbry, 1896) en diferentes sitios del Gran Bajo de San Julián y en el área de Bahía Laura. Asimismo, se identificó la presencia de isópodos de agua dulce, ostrácodos y peracáridos (Frenguelli, 1933; Feruglio, 1949; Martins-Neto y Gallego, 1994, 1999; Monferran et al., 2008, 2009, 2023) y de insectos de los órdenes Coleóptera (familias Elateridae, Coptoclavidae, Hydrophilidae, Nitidulidae, Schizophoridae y Caraboidea), Ephemeroptera, Hemíptera y Trichoptera (capullos), así como trazas de coleópteros Buprestidae en leños fósiles (Genise y Hazeline, 1995; Monferran et al., 2023).

CAPÍTULO 4: MATERIALES y MÉTODOS

4.1. Materiales de estudio y procedencia

Los materiales analizados corresponden a restos de caparazones de camarones almeja y la matriz de roca circundante de siete (7) localidades geográficamente ubicadas en el Gran Bajo de San Julián y en el área de Bahía Laura (provincia de Santa Cruz, Argentina) (*Figs. 3 y 5*). Las muestras fueron recolectadas por los Dres. Rafael Herbst y Oscar F. Gallego en las campañas realizadas en los meses de febrero y marzo de 1989 y 1994, mientras que los Dres. Oscar Gallego, Mateo Monferran, Wolfgang Volkheimer y Nora Cabaleri realizaron las colecciones en la campaña de marzo de 2011. La recolección en las primeras dos campañas no involucró un diseño de muestreo específico y se trabajó con la observación, búsqueda y recolección de niveles fosilíferos en afloramientos de superficie o en excavaciones realizadas durante los trabajos de campo. En la campaña del año 2011 se realizó un muestreo banco a banco para relevar datos sedimentológicos y paleontológicos.

Los niveles de sedimentitas muestreadas provienen estratigráficamente de la Formación La Matilde. A continuación, se mencionan las siete localidades analizadas con sus correspondientes coordenadas geográficas:

A. Área Bahía Laura (*Fig. 4*)

- 1) Estancia El Malacara -EaEM- (S 48°24'29"; O 66°39'17"),
- 2) Estancia La Matilde -EaLM- (S 48°23'72"; O 66°49'38").

B. Gran Bajo de San Julián (*Fig. 5*)

- 3) Estancia Meseta Chica -MC- (S 49°32'17"; O 68°14'41"),
- 4) Laguna del Carbón -LdC- (S 49°36'22"; O 68°19'30"),
- 5) Laguna del Molino -LdM- (S 49°36'27"; O 68°26'15"),
- 6) Mina del Gobierno -MdG- (S 49°34'44"; O 68°21'41"),
- 7) Puesto Raspuzzi -PR- (S 49°35'47"; O 68°20'50"),

En todas las localidades fosilíferas muestreadas se encontró y definió una sola sección por localidad y en cada una de ellas los niveles fosilíferos son únicos. Las muestras de cada localidad se seleccionaron de acuerdo a la calidad de los restos fosilíferos, que permitieran mediciones y descripciones más completas.

Todos los especímenes analizados son atribuidos a *Eosolimnadiopsis? santacruzensis* Gallego, 1994 (Gallego y Rinaldi, 2001) con la sola excepción de los especímenes de la localidad Ea. El Malacara que corresponden a *Cyzicus* (“*Lioestheria*”) *malacaraensis* (Tasch, 1987). Las muestras se encuentran depositadas provisoriamente en la Sección Paleozoología de las Colecciones Paleontológicas “Dr. Rafael Herbst” de la Universidad Nacional del Nordeste (UNNE). Al finalizar los estudios el material será depositado en la Colección de Paleoinvertebrados del Museo Regional Provincial “Padre Manuel Jesús Molina”, Río Gallegos, provincia de Santa Cruz.

4.2. Estructura de trabajo

El trabajo fue estructurado en tres etapas: 1. tareas de revisión bibliográfica; 2. tareas de gabinete y laboratorio y 3. análisis estadísticos.

4.2.1. Etapa 1: Tareas de revisión bibliográfica

En esta etapa se recopiló la información bibliográfica disponible referida a la utilización de técnicas espectroscópicas en fósiles de invertebrados y estudios tafonómicos realizados en diferentes grupos de organismos fósiles, en particular en camarones almeja. La revisión permitió tener un panorama general y actualizado de los análisis y metodologías aplicadas al estudio de fósiles de diferentes grupos taxonómicos y de edades.

4.2.2. Etapa 2: Tareas de gabinete y laboratorio

Los estudios de preservación involucraron el acondicionamiento previo del material a utilizar, ilustración fotográfica y la toma de datos tafonómicos y químicos.

Los materiales fueron procesados mecánicamente con agujas y pinceles de cerda fina para eliminar los residuos que se encontraban sobre su superficie y descubrir las partes ocultas de los caparazones por el sedimento.

La ilustración de los materiales se realizó mediante tomas fotográficas bajo lupa binocular estereoscópica (Leitz Wetzlar), con escala ocular graduada y lupa binocular estereoscópica (Nikon modelo SMZ 455), con cámara (Nikon modelo 590CU) y software Micrometrics SE Premium integrado. Para resaltar características del material se procedió a realizar dibujos o indicaciones sobre las fotografías utilizando el software CorelDraw X2021.

4.2.2.1. Análisis tafonómico

El análisis de la preservación se realizó mediante la descripción de diversos índices tafonómicos, siguiendo las propuestas de Brandt (1989), Kidwell et al. (1986), Kidwell y Bosence (1991) y Fernández-López (2000).

Los índices utilizados fueron: (a) fragmentación, (b) orientación y (c) distribución espacial. Asimismo, se incluyó el atributo coloración del caparazón (d), basado en los trabajos de Epstein et al. (1977), Tasch (1982), McNamara et al. (2012) y Hu et al. (2020).

Se analizó una muestra por localidad (10 caparazones por localidad, exceptuando Mina de Gobierno donde se analizaron 6 caparazones), las cuales corresponden a:

Ea. El Malacara (MPM-PI-1944-2), Ea. La Matilde (MPM-PI-1943-2), Ea. Meseta Chica (MPM-PI-1940-2), Laguna del Carbón (MPM-PI-1942-3), Laguna del Molino (MPM-PI-1945-1), Mina del Gobierno (MPM-PI-1941-2) y Puesto Raspuzzi (MPM-PI-1946-1).

Por otra parte, para este análisis se aportaron datos referidos a la composición taxonómica de los conjuntos de fósiles de las localidades estudiadas resultado de la tesis de grado de la autora de esta Tesis doctoral (*Material complementario 1*).

Fragmentación

Este índice se define como la ruptura del esqueleto o de una pieza individual en otras piezas más pequeñas (Brandt, 1989; Gómez-Espinosa y Gío Argáez, 2009). La fragmentación de un individuo puede generarse en diferentes etapas: a) etapa perimortem, la cual es un periodo muy acotado de tiempo, alrededor del momento de la muerte del organismo, y en donde la fragmentación puede ser provocada por factores biológicos, como la predación; b) durante la etapa bioestratinómica, donde la generación de fragmentos está relacionada a factores como transporte, bioturbación, pisoteo, etc. y c) durante la etapa diagenética, donde la causa principal de fragmentación, generalmente, es el sometimiento a fuerzas tectónicas que fracturan y a veces deforman los restos.

La variable fragmentación fue definida para cada espécimen (n=56 caparazones) y tuvo dos valores: fragmentado (F) y no fragmentado (NF). Luego, se calculó el porcentaje de fragmentación para la muestra $((F/10) \times 100)$, el cual fue asociado a un grado de fragmentación determinado de la siguiente manera: grado 1: 0-35% de caparazones fragmentados, grado 2: 36-65% de caparazones fragmentados, grado 3: mayor a 65% de caparazones fragmentados (*Tabla 3*):

Porcentaje de caparazones fragmentados	Grado de fragmentación	Descripción del grado de fragmentación
0-35%	1	Nulo o Poco
36-65%	2	Medio
Mayor a 65%	3	Alto

Tabla 3: Grados de fragmentación teniendo en cuenta el porcentaje de especímenes fragmentados de la muestra.

Patrones de orientación

Para el estudio de los patrones de orientación se observó la orientación de cada caparazón en cada muestra analizada. Así, de acuerdo con Kidwell et al. (1986) y Kidwell y Bosence (1991), se estableció la ubicación espacial en vista planar (superior) de las muestras sin discriminar caparazones fragmentados o completos; además, para indicar la dirección del caparazón, se

tuvo en cuenta la ubicación del umbón y en los casos donde el umbón no era visible, se consideró la ubicación del margen ventral del caparazón. El objetivo de este análisis fue distinguir la existencia de una orientación preferencial de los caparazones dentro de cada muestra. Al observar en conjunto los caparazones de cada muestra, se consideraron tres (3) posibilidades de orientación: unimodal, bimodal o sin ninguna tendencia fuerte (al azar) (*Fig. 6a, b, c*).

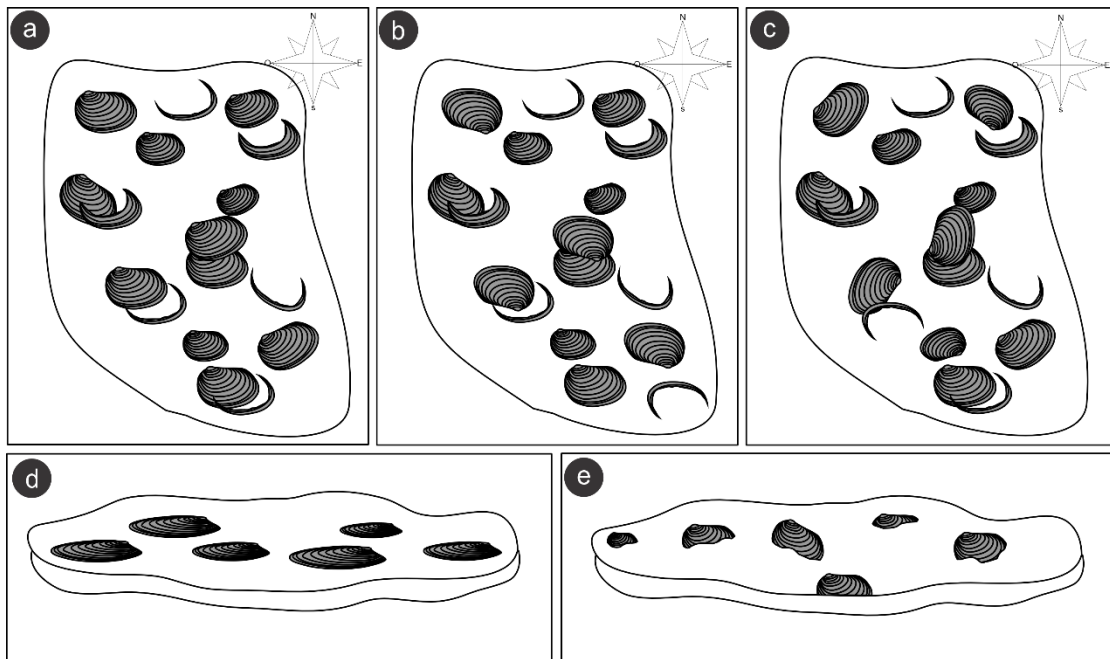


Figura 6: a-c) Patrones de orientación. a) Unimodal. b) Bimodal. c) Al azar. d-e) Patrones de distribución. d) Concordante. e) Perpendicular.

Patrones de distribución

Este atributo permite documentar los patrones de distribución en sección transversal de los restos de caparazones (Kidwell et al., 1986; Kidwell y Bosence, 1991), con el propósito de sumar información sobre los procesos hidráulicos u otros modificadores espaciales. En este caso, también se analizó una muestra por localidad. Se propusieron dos clases de patrones: paralelo (o en concordancia) y perpendicular a la roca portadora (*Fig. 6d, e*).

Coloración

La coloración de los caparazones fue registrada y asociada a las categorías (clases o tipos de color) definidos por Epstein et al. (1977), Tasch, 1982, McNamara et al (2012) y Hu et al., 2020. Se registró un dato de color por espécimen, 10 especímenes por localidad (6 especímenes para la muestra correspondiente a la localidad Mina del Gobierno)

El objetivo de este registro fue encontrar la existencia de alguna correspondencia entre la coloración del caparazón fósil y su composición química, siguiendo los trabajos de McNamara et al. (2012) y Hu et al. (2020); y la coloración del caparazón y el gradiente geotérmico, teniendo en cuenta las categorías del Índice de Alteración del Color de los Conodontes (CAI) de Epstein et al. (1977) y las clases de color relacionadas a las temperaturas experimentales expuestas en el trabajo de Tasch (1982) (*Tablas 4, 5 y 6*).

Clase de Color	Color del Caparazón	Temperatura Experimental (°C)
1. C	100% carbonizado (carbonización)	300° - 400°
2. Br	Corteza (caparazón) marrón	450° - 600°
3. C-1/2	50% Carbonizado	600°
4. Bl	Verde azulado	600° – 900°
5. W	Blanco esmaltado	600° - 1100°
6. WBr	Blanco esmaltado con corteza marrón	800° - 1100°
7. G	Caparazones vidriosos	1200°

Tabla 4: Clases de color de los caparazones de los camarones almeja propuestas por Tasch (1982) relacionadas a las temperaturas a la que fueron expuestos los caparazones. Las siglas en la columna de clase de color corresponden a: C: carbonization; Br: brown crust; C-1/2: 50% char; Bl: blue Green; W: white enameloid; WBr: White enameloid plus Brown crustose condition; G: valves glassy.

Tipo	Color del fósil	Característica de la roca huésped
1.	Marrón claro	Limolita tobácea gris amarillenta
2.	Marrón claro	Lutita tobácea laminada gris-blanquecina delgada como el papel
3.	Amarillo	Limolita tobácea amarilla
4.	Negro	Limolita tobácea amarilla
5.	Blanco	Limolita tobácea amarilla
6.	Marrón oscuro	Lutolita tobácea gris
7.	Marrón	Lutolita tobácea gris
8.	Sin caparazón	Lutolita tobácea gris-blanca

Tabla 5: Tipos de caparazones de camarones almeja teniendo en cuenta el color del caparazón y la característica de la roca huésped propuestos por Hu et al. (2020).

CONODONTOS		
CAI	COLOR	Intervalo térmico (°C)
1	Amarillo claro	<50°-80°
1.5	Marrón muy claro	50°-90°
2	Marrón a Marrón oscuro	60°-140°
3	Marrón muy oscuro grisáceo a Marrón oscuro rojizo a Marrón negro	110°-200°
4	Marrón negro a negro	190°-300°
5	Negro a negro	300°-480
5.5	-	-
6	Gris medio oscuro a Gris medio	360°-550°
6.5	Gris medio claro a Gris claro	440°-610°
7	Gris muy claro a Blanco	490°-720°
8	Sin color o Cristal claro	>600°

Tabla 6: Índice de Alteración del Color (CAI: color alteration index) de los Conodontes el cual relaciona el intervalo térmico (°C) y la coloración de los conodontes propuesta por Epstein et al. 1977.

4.2.2.2. Análisis químico

La caracterización química de los fósiles de los camarones almeja y de las rocas portadoras fue realizada mediante la aplicación de tres técnicas espectroscópicas: a) FRX-WDS, b) LIBS y c) espectroscopía Raman.

Espectroscopía de fluorescencia de rayos X dispersiva en longitud de onda (FRX-WDS)

Fundamento de la técnica

La espectroscopía de fluorescencia de rayos X dispersiva en longitud de onda (FRX-WDS) es una técnica espectroscópica que utiliza la emisión secundaria o fluorescencia generada por una muestra al ser excitada con una fuente de radiación X. La radiación X incidente, considerada radiación primaria, expulsa los electrones de las capas más internas del átomo (K o L). En este proceso, parte de la energía del fotón incidente de rayos X es utilizada para romper la energía de enlace del electrón interno del elemento y la energía restante acelera la expulsión del electrón. De esta manera, el átomo queda en estado excitado e inestable que, para restablecer la estabilidad, los electrones de las capas más externas ocupan los lugares vacantes. Esto último, resulta en un exceso de energía, que se disipa en forma de radiación X fluorescente (secundaria), con una longitud de onda (λ) característica dependiente del gradiente energético entre los orbitales electrónicos implicados y una intensidad (I) directamente relacionada con la concentración (C) del elemento en la muestra (Ríos Castro et al., 2012). Es por ello que es posible cuantificar las concentraciones elementales de una muestra desconocida (*Fig. 7*).

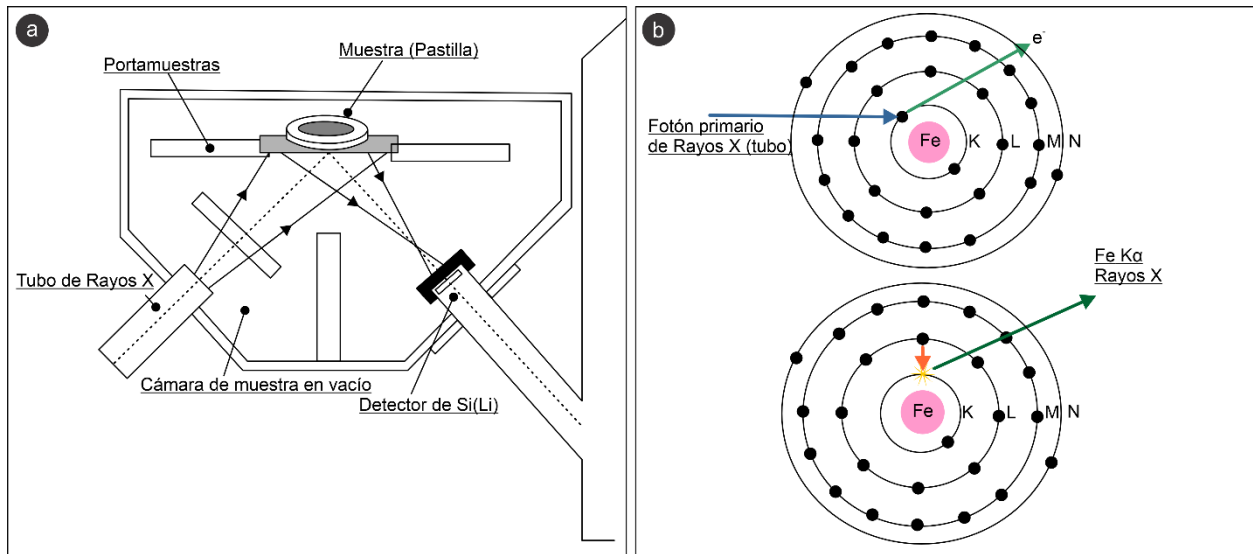


Figura 7: Esquema general del fundamento de la técnica de espectroscopía de fluorescencia de rayos X dispersiva en longitud de onda. a) Ubicación de la muestra (pastilla) en el equipo, incidencia del rayo y detección de rayos X. b) Proceso de generación de un fotón secundario ejemplificado en el átomo de hierro (Fe).

En esta Tesis Doctoral, la composición química de las rocas portadoras, tanto en términos de elementos traza como de elementos mayoritarios, fue evaluada mediante la técnica de fluorescencia de rayos X dispersiva en longitud de onda (FRX-WDS). Las muestras empleadas para la determinación química corresponden a rocas sedimentarias. Los caparazones fósiles no fueron incluidos en este análisis debido a las dificultades para aislar el caparazón de la roca portadora y obtener 150 mg de polvo de caparazón libre de contaminación.

Las muestras analizadas provienen de seis localidades (una muestra por localidad): Ea. El Malacara (MPM-PI-1944-3), Ea. La Matilde (MPM-PI-1943-3), Ea. Meseta Chica (MPM-PI-1940-3), Laguna del Carbón (MPM-PI-1942-2), Mina del Gobierno (MPM-PI-1941-3) y Puesto Raspuzzi (MPM-PI-1946-2). La muestra de la localidad Laguna del Molino no fue sometida a este análisis debido a que, en el momento de realizarlo, no se contaba con las herramientas necesarias para romper la roca sedimentaria, lo que impidió llevar a cabo el proceso de pulverización.

Equipamiento FRX-WDS

El análisis fue realizado por un espectrómetro de rayos X Philips PW 1400–WDS con las siguientes condiciones instrumentales: tubo de rayos X con ánodo Rh (potenciales aplicados de hasta 60 KeV – 50 mA), cristal LiF 200 (valor 2 d: 4,028 Å), PET 002 (valor 2d: 8,74 Å) y Ge 111 (valor 2d: 6,53 Å), colimador fino (150 µm) con detector de contador de flujo proporcional (FPC), en condiciones de vacío. El equipo e instrumental pertenecen al Área de Química Analítica de la Universidad Nacional de San Luis (Argentina) y se encuentran a cargo del Dr. Ernesto Perino (*Fig. 8a, b*).

Pretratamiento de las muestras y preparación del disco soporte de ácido bórico

Las muestras de rocas fueron preparadas siguiendo la metodología propuesta por Perino et al. (2014). En una primera etapa, se redujeron manualmente de tamaño con la ayuda de un martillo. Con el objetivo de obtener muestras pulverizadas y libres de contaminantes, se evaluó el rendimiento de la etapa de molienda mediante ensayos previos, comparando muestras procesadas con un molino de anillo de widia y con un mortero de bolas de ágata rotatorio. No se observaron diferencias significativas en las señales correspondientes a los analitos de interés. El uso del mortero de bolas de ágata rotatorio resultó beneficioso, ya que requirió menor cantidad de muestra y de patrones estándar. Por estas razones, se seleccionó esta herramienta para el

procesamiento de las muestras. Posteriormente, se pesó con precisión analítica una submuestra de 150 mg para cada localidad, la cual fue soportada en un disco de ácido bórico (Fig. 8c-f).



Figura 8: a-b) Espectrómetro de rayos X Philips PW 1400 – WDS. c) Martillo y cortahierro para reducción de tamaño de las muestras. d) Molino de mortero de ágata. e) Disco para pesar las submuestras pulverizadas. f) Submuestras en polvo de algunas de las localidades estudiadas.

La preparación del disco soporte consistió en pesar 10 mg de ácido bórico en polvo, en un cilindro de acero inoxidable de 40 mm de diámetro y una base con una saliente de 25 mm de diámetro y 0,05 cm de espesor. El polvo colocado en el cilindro fue sometido a una presión de 5 t/cm² utilizando una prensa hidráulica, obteniéndose un disco de apoyo firme de 5 mm de

espesor. La pequeña cavidad de 0,5 mm de profundidad generó una depresión en la pastilla de ácido bórico procurada, que sirvió como lugar de carga de los 150 mg de la submuestra medida. Luego de la colocación del polvo submuestal en la cavidad, la pastilla fue sometida a una presión de 10 t/cm² para lograr la adhesión efectiva de la submuestra a la pastilla. Finalmente, cada pellet (soporte de ácido bórico + submuestra) se cubrió con una película de Mylar de 6 µm de espesor para evitar que el polvo cayera en la cámara del equipo causando contaminación y/o daño D'Angelo et al. (2002). Los pellets evitaron cualquier deformación en la presentación de la muestra brindando así una superficie muy plana al haz de rayos x (Fig. 9).



Figura 9: a) Molde de acero inoxidable y disco empleado para el pesaje. b) Base con saliente. c-d) Pastillas/ Pellet (soporte de ácido bórico + submuestra) con película de Mylar. e) Soporte para la presentación de la muestra al equipo. f) Espacio para el sostén de la muestra en el espectrómetro dispersivo en energía.

Obtención de espectros XRF y curvas de calibrado

Los espectros de XRF (*X-ray fluorescence*) fueron obtenidos introduciendo las pastillas submuestraes en el espectrómetro de rayos X. Además, se midieron ocho materiales de referencias certificados, que fueron utilizados como patrones estándares en la elaboración de las curvas de calibración para cada elemento.

Los estándares utilizados fueron los siguientes: (1) Muestras de suelo de SO_2 , SO_3 y SO_4 , proporcionadas y certificadas por Energy, Mines and Resources (Canadá); (2) 193LI 12–1 07 y 193LI 12–1–08 muestras de suelo preparadas por Cesko–Slovensky Metrologycky Ustav (CMI) y proporcionadas y certificadas por MBH Analytical Ltd. 1992 (Inglaterra); (3) Muestras de suelo SARM 42 y SARM 51 preparadas por MINTEK y distribuidas por SA Bureau of Standards (Sudáfrica); (4) ARNT FK–N (feldespato K) distribuido por Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG) (Nancy, Francia).

Tanto los patrones como las muestras se prepararon de la misma manera, soportados en pastillas de ácido bórico utilizando igual cantidad de muestra, presión y tiempo de compactación.

Las curvas de calibración fueron graficadas empleando el software Microsoft Excel (2013) (*Material complementario 2*). Por último, se ensamblaron las tablas de caracterización química de las rocas sedimentarias correspondientes a las localidades: Ea. El Malacara, Ea. La Matilde, Ea. Meseta Chica, Laguna del Carbón, Mina del Gobierno y Puesto Raspuzzi con los elementos medidos (intensidades) y la concentración correspondiente en mg/kg (ppm).

Espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS)

Fundamento de la técnica

La espectroscopía de plasma inducido por láser es un tipo de espectroscopía de emisión atómica (AES) basada en la ablación de un material mediante un pulso láser de corta duración. La técnica consiste en hacer incidir en un punto de la superficie muestral un haz de láser, el cual es enfocado mediante una lente. Cada vez que incide el láser sobre la muestra se volatiliza una porción del material y da lugar a la formación de un plasma (proceso conocido como ablación láser). El plasma calienta la muestra y causa la vaporización y atomización del material, generando la producción de especies atómicas libres (neutrales y/o ionizadas) que emiten luz (Cremers y Radziemski 2013). La luz del plasma es colectada a través de una fibra óptica y es transportada hasta el dispositivo selector de frecuencias (espectrómetro). El análisis de la luz emitida permite la identificación de cada elemento, que se caracterizan por poseer un espectro único de emisión (*Fig.10*). Esta técnica semicuantitativa permite el análisis elemental de muestras sólidas, líquidas o gaseosas de manera rápida y sin preparación previa del material, más que la limpieza de la superficie a medir (Moreira Osorio et al., 2012).

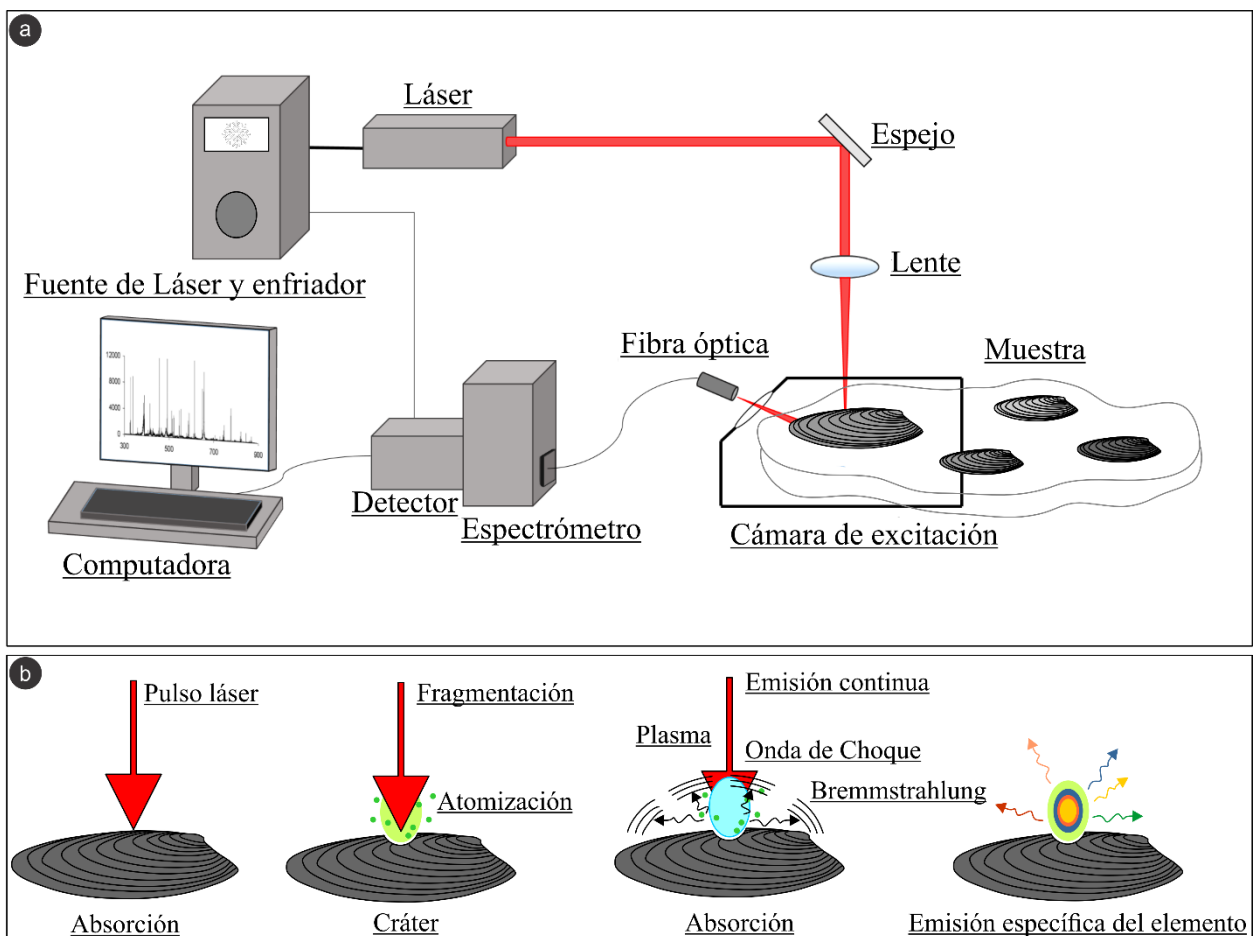


Figura 10: a) Esquema general del funcionamiento del espectrómetro de plasma inducido por láser. b) Esquematzación de la interacción del haz con el caparazón, evaporación láser, formación del plasma y emisión de radiación de elementos específicos.

La composición química multielemental, tanto de las rocas portadoras como de los fósiles de las seis localidades analizadas (una muestra por localidad), fue determinada mediante LIBS. Las muestras corresponden a las localidades: Ea. El Malacara (MPM-PI-1944-1), Ea. La Matilde (MPM-PI-1943-1), Ea. Meseta Chica (MPM-PI-1940-1), Laguna del Carbón (MPM-PI-1942-1), Mina del Gobierno (MPM-PI-1941-1) y Puesto Raspuzzi (CTES-PZ-5372). En relación con la muestra de la localidad Laguna del Molino, se presentaron varios inconvenientes. En primer lugar, no se logró la reducción de tamaño de la muestra, ni de manera manual ni con los materiales de laboratorio disponibles en el momento del análisis, lo que impidió su estudio con esta técnica. Adicionalmente, surgió la preocupación de que el material de la roca pudiera ocasionar daños en el equipo. Por último, es importante señalar que la preservación de los caparazones en esta localidad presenta tridimensionalidad, lo que dificultó la identificación de un área lo suficientemente homogénea lo que permitiría llevar a cabo las mediciones correspondientes.

Equipamiento LIBS

Los espectros de emisión LIBS se recopilaron utilizando un sistema estereoscópico J200 (Applied Spectra) equipado con un láser de estado sólido de Nd:YAG (*Neodymium-doped Yttrium Aluminium Garnet*) 1064 nm, con las siguientes condiciones instrumentales: duración del pulso de 8 ns, energía de pulso láser de 60 mJ, tiempo de retardo de 0,8 μ s, tamaño de punto de 75 μ m y fluencia de 1360 mJ/cm².

El equipo además cuenta con una cámara de ablación con un filtro de aire HEPA (*High Efficiency Particulate Air*) para purgar las partículas ablacionadas. El movimiento de la muestra en la cámara fue realizado por una placa XYZ automatizada y un sistema de imágenes de cámara

a color CMOS (*Complementary Metal Oxide Semiconductor*) de 1280×1024 . Después del pulso láser, un espectrómetro CCD (*charge-coupled device*) de 6 canales registró las señales de emisión en un rango espectral de 186 a 1042 nm (12.288 variables), con un ancho de puerta de 1,05 ms. La resolución espectral varió de 0,05 (186–693 nm) a 0,1 nm (693–1042 nm) (*Fig. 11*). El equipo pertenece al Área de Química Analítica de la Universidad Federal de San Carlos (Brasil) y se encuentra a cargo del Dr. Edénir R. Pereira Filho.



Figura 11: a-b) Equipamiento LIBS. c) Portamuestra LIBS. d) Visualización de los puntos medidos, obtención de los espectros LIBS.

Obtención y procesamiento de los espectros LIBS

Se llevó a cabo la obtención de espectros mediante la técnica LIBS, seleccionando una muestra de cada localidad. En cada muestra, se establecieron puntos de análisis equidistantes organizados en una cuadrícula rectangular (la grilla de puntos se presenta en el capítulo de resultados para facilitar la comparación con los espectros obtenidos en cada punto). La disposición de la cuadrícula fue diseñada considerando la inclusión de una zona con caparazón y una zona de roca sedimentaria, buscando que ambas fueran lo más homogéneas posible en

términos de relieve. En cada punto analizado, se recolectaron entre 5 y 10 pulsos láser, dependiendo de la localidad en cuestión; en los casos donde se observaba un caparazón de mayor espesor, se realizaron 10 pulsos (*Tabla 7*). Los pulsos emitidos provocan ablación en profundidad de la muestra, por lo que las ablaciones láser de los últimos pulsos en los puntos de los caparazones podrían incluir la atomización de la roca. No obstante, un análisis realizado por Jiménez et al. (2021) indicó que solo se observaron pequeñas variaciones en las intensidades de los elementos químicos dentro del mismo punto, es decir, a mayor profundidad.

Las matrices de datos obtenidas fueron organizadas en hojas de cálculo (ver Material Complementario 3). En cada matriz, las filas representan los puntos analizados junto con sus respectivos pulsos, mientras que las columnas indican las intensidades de cada línea de emisión. De este modo, la combinación de las coordenadas X e Y de la matriz corresponde a un espectro LIBS. La identificación de las líneas de emisión se realizó utilizando la base de datos atómica National Institute of Standard and Technology, USA (NIST).

Localidad	Grilla rectangular	Número de espectros
Ea. El Malacara	4x4 (10 pulsos)	160
Ea. La Matilde	3x6 (5 pulsos)	90
Ea. Meseta Chica	3x4 (5 pulsos)	60
Laguna del Carbón	6x4 (5 pulsos)	120
Mina del Gobierno	3x8 (10 pulsos)	240
Puesto Raspuzzi	4x4 (10 pulsos)	160

Tabla 7: Resumen de la cuadrícula rectangular de medición de los puntos LIBS en cada muestra de las localidades y el número total de espectros obtenidos.

Fundamento de la técnica

La espectroscopía Raman es una técnica espectroscópica molecular que usa la interacción de la luz con la materia para obtener información sobre la composición química o las características de un material. El fundamento de la técnica básicamente consiste en hacer incidir sobre una muestra un haz de luz monocromática. El haz de luz posee una frecuencia determinada (γ_1). Una gran parte de la radiación es absorbida por la muestra mientras que otra es dispersada. La frecuencia de la energía dispersada puede variar en tres sentidos: a) frecuencia de la radiación incidente igual a la frecuencia de la energía dispersada; b) frecuencia de la energía dispersada mayor a la frecuencia de la radiación incidente; y c) frecuencia de la energía dispersada menor a la frecuencia de la radiación incidente. La frecuencia de prácticamente toda la energía dispersada, coincide con la de la radiación incidente, es conocida como dispersión Rayleigh y no aporta información sobre la muestra analizada. Pero, por otro lado, hay una pequeña fracción de la luz dispersada que presenta frecuencias discretas situadas por encima y por debajo de la frecuencia incidente y es conocida como dispersión Raman (Bermejo 1988). Las frecuencias a las cuales es dispersada esta energía son específicas para cada material, debido a que se relacionan directamente con la estructura molecular y la naturaleza de los enlaces químicos presentes en la muestra y son las utilizadas en la caracterización química de la muestra (Fig. 12).

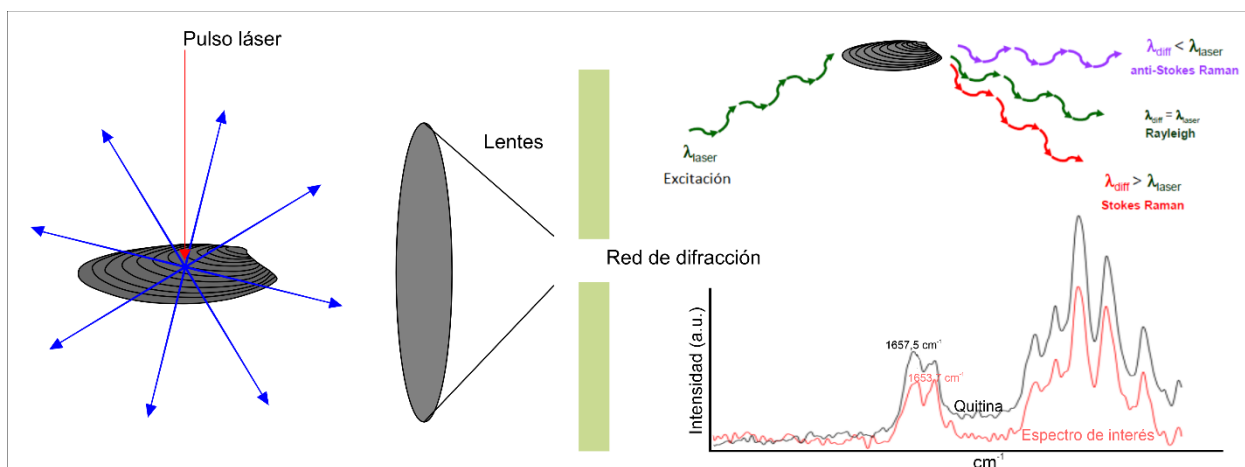


Figura 12: Esquema simplificado del funcionamiento de un espectrómetro Raman. Margen superior derecho: Distintas energías dispersadas por un material (ejemplo: caparazón). Margen inferior derecho: Ejemplo de espectro un espectro de interés en comparación con un espectro Raman de quitina.

Equipamiento Raman

Los espectros Raman se obtuvieron con el microscopio Thermo-Fischer DXR Raman. El sistema cuenta con un microscopio Olympus BX-RLA2 y un detector de dispositivo de acoplamiento de carga (CCD) (1024×256 píxeles), platina XY motorizada, enfoque automático y lentes del microscopio de la serie UIS2 de Olympus, todos controlados a través del software OMNIC 1.0 (versión 1.0.0.0, Thermo-Fischer Scientific 207 Inc. Waltham, MA, EE. UU.). Los parámetros utilizados en el análisis fueron: a) láser de diodo de 780 nm; b) nivel de potencia del láser 10,0 mW; c) apertura del espectrógrafo de rendija de 25 μm ; d) tiempo de exposición de 70 segundos. El análisis fue realizado en el laboratorio de técnicas no destructivas del Museo Nacional de Ciencias Naturales (MNCN, Madrid, España).

Obtención de los espectros Raman y procesamiento de los espectros obtenidos

Se analizaron un total de cuatro (4) muestras de caparazones correspondientes a las localidades: Ea. Meseta Chica (MPM-PI-1940-4), Laguna del Carbón (MPM-PI-1942-4), Mina del Gobierno (MPM-PI-1941-4) y Puesto Raspuzzi (MPM-PI-1946-3) (*Material Complementario 4*).

Los datos espectroscópicos Raman fueron recopilados de un caparazón fósil de cada muestra, seleccionando la región de la superficie que presentara la mayor planitud posible, con el fin de obtener la mejor calidad de enfoque y señal. Se priorizaron las muestras en las que los caparazones exhibían coloraciones oscuras, dado que se presumía que estas presentaban un mayor potencial de preservación de material carbonoso. Además, debido a la incertidumbre respecto al grosor exacto de los caparazones, se eligió analizar la región más oscura del caparazón. El espectro Raman fue procesado utilizando el software Spectragryph v. 1.2.11 para espectroscopía óptica.

Análisis geotérmico por espectroscopía Raman

Estudios recientes han propuesto el uso de material carbonoso en los espectros Raman como una herramienta para el análisis geotérmico de muestras ricas en materia orgánica. Dado que este análisis fue de carácter preliminar, se seleccionaron tres espectros de emisión Raman de caparazones correspondientes a las localidades de Ea. Meseta Chica, Laguna del Carbón y Mina del Gobierno. El objetivo fue evaluar las diferencias en la composición orgánica entre los restos de caparazón y su influencia en el modo de preservación de dichos caparazones. La región del espectro de primer orden de materia orgánica (MO) que comprende 1000-1800 cm⁻¹ se analizó deconvolucionando los componentes de los picos principales. Siguiendo el diagrama de flujo para el ajuste de picos propuesto por Kouketsu et al. (2014), y el perfil global de las muestras con una relación 1600/1350 cm⁻¹ <1.5, se consideró que todas las muestras consistían en material carbonoso de grado medio (Kouketsu et al. 2014). La línea de base, en el rango espectral entre 1000 y 1750 cm⁻¹ se restó para la corrección del fondo de fluorescencia. Se consideró que las bandas desordenadas (D1, D2, D3, D4) seguían una función pseudo-Voigt y la banda G una función Lorentziana. La temperatura metamórfica se calculó según:

$$T (^{\circ}\text{C}) = -2,15 (FWHM - D1) + 478$$

donde FWHM-D1 es el ancho total a la mitad del máximo de la contribución D1.

Los valores obtenidos para cada una de las bandas al igual que el valor correspondiente de FWHM y la temperatura obtenida se exponen en la Tabla 10 en Resultados.

Corte Petrográfico de la muestra de la localidad Laguna del Molino

El análisis petrográfico se llevó a cabo sobre la muestra de la localidad Laguna del Molino (MPM-PI-1945-3) con el objetivo de obtener información sobre su composición química. Para el estudio de esta muestra, se preparó una lámina delgada a partir de un trozo de roca que contenía un molde de caparazón de camarón almeja. Las etapas de corte, pulido, adherencia al portaobjetos, desbaste y cubrimiento con el cubreobjetos fueron realizadas en el laboratorio de

petrotomía del Centro de Ecología Aplicada del Litoral (CECOAL-CONICET-UNNE) por el técnico Pedro Cuaranta. Se utilizó una cortadora de sierra de diamante de precisión LECO VC50 con disco diamantado continuo Aliafor (SM-G 115 mm) para el corte. Posteriormente, la lámina delgada fue observada y fotografiada bajo un microscopio óptico petrográfico marca Zeiss Axioskop 40. A continuación, se presenta en la Tabla 8 un resumen del tipo de muestra (caparazón, roca-caparazón y roca), así como la cantidad y el número de repositorio de cada una de las muestras utilizadas para llevar a cabo los análisis mencionados anteriormente.

Localidad	Análisis tafonómico	FRX-WDS	LIBS	Raman	Corte Petrográfico
Ea. El Malacara	1 muestra 10 especímenes Repositorio: MPM-PI-1944-2	1 muestra de roca sedimentaria Repositorio: MPM-PI-1944-3	1 muestra (incluye un caparazón y la roca) Repositorio: MPM-PI-1944-1	No se realizó	
Ea. La Matilde	1 muestra 10 especímenes Repositorio: MPM-PI-1943-2	1 muestra de roca sedimentaria Repositorio: MPM-PI-1943-3	1 muestra (incluye un caparazón y la roca) Repositorio: MPM-PI-1943-1	No se realizó	
Ea. Meseta Chica	1 muestra 10 especímenes Repositorio: MPM-PI-1940-2	1 muestra de roca sedimentaria Repositorio: MPM-PI-1940-3	1 muestra (incluye un caparazón y la roca) Repositorio: MPM-PI-1940-1	1 muestra incluye solo caparazón. Repositorio: MPM-PI-1940-4	
Laguna del Carbón	1 muestra 10 especímenes Repositorio: MPM-PI-1942-3	1 muestra de roca sedimentaria Repositorio: MPM-PI-1942-2	1 muestra (incluye un caparazón y la roca) Repositorio: MPM-PI-1942-1	1 muestra incluye solo caparazón. Repositorio: MPM-PI-1942-4	
Laguna del Molino	1 muestra 10 especímenes Repositorio: MPM-PI-1945-1	No se realizó	No se realizó	No se realizó	1 muestra Repositorio: MPM-PI-1945-3
Mina del Gobierno	1 muestra 10 especímenes Repositorio: MPM-PI-1941-2	1 muestra de roca sedimentaria Repositorio: MPM-PI-1941-3	1 muestra (incluye un caparazón y la roca) Repositorio: MPM-PI-1941-1	1 muestra incluye solo caparazón. Repositorio: MPM-PI-1941-4	
Puesto Raspuzzi	1 muestra 10 especímenes Repositorio: MPM-PI-1946-1	1 muestra de roca sedimentaria Repositorio: MPM-PI-1946-2	1 muestra (incluye un caparazón y la roca) Repositorio: CTES-PZ-5372	1 muestra incluye solo caparazón. Repositorio: MPM-PI-1946-3	

Tabla 8: Resumen del tipo de muestra (caparazón, roca-caparazón y roca), así como la cantidad y el número de repositorio de cada una de las muestras utilizadas para llevar a cabo los análisis tafonómicos y químicos.

4.2.3. Etapa 3: Análisis estadísticos

Análisis descriptivo

La estadística descriptiva fue utilizada en los datos tafonómicos recolectados del índice fragmentación de todas las localidades. Este análisis permitió determinar la representatividad de esta categoría respecto al total de datos analizados por localidad como fue explicado en la sección de materiales y métodos del índice fragmentación.

Análisis multivariados

Los análisis estadísticos multivariantes son modelos que sintetizan la información de los datos, reduciendo la dimensión de los mismos. Esto permite observar las distintas relaciones que pudiesen existir entre cada una de las variables estudiadas. Los únicos datos espectroscópicos que fueron procesados mediante análisis multivariados fueron los obtenidos de los espectros LIBS, debido a la batería de datos compleja que se obtuvo a partir de la aplicación de esta técnica. Los análisis multivariados incluyeron escalado multidimensional no métrico (NMDS), análisis de similitudes (ANOSIM) y análisis de componentes principales (PCA).

Escalamiento multidimensional no métrico (NMDS) y Análisis de similitudes (ANOSIM)

Para el análisis NMDS y ANOSIM se incorporó una columna de clasificación en cada matriz de datos LIBS, en la que a cada pulso se le asignó una categoría según su ubicación en la cuadrícula de análisis. Las categorías utilizadas fueron: fósil (F), roca (R) e intermedia (I). El intermedio estuvo a los puntos que fueron difíciles de clasificar como fósil o roca sedimentaria.

El escalamiento multidimensional no métrico es una técnica multivariante de interdependencia que nos permite representar en un espacio geométrico de pocas dimensiones, una serie de puntos en función de su similitud o disimilitud (Legendre y Legendre, 2012). Algunos valores de referencia que expresan “la buena o mala representación” de los datos son los siguientes: $< 0,05$ muy buena representación; con $< 0,1$ buena, $< 0,2$ adecuada y $< 0,3$ la representación es algo pobre. Cuanto más similares son los espectros de emisión, más cerca aparecen los puntos en el espacio, cuanto más diferentes, más lejos se ubicarán entre sí. Es una manera fácil de comprobar qué espectros son más similares entre sí, en función de las líneas de

emisión emitidas. Se espera que las muestras de la misma clase formen un grupo, en función de la similitud de sus espectros. Además, como prueba de bondad de ajuste del modelo, se realizó una prueba ANOSIM.

La prueba ANOSIM analiza la posible existencia de diferencias o similitudes en la composición química entre los caparazones y las rocas de las muestras de cada localidad. En este caso, las muestras fueron todos los pulsos y las variables fueron las intensidades de las líneas de emisión obtenidas (12288 variables). La hipótesis nula de la prueba ANOSIM es: H_0 : No existe diferencia entre los grupos espectrales (F, R e I). Este estadístico de prueba debe reflejar los patrones formados entre los espectros representados por los gráficos de escalamiento multidimensional. El estadístico R, se prueba mediante permutaciones de los objetos, donde si R es igual o cercano a 1, existe una gran disimilitud entre los grupos (Legendre y Legendre, 2012).

Análisis de componentes principales (PCA) e imágenes hiperespectrales

El PCA es una técnica de análisis multivariado paramétrica, cuya finalidad radica en la reducción de la dimensionalidad de una base de datos, para lograr una visión simplificada respecto a las características de las muestras e importancia de las variables (Borcard et al., 2011). Consiste en la descomposición de una matriz X en el producto de dos nuevas matrices más pequeñas: matriz *score* y matriz *loadings*. La matriz *score* contiene los componentes principales y la matriz *loadings* contiene las líneas de emisión. Cada componente principal describe un máximo en la variación entre las dimensiones de la matriz, que no está contenido en los otros componentes. Como regla general, una gran parte de la variación puede describirse mediante unos pocos componentes principales, por ejemplo, PC1 y PC2. Por lo tanto, este análisis nos permite resumir la variabilidad de la matriz X e identificar patrones más fácilmente, por ejemplo, determinar las líneas de emisión (y a su vez, que elementos químicos) tuvieron más peso en la variación.

Las imágenes hiperespectrales son imágenes tridimensionales de las muestras, donde cada pulso contiene un espectro. Los datos están organizados de la siguiente manera: cada pulso es una muestra y las columnas son las intensidades de las líneas de emisión (186 a 1042 nm) (*Material complementario 3*). Luego, se realiza un PCA para cada pulso y se procede a calcular los *scores* y *loadings* que dan un valor para cada punto analizado y cada variable. A los valores de puntuación se les asigna un color según su intensidad para identificar variaciones en la composición de la roca y el caparazón. Por lo tanto, según lo expuesto, el análisis PCA y la formación de imágenes hiperespectrales permiten evaluar la formación de *clusters* en la gráfica de *scores* y la observación de los *loadings* indican cuáles fueron las líneas de emisión (elementos) que proporcionaron estas diferencias de la imagen. Este análisis, permite identificar qué elementos químicos están aportando mayor variabilidad dentro de la muestra. Luego, se seleccionaron 13 elementos (Al, C, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, O, P, S y Si) para realizar una comparación entre sus intensidades en los diferentes puntos para cada muestra de cada localidad (PR, MC, MdG, EaLM, EaEM y LdC).

CAPÍTULO 5: RESULTADOS

5.1. Análisis Tafonómico

El análisis de los atributos tafonómicos revela que cuatro de las muestras estudiadas, correspondientes a las localidades Mina del Gobierno, Ea. Meseta Chica, Ea. La Matilde y Ea. El Malacara, presentan un porcentaje de caparazones fragmentados que oscila entre el 0% y el 35%, lo que se clasifica como un grado de fragmentación nulo a bajo (clasificación grado 1 en esta Tesis Doctoral) (*Material Complementario 5, Fig. 13*). En contraste, las muestras de las localidades Laguna del Carbón y Puesto Raspuzzi muestran más del 35% de caparazones fragmentados, lo que corresponde a un grado de fragmentación medio (clasificación grado 2). No obstante, los fragmentos observados en la muestra de la localidad Puesto Raspuzzi se concentran principalmente en la región ventral del caparazón, conservando las bandas de crecimiento continuas y sus bordes bien definidos (*Fig. 13b, Fig. 13c*). Es probable que estos fragmentos resulten de la fragmentación por presión litostática. Adicionalmente, los caparazones de la localidad Laguna del Molino exhibieron una marcada tridimensionalidad; es decir, además de extenderse a lo largo y a lo ancho de la roca, también se proyectaron en profundidad, presentando relieve positivo y negativo. Esta característica dificultó la toma de datos correspondiente al índice de fragmentación para dicha localidad (*Fig. 13k, Fig. 13l y Fig. 13m*).

En lo que respecta a los patrones de orientación y distribución, los caparazones de las muestras de todas las localidades analizadas no presentan una tendencia clara de orientación, ya que se disponen en diversas direcciones y todos se hallan concordantes con la roca portadora.

En relación con el atributo de coloración, se registraron tres tipos distintos de colores de caparazón: 1. Caparazón negro-amarronado, observado en las muestras de las localidades Puesto Raspuzzi y Laguna del Carbón, así como en algunos caparazones de la localidad Ea. El Malacara; 2. Caparazón amarillo, que se presentó en dos variantes: amarillo opaco en la muestra de la localidad Ea. Meseta Chica y amarillo brillante en la muestra de la localidad Ea. La Matilde; y, por último, 3. Caparazón con coloración similar a la de la roca portadora

(vidriosos/translúcidos) en las muestras de las localidades Mina del Gobierno, Ea. El Malacara y Laguna del Molino.

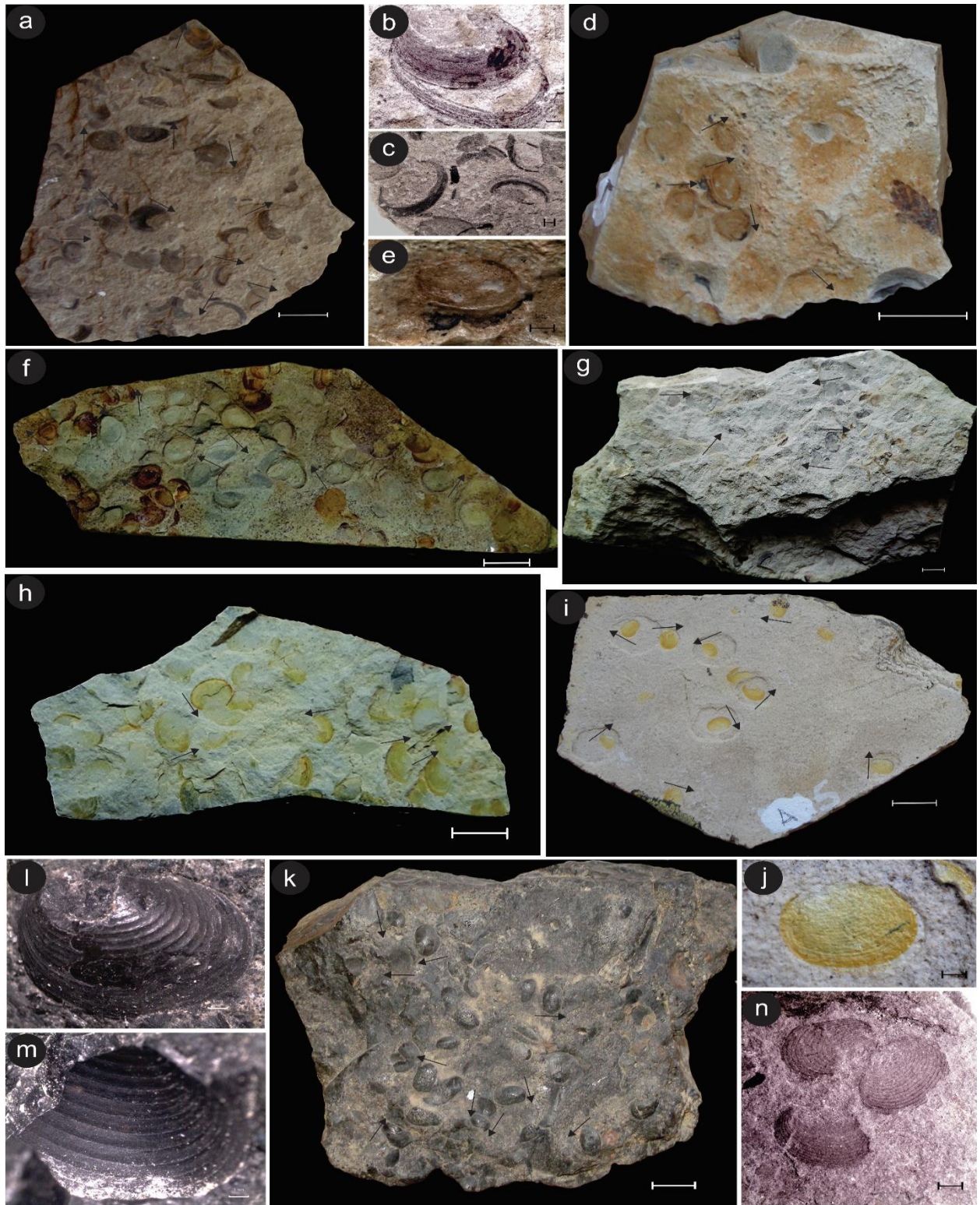


Figura 13: a) Muestra MPM-PI-1946-1 proveniente de la localidad Puesto Raspuzzi. Escala: 1 cm. b) Detalle de un fragmento desprendido en la línea de crecimiento (MPM-PI-1946-1). Escala: 1 mm. c) Detalle de un fragmento de caparazón con forma de medialuna (MPM-PI-1946-1). d) Muestra MPM-PI-1941-2 proveniente de la localidad Mina

del Gobierno. Escala: 1 cm. e) Detalle de caparazón (MPM-PI-1941-2). Escala: 1 mm. f) Muestra MPM-PI-1944-2 proveniente de la localidad Estancia El Malacara. Escala: 1 cm. g) Muestra MPM-PI-1942-3 proveniente de la localidad Laguna del Carbón. Escala: 1 cm. h) Muestra MPM-PI-1940-2 de la localidad Estancia Meseta Chica. Escala: 1 cm. i) Muestra MPM-PI-1943-2 proveniente de la localidad Estancia La Matilde. Escala: 1 cm. j) Detalle del caparazón (MPM-PI-1943-2). Escala: 1 mm. k) Muestra MPM-PI-1945-1A proveniente de la localidad Laguna del Molino. Escala: 1 cm. l) Detalle de línea de crecimiento del caparazón (MPM-PI-1945-1A). Escala: 1 mm. m) Detalle de línea de crecimiento del caparazón (MPM-PI-1945-1B). Escala: 1 cm. Las flechas negras indican los patrones de orientación que en todos los casos se corresponden con un patrón de orientación al azar.

5.2. Análisis Químico

5.2.1. Espectrometría de fluorescencia de rayos X dispersiva en longitud de onda (FRX-WDS)

La Tabla 9 resume la concentración en mg/Kg de los elementos medidos mediante Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X Dispersiva en Longitud de Onda (FRX-WDS) para las muestras de Ea. El Malacara (MPM-PI-1944-3), Ea. La Matilde (MPM-PI-1943-3), Ea. Meseta Chica (MPM-PI-1940-3), Laguna del Carbón (MPM-PI-1942-2), Mina del Gobierno (MPM-PI-1941-3) y Puesto Raspuzzi (MPM-PI-1946-2). Según los valores obtenidos, el silicio (Si) se identifica como el elemento principal en la roca sedimentaria. Además, se detectaron altos contenidos de aluminio (Al) y potasio (K), lo que subraya la abundancia relativa de feldespato potásico.

Asimismo, otros elementos en cantidades menores, como el hierro (Fe) y el calcio (Ca), podrían formar parte de la variedad de minerales de los silicatos. Se observa que algunos elementos presentes en ciertas localidades no fueron detectados en otras, lo que puede implicar tanto la ausencia del elemento como que este se encuentre en una concentración por debajo del límite de detección (LD) del equipo. No obstante, en la tabla se ha representado la concentración de estos elementos como un valor numérico inferior al LD. En las localidades Puesto Raspuzzi y Ea. El Malacara se detectaron las mayores cantidades de elementos químicos (19) como constituyentes de la roca portadora.

Elementos	Ea. El Malacara	Ea. La matilde	Ea. Meseta Chica	Laguna del Carbón	Mina del Gobierno	Puesto Raspuzzi
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Al	70100	70100	73500	40800	49300	100400
Ba	276	763	602	305	59	923
Ca	1000	1100	750	600	500	600
Co	7	<valor numérico del LD	<valor numérico del LD	6	<valor numérico del LD	5
Cr	28	<valor numérico del LD	<valor numérico del LD	23	<valor numérico del LD	15
Cu	99	<valor numérico del LD	56	65	47	52
Fe	20990	58000	10200	5600	3100	7100
K	700	24400	1500	700	400	27200
Mg	2000	9100	2700	220	<valor numérico del LD	9500
Mn	121	<valor numérico del LD	<valor numérico del LD	146	<valor numérico del LD	106
Ni	167	126	172	185	170	171
P	20	1800	200	800	<valor numérico del LD	<valor numérico del LD
Pb	< valor numérico del LD	< valor numérico del LD	<valor numérico del LD	648	<valor numérico del LD	<valor numérico del LD
Rb	22	<valor numérico del LD	<valor numérico del LD	31	<valor numérico del LD	35
S	100	<valor numérico del LD	<valor numérico del LD	1300	<valor numérico del LD	200
Si	864000	822000	853500	897000	892000	827000
Sr	210	<valor numérico del LD	<valor numérico del LD	258	<valor numérico del LD	180
Ti	773700	1100	1200	300	700	2200
Y	< valor numérico del LD	<valor numérico del LD	<valor numérico del LD	10	<valor numérico del LD	9
Zn	182	< valor numérico del LD	4,01	23	<valor numérico del LD	17,77
Zr	< valor numérico del LD	< valor numérico del LD	<valor numérico del LD	< valor numérico del LD	<valor numérico del LD	<valor numérico del LD

Tabla 9: Resultados obtenidos de la concentración (en mg/Kg) de los elementos presentes en la roca sedimentaria mediante la técnica de espectroscopia de fluorescencia de rayos X dispersiva en longitud de onda (FRX-WDS) realizadas para las muestras de rocas de las localidades de Ea. El Malacara, Ea. La Matilde, Ea. Meseta Chica, Laguna del Carbón, Mina del Gobierno y Puesto Raspuzzi.

Puesto Raspuzzi

5.2.2. Análisis multivariado: Espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS)

Escalamiento multidimensional no métrico (NMDS) y Análisis de similitudes (ANOSIM)

Para esta localidad se trabajó con una matriz de 160 espectros (16 puntos, 10 pulsos por punto) que fueron asignados a las categorías F y R (fósil y roca, respectivamente). El gráfico NMDS muestra dos agrupaciones con un *stress* igual a 0,09, lo que indica una buena representación de los datos. Asimismo, se observa la superposición de algunos espectros asignados a ambas categorías en la zona central del gráfico NMDS, lo que sugiere una similitud en la composición química de los caparazones y la roca sedimentaria en determinados puntos (*Fig. 14*). Además, la prueba ANOSIM arrojó un valor R igual a 0,3 y un $p=0,001$, lo cual indica una diferencia moderada entre los grupos espectrales y que existe una probabilidad muy baja (0,1%) de que las diferencias identificadas entre los grupos sean debidas al azar.

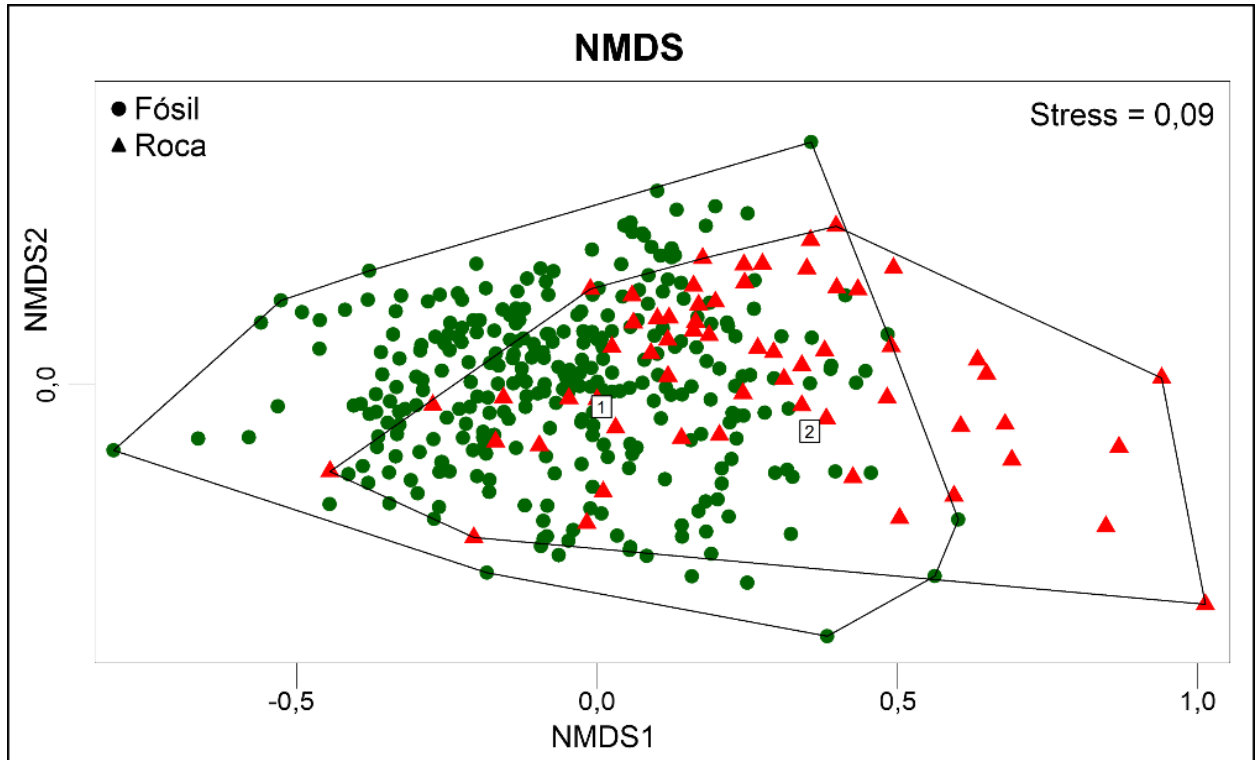


Figura 14: Gráfico NMDS los puntos correspondientes a los espectros LIBS del caparazón y de la roca sedimentaria correspondiente a la muestra de la localidad Puesto Raspuzzi (CTES-PZ-5372). Los círculos verdes representan a los pulsos asociados a la categoría fósil (agrupación 1) y los triángulos rojos asociados a la categoría roca (agrupación 2).

Identificación de líneas espectrales

La Figura 15 muestra la ubicación de los puntos analizados (Fig. 15a), los *scores maps* de PC 1 y PC 2 para el pulso 1 (Fig. 15b, c) y sus respectivos *loadings* (Fig. 15d, e). Las imágenes hiperespectrales revelan diferencias en la composición química de la roca y el caparazón. Para la imagen hiperespectral de PC 1 (73,59 % de la varianza explicada), las coloraciones amarillas (y derivadas) corresponde a *loadings* positivos. Los elementos que presentaron *loadings* positivos fueron Al, C, Ca, Fe, K, Mg, Na, O, P, S y Si, mientras, que los elementos que expresaron *loadings* negativos (correspondiente a la coloración azul) fueron Ba, Co, Cr, Cu y Ni (Fig. 15d). La coloración amarilla y celeste de la imagen hiperespectral del PC 2 (15,84 % de la varianza explicada) implica a los elementos Ba, Ca, Co, Cr, Cu, K, Mg, Mn, Na, Ni, P y S (Fig.

15c, e). Mientras que la coloración azul de la imagen hiperespectral del PC2 (*loadings* negativos) corresponden a los elementos Al, Fe, O y Si.

En la Figura 15, también se comparan las intensidades emitidas por los elementos Ca-P, Fe-Si, Cu-S, Na-K, Mg-Mn y Al-Ba-Co, correspondientes al pulso 2 y al pulso 5 de todos los puntos analizados en la muestra (*Fig. 15f-k*). Esto permitió comparar los espectros obtenidos del caparazón y de la roca sedimentaria en diferentes puntos, así como a diferentes profundidades (diferentes pulsos).

El Ca mostró correspondencia con los puntos referenciados al caparazón, mientras que el P no pudo ser asociado al caparazón ni a la roca. El Fe y Si mostraron intensidades opuestas, el Fe expuso intensidades relativamente altas para los puntos correspondientes al caparazón mientras que Si mostró intensidades altas en los puntos correspondientes a la roca (*Fig. 15g*). El Cu y S no fueron asociados a puntos específicos de la roca o del caparazón (*Fig. 15h*). El K, Mg, Mn, Al y Ba expresaron altas intensidades para los puntos correspondientes al fósil, mientras que no se encontraron correspondencias específicas para el Na y Co (*Fig. 15i-k*).

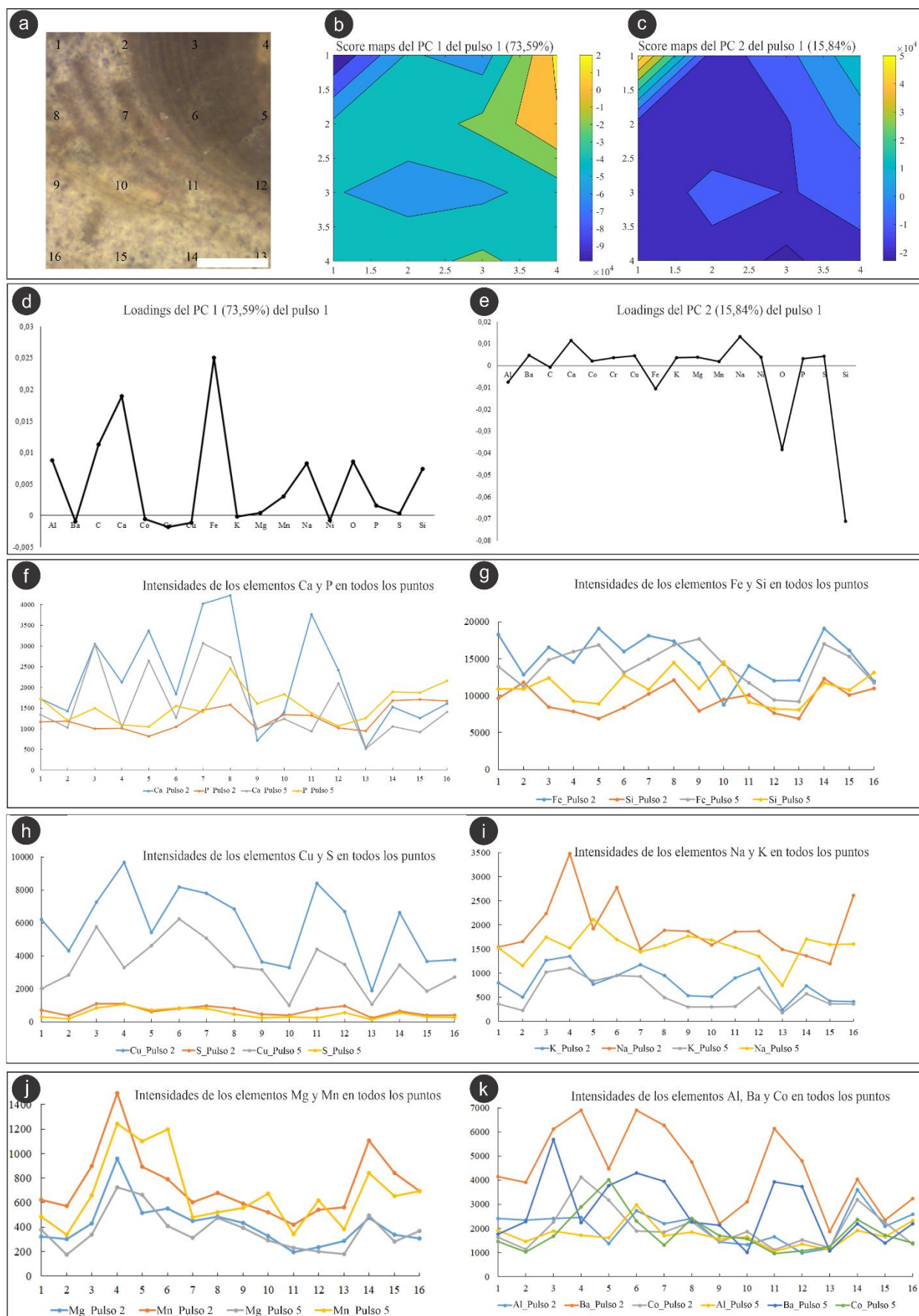


Figura 15: a) Localización de los puntos analizados de la muestra CTES–PZ-5372 de Puesto Raspuzzi. Escala: 1 mm. b) *Score map* del PC 1 del pulso 1. c) *Score map* del PC 2 del pulso 1. d) *Loadings* del PC 1 del pulso 1. e) *Loadings* del PC 2 del pulso 1. f) Intensidades de los elementos Ca y P en todos los puntos. g) Intensidades de los elementos Fe y Si en todos los puntos. h) Intensidades de los elementos Cu y S en todos los puntos. i) Intensidades de los elementos Na y K en todos los puntos. k) Intensidades de los elementos Mg y Mn en todos los puntos. l) Intensidades de los elementos Al, Ba y Co en todos los puntos.

5.2.3. Espectroscopía Raman

El espectro Raman fue recogido en un punto central del caparazón. El estudio reveló dos bandas, la primera a 1347 cm^{-1} , concerniente a la “*banda D*” encontrada comúnmente en materiales de carbono con hibridación sp^3 y relacionada con el desorden estructural en materiales carbonosos. La segunda banda registrada a 1590 cm^{-1} resultó congruente con la “*banda G*” de este mismo material carbonoso (Fig. 16).

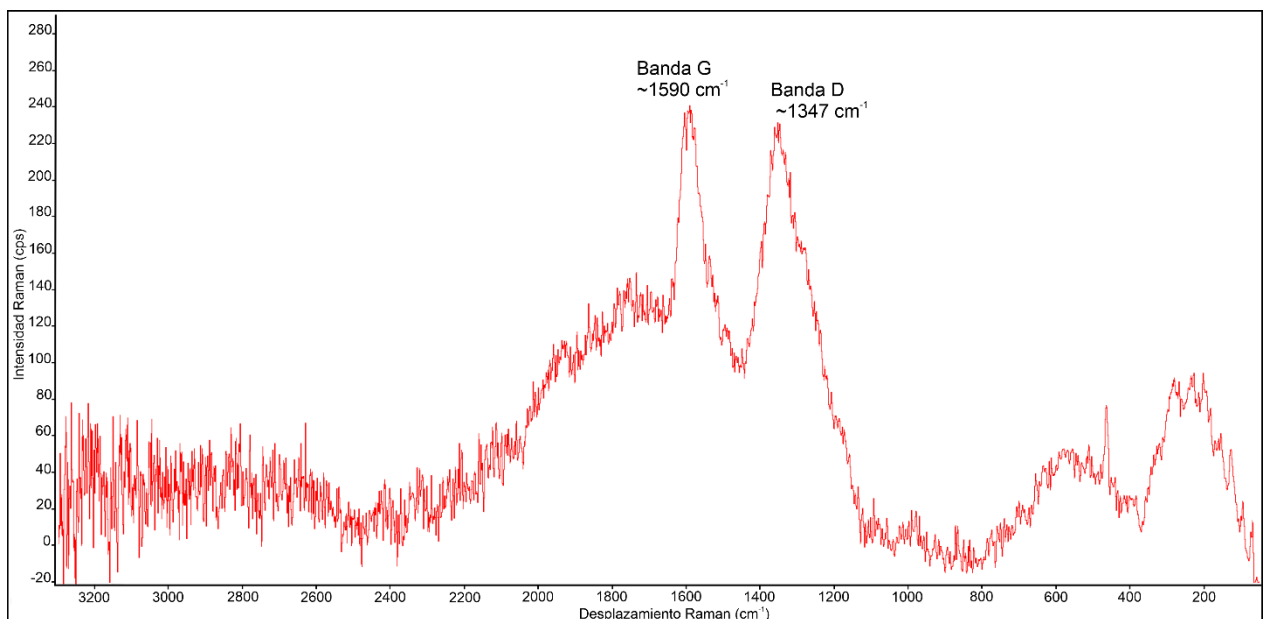


Figura 16: Espectro Raman correspondiente al caparazón de la localidad Puesto Raspuzzi (MPM-PI-1946-3).

Localidad Laguna del Carbón

5.2.4. Análisis multivariado: Espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS)

Escalamiento multidimensional no métrico (NMDS) y Análisis de similitudes (ANOSIM)

Con respecto al NMDS, la figura 17 muestra dos *clústeres* fácilmente distinguibles entre los espectros pertenecientes a las categorías F y R, mientras que aquellos pertenecientes a las muestras catalogadas como intermedios (I) se incorporaron a la categoría F, siendo el valor de *stress* igual a 0,08. Este valor de *stress* indica que la representación de los datos en el gráfico NMDS es buena y sugiere que la disposición de los puntos en el gráfico refleja de manera efectiva las relaciones de distancia entre los espectros. De manera similar, el ANOSIM, con los valores de $R = 0,686$ y $p = 0,001$, señalaron diferencias marcadamente significativas entre los conjuntos espectrales (F y R) analizados. Además, el valor p obtenido respalda la conclusión de que las diferencias entre los grupos no son productos de variaciones aleatorias.

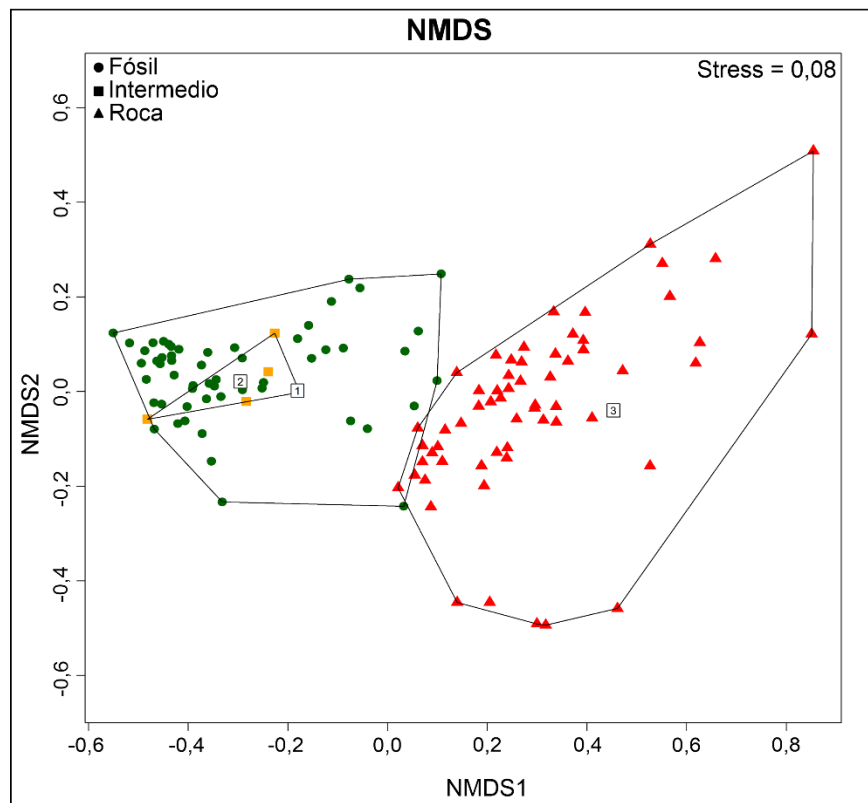


Figura 17: Gráfico NMDS de los puntos correspondientes a los espectros LIBS del caparazón y de la roca de la localidad Laguna del Carbón (MPM-PI-1942-1). Los círculos verdes representan a los pulsos asociados a la categoría fósil (agrupación 1), los cuadrados amarillos corresponden a los pulsos de categoría intermedia (agrupación 2) y los triángulos rojos están asociados a la categoría roca (agrupación 3).

Identificación de líneas espectrales

La Figura 18 muestra la ubicación de los puntos analizados (*Fig. 18a*), los *scores maps* de PC 1 y PC 2 para el pulso 1 (*Fig. 18b, c*) y sus respectivos *loadings* (*Fig. 18d, e*). Para el PC 1 (56,67 % de la varianza explicada) se observaron valores de *loadings* positivos para la mayoría de los elementos analizados (Al, Ba, C, Ca, Co, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, O, P, S y Si), los que corresponden a las regiones de color verde, naranja y amarillo de los *scores maps*. Los *loadings* negativos corresponden al Cr y el Cu (*Fig. 18b, d*). El PC 2 (32,61 % de la varianza explicada) reflejó *loadings* positivos para la mayoría de los elementos detectados Al, Ba, C, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, P y S (siendo el Ca, Cr, Na, Ni, O y Si las excepciones, correspondiente a los *loadings* negativos y teniendo el Ca, Cr y Ni valores negativos cercanos al cero).

En relación con la distribución de intensidades en los puntos, los elementos Ca, P, Fe, S, Mg, Mn y Co expresaron intensidades altas para los puntos correspondientes al caparazón y muy bajas para los relacionados con la roca, tanto para el pulso 2 como para el pulso 5. El Cu mostró altas intensidades en el caparazón sólo en el pulso 5, es posible que en este pulso ya se haya ablacionado la roca portadora. Respecto a Si, K, Al y Ba encontramos que los puntos eran bastante homogéneos en intensidades. Por otra parte, Na expresó una distribución similar a los elementos mencionados al principio (por ejemplo: P, Fe) pero la señal fue más débil (*Fig. 18f-k*).

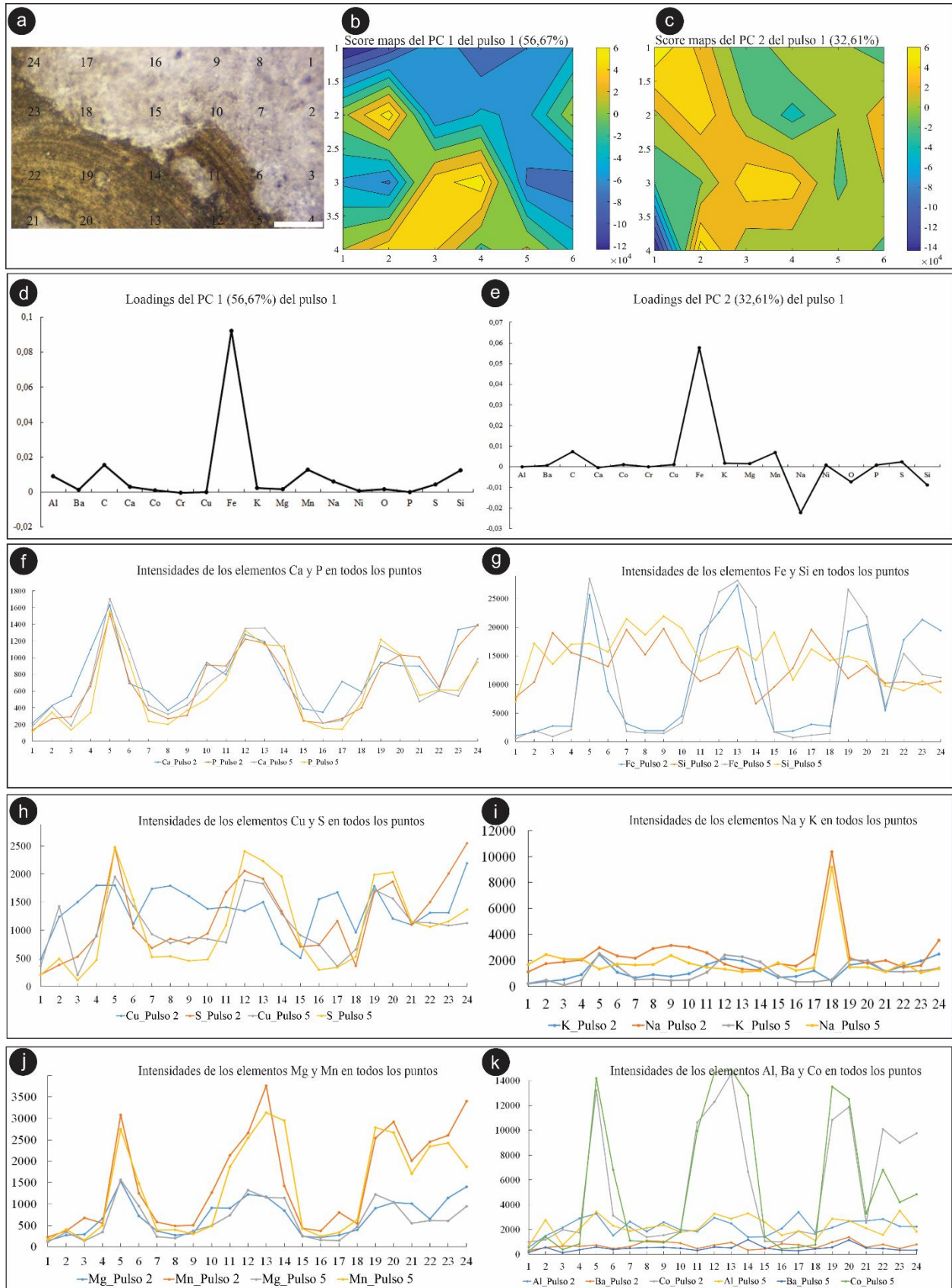


Figura 18: a) Localización de los puntos analizados de la muestra de Laguna del Carbón (MPM-PI-1942-1). b) *Score map* del PC 1 del pulso 1. c) *Score map* del PC 2 del pulso 1. d) *Loadings* del PC 1 del pulso 1. e) *Loadings* del PC 2 del pulso 1. f) Intensidades de los elementos Ca y P en todos los puntos. g) Intensidades de los elementos Fe y Si en todos los puntos. h) Intensidades de los elementos Cu y S en todos los puntos. i) Intensidades de los elementos Na y K en todos los puntos. j) Intensidades de los elementos Mg y Mn en todos los puntos. k) Intensidades de los elementos Al, Ba y Co en todos los puntos.

5.2.5. Espectroscopía Raman

El espectro Raman obtenido del caparazón exhibió dos bandas prominentes ubicadas en las regiones $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$, similares a las observadas en los espectros de los caparazones del resto de las localidades analizadas (Fig. 19).

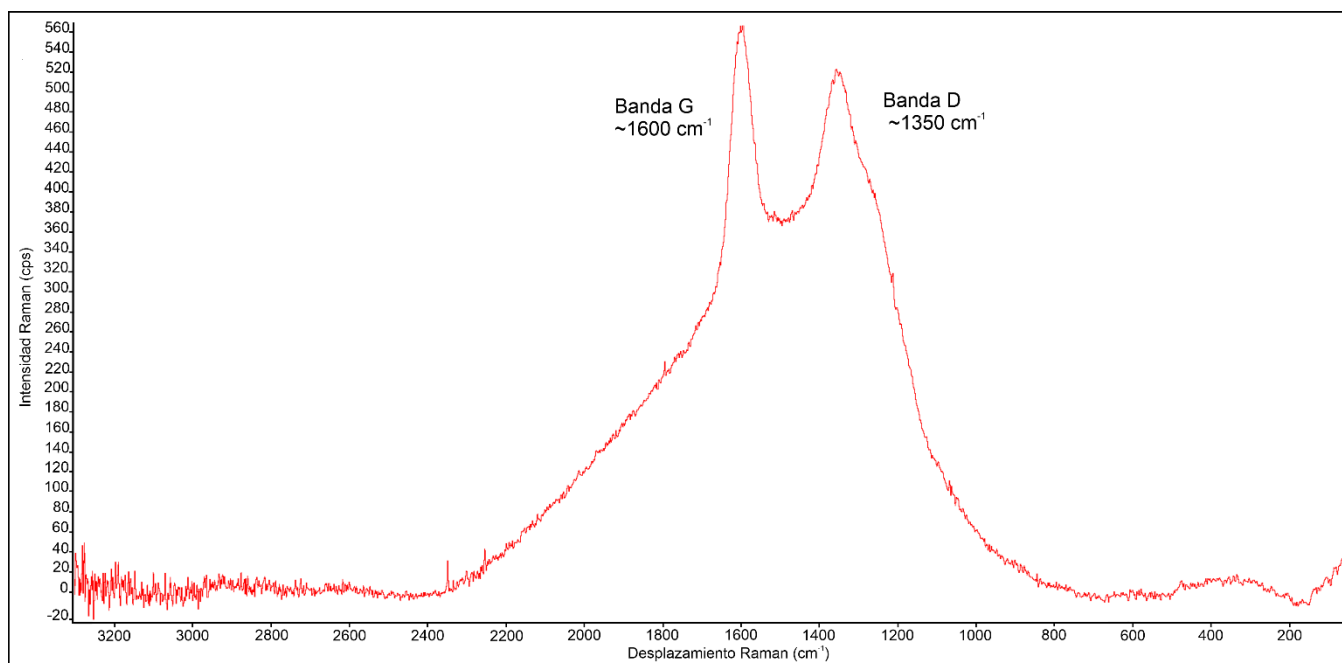


Figura 19: Espectro Raman del caparazón (MPM-PI-1942-4) de la Laguna del Carbón.

Localidad Mina del Gobierno

5.2.6. Análisis multivariado: Espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS)

Escalamiento multidimensional no métrico (NMDS) y Análisis de similitudes (ANOSIM)

En el gráfico de escalamiento presentado en la Figura 20 no se observó ningún tipo de agrupamiento de las categorías utilizadas y la mayoría de los puntos, tanto círculos, como

cuadrados y triángulos (correspondientes cada uno a un espectro) se ubicaron muy cercanos entre sí. Es decir, que los espectros estudiados son muy similares entre sí o no presentan patrones diferenciados que permitan identificar grupos claros basados en las características analizadas. Sin embargo, el valor de *stress* es de 0,11, lo cual es relativamente cercano al umbral de 0,1 y por lo tanto este valor sugiere que la representación gráfica no es óptima. Por lo que, podría ser que el gráfico NMDS no refleje de manera efectiva las relaciones de distancia entre ellas. De igual forma, el análisis ANOSIM ($R=0,079$, $p=0,012$), indicaría que hay diferencias significativas entre los espectros, pero muy pequeñas, lo que confirmaría este alto grado de similitud representado en el gráfico. Sin embargo, existe una dispersión notoria de los espectros correspondiente al fósil en comparación con los espectros de la roca. En resumen, la falta de agrupamientos, junto con un *stress* relativamente alto y un R bajo, sugiere que las muestras son en general similares, pero hay diferencias sutiles que pueden ser significativas desde el punto de vista estadístico, aunque no suficientemente fuertes para ser visualmente evidentes en el gráfico NMDS.

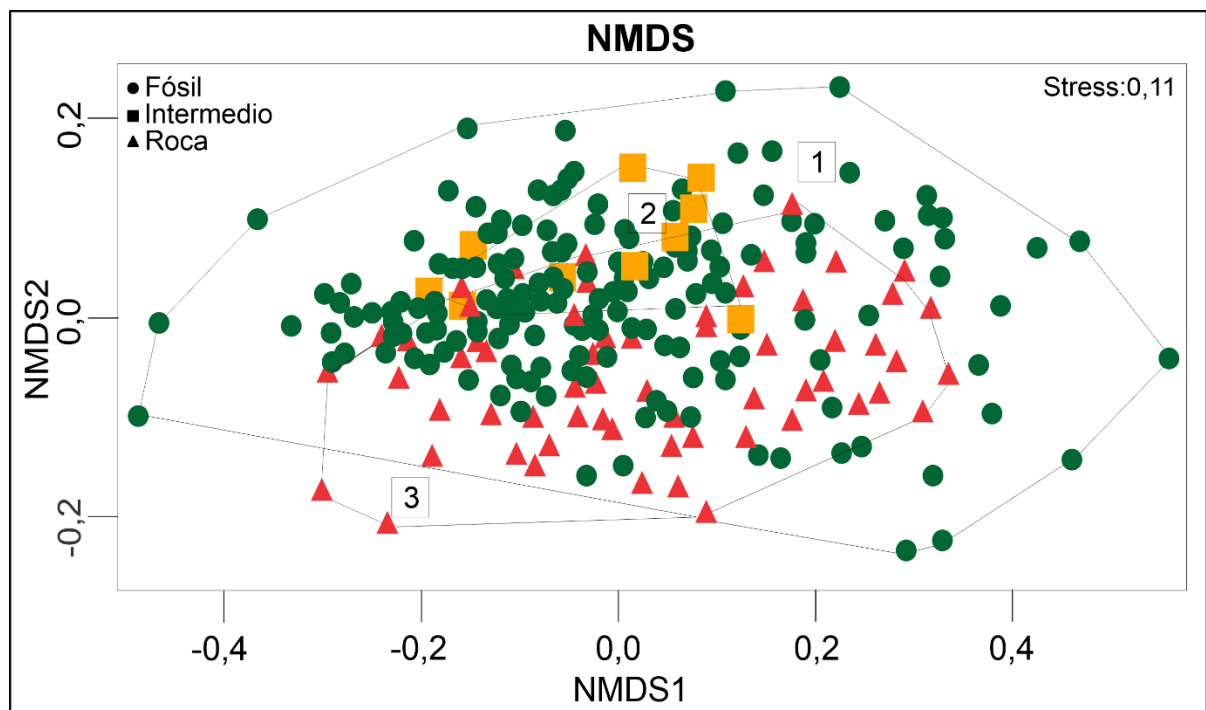


Figura 20: Gráfico NMDS de los puntos correspondientes a los espectros LIBS del caparazón y de la roca de la localidad Mina del Gobierno (MPM-PI-1941-1). Los círculos verdes representan a los pulsos asociados a la categoría

fósil (agrupación 1), los cuadrados amarillos corresponden a los pulsos de categoría intermedia (agrupación 2) y los triángulos rojos asociados a la categoría roca (agrupación 3).

Identificación de líneas espectrales

En la Figura 21 se muestra que para PC1 las cargas positivas (coloración amarilla en el *score map*) corresponden a Al, C, Ca, Fe, Mg, Mn, O y Si, mientras que, los valores negativos (coloración naranja, verde y azul en el *score map*) fueron para Ba, Co, Cr, Cu, K, Na, Ni, P y S. Los *loadings* positivos del PC 2 fueron para el Ba, C, Ca, Co, Cr, Cu, K, Mg, Mn, Na, Ni, P y S, y están representados de color celeste, verde y amarillo en el *score map*, mientras que los valores negativos de *loadings* (de coloración azul) fueron para los elementos Fe, O y Si.

En este caso, las intensidades de los elementos que se compararon corresponden a las del pulso 2 y pulso 10. No existe una correspondencia clara entre el aumento de intensidad de alguno de los elementos en particular y los puntos correspondientes al caparazón o la roca sedimentaria. Sin embargo, podríamos considerar que el pulso 2 del Ca sigue un patrón de distribución correspondiente al caparazón.

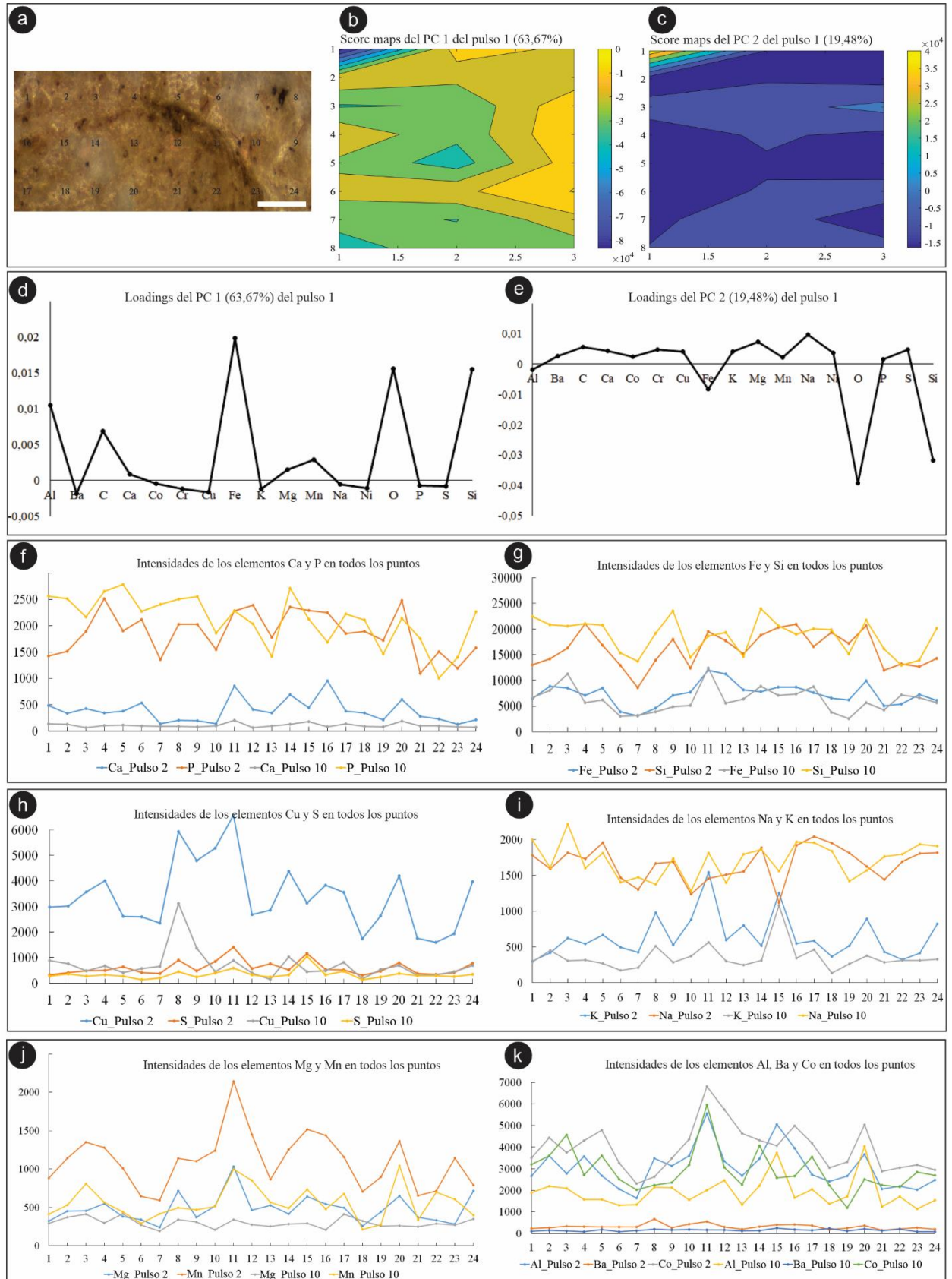


Figura 21: a) Localización de los puntos analizados de la muestra de Mina del Gobierno (MPM-PI-1941-1). b) *Score map* del PC 1 del pulso 1. c) *Score map* del PC 2 del pulso 1. d) *Loadings* del PC 1 del pulso 1. e) *Loadings* del PC 2 del pulso 1. f) Intensidades de los elementos Ca y P en todos los puntos. g) Intensidades de los elementos Fe y Si en todos los puntos. h) Intensidades de los elementos Cu y S en todos los puntos. i) Intensidades de los elementos Na y K en todos los puntos. j) Intensidades de los elementos Mg y Mn en todos los puntos. k) Intensidades de los elementos Al, Ba y Co en todos los puntos.

del pulso 1. f) Intensidades de los elementos Ca y P en todos los puntos. g) Intensidades de los elementos Fe y Si en todos los puntos. h) Intensidades de los elementos Cu y S en todos los puntos. i) Intensidades de los elementos Na y K en todos los puntos. j) Intensidades de los elementos Mg y Mn en todos los puntos. k) Intensidades de los elementos Al, Ba y Co en todos los puntos.

5.2.7. Espectroscopía Raman

Los resultados Raman para esta localidad fueron similares a los obtenidos para las localidades Puesto Raspuzzi y Laguna del Carbón, mostrando las dos bandas características del carbono amorfo (*Fig. 22*).

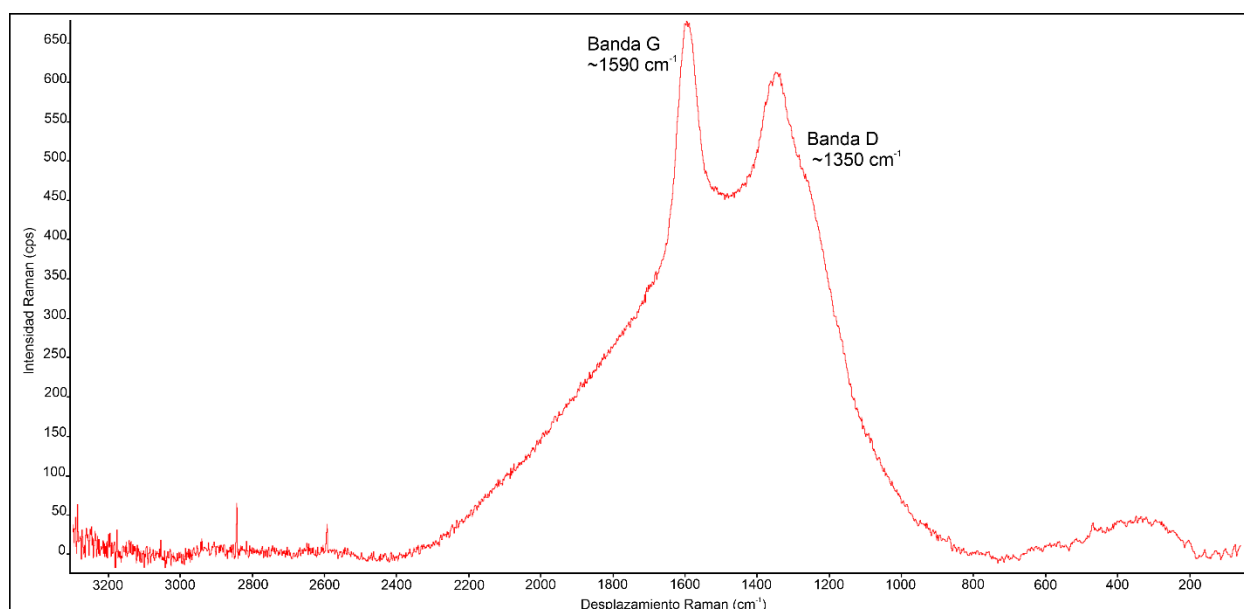


Figura 22: Espectro Raman del caparazón de la localidad Mina del Gobierno (MPM-PI-1941-4).

Localidad Estancia Meseta Chica

5.2.8. Análisis multivariado: Espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS)

Escalamiento multidimensional no métrico (NMDS) y Análisis de similitudes (ANOSIM)

En la Figura 23 se puede observar que los puntos que representan los espectros clasificados como F y R están separados entre sí. Los puntos correspondientes a los espectros que se colocaron en la categoría I se ubicaron dentro de los límites de los puntos relacionados a la categoría F. En este caso, el *stress* es igual a 0,09, lo cual indica que la disposición de los

puntos refleja adecuadamente las relaciones de distancia entre las muestras. A su vez, el análisis ANOSIM demostró diferencias moderadas a fuertes entre las categorías de espectros (Fy R) y que estas diferencias son estadísticamente significativas ($R=0,571$ y $p=0,001$).

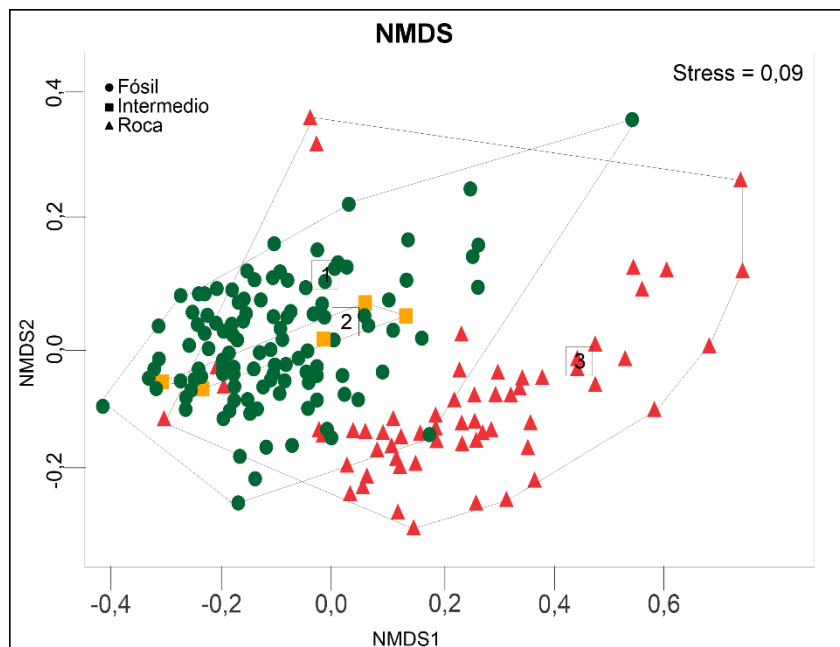


Figura 23: Gráfico NMDS de los puntos correspondientes a los espectros LIBS del caparazón y de la roca de la localidad Estancia Meseta Chica (MPM-PI-1940-1). Los círculos verdes representan a los pulsos asociados a la categoría fósil (agrupación 1), los cuadrados amarillos corresponden a los pulsos de categoría intermedia (agrupación 2) y los triángulos rojos asociados a la categoría roca (agrupación 3).

Identificación de líneas espectrales

La Figura 24 muestra la ubicación de los puntos analizados (*Fig. 24a*), los *scores maps* de PC 1 y PC 2 para el pulso 1 (*Fig. 24b, c*) y sus respectivos *loadings* (*Fig. 24d, e*). Para el PC 1 (78,63%), los valores positivos (coloración amarilla) correspondieron a Al, Ba, C, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, O, P y Si, mientras que los valores negativos (rango de naranja, verde, azul) correspondieron a Co, Cr, Cu, Ni y S. Para PC 2 (11,88% de la varianza) los valores negativos de *loadings* correspondieron a Al, O y Si, y los valores positivos Ba, C, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P y S.

La distribución de las intensidades de los elementos Ca, P, Fe, K, Mg, Mn, S, Ba y Co, en los diferentes puntos, siguieron patrones de distribución similares, en los que las mayores

intensidades se reflejaron en los puntos correspondientes al caparazón, mientras que las intensidades más altas de Si estuvieron asociadas con la roca. No se pudo encontrar correspondencia entre las altas intensidades de Cu, Na y Al y los puntos del fósil o matriz.

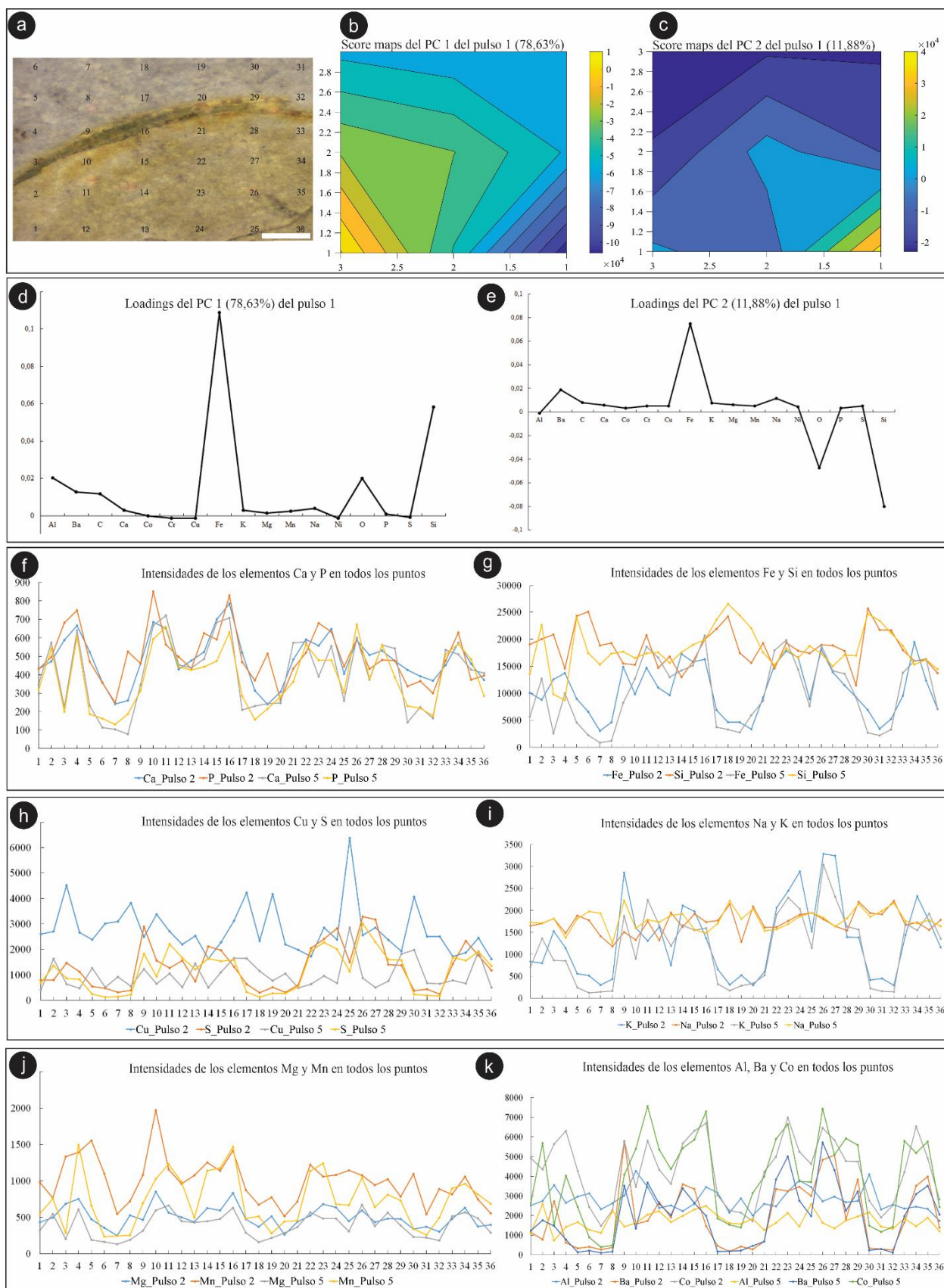


Figura 24: a) Localización de los puntos analizados de la muestra de la localidad Estancia Meseta Chica (MPM-PI-1940-1). b) *Score map* del PC 1 del pulso 1. c) *Score map* del PC 2 del pulso 1. d) *Loadings* del PC 1 del pulso 1. e) *Loadings* del PC 2 del pulso 1. f) Intensidades de los elementos Ca y P en todos los puntos. g) Intensidades de los elementos Fe y Si en todos los puntos. h) Intensidades de los elementos Cu y S en todos los puntos. i) Intensidades de los elementos Na y K en todos los puntos. j) Intensidades de los elementos Mg y Mn en todos los puntos. k) Intensidades de los elementos Al, Ba y Co en todos los puntos.

5.2.9. Espectroscopía Raman

El espectro Raman del caparazón exhibió dos bandas prominentes ubicadas en las regiones $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 25).

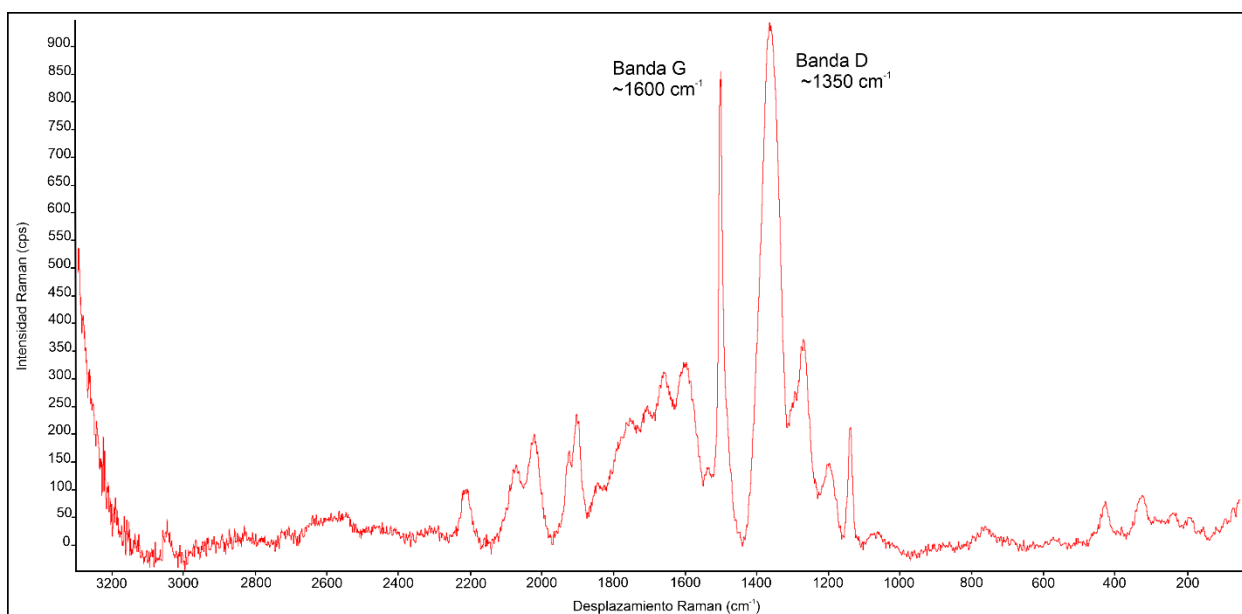


Figura 25: Espectro Raman del caparazón de la localidad Estancia Meseta Chica (MPM-PI-1940-4).

Localidad Estancia La Matilde

5.2.10. Análisis multivariado: Espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS)

Escalamiento multidimensional no métrico (NMDS) y Análisis de similitudes (ANOSIM)

El análisis NMDS (Fig. 26) muestra tres agrupaciones de espectros que corresponden a las tres categorías asignadas (F, I y R), lo que indica diferencias entre los puntos medidos ($\text{stress}=0,07$), principalmente entre los puntos asignados al fósil y los asignados a la roca. Para el análisis de disimilitud, se obtuvo un valor de rango (R) igual a 0,723 con un p igual a 0,001;

estos valores sugieren una gran disimilitud entre los espectros F, R e I, lo que implica que las muestras dentro de los mismos grupos son más similares entre sí que a las de otros grupos espectrales. El $p=0,001$ refuerza la conclusión de que las diferencias observadas son estadísticamente significativas.

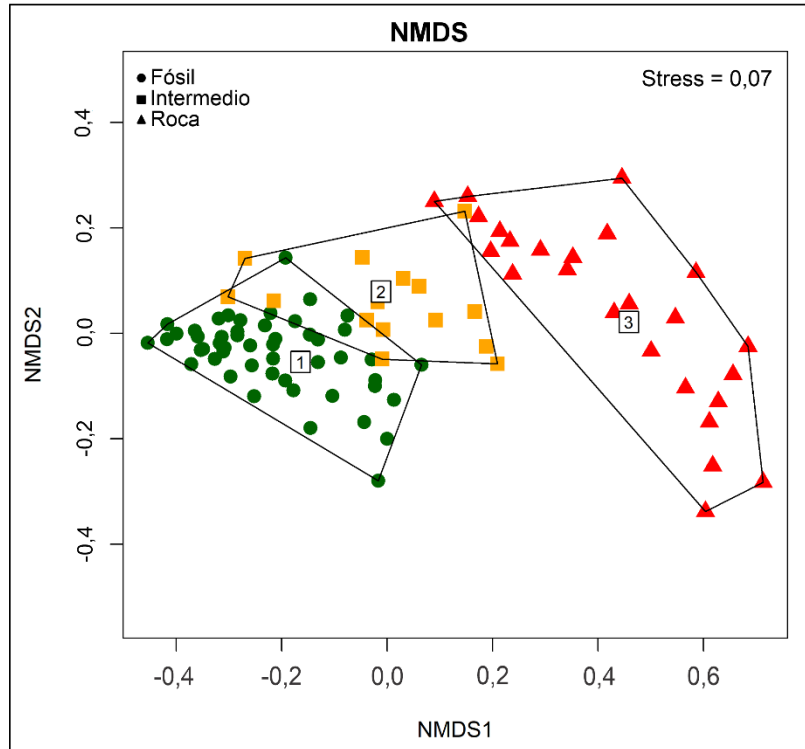


Figura 26: Gráfico NMDS de los puntos correspondientes a los espectros LIBS de caparazón y roca de la localidad Estancia La Matilde (MPM-PI-1943-1). Los círculos verdes representan a los pulsos asociados a la categoría fósil (agrupación 1), los cuadrados amarillos corresponden a los pulsos de categoría intermedia (agrupación 2) y los triángulos rojos asociados a la categoría roca (agrupación 3).

Identificación de líneas espectrales

La Figura 27 muestra la ubicación de los puntos analizados (Fig. 27a), los *scores maps* de PC 1 y PC 2 para el pulso 1 (Fig. 27b, c) y sus respectivos *loadings* (Fig. 27d, e). Las imágenes hiperespectrales revelan diferencias en la composición química de la roca y el caparazón. Para la imagen hiperespectral de PC 1 (67,95% de la varianza), la coloración amarilla (y derivadas) corresponde a *loadings* positivos. Los elementos que presentaron *loadings* positivos fueron Al, C, Cu, Fe, K, Mg, Na, O, P y Si mientras que los elementos que expresaron *loadings* negativos

(correspondiente a la coloración azul en las puntuaciones) fueron Ca, Mn y S ya que se muestra en la Fig. 27d. La coloración amarilla de la imagen hiperespectral del PC 2 (19,67%), en este caso implica valores menores que cero (observar la barra de color en los mapas de puntuación) y corresponde a Cu, Fe, K, Mg, Na y P (Fig. 27c, e).

En la Figura 27 se comparan las intensidades emitidas por los elementos Ca-P, Fe-Si, Cu-S, Na-K, Mg-Mn y Al-Ba-Co correspondientes al pulso 2 y al pulso 5 de todos los puntos analizados (Fig. 27f-k). Esto permite comparar los espectros obtenidos del caparazón y de la roca en diferentes puntos, así como a diferentes profundidades.

Se registró una distribución homogénea de los elementos Ca y P (Fig. 27f). Fe y Si mostraron intensidades opuestas, Fe expresó intensidades altas para los puntos correspondientes al caparazón mientras que Si las mostró en los puntos correspondientes a la roca (Fig. 27g). Respecto al Cu y al S, ambos siguen una distribución similar a la del Fe, sin embargo, se puede observar que las intensidades registradas para el S fueron menores (Fig. 27h). El K, Na, Ba y Co siguieron patrones de distribución de altas intensidades, para los puntos correspondientes al caparazón. Para los casos de Al y Mg no se encontró correspondencia entre las intensidades y los puntos. El Mn siguió un patrón de distribución muy similar al del Si (Fig. 27i-k).

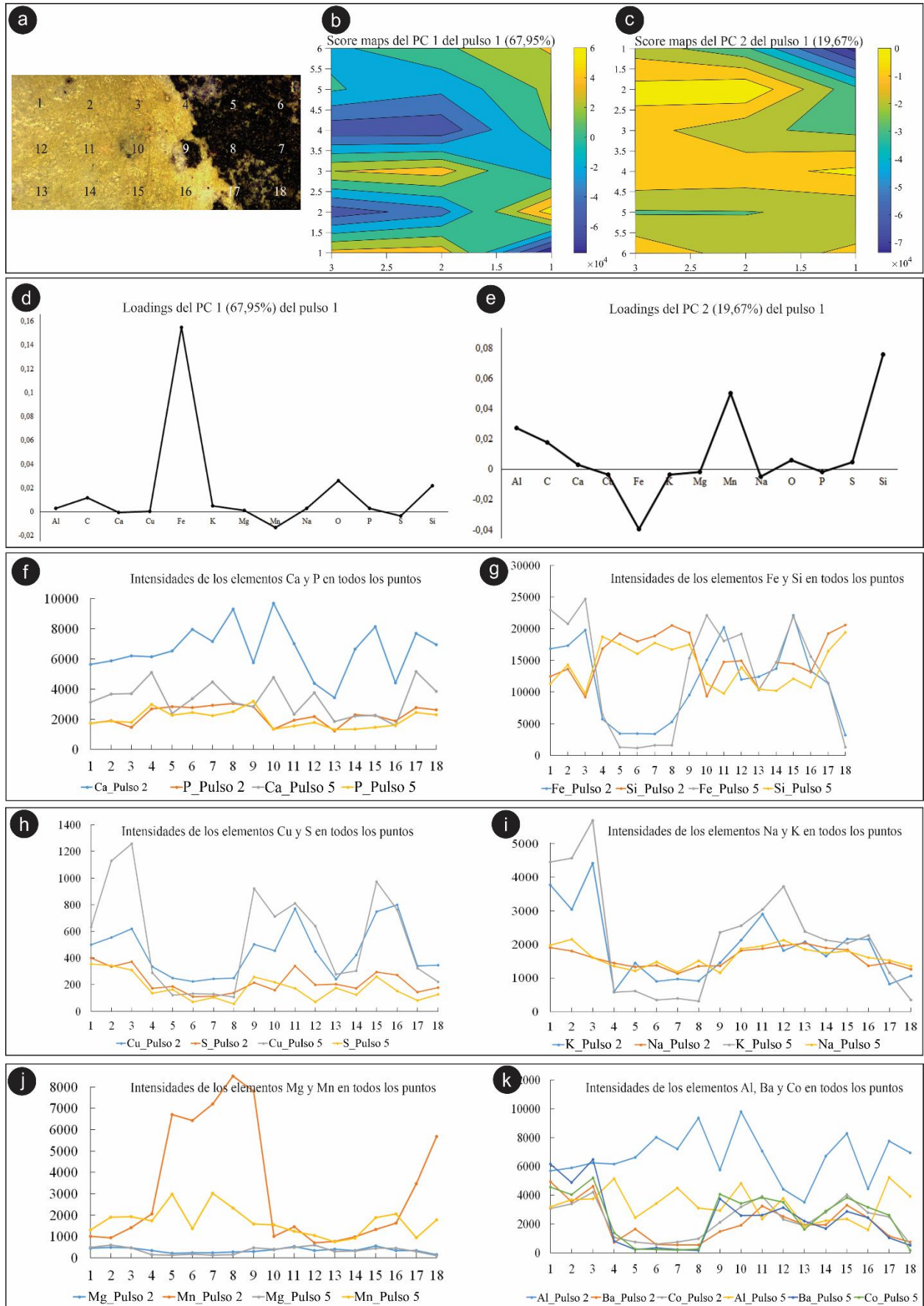


Figura 27: a) Localización de los puntos analizados de la muestra de Estancia La Matilde (MPM-PI-1943-1). b) *Score map* del PC 1 del pulso 1. c) *Score map* del PC 2 del pulso 1. d) *Loadings* del PC 1 del pulso 1. e) *Loadings* del PC 2 del pulso 1. f) Intensidades de los elementos Ca y P en todos los puntos. g) Intensidades de los elementos Fe y Si en todos los puntos. h) Intensidades de los elementos Cu y S en todos los puntos. i) Intensidades de los elementos Na y K en todos los puntos. j) Intensidades de los elementos Mg y Mn en todos los puntos. k) Intensidades de los elementos Al, Ba y Co en todos los puntos.

Localidad Estancia El Malacara

5.2.11. Análisis multivariados: Espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS)

Escalamiento multidimensional no métrico (NMDS) y Análisis de similitudes (ANOSIM)

La representación NMDS muestra dos agrupaciones que convergen en la zona central del gráfico (los puntos correspondientes a F y a R se superponen) (*Fig. 28*). Los puntos categorizados como I quedaron, en su mayoría, agrupados en la región de los puntos correspondiente a F y algunos pocos están dentro de la zona de la agrupación correspondiente a los puntos de la categoría R. La representación resultó bastante buena (*stress*= 0,08), sugiriendo que la disposición de los puntos refleja adecuadamente las relaciones de distancia entre las muestras. El $R=0,20$ sugiere una baja disimilitud entre los grupos espectrales analizados. Esto implica que no hay diferencias marcadas entre los grupos espectrales. Por otro lado, el valor $p=0,001$ indica que, a pesar de la baja disimilitud reflejada en el R, las diferencias observadas son altamente significativas desde el punto de vista estadístico. Esto sugiere que, aunque las muestras sean similares en términos de disimilitud, hay diferencias que son significativas y que podrían ser relevantes en este estudio.

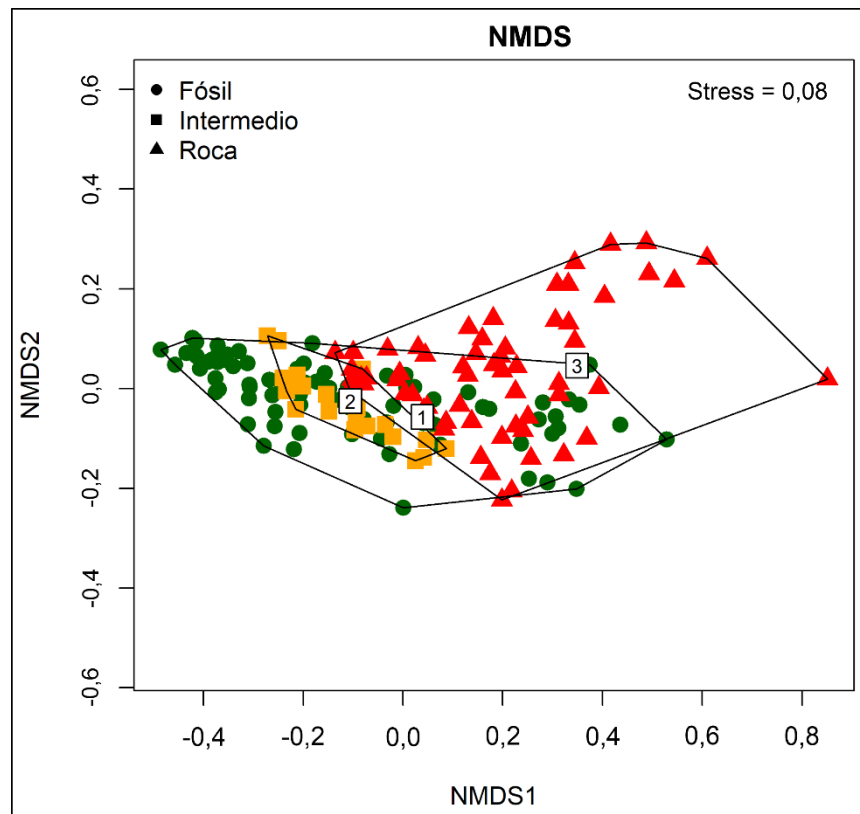


Figura 28: Gráfico NMDS de los puntos correspondientes a los espectros LIBS de caparazón y matriz de roca correspondientes de la localidad Estancia El Malacara (MPM-PI-1944-1). Los círculos verdes representan a los pulsos asociados a la categoría fósil (agrupación 1), los cuadrados amarillos corresponden a los pulsos de categoría intermedia (agrupación 2) y los triángulos rojos asociados a la categoría roca (agrupación 3).

Identificación de líneas espectrales

La Figura 29 presenta la ubicación de los puntos analizados (Fig 29a), los *scores maps* de PC 1 y PC 2 para el pulso 1 (Fig. 29b, c) y sus respectivos *loadings* (Fig. 29d, e). Las imágenes hiperespectrales revelan diferencias en la composición química de la roca y el caparazón. Para la imagen hiperespectral de PC 1 (67,98 % de la varianza explicada), la coloración amarilla (y derivadas) corresponde a los *loadings* positivos. Los elementos que presentaron *loadings* positivos fueron Al, C, Fe, Mn, O y Si, mientras que, los elementos que expresaron *loadings* negativos (correspondiente a las coloraciones anaranjado, verde y azul) fueron Ba, Ca, Co, Cr, Cu, K, Mg, Na, Ni, P y S. La coloración celeste verdosa y amarilla de la imagen hiperespectral del PC 2 (15,22 % de la varianza explicada), corresponden principalmente a Si y O, mientras que

la coloración azul del *score map* está relacionada a los elementos con *loadings* negativos, tales como Al, Ba, C, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P y S (*Fig. 29c, e*).

Conjuntamente, en la Figura 29 se comparan las intensidades emitidas por los elementos Ca-P, Fe-Si, Cu-S, Na-K, Mg-Mn y Al-Ba-Co correspondientes al pulso 2 y al pulso 5, de todos los puntos analizados en la muestra (*Fig. 29f-k*). Sin embargo, no se pudo determinar una correlación directa entre alguno de los elementos y los puntos correspondientes al caparazón o a la roca.

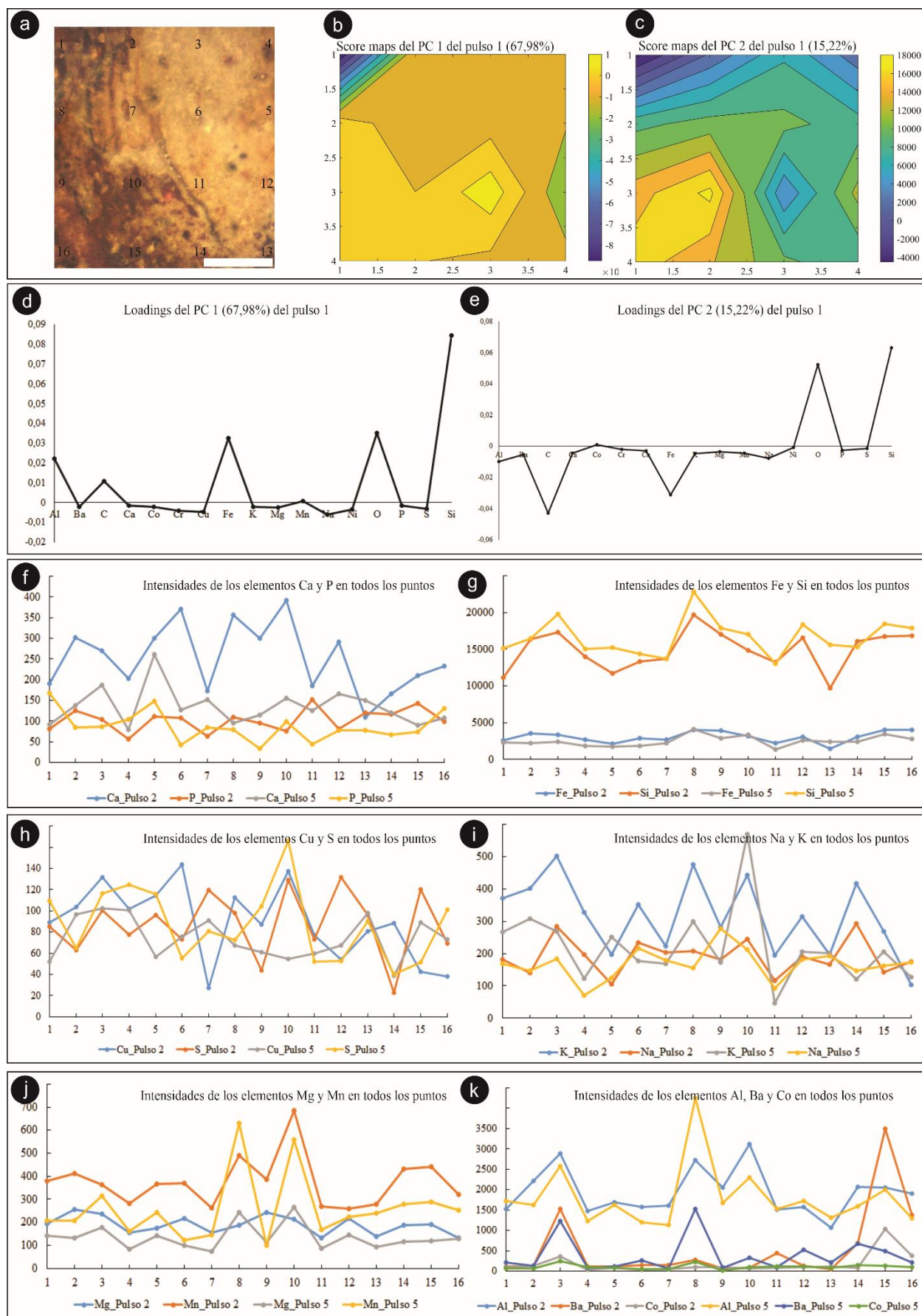


Figura 29: a) Localización de los puntos analizados de la muestra de Estancia El Malacara (MPM-PI 1944-1). b) *Score map* del PC 1 del pulso 1. c) *Score map* del PC 2 del pulso 1. d) *Loadings* del PC 1 del pulso 1. e) *Loadings* del PC 2 del pulso 1. f) Intensidades de los elementos Ca y P en todos los puntos. g) Intensidades de los elementos Fe y Si en todos los puntos. h) Intensidades de los elementos Cu y S en todos los puntos. i) Intensidades de los elementos Na y K en todos los puntos. j) Intensidades de los elementos Mg y Mn en todos los puntos. k) Intensidades de los elementos Al, Ba y Co en todos los puntos.

5.3. Localidad Laguna del Molino

Para la localidad Laguna del Molino, no fue posible obtener información química mediante las técnicas de FRX-WDS ni LIBS, debido a la naturaleza del material litológico. Sin embargo, meses antes de la finalización de esta tesis, se logró realizar un corte petrográfico que proporcionó datos sobre la composición de la roca portadora (Fig. 30). La muestra de esta localidad corresponde a una roca organógena con mineralización de dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Se observa un alto contenido de materia orgánica, que incluye restos vegetales de algas carofitas y rizolitos, así como marcas de evidencia de exposición aérea. Además, se identifican intraclastos pedogenizados, los cuales presentan un teñido en los bordes por óxidos de hierro.

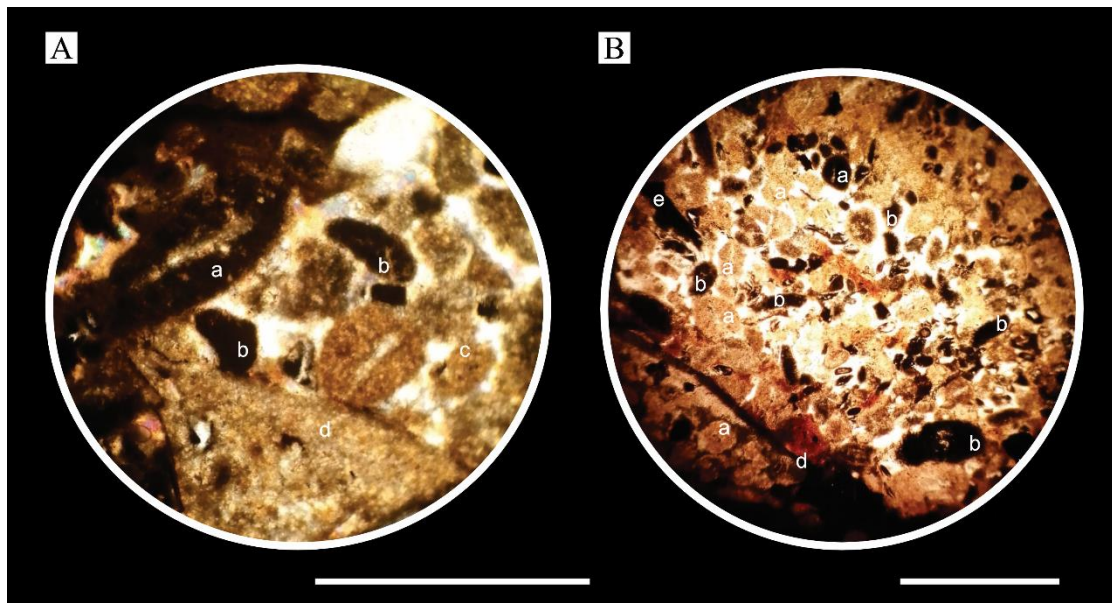


Figura 30: Corte petrográfico de muestra de roca de la Localidad Laguna del Molino (MPM-PI-1945-2). A y B) Corresponden a dos sectores distintos de una misma roca. a) Carofita. b) Intraclastos con óxidos de hierro

(pedogenizados). c) Peloide de micrita de origen algal y agregado de peloides. d) Rhizolito con óxidos de hierro. e) Resto Leñoso. Escalas: 0,5 mm.

5.4. Paleotemperaturas estimadas a partir del análisis de los espectros Raman

En la siguiente Tabla 10 se exponen los resultados obtenidos a partir de la deconvolución de los espectros obtenidos.

		Tipo de pico	Centro	Altura	Área	FWHM	D1/G (I relación)	$T (^{\circ}\text{C}) = -2.15 (\text{FWHM-D } 1) + 478$
Laguna del carbón	G	Lorentzian	1565,68	48,9413	3584,63	46,6283	4,6956456	231,13915+/- 11,911
	D1	PseudoVoigt	1344,69	229,811	40051,3	114,819		
	D2	PseudoVoigt	1595,12	212,979	12590,4	54,282		
	D4	PseudoVoigt	1245	138,97	20758,2	147,203		
	D3	PseudoVoigt	1504,25	81,6887	20426,6	234,911		
Mina del Gobierno	G	Lorentzian	1570	37,1747	4186,35	71,6916	7,060285624	252,30375+/- 5,83897
	D1	PseudoVoigt	1344,94	262,464	34649	104,975		
	D2	PseudoVoigt	1592,74	269,77	17379,5	57,9588		
	D4	PseudoVoigt	1245	187,961	27960,3	139,747		
	D3	PseudoVoigt	1490	102,909	25396,5	231,841		
Ea. Meseta Chica	G	Lorentzian	1570	39,7399	3855,9	61,7702	5,497346496	242,9061+/- 13,1365
	D1	PseudoVoigt	1346,14	218,464	34770,9	109,346		
	D2	PseudoVoigt	1593,91	215,714	13964,2	57,0405		
	D4	PseudoVoigt	1245	151,908	24199,5	149,656		
	D3	PseudoVoigt	1490	81,9869	20591,7	235,947		

Tabla 10: Datos obtenidos a partir de los espectros Raman de las localidades Laguna del Carbón, Mina del Gobierno y Ea. Meseta Chica, con los cuales se calcularon las paleotemperaturas correspondientes.

En la Figura 31 se muestran los espectros deconvolucionados de las tres localidades analizadas. La temperatura estimada para cada localidad fue la siguiente: Laguna del carbón: 230°C; Mina del Gobierno: 252 ° C y Ea. Meseta Chica: 243°C.

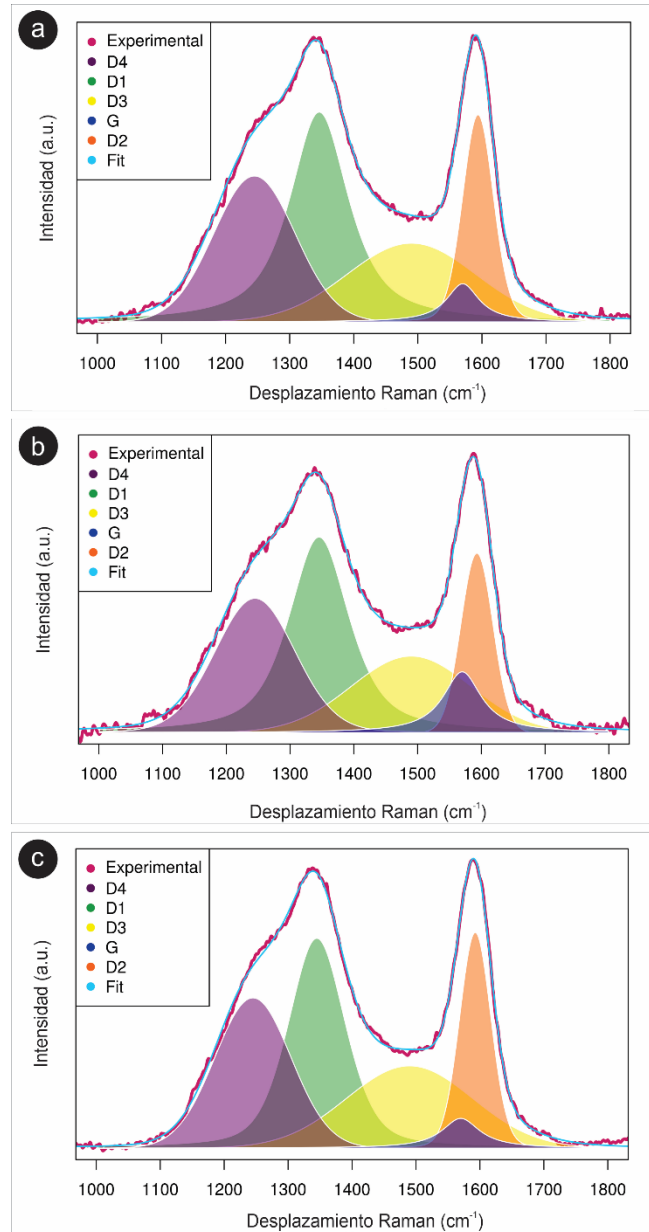


Figura 31: Espectros Raman. El espectro experimental (violeta) es el obtenido por el equipo Raman en el análisis. El espectro Fit (celeste) es el espectro ajustado mediante el modelo. Las bandas D1 (verde), D2 (anaranjado), D3 (amarillo), D4 (bordo) y G (azul) corresponden a las bandas deconvolucionadas de los dos picos principales D y G. a) Espectros deconvolucionados obtenidos de la muestra MPM-PI-1942-4 de la localidad Laguna del Carbón. b) Espectros deconvolucionados obtenidos de la muestra MPM-PI-1940-4 de la localidad Meseta Chica. c) Espectros deconvolucionados obtenidos de la muestra MPM-PI-1941-4 de la localidad Mina del Gobierno.

5.5. Resumen de los resultados obtenidos con respecto a la composición química

En la Tabla 11 se presenta un resumen de los resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral. La tabla muestra en la primera y segunda fila las diferentes coloraciones observadas en los caparazones de las siete localidades estudiadas, relacionándolas con los tipos y clases propuestas por Tasch (1982), Hu et al. (2020) y Epstein et al. (1977). Desde la tercera hasta la sexta fila, se exponen los resultados de los análisis multivariados realizados a partir de los espectros LIBS, así como los elementos químicos asociados a los caparazones y a la roca, identificados mediante dichos espectros. Por último, se incluyen las paleotemperaturas calculadas para las localidades Laguna del Carbón, Mina del Gobierno y Meseta Chica.

	Puesto Raspuzzi	Laguna del carbón	Mina del Gobierno	Meseta Chica	Ea La Matilde	Ea El Malacara	Laguna del Molino
Coloración	Negra-gris marrón	gris marrón	Similar a la roca que lo contiene	Amarillo claro	Amarillo vidrioso	Similar a la roca que lo contiene	Similar a la roca que lo contiene
Tipo	1 (en esta Tesis)	1(en esta Tesis)	3(en esta Tesis)	1(en esta Tesis)	2(en esta Tesis)	3(en esta Tesis)	1(en esta Tesis)
	1C (300°-400°C) Tasch	2Br (450°C-600°C)	7G (1200°C)	2Br (450°C-600°C)	2Br (450°C-600°C) ó 7G (1200°C)	7G (1200°C)	7G (1200°C)
	4 (Negro) Hu et al.	1-2 (Marrón claro) ó 6-7 (Marrón) Hu et al.	8? (Sin caparazón)	3 (Amarillo)	3 (Amarillo)	8? (Sin caparazón)	8? (Sin caparazón)
	CAI 1.5-5 (50°- 480°C)	CAI 3-6.5 (110°C- 610°C)	CAI 8 (>600°C)	CAI 1 (<50°C-80°C)	CAI 1-1.5 (<50°C- 90°C)	CAI 8 (>600°C)	CAI 8 (>600°C)
NMDS	Dos agrupaciones con puntos en común	Dos agrupaciones bien diferenciadas	No se formaron agrupaciones	Dos agrupaciones con algunos puntos en común	Tres agrupaciones	Dos agrupaciones con algunos puntos en común	
Caparazón	Ca, Fe, K, Mg, Mn, Al y Ba	Ca, P, Fe, S, Mg, Mn, Na y Co	Ca (pulso 2)	Ca, P, Fe, K, Mg, Mn, S, Ba y Co	Fe Cu y al S K, Na, Ba y Co		
Roca	Si			Si	Si, Mn		
Sin correspondencia específica	P, Cu, S, Na y Co	Si, K, Al y Ba	P, Fe, S, Mg, Mn, Na y Co Si, K, Al y Ba	Cu, Na y Al	Ca y P Al y Mg	Fe Cu y al S K, Na, Ba y Co Si Mn Ca y P Al y Mg	
Temperatura obtenida por deconvolución	No calculada	230°C	252 ° C	243°C	No calculada	No calculada	

Tabla 11: Resumen de los resultados obtenidos referente a la coloración del caparazón y los principales resultados químicos de todas las muestras analizadas.

CAPÍTULO 6: DISCUSIÓN

Interpretación tafonómica

6.1. Etapa bioestratinómica

El estudio tafonómico es una herramienta que permite comparar fósiles entre dos o más yacimientos (Fernández-López, 2000). En esta Tesis Doctoral se analizaron los índices correspondientes a eventos pre-enterramiento (bioestratinómicos) y pos-enterramiento (fosildiagenético), que modificaron a los camarones almeja de manera estructural, espacial y química. Los mecanismos se discuten en secciones separadas, pero debe considerarse que estos procesos pudieron haber afectado al organismo o resto de manera simultánea.

Fragmentación

La fragmentación de los restos fósiles puede ser resultado de diversas causas, puede ocurrir durante la vida del organismo, como consecuencia de la depredación y la muerte simultánea, de manera postmortem, en la superficie, debido a procesos de transporte (remoción o removilización) o a la acción de pisoteo y carroñeo. La fragmentación también puede ocurrir dentro del sedimento, incluso sin que los restos sean expuestos en la superficie, como consecuencia de la reelaboración del sedimento que los contiene, así como en la diagénesis profunda, ocasionada por fuerzas tectónicas o simplemente por la presión litostática.

Como se mencionó anteriormente, algunos de los procesos ocurridos postmortem están relacionados principalmente, al transporte del resto y provocan la remoción o removilización del mismo. La remoción tafonómica comprende los procesos de desplazamiento sobre el sustrato de los elementos previamente acumulados (Fernández-López, 2000) es decir, es un mecanismo bioestratinómico que provoca el transporte dentro del sistema fluvio-lacustre (Kidwell, 1991; Kidwell y Bosence, 1991). Por otro lado, el proceso de reelaboración consiste en el desenterramiento y posterior desplazamiento de los restos y/o señales de entidades biológicas (Fernández-López, 2000) (*Fig. 32*). Kidwell y Bosence (1991) denominan a este último proceso, retrabajo o reelaboración hidráulica y lo encasillan como un proceso fosildiagenético.

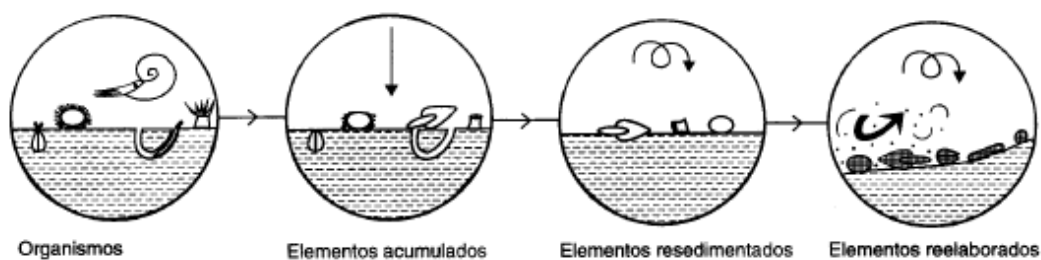


Figura 32: Esquema que ejemplifica el proceso de resedimentación y reelaboración tafonómica. Extraído de Fernández-López, 2000.

El oleaje y las corrientes son los factores más efectivos que provocan el desplazamiento de los elementos sobre el sustrato, y generan la ruptura de los fósiles, debido a colisiones acontecidas entre sí o con el sedimento (Fernández-López, 2000). Por otro lado, los agentes bióticos como depredadores y excavadores, también, son considerados causales relevantes en la fragmentación de los restos (Brett y Baird, 1986; Brandt, 1989; Gómez-Espinosa y Gío Argáez, 2009). En ocasiones, la fuerza ejercida por el peso de la columna de sedimento que cubre al fósil resulta motivo suficiente para fragmentarlo (Zugasti, 2008).

En las localidades Meseta Chica, Ea. La Matilde y Ea. El Malacara, los caparazones de camarones almeja presentaron un bajo grado de fragmentación, lo que sugiere un escaso arrastre o retrabajo físico. Estudios previos han demostrado que estos caparazones exhiben una elevada resistencia frente a la acción de agentes mecánicos, manteniendo su integridad estructural (Edgecombe y Legg, 2013; Hegna, 2012; Astrop et al., 2015). Además, se ha propuesto que la macroestructura multilaminar de los caparazones de los camarones almeja es más resistente a los procesos tafonómicos, como la descomposición, desecación y compactación, en comparación con otros organismos que poseen una cutícula no mineralizada (Astrop et al., 2015).

Estas observaciones son coherentes con la información geológica del área, que indica la presencia de sistemas fluviales, lacustres marginales y someros de baja energía (Cabaleri et al., 2012; Jiménez et al., 2021). Esta configuración ambiental se alinea con el bajo grado de

fragmentación de los caparazones en dichas localidades. En contraste, en los caparazones de las localidades Puesto Raspuzzi, Laguna del Carbón y Mina del Gobierno, se registró un grado medio de fragmentación. En estas áreas, los cuerpos de agua someros podrían haber estado afectados por oleaje ocasionado por tormentas, lo que provocó colisiones entre los caparazones o con elementos del entorno. Adicionalmente, se ha observado la presencia de individuos en una postura de “mariposa” en la localidad Mina del Gobierno (Fig. 13n). Hegna (2012) señala que el músculo aductor robusto que conecta las valvas del caparazón impide que los individuos adopten esta postura, excepto tras una descomposición casi completa y un cierto grado de turbulencia en el agua. Esta información sugiere la existencia de turbulencias ocasionales en al menos una de las localidades mencionadas. Por otro lado, los fragmentos registrados en la localidad Puesto Raspuzzi, caracterizados por su forma regular y su proximidad al caparazón del que se desprendieron, podrían estar vinculados a procesos relacionados con los estadios de muda del organismo (Astrop, 2014) (Fig. 33).

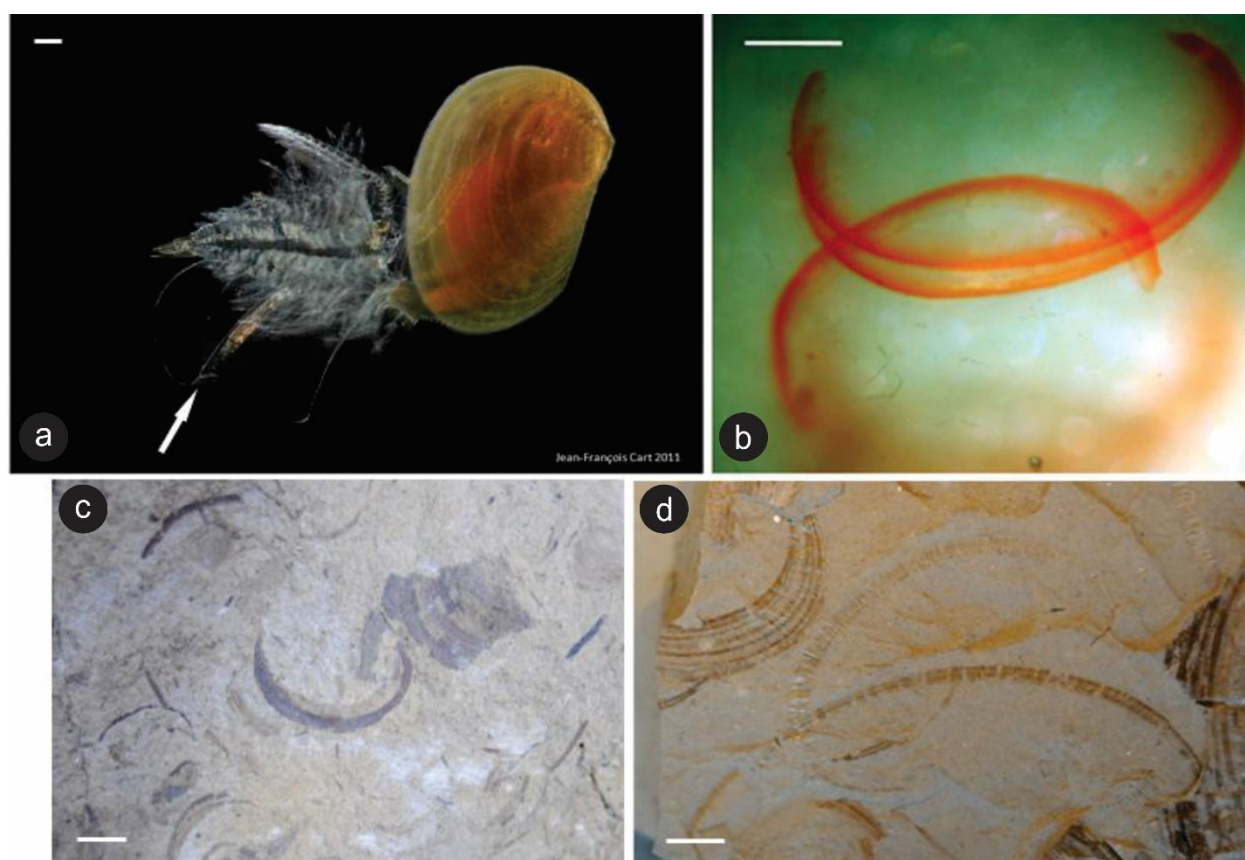


Figura 33: a) Muda de *Cyzicus tetracerus* (Popović y Gottstein-Matočec, 2006), la flecha indica el desprendimiento opalescente de la capa externa de la última banda de crecimiento que está más mineralizada que el resto de las

exuvias (Cortesía de Jean-François Cart). Escala: 1mm. b) Restos teñidos de exuvias descompuestas en *Eulimnadia* sp., solo queda la cutícula exterior de la última banda de crecimiento. Escala: 1mm. c-d) Mudras de banda de crecimiento preservadas. Escala: 1mm. c) *Eosolimnadiopsis? santacruzensis* Gallego, 1994 (Gallego y Rinaldi, 2001) y d) *Estheria middendorfi* (Jones, 1862) (Cortesía de Astrop, 2014).

Otros procesos que influyeron en las concentraciones de los caparazones de los camarones almeja incluyen la compactación y la actividad tectónica. El primero de estos procesos está relacionado con la sobrecarga generada por el sedimento tras el sepultamiento del caparazón, lo que provoca un aumento en la presión y la temperatura. Por otro lado, la actividad tectónica se asocia con movimientos orogénicos intensos que pueden provocar grandes deformaciones en los restos. Ambos procesos, tanto la compactación como los movimientos tectónicos, dejan huellas en los caparazones, manifestándose a través de deformaciones diferenciales en cada individuo (Fig. 34) (Molina, 2004). El esfuerzo extremo causado por la presión litostática es, en la mayoría de los casos documentados en esta Tesis Doctoral, el principal responsable de la ruptura del caparazón en sus zonas vulnerables, específicamente en las líneas de crecimiento del organismo. En consecuencia, los fragmentos observados están parcialmente relacionados con el ciclo vital del organismo, en particular con los estadios de muda, así como con los efectos de la sobrecarga ejercida sobre los caparazones tras el enterramiento. En términos generales, el bajo grado de transporte y el escaso retrabajo físico observado en los caparazones sugieren la presencia de ensamblajes autóctonos en todas las localidades estudiadas (Kidwell et al., 1986). La determinación de la autoctonía o aloctonía de los fósiles en estas localidades constituye uno de los aspectos que se abordarán en futuros estudios. La obtención de datos geoquímicos, como el contenido de elementos traza, junto con análisis isotópicos ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$), podrían proporcionar argumentos más sólidos para respaldar esta investigación (Hsü et al., 1982; Molina, 2004).

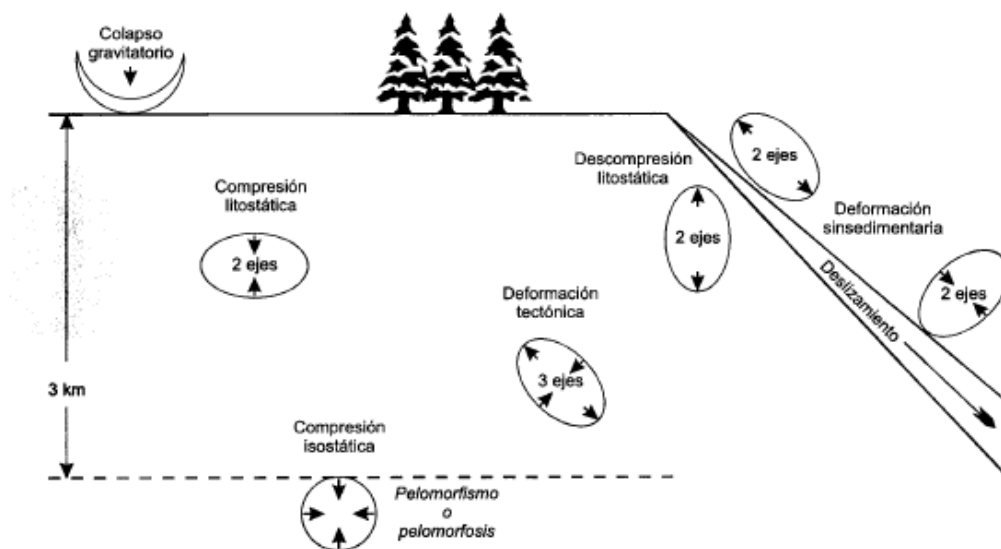


Figura 34: Elipsoides de deformación por distorsión tafonómica en distintas condiciones de la litósfera. Extraído de Fernández-López, 2000.

Otro aspecto a considerar en relación con las diferencias en los grados de fragmentación observados en algunas localidades—donde se presenta un grado medio en algunas y escaso o nulo en otras—es la posible presencia de diferentes especies con caparazones más frágiles en aquellas áreas donde se registraron fragmentos. Sin embargo, el análisis incluyó datos de la tesis de grado de la autora sobre la composición taxonómica del conjunto, revelando que todos los especímenes estudiados pertenecen a la especie *Eosolimnadiopsis? santacruzensis* Gallego, 1994 (Gallego y Rinaldi, 2001), con la excepción de los especímenes de la localidad Estancia El Malacara, que corresponden a *Cyzicus* (“Liostheria”) *malacaraensis* (Tasch, 1987) (*Material Complementario 1*). En consecuencia, en la presente Tesis Doctoral, los conjuntos de camarones almeja de las localidades estudiadas se clasifican como ensambles de tipo monotípico, lo cual sugiere, en primera instancia, que las diferencias en los grados de fragmentación no son atribuibles a la especie.

Patrones de orientación y distribución de los caparazones en el plano

En relación al estudio de la biofábrica se tuvo en cuenta la orientación del fósil en el plano y en sección transversal (Kidwell et al., 1986; Kidwell y Bosence, 1991). Los resultados mostraron

que los caparazones de todas las localidades poseen una orientación al azar y concordante a la roca contenedora.

Las orientaciones al azar y concordante están relacionadas a una variedad de procesos hidráulicos (Kidwell y Bosence, 1991): (a) velocidades de flujo de agua que se encuentren por debajo del nivel crítico para ocasionar el movimiento de las conchillas; (b) movimiento de sedimentos a menor velocidad que las conchas, lo que lleva al entierro de las conchas sin reorientación azimuthal; (c) condiciones de flujo muy turbulentas; (d) interferencia entre conchillas o entre conchillas y otras partículas; (e) la redepositación de los caparazones previamente en suspensión; (f) la rotación durante la compactación; y (g) la exhumación completa de la infauna incrustada/embebida verticalmente mediante suave aventado.

Por otra parte, Orr et al. (2008) realizaron experimentos con camarones almeja actuales *Eulimnadia texana* (Packard, 1871) con respecto a la orientación tomada por los especímenes en el plano de división paralelo al sustrato, y demostraron que al inicio de la degradación todos los especímenes analizados se asientan en el fondo y se posan sobre su cara lateral. Luego, el cuerpo se acomoda progresivamente en una orientación más estable a medida que la laminilla interna se separa de la superficie interna del caparazón (Fig. 35). Estos autores concluyeron que la orientación más estable de preservación para los camarones almeja es con el eje sagital paralelo al sustrato y el plano sagital horizontal al mismo; es decir, el espécimen acostado de un lado, el tronco en una posición dorsal, y la valva izquierda y derecha del caparazón superpuestas verticalmente por completo (Fig. 35C).

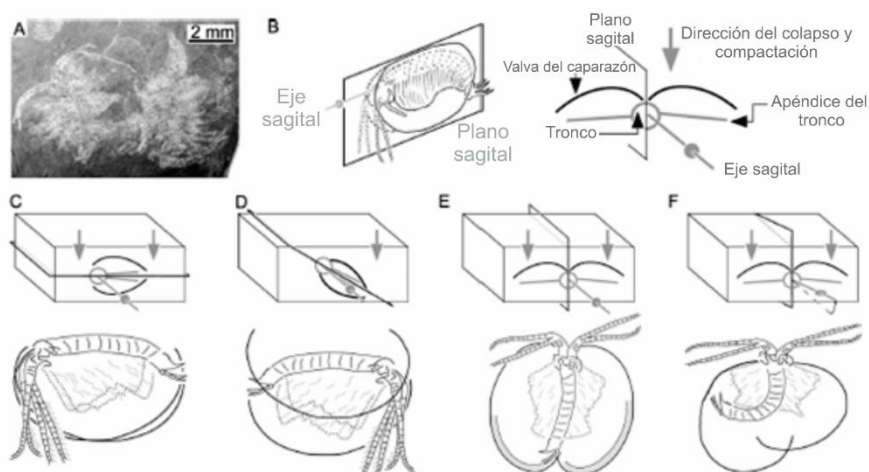


Figura 35: Resultados de los experimentos realizados por Orr et al. (2008) con respecto a la actitud (orientación) tomada por los especímenes en el plano de división paralelo al estrato. Extraído de Orr et al., 2008.

En concordancia con lo enunciado por Orr et al. (2008) la ocurrencia de una redepositación de los caparazones sería mayormente coincidente con ambientes de alta tasa de sedimentación y flujo lateral de bajo volumen con velocidades que no superen el umbral crítico de movimiento de los caparazones (Fig. 36).

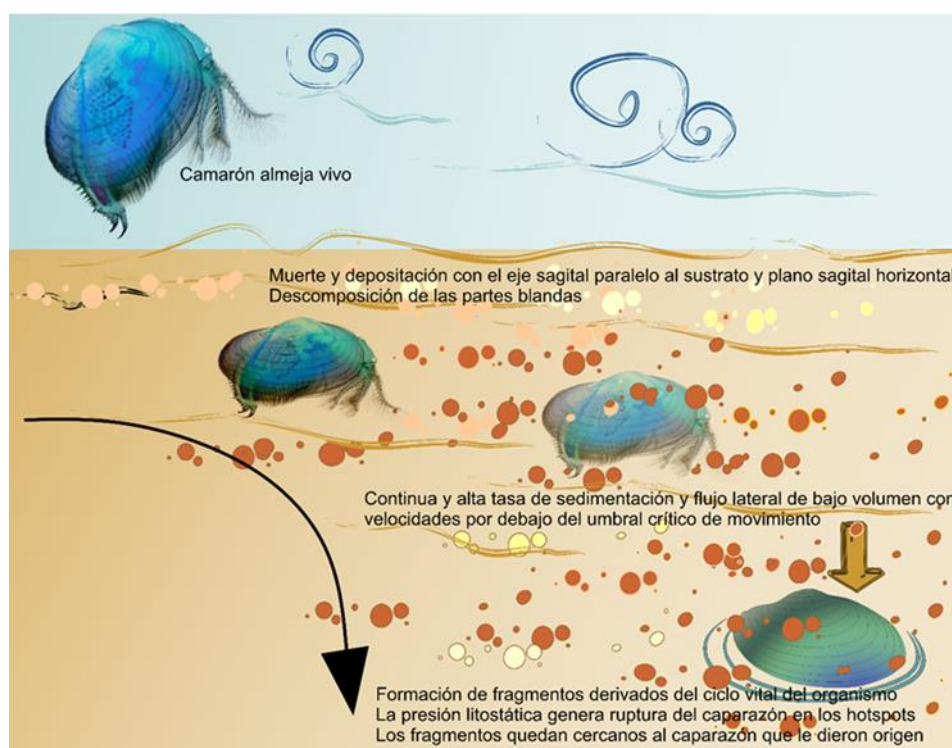


Figura 36: Esquema de los procesos bioestratigráficos involucrados en la formación y preservación del organismo.

6.2. Etapa fosildiagenética

Coloración del caparazón y su relación con la composición química

El análisis NMDS permitió la visualización de diferencias significativas entre los espectros LIBS correspondientes a rocas y caparazones en las seis localidades analizadas mediante esta técnica. Estos resultados fueron consistentes con la coloración observada de cada caparazón. Así, los caparazones que mostraron una coloración diferente a la roca portadora también exhibieron estas diferencias en el análisis de disimilitud de los espectros. El análisis de PCA,

scores maps y *loadings* determinaron en detalle a qué elementos correspondían las distancias observadas en los gráficos de NMDS.

Estudios de tafonomía aplicada realizados por Astrop et al. (2015), utilizando espectroscopía de rayos X dispersiva en energía (EDX) en caparazones de tres taxones de camarones almeja actuales, y confirmaron que la composición química del caparazón se basa principalmente en un complejo de fosfato de calcio (Ca, P) que, según estos autores, muy probablemente representa la mineralización del componente quitinoso (C, O) de la cutícula. Asimismo, registraron cantidades muy bajas de Zn y S e informaron una señal débil para el Si, considerando que la presencia de este último elemento era el resultado de la presencia de contaminantes del artefacto abrasivo usado en la preparación de los especímenes embebidos en resina. Por otro lado, Monferran et al. (2018) realizaron estudios de difracción de rayos X y análisis de espectros EDX en caparazones fósiles de la Fm. Cañadón Asfalto (Jurásico, Argentina) y detectaron patrones complejos en la distribución de los elementos químicos en los caparazones, principalmente de Ca, P, Al y F. Por su parte, Stigall et al. (2008) habían reportado que los caparazones de camarones almeja fósiles de Blizzard Height (Jurásico, Antártida) se conservan como capas de fosfato cálcico con alto contenido de hierro. A su vez, los autores indicaron que los caparazones poseen una coloración marrón y sugirieron que ese tipo de preservación implicaría la retención de material original del caparazón. Además, Hu et al. (2020) registraron un alto contenido de Mn en caparazones negros de Daohugou (Jurásico, China).

Los resultados reportados por Stigall et al. (2008) son los más similares a los obtenidos para los caparazones de las localidades Puesto Raspuzzi, Laguna del Carbón y Meseta Chica (tipo 1: caparazones de color marrón y amarillo claro, registrados en la tabla 11). Stigall y colaboradores también expresaron la presencia de Mn en los caparazones que analizaron lo que podría ser la causa de la coloración más oscura de esos caparazones en comparación con los estudiados en esta Tesis Doctoral. Con respecto al caparazón de la localidad Estancia La Matilde (tipo 2), la coloración amarilla y su relación con el contenido en Fe ya fue documentada en otros grupos de artrópodos fósiles. Wang et al. (2009) estudiaron insectos fósiles de Daohugou (Jurásico, China) empleando EDS (o espectroscopia de EDX), y registraron una concentración

comparativamente alta de Fe en los fósiles con respecto a la matriz. Estos autores sugirieron que la alta concentración de Fe, probablemente resultó de la absorción de Fe por los biopolímeros del exoesqueleto. Además, observaron un color anaranjado en los restos y propusieron que se debería a la oxidación parcial de la pirita.

El bajo contenido de Si registrado en los caparazones de tipo 1 y 2 (de esta Tesis Doctoral) es contradictorio con lo obtenido por otros autores. Stigall et al. (2008), documentaron casos de caparazones preservados total o parcialmente silicificados y sugirieron que el proceso de precipitación de sílice era promovido por el gradiente químico, producido por la degradación microbiana del caparazón. En los resultados de esta Tesis Doctoral, el silicio siempre estuvo presente en mayor concentración en los puntos referidos a la matriz de la roca, exceptuando en la localidad Laguna del Carbón y en las muestras que presentaron el caparazón tipo 3 (localidades Mina del Gobierno y Ea. El Malacara), donde la distribución de Si resultó bastante homogénea entre el caparazón y la roca.

En lo respecta a los elementos Na y Al, Astrop et al. (2015) realizaron estudios composicionales y prueba de materiales en tres especies de camarones almeja (*Cyzicus gynecia* (Brantner et al. 2013), *Leptestheria compleximanus* (Packard, 1877) y *Eulimnadia feriensis* (Dakin, 1914) y sugirieron la posibilidad de un método alternativo de mineralización que involucra al elemento Na (Na-Ca-P). El registro de Al en los caparazones fósiles de invertebrados estaría involucrado con la presencia de aluminosilicatos. Algunos autores (p. ej., Boswell, 1961; Towe, 1962, 1996; Wollanke y Zimmerle, 1990) mencionan que ciertas concentraciones de estos minerales, podrían facilitar la estabilidad de las compresiones fósiles mediante el efecto tixotrópico, aunque esta afirmación aún no ha sido demostrada experimentalmente. Naimark et al. (2018) realizaron experimentos tafonómicos que involucraron el entierro de crustáceos de cuerpo blando (*Artemia salina* (Linneo, 1758)) en sedimento marino y correlacionaron la transformación mineralógica del sedimento que acompañó al proceso de descomposición, con el grado de preservación de la red cristalina de caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). Estos autores encontraron que a mejor estado de preservación de restos orgánicos menor estado de preservación de la red cristalina. Además, mencionaron que posiblemente la superficie de los

restos orgánicos sirva como catalizador para la transformación química de estas partículas minerales y los procesos químicos asociados con la descomposición de los compuestos orgánicos acelerarían la disolución de las caolinitas. Sin embargo, en esta Tesis Doctoral, ni el Na ni el Al se asociaron específicamente con los caparazones.

Cabe destacar que en la localidad Mina del Gobierno se pudo visualizar más de un color de caparazón, por lo que se considera que la coloración de los caparazones además de estar influenciada por la química ambiental también lo está por el proceso diagenético particular que afecta a cada organismo, como así también, el microambiente que influye en el momento de su fosilización. Por lo tanto, varios fósiles del mismo lecho o de diferentes estratos probablemente tengan colores diferentes. Esto también fue observado por Wang et al. (2009) en insectos fósiles de Daohugou (Jurásico, China). Además, Hu et al. (2020) registraron caparazones de camarones almeja con diferentes coloraciones también en los Estratos Daohugou, pero en este caso las asignaron a impregnaciones diferenciales con Mn similares a los pseudofósiles generados por este mineral. Tasch (1982) también informó caparazones de camarones almeja (Jurásico Inferior, Antártida) de diferentes colores en un mismo estrato afirmando que la aparición de más de una clase de color en la valva puede atribuirse a efectos térmicos diferenciales en la cutícula más externa (epicutícula), en comparación con la cutícula subyacente (procutícula).

La mezcla temporal puede ser considerada como otra variable influyente en relación a las diferentes coloraciones de los caparazones fósiles de un mismo nivel estratigráfico. Así, tal como proponen Zacarías et al. (2019) para la Formación Cañadón Asfalto, las características de este tipo de tafocenosis sugieren que se trata de una acumulación de poblaciones mixtas, que vivieron en el lago durante cientos o miles de años, siempre que en el hábitat no haya habido cambios y pueden clasificarse como *"within-habitat time-averaged assemblage"* (Kidwell y Bosence, 1991). Por lo que, la existencia de diferentes coloraciones de los caparazones de camarones almeja (por ej., en la localidad Mina del Gobierno) podría estar relacionada a la acumulación de poblaciones mixtas.

6.3. El perfil espectral Raman, paleotemperatura y su relación con la coloración del caparazón

Los resultados obtenidos del análisis Raman sobre los caparazones de las muestras de las cuatro localidades (Puesto Raspuzzi, Meseta Chica, Mina del Gobierno y Laguna del Carbón) destacan la presencia de dos picos centrales. Estos picos están frecuentemente relacionados con la presencia de material carbonoso y se encuentran ligados a la preservación de hidrocarburos alifáticos (Henry et al. 2019). Además, en un primer momento se supuso que el caparazón de la localidad Mina del Gobierno se preservaba como una impresión (donde el material orgánico está ausente), ya que el caparazón presentaba la misma coloración que la roca que lo contenía. Sin embargo, la identificación de material carbonoso en la muestra del caparazón nos estaría indicando una preservación de tipo compresión. Como ya ha sido mencionado con anterioridad, el análisis espectroscópico Raman realizado aquí es de tipo cualitativo; por lo tanto, no se pudo determinar, al menos por el momento, la cantidad exacta de materia orgánica conservada en los materiales analizados ni su distribución exacta en el caparazón.

Con respecto a la adjudicación de bandas, existe una discusión latente entre diferentes autores sobre las bandas espectrales identificadas con la técnica Raman. Alleon et al. (2021) han mencionado que existen varias limitaciones en términos de sensibilidad y accesibilidad de las huellas dactilares químicas con la técnica microRaman. Estos autores, mencionan que la excitación con láseres de 514 o 532 nm proporciona, principalmente, información específica sobre los enlaces C-C, y no sobre otros enlaces covalentes, en los materiales orgánicos alterados diagenéticamente como los fósiles. Además, señalan que las bandas anchas interpretadas como firmas Raman de varios productos de degradación de moléculas orgánicas en varios fósiles de metazoos son ondas artificiales cuasi-periódicas inducidas por el filtro de borde del equipo, debido a la intensa luminiscencia generada. Sin embargo, Wiemann y Briggs (2021) han validado estas señales como señales de desechos orgánicos utilizando otras metodologías, tales como espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) *in situ* y mediante la replicación de la caracterización química con diferentes láseres, filtros y operadores.

Han surgido varias hipótesis con respecto a la presencia de material carbonoso y su relación con la quitina en materiales de invertebrados fósiles. Baas et al. (1995) propusieron una preservación selectiva de la quitina como resultado de una sustitución gradual del polisacárido por una materia orgánica más resistente derivada de otras fuentes. No obstante, Briggs (1999), quien analizó la preservación de cutículas de artrópodos fósiles mediante pirólisis con cromatografía de gases y espectrometría de masas (Py-GC/MS), afirmó que a pesar de que la quitina es un componente estructuralmente resistente, no todos los fósiles de artrópodos presentan señales que se correlacionen directamente con la estructura química de la quitina. Así, algunos fósiles presentan señales químicas relacionadas a componentes alifáticos, que no son parte de la química original de este tipo de organismos. Por lo tanto, solo en algunos artrópodos fósiles la composición alifática sería el resultado de la transformación diagenética de componentes del propio organismo. Estudios posteriores, demostraron que la presencia de hidrocarburos alifáticos en los restos fósiles de artrópodos sería consecuencia de una avanzada diagénesis cuticular ocurrida a largo plazo *in situ* (Briggs 2000; Gupta et al., 2007, McNamara et al., 2012; Hu et al., 2020). Orr et al. (2008) realizaron un mapeo elemental mediante EDS e imágenes de electrones retrodispersados de cutículas de caparazones de camarones almeja fósiles de coloración negra y confirmaron que se preservan como carbono orgánico, además de presentar una alta reflectividad bajo luz incidente. Asimismo, los autores propusieron que los caparazones de camarones almeja habrían sufrido un proceso de grafitización durante el metamorfismo de bajo grado.

La presencia de contenido alifático en todos los caparazones analizados en esta Tesis Doctoral mediante Raman, sugiere un alto potencial de preservación de materia orgánica para las localidades estudiadas de la Formación La Matilde, probablemente debido a la fuerte presencia de aportes de origen volcánico que pudieron haber generado la inhibición o enlentecimiento de la descomposición orgánica.

Estudios detallados sobre el cambio de coloración y su relación con los procesos geológicos ocurridos durante la diagénesis de sedimentos y rocas, se han realizado en los conodontos (Epstein et al., 1977; Blanco-Ferrera y Sanz-López, 2012). Epstein et al. (1977)

evaluaron los cambios de color de los conodontes mapeando su color, a lo largo de la cuenca de los Apalaches (EE.UU.), e induciendo la alteración del color en laboratorio. Los autores compararon los datos experimentales con los obtenidos en el campo y establecieron cinco intervalos de color, en relación con la temperatura (°C), denominándolos índice de alteración del color (CAI) (1-1,5; amarillo pálido (<50 - 80 °C) - marrón muy pálido (50 - 90 °C); 2: Marrón a marrón oscuro (60 - 140 °C); 3: Marrón grisáceo muy oscuro a marrón rojizo oscuro a negro (110 - 200 °C); 4 y 5: Negro (190 - +300 °C)). Luego, Blanco-Ferrera y Sanz-López (2012), realizaron una extrapolación de los intervalos de calentamiento obtenidos en laboratorio a los tiempos geológicos, mediante la recalibración del diagrama de Arrhenius. Esto les permitió usar el color de los conodontes como un paleotermómetro y determinar el intervalo de tiempo estimado de calentamiento para temperaturas menores a 50 °C y mayores a 600 °C (*Tabla 4*). Un análisis similar, pero con los caparazones de los camarones almeja actuales (*Cyzicus* sp.) fue desarrollado por Tasch (1982). Este autor estableció una relación entre los colores observados en los caparazones y la temperatura a la que fueron expuestos. Así, los caparazones fósiles de color negro (denominados “carbonizados”) se habrían originado en un ambiente con temperaturas entre 300 - 400 °C, los marrones entre 450 - 600 °C y los caparazones vítreos por encima de los 1200 °C. Además, Tasch (1982) concluyó que el tipo de color observado en el caparazón corresponde a un cambio estructural en el complejo quitina-proteína, derivado de la pérdida de sustancias volátiles y/o fluidos que los componen. Stigall et al. (2008), quienes analizaron caparazones actuales (*Leptestheria compleximanus* (Packard, 1877), *Cyzicus mexicanus* (Claus, 1872), *Eulimnadia* sp. y fósiles (*Carapacestheria disgregaris* (Tasch, 1987), depósitos lacustres de Blizzard Heights, Antártida) de los depósitos lacustres de Blizzard Heights, propusieron que los cambios de color observados en los caparazones fósiles se debían a diferencias en la composición química resultado de alteraciones producto de los procesos diagenéticos y de fosilización.

McNamara et al. (2013), registraron experimentos de maduración por espectrometría de reflectancia utilizando material estructuralmente coloreado de artrópodos actuales, y demostraron que las altas temperaturas contribuyen significativamente al cambio de color

durante el sepultamiento. Entre otros experimentos, los autores expusieron que las temperaturas de 250 °C (250 bar por 1 hora), 200 °C (1 bar por 24 hora) y 200 °C (250 bar por 24 hora) dan lugar a cutículas esencialmente negras y con texturas a escala micrométrica indicativas de degradación térmica.

La Tabla 11 resume los principales resultados de esta Tesis Doctoral y los compara tentativamente con los obtenidos por Epstein et al. (1977) para conodontos (CAI) y Tasch (1982) y Hu et al. (2020) para camarones almeja. Estas comparaciones se hicieron sólo con las categorías definidas por estos autores, en los que existían coincidencias en la coloración del fósil. Así, el ejemplar tipo 2 de esta tesis sería comparable al CAI 1 (Epstein et al., 1977) y al Tipo 3 (Hu et al., 2020) en relación a su color amarillo, lo mismo ocurre con el caparazón tipo 1. Sin embargo, la temperatura calculada en este trabajo es significativamente mayor que la obtenida experimentalmente (243 °C vs. 50° - 90 °C) por Epstein et al. (1977) e inferior al obtenido (450° - 600 °C) por Tasch (1982). Por su parte, el material de la localidad Laguna del Carbón es el que presenta mayores coincidencias en cuanto a coloración, pero las temperaturas son notablemente inferiores a las obtenidas por Tasch (1982, 800° - 1100°C). Nuevamente, en el caso de la localidad Mina del Gobierno existen marcadas discrepancias entre el cálculo de temperatura (252 °C) y los obtenidos experimentalmente por Epstein et al. (1977) en el CAI (950 °C) y Tasch (1982, 1200 °C). Estas marcadas diferencias demuestran que la categoría no es equivalente a las de los otros autores analizados.

Las diferencias registradas tienen diversas razones, pero seguramente deben estar relacionadas con: (a) la naturaleza del cálculo o de la observación y calificación de las clases de color. En el caso de Epstein et al. (1977) y Tasch (1982), se basa en el calentamiento experimental de la muestra en un horno controlado y su posterior categorización (cualitativa) en tipos o clases de colores y rangos de temperatura de calentamiento, en los que se adquirió cada coloración. Por otro lado, el cálculo realizado en esta Tesis se basa en una fórmula matemática que utiliza los valores de señal de la materia orgánica tomados por Raman; (b) también debemos considerar el rango temporal de los elementos conodontales (Cámbrico tardío a Triásico tardío), su naturaleza química (calcita, fluorapatita con materia orgánica como aminoácidos responsables

de los cambios de color; Epstein et al., 1977) y su pertenencia biológica (vertebrados), su origen marino y las profundidades a las que se encontraron las rocas portadoras de estos microfósiles (generalmente areniscas, calizas de grano fino, hasta pizarras negras) (Armstrong y Brasier, 2005). En el caso de los materiales utilizados por Tasch (1982) fueron camarones almeja actuales y fósiles del Jurásico Inferior de la Antártida (Blizzard Heights, Kirkpatrick Basalt), que según el autor experimentaron calentamiento diferencial debido a que el estrato sedimentario portador (con espesores de 26,69 a 65,65 m), se localiza entre dos flujos de basalto Kirkpatrick.

Los valores de temperaturas obtenidas para las tres localidades analizadas resultaron próximos entre sí. Tasch (1982) menciona que los cambios estructurales en el complejo cuticular quitina-proteína son debido a la pérdida de volátiles y que, a 200 °C no hay efecto de carbonización, es decir, la estructura del complejo proteína-quitina presumiblemente permanece intacta. Tasch (1982) también indica que, con temperaturas más altas (superiores a 400 °C) los caparazones sufren deformaciones y rotura de las múltiples capas que lo componen. Considerando que las temperaturas obtenidas en esta Tesis son de aproximadamente 200 °C, los materiales, de al menos tres localidades, no habrían sufrido deformaciones y rotura de las capas del caparazón.

Por lo tanto, podríamos considerar a la aplicación de la espectroscopía Raman en caparazones de camarones almeja como un método de estudio alternativo (o complementario) para evaluar la madurez térmica a través del cálculo de la temperatura que habrían soportado los caparazones de camarones almeja durante el proceso diagenético. A su vez, el cálculo de las paleotemperaturas permite estimar las diferentes etapas diagenéticas y, de existir, el metamorfismo sufrido por el caparazón fósil (y la roca que lo porta). Así, el análisis de los espectros Raman aporta datos extras para el ensamble de la historia tafonómica experimentada por cada fósil. Este estudio también demuestra la aplicación de los camarones almeja fósiles en la geotermometría, proporcionando datos complementarios en los estudios que evalúan el potencial de diferentes unidades geológicas para la presencia de petróleo y gas (Epstein et al., 1977; De la Cal et al., 2023).

6.4. Modelos tafonómicos propuestos

Los análisis demuestran variaciones químicas sutiles pero fundamentales en los estilos de preservación de los caparazones, expresadas tanto en sus caracteres tafonómicos, haciendo énfasis en la coloración, como en los perfiles espectrales.

Se proponen cuatro tipos o modos de preservación, algunos compartidos entre caparazones de distintas localidades. A continuación, se explican los procesos involucrados en el origen de cada modo tafonómico que, a su vez, caracterizan a los modelos tafonómicos propuestos.

6.4.1. Modelo 1: Modelo de Caparazón Piritizado-Caparazón tipo II-

El alto contenido de Fe combinado con la preservación de restos de cutícula, y la concentración preferencial de Cu (así como de otros oligoelementos, p. ej. Ba, Co) indican la precipitación original de sulfuros junto con piritita (FeS_2) (Osés et al., 2016). Por lo tanto, se sugiere un modelo de piritización, que involucra dos vías posibles: (a) vía de mineralización autigénica y (b) vía de esteras microbianas:

Vía de mineralización autigénica. El modelo implica una mineralización autigénica mediada por moléculas de alto peso molecular (MacGabhann et al., 2019). El proceso involucra la adsorción de Fe^{2+} en centros reactivos en las moléculas que componen los grupos funcionales presentes en el biopolímero (quitina) (Fig. 37a). La adsorción del catión beneficiaría la fosilización al ralentizar la descomposición orgánica inhibiendo la degradación enzimática (Ferris et al., 1988; Petrovich, 2001). A su vez, la adsorción de Fe^{2+} , promovería la generación de sitios de nucleación y crecimiento para óxidos, aluminosilicatos y otros minerales (MacGabhann et al., 2019) (Fig. 37b). La nucleación directa de cationes a los biopolímeros puede replicar o moldear estas superficies (MacGabhann et al., 2019) y da como resultado, compresiones que exponen detalles del organismo en relieve. Sin embargo, es crucial, que haya ocurrido un equilibrio entre la descomposición y la mineralización para que se produzca la replicación de la estructura de

manera detallada (Briggs, 2003; Iniesto et al., 2015; Osés et al., 2016), como lo observado en esta Tesis Doctoral. Martens (1983) estudió fósiles de camarones almeja de la Cantera Bromacker (Pérmico Tardío, Turingia, Alemania), y sugirió que los caparazones pueden ser capaces de albergar un microambiente distinto al del sedimento circundante. Hegna (2012) mencionó que, si esto resultara verdadero, tales microambientes podrían ser sitios potenciales de autogénesis mineral y preservación de partes blandas. Así, Hegna (2012) menciona la preservación de partes blandas de camarones almeja: a) cláspers mineralizados con óxidos de hierro (Formación Yixian, Cretácico, China) y b) contenido intestinal mineralizado (Jurásico, Zimbabue).

En este modelo, el caparazón de los camarones almeja analizados (de esta Tesis Doctoral) habría actuado como plantilla para la unión de los cationes de Fe^{2+} . La degradación orgánica continuó mediante la reducción bacteriana de sulfato (*ver párrafo explicativo de la contribución de sulfato en ambientes lacustres*) con posterior producción de sulfuro. El azufre libre, también, pudo reaccionar con los iones Fe^{2+} adsorbidos, formando monosulfuros de hierro (FeS) (*Fig. 37c*). Los monosulfuros de hierro son moléculas metaestables, es decir, moléculas que presentan un estado transitorio de equilibrio débil, en el que los monosulfuros recrystalizan en pirita (FeS_2). La desorción de los iones Fe^{2+} de la molécula polimérica reanudaría la degradación enzimática en un período posterior, y daría como resultado caparazones con cierto grado de degradación enzimática y cubiertos con una capa de pirita (*Fig. 37d*).

Vía de esteras microbianas. El modelo propone la participación de una película de microbios (estera) alrededor del organismo al momento de su muerte (*Fig. 37e*). Martin et al. (2004) realizaron experimentos con huevos de langostas (crustáceos) enterrándolos en sedimentos y demostraron que las partículas del sedimento, que rodean al huevo, se adhieren a su superficie y lo recubren al momento de iniciar el proceso de fosilización. Asimismo, mencionan que, este mecanismo de adherencia, debe ser secundado por bacterias metabolizadoras. Por lo que, se propone una segunda vía de fosilización donde las bacterias ocupan un rol fundamental del proceso. En este caso, las esteras microbianas serían las encargadas de inhibir la descomposición, al encapsular el caparazón y generar un microambiente geoquímico favorable

para la piritización (Briggs, 2003) (*Fig. 37f*). La presencia de tapetes microbianos en caparazones de edad jurásica ha sido propuesta previamente (Stigall et al., 2008; Monferran et al., 2018), así como su participación en los procesos de piritización de artrópodos (Wang et al., 2012, 2013). Stigall et al. (2008) hallaron que, caparazones que carecen de estructuras microbianas se conservan casi en su totalidad como fosfato de calcio; y determinaron que, en zonas donde habría rastros de un tapete microbiano los caparazones estaban leve o enteramente reemplazados por sílice. Por lo que, la participación de un tapete microbiano en el proceso de piritización es un punto altamente considerable. Stigall et al. (2008) mencionan que el crecimiento y la descomposición de los tapetes microbianos en los caparazones dan lugar a cambios locales en la geoquímica acuosa, que producen condiciones anaeróbicas y fuertemente reductoras debajo de los tapetes, promoviendo un tipo de mineralización; en el caso de Stigall y colaboradores, la silicificación de los caparazones, mientras que, en esta Tesis Doctoral, favorecieron la piritización de los caparazones.

Por su parte, Martins et al. (2022) han sugerido la participación de microorganismos en el proceso de preservación de hojas y restos de tallos de gimnospermas. En este caso, los investigadores mencionan que la reducción de hierro fue beneficiada por bacterias específicas de ambientes microoxidantes (micro-óxicos). La secuencia propuesta implica la caída de restos orgánicos (p. ej. hojas) en pequeños cuerpos de agua ricos en iones Fe^{2+} , lo cual sirvió como sustrato para la colonización de microorganismos. En consecuencia, los fósiles resultaron cubiertos por precipitaciones biológicas de óxidos e hidróxidos de hierro en un ambiente rico en Si, favorecido por la presencia de sedimentos arcillosos.

La precipitación de piritita (FeS_2) en sedimentos requiere de materia orgánica en descomposición, hierro (que generalmente es aportado por los sedimentos), sulfatos SO_4^{2-} y un ambiente reductor. Las erupciones volcánicas fueron frecuentes durante la depositación de la Fm. La Matilde, por lo que la intervención volcánica como generador de sulfatos y de un ambiente reductor es interesante de considerar (Cabaleri et al., 2012; Jiménez et al., 2021). Los resultados obtenidos a partir de los espectros de FRX-WDS demuestran que el componente químico predominante en las localidades analizadas es el óxido de silicio (SiO_2), lo que generó una fuente

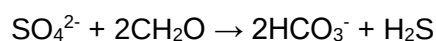
abundante de compuestos azufrados (Decker y Decker, 1989). Wang et al. (2012), han sugerido la ocurrencia de piritización en artrópodos (insectos) fósiles con coloración preservada en ambientes lacustres. Estos autores observaron que los fósiles piritizados ocurrían en formaciones con abundantes tobas y estaban ausentes en unidades desprovistas de material piroclástico. Por lo que, de esta manera, la piritización se habría visto facilitada por la ocurrencia de intervalos con depósitos volcánicos (ricos en minerales SO_4^{2-} y Fe^{3+} , entre otros iones), tal como sucede en las localidades estudiadas (Cabaleri et al., 2012).

6.4.2. Modelo 2: Modelo de Preservación Mixta-Caparazón tipo I-

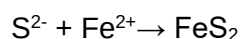
Este modelo se refiere a la preservación de fósiles como compresión carbonosa donde el proceso de adsorción de Fe y S habría sido incompleto. Los caparazones tipo 1 conservan rastros de P y Ca, los componentes principales de los caparazones actuales, y materia carbonosa; sin embargo, también contienen Fe y S. Este modo de preservación es similar al observado por Bezerra et al. (2020), quienes mencionan que la piritización incompleta en artrópodos fósiles se ve facilitada por la disponibilidad de carbono orgánico, el ambiente anóxico, la falta de hierro reactivo, la baja bioturbación y la rápida sedimentación; además, depende del tiempo que pasan los caparazones en la zona de Reducción de Sulfato Bacteriano (BSR) y de las reacciones que suceden en la zona metanogénica (Schiffbauer et al., 2014). La falta de algún componente químico o la modificación de cualquiera de estas condiciones puede detener o reanudar el proceso de piritización. En consecuencia, la coloración diferencial observada entre los caparazones de tipo I se debió a variaciones en los distintos escenarios de fosilización (*Fig. 37g, h, i*). Pueden considerarse diferentes hipótesis alternativas al respecto, una de ellas, es que la variedad de coloraciones podría deberse al tiempo de permanencia de los caparazones en determinadas zonas de la columna de sedimentos, en particular la zona BSR (Bezerra et al., 2020), incluso se podrían generar caparazones con zonas fosilizadas mientras que otras zonas se degradan completamente.

Para el caso de los caparazones más oscuros (negros), es probable que un proceso de kero-genización haya contribuido a la preservación de los fósiles de los camarones almeja (Cai

et al., 2012) (*Fig. 37k, l*). La limitación de hierro activo y/o la de sulfato (SO_4^{2-}) serían causas positivas para la ausencia de piritización de los caparazones, debido a que ambos son reactivos importantes en la vía de formación de pirita, como se muestra a continuación:



Los iones sulfato (SO_4^{2-}) oxidan la materia orgánica (CH_2O) para formar anión bicarbonato (HCO_3^-) y sulfuro de hidrógeno (H_2S), posteriormente:



El anión sulfuro (S^{2-}) y el ión ferroso (Fe^{2+}) pueden conducir a la formación de pirita.

Por lo tanto, la limitante de estos reactivos podría haber llevado a la retención de materia orgánica recalcitrante (Wang et al., 2009) de color marrón oscuro o negro.

Este modelo estaría apoyado en la identificación de las bandas G y D reveladas en los espectros Raman. La kerogenización ha sido atribuida, generalmente, a enterramientos rápidos en paleoambientes anóxicos/disóxicos, como también a interacciones con arcillas o hierro ferroso, alta alcalinidad y restricción oxidante (es decir, falta de sulfato para la reducción de sulfato bacteriano) a través del sellado diagenético temprano (Schiffbauer et al., 2014).

Schiffbauer et al. (2014) han sugerido la existencia de un gradiente tafonómico de piritización-kerogenización, en el cual la fosilización de un organismo seguirá uno u otro camino dependiendo de su ubicación y duración de la descomposición en diferentes zonas microbianas de la columna de sedimentos, lo cual depende de la tasa de sedimentación posterior al entierro y/o espesor de la zona microbiana (*área marrón, Fig. 37*). Por lo tanto, siguiendo a estos autores, la piritización hubiese ocurrido siguiendo la vía de esteras microbianas del modelo 1 propuesta en esta tesis.

6.4.3. Modelo 3: Modelo de Impresión-Caparazón tipo III-

La explicación tafonómica generalizada para aquellos fósiles que carecen de partes blandas, es la degradación de las mismas (Hegna, 2012). El proceso inicia con pasos similares al primer modelo, en el cual las esteras microbianas cubren al organismo en descomposición. En este caso, la película de microbios ralentizó el proceso de degradación; sin embargo, en lugar

de permitir la ocurrencia de un proceso de mineralización en el caparazón, se generó una impresión del mismo en el sedimento, mientras que la materia orgánica se descompuso casi por completo (*Fig. 37m, n*). Considerando la identificación de restos de material carbonoso en el caparazón de Mina del Gobierno mediante espectroscopia Raman, estudiado en esta Tesis, podría evaluarse el tipo de preservación definido previamente y considerar el recatalogado como compresión. No obstante, es necesario conocer con exactitud la cantidad de materia carbonosa preservada y las zonas de distribución de las mismas.

6.5. Localidad Laguna del Molino

En relación con la localidad Laguna del Molino, no se obtuvieron datos químicos que permitan esclarecer con precisión los procesos tafonómicos implicados en la preservación de los caparazones. Sin embargo, es importante destacar que los fósiles de esta localidad abarcan procesos distintos a los previamente mencionados, lo que sugiere la posibilidad de ser investigados en mayor profundidad con métodos adicionales en el futuro. Esto podría contribuir al desarrollo de un modelo tafonómico que, aparentemente, sería diferente a los propuestos hasta el momento.

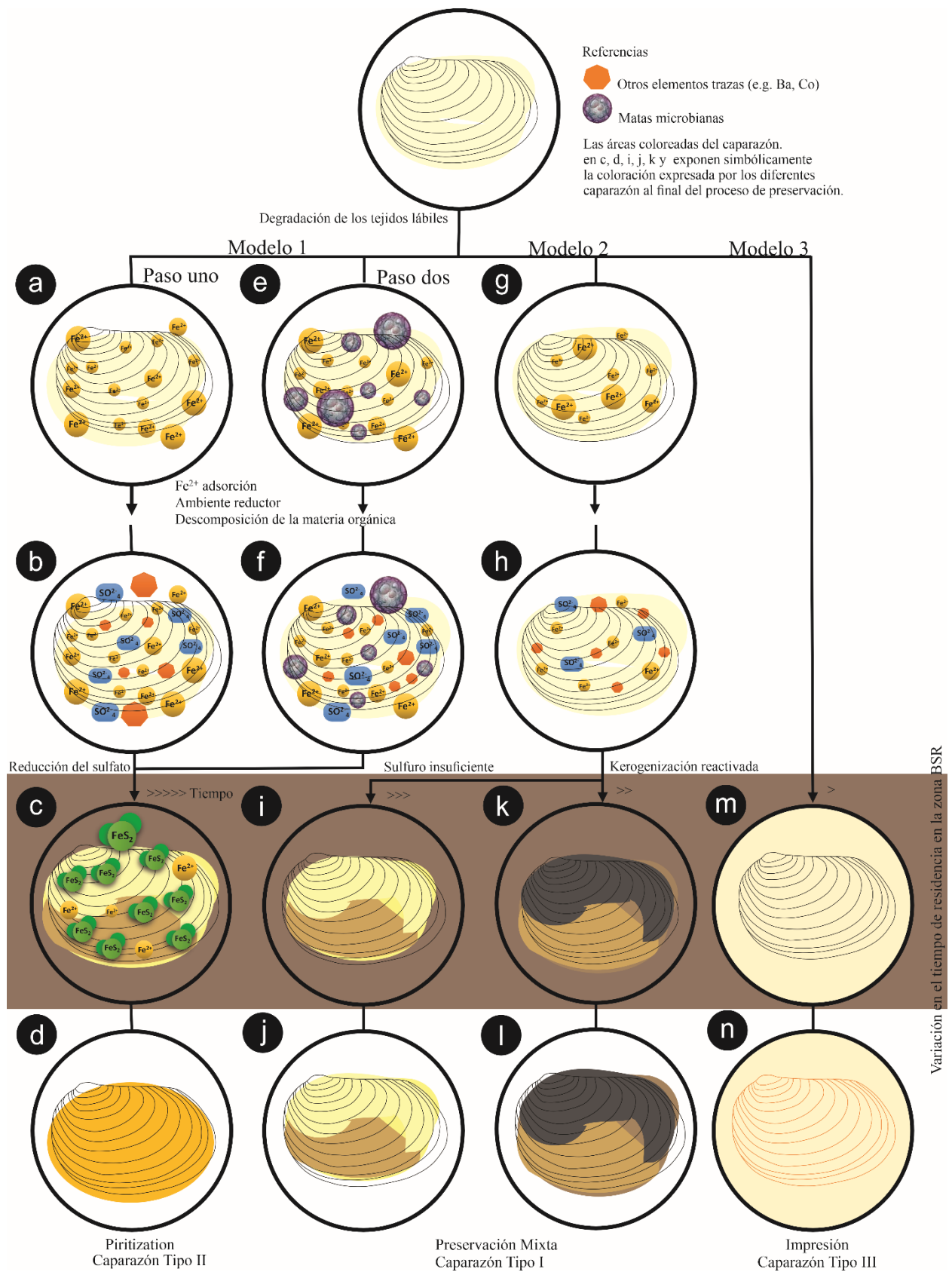


Figura 37: Modelos de preservación tafonómicos. a-d: Modelo 1-Vía de mineralización autigénica. a) Adsorción de Fe^{2+} en centros reactivos del biopolímero (quitina) en descomposición. b) Generación de sitios de nucleación para óxidos, aluminosilicatos, sulfatos y otros minerales (hexágono). c) Reducción bacteriana de sulfato con posterior producción de sulfuro. El azufre libre también reacciona con los iones Fe^{2+} adsorbidos y se forman monosulfuros de hierro (FeS). d) Los monosulfuros de hierro recrystalizan en pirita (FeS_2). e-f: Modelo 1-Vía de esteras microbianas. e) Una película de microbios (estera) rodea al organismo al momento de su muerte. Las esteras microbianas inhiben la descomposición, encapsulan al caparazón y generan un microambiente geoquímico, lo cual facilita la adsorción de Fe^{2+} . f) La adsorción de hierro facilita la unión de óxidos, sulfatos y otros minerales (similar a b). g-l: Modelo 2: Modelo de preservación mixta. g-h) Baja disponibilidad de hierro reactivo (o baja disponibilidad de carbono orgánico, baja bioturbación o rápida sedimentación) provoca un proceso de piritización incompleto. k-l) La limitación de hierro activo y/o la de sulfato (SO_4^{2-}) provoca el detenimiento del proceso de piritización y la retención de materia orgánica recalcitrante. m-n: Modelo 3. Una película de microbios rodea al organismo y provoca el ralentecimiento del proceso de degradación, generando una impresión del caparazón en el sedimento. Posteriormente, la descomposición de la materia orgánica se reanuda provocando la pérdida de materia orgánica (casi) por completo.

6.6. Propuesta de reconstrucción ambiental

La Fm. La Matilde ha sido caracterizada por la presencia de tobas y tufitas (Panza, 1994), principalmente formadas por cenizas volcánicas y la acumulación de materiales piroclásticos. Los resultados obtenidos mediante fluorescencia de rayos X, muestran que las rocas de seis localidades de la formación (exceptuando Laguna del Molino) tienen como componentes principales el Si, Al y K, junto con otros elementos en menores proporciones, como Fe, Ca y Ti. Esto resalta la presencia de componentes derivados de productos volcánicos, como feldespato-K, aluminosilicatos y elementos traza. El análisis de los caracteres bioestratinómicos abordados previamente, corroboran la existencia de un sistema fluvial y lacustre, somero, de baja energía (quizás con pequeñas variaciones ocasionales, por ejemplo, debido a fuertes vientos que generen oleaje) y con una baja tasa de depositación. El paleoambiente presenta características de ambientes estresados (presencia de ensambles monotípicos), lo cual puede deberse a salinidades anormales o cambiantes, reducción en la disponibilidad de oxígeno y/o la presencia de contaminantes. Esto último, puede estar asociado a la fuerte influencia de las erupciones volcánicas. Como hemos señalado en secciones anteriores, la presencia del componente

volcánico fue un factor clave en los cuerpos acuáticos donde se fosilizaron estos organismos, y probablemente fue el principal determinante de las diferencias de coloración observadas en relación con su preservación. El ambiente también permitió el desarrollo de una notable diversidad de fauna y flora, dando lugar al establecimiento de poblaciones de espinicaudados, moluscos, ostrácodos, insectos y plantas en toda la región (ver citas referidas en el capítulo 3, apartado paleontológico). Considerando los puntos mencionados, la Figura 38 representa un escenario ambiental tentativo el que probablemente condicionó los modelos de preservación previamente discutidos.



Figura 38: Escenario tentativo del paleoambiente jurásico de la Formación La Matilde. La figura expone un cuerpo de agua dulce somero donde se visualiza el abundante aporte de productos piroclásticos (particularmente cenizas) y se representa de manera esquemática la flora y fauna descrita para la formación. 1- Equisetales, 2- Osmundales, 3- Filicales, 4- Araucariales, 5- Tronco silicificado de araucariácea, 6- *Notobatrachus degiustoi*, 7-Terópodos, 8-Bivalvos, 9 y 10- Camarones almeja, (9) escavando el sustrato, (10) nadando sobre el fondo del lago. (Citas referidas en el capítulo 3, apartado Paleofauna y Paleoflora).

CAPÍTULO 7: CONCLUSIONES

7.1. Conclusiones generales

Los análisis tafonómicos y espectroscópicos (LIBS y Raman) se realizaron en caparazones de *Eosolimnadiopsis? santacrucensis* Gallego, 1994 (Gallego y Rinaldi, 2001) de las localidades de Puesto Raspuzzi, Laguna del Carbón, Mina del Gobierno, Estancia Meseta Chica, Laguna del Molino y en caparazones de *Cyzicus* ("*Lioestheria*") *malacaraensis* (Tasch, 1987) de las localidades Ea. La Matilde y Ea. El Malacara. Además, se llevaron a cabo estudios de espectrometría de fluorescencia de rayos X dispersiva en longitud de onda (FRX-WDS) en los sedimentos de 6 (seis) de las localidades (Ea. El Malacara, Ea. La Matilde, Ea. Meseta Chica, Laguna del Carbón, Mina del Gobierno y Puesto Raspuzzi).

Este trabajo permitió llegar a las siguientes conclusiones:

(1) Los camarones almeja de la Formación La Matilde se preservan en al menos tres formas distintas: piritización, preservación mixta (incluyendo la kerogenización) e impresión.

(2) El caparazón piritizado de coloración amarilla (Ea. La Matilde, Jurásico Medio) presentó un perfil químico caracterizado por la presencia de hierro (Fe), cobre (Cu) y restos carbonosos, lo cual podría considerarse como la "huella digital tafonómica" del mismo.

(3) Los caparazones de los camarones almeja fósiles que exhiben coloración negra constituyen reservorios significativos de materia orgánica, lo que los convierte en objetos de interés como paleogeotermómetros, mediante la utilización de datos obtenidos a partir de espectros de Raman.

(4) La coloración de los caparazones está significativamente influenciada por la química ambiental, los procesos diagenéticos asociados con su preservación y la actividad de los microorganismos presentes en el medio.

El proceso de formación de los fósiles de los camarones almeja es altamente diverso e implica la ocurrencia en una ventana temporal estrecha, en la cual ni la degradación elimina ni la mineralización sobreimprime detalles biológicos significativos. Este escenario depende de ajustes y de procesos rápidos de estabilización físico-química, los cuales pueden variar incluso dentro de una misma área geográfica, como se evidenció en el presente trabajo de tesis.

7.2. Cumplimiento de los objetivos planteados

En esta tesis se explicaron brevemente los principios analíticos de las técnicas de fluorescencia de rayos X dispersiva en longitud de onda (FRX-WDS), espectroscopía de emisión de láser (LIBS) y espectroscopía Raman, así como diferentes enfoques para procesar las señales obtenidas. Se aplicó, por primera vez, el método de análisis multivariante de Escalamiento Multidimensional No Métrico (NMDS) para analizar y procesar los espectros obtenidos mediante la técnica LIBS. Además, se demostró que cada técnica presenta ventajas y desventajas en el análisis de fósiles, en particular de los caparazones de camarones almeja. En lo que respecta a la técnica FRX-WDS, esta resultó ineficaz para el análisis de fósiles de camarones almeja de las localidades estudiadas, debido a que la metodología requiere la elaboración de pastillas a partir de polvo. La dificultad para obtener polvo de caparazones no contaminados con sedimento de la roca, dada la forma en que se encuentran preservados, pone en duda la viabilidad de medir fósiles de este tipo. Por lo tanto, solo se realizaron mediciones de fluorescencia para las rocas de seis localidades. Una ventaja de esta técnica, en comparación con LIBS, es que proporciona resultados cuantitativos sin necesidad de un procesamiento de datos complejo.

Por otro lado, la técnica LIBS generó un volumen significativo de datos para cada muestra analizada, trabajando con aproximadamente 12400 variables por muestra. Además, el carácter semidestructivo de esta metodología permitió obtener información sobre la composición química elemental tanto de los caparazones fósiles como de la matriz circundante en seis localidades. Sin embargo, cada disparo láser produce la formación de iones que quedan retenidos en la nube de plasma. Por lo tanto, surge la interrogante de que, si se desea realizar un análisis químico más exhaustivo de este tipo de fósiles, es fundamental conocer con precisión el grosor del

caparazón en estudio para evitar ablaciones que puedan generar contaminación con la matriz rocosa.

El estudio de los camarones almeja representa una ventana única hacia la historia biológica de la Tierra, proporcionando información invaluable sobre la evolución, la ecología y los cambios ambientales a lo largo del tiempo. No obstante, la variabilidad en la preservación de estos organismos requiere un enfoque multidisciplinario que integre diversas metodologías y técnicas analíticas. En este contexto, las técnicas espectroscópicas se destacan como herramientas poderosas para enriquecer nuestra comprensión de estos antiguos organismos. Estas metodologías no solo facilitan la identificación de elementos químicos y componentes orgánicos, sino que también ofrecen información sobre los procesos de fosilización y las condiciones ambientales que rodearon la preservación de estos invertebrados.

La descripción de los caracteres tafonómicos de los caparazones de camarones almeja y la aplicación de diversas técnicas analíticas han permitido la propuesta de tres modelos de preservación fósil, uno de los cuales incluye dos vías, explicando en cada caso los procesos tafonómicos involucrados. Sin embargo, esta investigación ha suscitado nuevos interrogantes sobre el grupo de camarones almeja y las técnicas empleadas, algunas de las cuales están siendo consideradas como posibles proyectos futuros para el equipo de investigación. Entre los enfoques propuestos se incluyen el establecimiento de relaciones filogenéticas mediante análisis de composición química para resolver las implicaciones evolutivas de los taxones de camarones almeja, la implementación de nuevas técnicas de análisis químico y procesamiento de datos para el estudio paleoecológico de estos invertebrados (por ejemplo, cortes transversales en los caparazones fósiles y análisis de compuestos orgánicos), así como la realización de comparaciones con otras faunas o grupos de diferentes formaciones.

BIBLIOGRAFÍA

Addadi, L., Raz, S., Weiner, S. (2003). Taking advantage of disorder: amorphous calcium carbonate and its roles in biomineralization. *Advanced Materials*, 15(12), 959-970. doi.org/10.1002/adma.200300381

Alleon, J., Montagnac, G., Reynard, B., Brulé, T., Thoury, M., Gueriau, P. (2021). Pushing Raman spectroscopy over the edge: purported signatures of organic molecules in fossil animals are instrumental artefacts. *BioEssays*, 43(4), 2000295. doi: org/10.1002/bies.202000295

Allison, P., Bottjer, D. (2010). Taphonomy: process and bias through time. Springer.

Ameghino, F. (1906). Las formaciones sedimentarias del Cretáceo superior y del Terciario de Patagonia, con un paralelo entre sus faunas mastológicas y las del Antiguo Continente. *Anales del Museo Nacional de Historia Natural de Buenos Aires*, 3(8), 1-568.

Andreis, R., Mazzoni, M., Spalletti, L. (1975). Estudio estratigráfico y paleoambiental de las sedimentitas terciarias entre el Pico Salamanca y Bahía Bustamante, provincia del Chubut, República Argentina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 30(1), 85-103.

Archangelsky, S. (1967). Estudio de la Formación Baqueró. Cretácico inferior de Santa Cruz, Argentina. *Revista del Museo de La Plata*, 5, 63-171.

Armstrong, H., Brasier, M. (2005). Microfossils, Blackwell Publishing.

Arrondo, O. (1972). Estudio geológico y paleontológico en la Estancia La Juanita y alrededores, provincia de Santa Cruz, Argentina. *Revista del Museo de La Plata*, 43, 1-194.

Astin, T. (1990). The Devonian lacustrine sediments of Orkney, Scotland; implications for climate cyclicity, basin structure and maturation history. *Journal of the Geological Society*, 147(1), 141-151.

Astrop, T. (2014). The evolutionary dynamics of sexual systems in deep time. Tesis Doctoral, The University of Akron, OH, USA.

Astrop, T., Hegna, T. (2015). Phylogenetic relationships between living and fossil spinicaudatan taxa (Branchiopoda Spinicaudata): reconsidering the evidence. *Journal of Crustacean Biology*, 35(3), 339-354.

Astrop, T., Sahni, V., Blackledge, T., Stark, A. (2015). Mechanical properties of the chitin-calcium-phosphate “clam shrimp” carapace (Branchiopoda: Spinicaudata): implications for taphonomy and fossilization. *Journal of Crustacean Biology*, 35(2), 123-131.

Baas, M., Briggs, D., Van Heemst, J., Kear, A., De Leeuw, J. (1995). Selective preservation of chitin during the decay of shrimp. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(5), 945-951.

Blanco-Ferrera, S., Sanz-López, J. (2012). Los conodontos, pequeños termómetros enterrados en las rocas. *Comunicaciones del XVII Simposio sobre Enseñanza de la Geología*, Universidad de Huelva, 162-167.

Behrensmeyer, A. (1978). Taphonomic and ecologic information from bone weathering. *Paleobiology*, 4(2), 150-162.

Behrensmeyer, A., Kidwell, S. (1985). Taphonomy's contributions to paleobiology. *Paleobiology*, 11(1), 105-119.

Bermejo, D. (1988). Introducción a la espectroscopia Raman. Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos, Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico.

Bezerra, F., Da Silva, J., Miguel, E., Paschoal, A., Nascimento, D., Freire, P., Freire, E., Mendes, M. (2020). Chemical and mineral comparison of fossil insect cuticles from Crato Konservat Lagerstätte, Lower Cretaceous of Brazil. *Journal of Iberian Geology*, 46, 61–76. doi: [org/10.1007/s41513-020-00119-y](https://doi.org/10.1007/s41513-020-00119-y)

Borrello, A. 1969. Los geosinclinales de la Argentina. *Anales XIV de la Dirección Nacional de Geología y Minería*, 211.

Borcard, D., Gillet, F., Legendre, P. (2011). Numerical ecology with R, Springer.

Boswell, P. (1961). The case against a Lower Palaeozoic geosyncline in Wales. *Geological Journal*, 2(4), 612-625.

Brandt, D. (1989). Taphonomic grades as a classification for fossiliferous assemblages and implications for paleoecology. *Palaios*, 4(4), 303-309.

Brantner, J., Ott, D., Duff, O., Orridge, J., Waldman, J., Weeks, S. (2013). Evidence of selfing hermaphroditism in the clam shrimp *Cyzicus gynecia* (branchiopoda: spinicaudata). *Journal of Crustacean Biology*, 33(2),184-190.

Brett, C., Baird, G. (1986). Comparative taphonomy: a key to paleoenvironmental interpretation based on fossil preservation. *Palaios*, 1(3), 207-227.

Briggs, D. (1999). Molecular taphonomy of animal and plant cuticles: selective preservation and diagenesis. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B: Biological Sciences*, 354(1379), 7-17. doi: org/10.1098/rstb.1999.0356

Briggs, D., Evershed, R., Lockheart, M. (2000). The biomolecular paleontology of continental fossils. *Paleobiology*, 26(S4), 169-193. doi:10.1017/S0094837300026920

Briggs, D. (2003). The role of decay and mineralization in the preservation of soft-bodied fossils. *Annual review of earth and planetary sciences*, 31(1), 275-301. doi: org/10.1146/annurev.earth.31.100901.144746

Bustos-Escalona, E., Mancuso, A., Benavente, C. (2019). Bioerosion on spinicaudata shells from a Triassic freshwater paleolake, Mendoza, Argentina. *Palaios*, 34(12), 616-630. doi: org/10.2110/palo.2019.044

Cabaleri, N., Monferran, M., Koukharsky, M., Gallego, O., Volkheimer, W. (2012). Los humedales jurásicos de la Formación la Matilde (Grupo Bahía Laura), Gran Bajo de San Julián, provincia de Santa Cruz, Argentina. *Resúmenes de la Reunión Argentina de Sedimentología*, 44-45.

Cai, Y., Schiffbauer, J. D. Hua, H., Xiao, S. (2012). Preservational modes in the Ediacaran Gaojiashan Lagerstätte: pyritization, aluminosilicification, and carbonaceous compression. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 326, 109-117. doi: org/10.1016/j.palaeo.2012.02.009

Casamiquela, R. (1961). Nuevos materiales de *Notobatrachus degiustoi* Reig. La significación del anuro Jurásico Patagónico. *Revista del Museo de La Plata*, 4(21), 35-69.

Chebli, G. (1973). Provincia del Chubut: Geología y estratigrafía de la Región Central del Chubut, al Sur del Río homónimo, entre Sa. de Cañadón Grande, Sa. Cuadrada, Sa. del Guanaco

e inmediaciones de la Sierra Negra (Departamento de Paso de Indios). Tesis inédita, Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales.

Chen, P., Shen, Y. (1985). An Introduction to Fossil Conchostraca, Science Press, Beijing.

Chen, P., Hudson, J. (1991). The conchostracan fauna of the Great Estuarine Group, Middle Jurassic, Scotland. *Palaeontology*, 34, 515-545.

Christenhusz M., Reveal, J., Farjon, A., Gardner, M., Mill, R., Chase M. (2011). A new classification and linear sequence of extant gymnosperms. *Phytotaxa*, 19, 55-70. doi: 10.11646/phytotaxa.19.1.3

Cladera, G., Andreis, R., Archangelsky, S., Cúneo, R. (2002). Estratigrafía del Grupo Baqueró, Patagonia (provincia de Santa Cruz, Argentina). *Ameghiniana*, 39(1), 3-20.

Claus, C. (1872). Über den Körperbau einer australischen Limnadia und über das Männchen derselben. *Zeitschrift für wissenschaftliche Zoologie*, 22, 355-364.

Cortés, J. (1990). Estratigrafía de las sucesiones volcano-sedimentarias jurásicas del Chubut central, entre Paso de Indios y El Sombrero. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 45(1-2), 69-84.

Coronado, I. (2022). Biomineralización: Cuando los organismos crean minerales. *Ambiociencias*, 20, 77-100. doi: org/10.18002/ambioc.i20.7490

Cremers, D., Radziemski, L. (2013). Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy. (2nd ed.). John Wiley & Sons. doi: 10.1002/9781118567371

Criado Roque, P. (1953). Reconocimiento geológico Zona Bahía Laura. Territorio de Santa Cruz. Yacimientos Petrolíferos Fiscales, Buenos Aires. Informe inédito.

Cusack, M., Freer, A. (2008). Biomineralization: elemental and organic influence in carbonate systems. *Chemical reviews*, 108(11), 4433-4454. doi: org/10.1021/cr078270o

Cuvier, G. (1812). Investigación sobre los huesos fósiles de cuadrúpedos: donde restauramos las características de varias especies de animales que las revoluciones del globo parecen haber destruido. Deterville, 4.

Dakin, W. (1914). Fauna of Western Australia. II. The Phyllopoda of Western Australia. Proceedings of the Zoological Society of London, 1914, 293-305. doi: [org/10.1111/j.1469-7998.1914.tb07038.x](https://doi.org/10.1111/j.1469-7998.1914.tb07038.x)

D'Angelo, J., Strasser, E., Marchevsky, E., Perino, E. (2002). An improved method for obtaining small pressed powder pellets for the analysis by XRF. *Chemia Analityczna* 47(6), 913-924.

D'Angelo, J., Monferran, M., Volkheimer, W., Cabaleri, N. (2013). Paleobiochemistry of fossil remains (Jurassic Cañadón Asfalto Formation, Chubut, Argentina). *Ameghiniana*, 50, R42.

D'Angelo, J., Volkheimer, W. (2006). Searching for chemotaxonomic signals by Fourier Transform Infrared Spectroscopy in cuticles and compressions of perilacustrine remains of *Corystospermales* (Upper Triassic of Cacheuta, Mendoza, Argentina). 4th International Limnogeology Congress, Barcelona, Spain, 206-207.

Darwin, C. (1838). Geological notes made during a survey of east and west coast of South America. Proceedings, Geological Society of London, 11, 156-159.

Darwin, C. (1846). Geological observation on South America. Being the third part of the geology of the voyage of the Beagle, under the command of Capt. Fitz Roy, R.N. during the years 1832 to 1836. Smith Elder and Co., London.

Dauphin, Y., Kowalski, C., Denys, C. (1994). Assemblage data and bone and teeth modifications as an aid to paleoenvironmental interpretations of the open-air Pleistocene site of Tighenif (Algeria). *Quaternary Research*, 42(3), 340-349. doi: [org/10.1006/qres.1994.1084](https://doi.org/10.1006/qres.1994.1084)

Dauphin, Y., Williams, C., Andrews, P., Denys, C., Fernandez-Jalvo, Y. (1999). Diagenetic alterations of micromammal fossil bones from Olduvai Bed I of the Lower Pleistocene sequence at Olduvai gorge, Tanzania. *Journal of Sedimentary Research*, 69(3), 612-62.

de Barrio, R. (1989). Aspectos geológicos y geoquímicos de la Formación Chon Aike (Grupo Bahía Laura) en el noroeste de la provincia de Santa Cruz. Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata.

de Barrio, R. (1993). El volcanismo ácido Jurásico en el noroeste de Santa Cruz, Argentina. XII Congreso Geológico Argentino, Actas IV, 189-198.

de Barrio, R., Panza, J., Nullo, F. (1999). Jurásico y Cretácico del Macizo del Deseado, provincia de Santa Cruz. En Ramos, V. y Caminos, R. (1999), Geología Argentina. Anales del Instituto de Geología Argentina, 29, 511-527.

De Giusto (1956). Informe preliminar zona Estancia Baqueró-Estancia Roca Blanca, Dpto Magallanes, Prov. de Santa Cruz. Inédito, Dirección Nacional de Yacimientos Petrolíferos Fiscales (YPF). Buenos Aires.

De Giusto, J., Di Persia, C., Pezzi, E. (1980). Nesocratón del Deseado. En J.C. Turner (Ed.), Geología Regional Argentina, 2, 1389-1430. Academia Nacional de Ciencias Córdoba.

Decker R., Decker B. (1989). Volcanoes: W. H. Freeman & Co, New York, 285.

De la Cal, H., Gallego, O., Monferran, M., Villar, H., Paez, G., Yan, E. (2023). Novedosos hallazgos fosilíferos y estudios geoquímicos en el registro lacustre de la Serie Tobífera, Jurásico del subsuelo de la Cuenca Austral, Tierra del Fuego, Argentina. VIII Simposio Argentino del Jurásico, La Plata, Argentina, Libro de Resúmenes, 31-32.

Delhaes, G. (1913). Sobre la presencia del Rético en la costa patagónica. Dirección General de Minas, Geología e Hidrología, Boletín 1, Serie B, 776.

de Valais, S. (2013). Pequeños mamíferos basales a la sombra de los dinosaurios del Jurásico: icnofauna de La Matilde, Patagonia. II Simposio Latinoamérica de Icnología, <http://rid.unrn.edu.ar/handle/20.500.12049/6011>.

Di Persia, A. (1956). Ibidem 3ª campaña. Yacimientos Petrolíferos Fiscales, 56. Informe inédito.

Di Persia, A. (1957). Ibidem 4ª campaña. Yacimientos Petrolíferos Fiscales, 28. Informe inédito.

Di Persia, A. (1962). Acerca del descubrimiento del Precámbrico en la Patagonia Extrandina (provincia de Santa Cruz). 1º Jornadas Geológicas Argentinas, 2, 65-68.

Dumont, H., Negrea, S. (2002). Introduction to the Class Branchiopoda. En: Guides to the Identification of the Microinvertebrates of the Continental Waters of the World 19, Backhuys, Leiden, 397.

Echavarría, L., Schalamuk, I., Etcheverry, R. (2005). Geologic and tectonic setting of Deseado Massif epithermal deposits, Argentina, based on El Dorado-Monserrat. *Journal of South American Earth Sciences*, 19(4), 415-432. doi: [org/10.1016/j.jsames.2005.06.005](https://doi.org/10.1016/j.jsames.2005.06.005)

Eichwald, H. von. (1830). Faunae Rossicae Prodromus. 1, 1-208.

Edgecombe, G., Legg, D. (2013). The Arthropod Fossil Record. En: Minelli, A., Boxshall, G., Fusco, G. (eds) *Arthropod Biology and Evolution*. Springer, Berlin, Heidelberg. doi: [org/10.1007/978-3-642-36160-9_15](https://doi.org/10.1007/978-3-642-36160-9_15)

Efremov, I. (1940). Taphonomy: a new branch of paleontology. *Pan-American Geologist* 74, 81-93.

Epstein, A., Epstein, J., Harris, L. (1977). Conodont color alteration-an index to organic metamorphism. Geological Survey professional paper, 995

Falaschi, P., Zamuner, A., Foix, N. (2009). Una nueva Equisetaceae fértil de la Formación La Matilde, Jurásico Medio, Argentina. *Ameghiniana*, 46(2), 263-272.

Fernández-López, S. (1984). Nuevas perspectivas de la Tafonomía evolutiva: tafosistemas y asociaciones conservadas. *Estudios geológicos*, 40, 215-224.

Fernández-López, S. (1986). Sucesiones paleobiológicas y sucesiones registráticas (nuevos conceptos paleontológicos). Departamento de Paleontología, Universidad Complutense de Madrid. *Revista Española de Paleontología*, 1, 29-45.

Fernández-López, S. (1988). La Tafonomía: un subsistema conceptual de la Paleontología. *Coloquios Paleontología*, 41, 9-34.

Fernández-López, S. (1988). Bioestratigrafía y Biocronología: su desarrollo histórico. En *Historia de la Ciencia, Historia de la Paleontología*, Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (eds.), Madrid, 185-215.

Fernández-López, S. (1989). La materia fósil. Una concepción dinamicista de los fósiles. En Aguirre, E. (ed.), *Nuevas Tendencias: Paleontología*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 25-45.

Fernández-López, S. (2000). Temas de tafonomía. Departamento de Paleontología, Universidad Complutense de Madrid. 167.

Fernández-López, S., Fernández Jalvo, Y. (2002). The limit between biostratigraphy and fossilization. En *Current Topics on Taphonomy and Fossilization* (Eds. Miquel de Renzi, Ayuntamiento de Valencia), 26-37.

Ferris, F., Fyfe, W., Beveridge, T. (1988). Metallic ion binding by *Bacillus subtilis*: implications for the fossilization of microorganisms. *Geology*, 16(2), 149-152. doi: [org/10.1130/0091-7613\(1988\)016<0149:MIBBBS>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1988)016<0149:MIBBBS>2.3.CO;2)

Feruglio, E. (1946). Sistemas orográficos de la Argentina. *Geografía de la República Argentina*. Sociedad Argentina de Estudios Geográficos, GAEA 4, 1-536.

Feruglio, E. (1949). Descripción Geológica de la Patagonia. Dirección Nacional de Yacimientos Petrolíferos Fiscales (YPF), I (VIII-IX), 85-139.

Franchi, M., Panza, J., de Barrio, R. (1989). Depósitos triásicos y jurásicos en la Patagonia Extrandina. En: G.Chebli y L. Spalletti, (Eds.), *Cuencas Sedimentarias Argentinas*, 347-378.

Frenguelli, J. (1933). Situación estratigráfica y edad de la "Zona con Araucarias" al sur del curso inferior del río Deseado. *Boletín de Informaciones Petroleras*, 112, 1-54.

Fryer, G. (1987). A new classification of the branchiopod Crustacea. *Zoological Journal of the Linnean Society*, 91(4), 357-383.

Fürsich, F., Pan, Y. (2016). Diagenesis of bivalves from Jurassic and Lower Cretaceous lacustrine deposits of northeastern China. *Geological Magazine*, 153(1), 17-37.

Gallego, O. (1994). Conchóstracos Jurásicos de Santa Cruz y Chubut, Argentina: *Ameghiniana*, 31(4), 333-345.

Gallego, O., Cabaleri, N., Armella, C., Volkheimer, W., Ballent, S., Martínez, S., Monferran, M., Silva Nieto, D., Páez, M. (2011). Paleontology, sedimentology and paleoenvironment of a new

fossiliferous locality of the Jurassic Cañadon Asfalto Formation, Chubut Province, Argentina. *Journal South American Earth Sciences* 3, 54–68. doi: [org/10.1016/j.jsames.2010.11.001](https://doi.org/10.1016/j.jsames.2010.11.001).

Gallego, O., Rinaldi, S. (2001). Primer registro de la Familia Palaeolimnadiopseidae (Conchostraca) en el Jurásico (Formación La Matilde) de la Argentina. *Ameghiniana*, 38(4), 32.

Gallego, O., Cabaleri, N., Monferran, M., Armella, C., Zacarías, I., Silva Nieto, D., Jiménez, V. (2021). Invertebrados Continentales. En Giacosa, R. (ed.), *Geología y Recursos Naturales de la provincia de Chubut, Relatorio del XXI, Congreso Argetino, Puerto Madryn, Argentina*, 755-779.

García de Lomas, J., Sala, J., Alonso, M. (2015). Orden Spinicaudata. *Revista IDE@-SEA*, 68, 1-11.

Genise, J., Hazeldine, P. (1995). A new insect trace fossil in Jurassic wood from Patagonia, Argentina. *Ichnos: An International Journal of Plant & Animal*, 4(1), 1-5.

Georgiou, R., Gueriau, P., Sahle, C., Bernard, S., Mirone, A., Garrouste, R., Bergmann, U., Rueff, J., Bertrand, L. (2019). Carbon speciation in organic fossils using 2D to 3D x-ray Raman multispectral imaging. *Science Advances*, 5(8), eaaw5019.

Gerardo, N., Remigio, R., Guido, D., Jovic, S., Schalamuk, I. (2010). Estratigrafía volcánica del yacimiento argentífero Mina Martha, Macizo del Deseado, provincia de Santa Cruz. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 67(1), 77-90.

Giacosa, R., Zubia, M., Sánchez, M., Allard, J. (2010). Meso-Cenozoic tectonics of the southern Patagonian foreland: Structural evolution and implications for Au–Ag veins in the eastern Deseado Region (Santa Cruz, Argentina). *Journal of South American Earth Sciences*, 30(3-4), 134-150. doi: [org/10.1016/j.jsames.2010.09.002](https://doi.org/10.1016/j.jsames.2010.09.002)

Gnaedinger, S., Herbst, R. (2006). El género *Prototaxoxylon* Kräusel y *Dolianiti* (Taxales) de la Formación La Matilde (Jurásico medio), Gran Bajo de San Julián, Santa Cruz, Argentina: *Ameghiniana*, 43(1), 123-138, http://www.scielo.org.ar/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S000270142006000100010&lng=es&nrm=iso

Godeas, M. (1985). Geología del Bajo de La Leona y su mineralización asociada. Provincia de Santa Cruz. Revista de la Asociación Geológica Argentina, 40(3-4), 262-277.

Gómez-Espinosa, C., Gío Argáez, F. (2009). Tafonomía. Revista Ciencias, 96, 16-23.
<https://revistas.unam.mx/index.php/cns/article/view/16994>

Gómez, J., Magnin, L. (2008). Cartografía geomorfológica aplicada a un sector de interés arqueológico en el Macizo del Deseado, Santa Cruz (Patagonia Argentina). Investigaciones geográficas, 65, 22-37.

Gothan, W. (1925). Sobre restos de plantas fósiles procedentes de la Patagonia. Boletín Academia Nacional Ciencias Córdoba, 28, 1733-1814.

Gressly, A. (1838). Observations géologiques sur le Jura soleurois [1ère partie]. Neue Denkschriften der Allgemeinen Schweizerischen Gesellschaft für die Gesamten Naturwissenschaften, 2, 1-112.

Groeber, P. (1952). Mesozoico. Geografía de la República Argentina. Tomo II, Primera parte. GAEA. Buenos Aires. 541 pp.

Guido, D. (2002). Geología y metalogénesis del sector oriental del Macizo del Deseado, provincia de Santa Cruz, Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata.

Guido, D. (2004). Subdivisión litofacial e interpretación del volcanismo jurásico (Grupo Bahía Laura) en el este del Macizo del Deseado, provincia de Santa Cruz. Revista de la Asociación Geológica Argentina, 59(4), 727-742.

Guido, D., Escayola, M., Schalamuk, I. (2004). The basement of the Deseado Massif at Bahía Laura, Patagonia, Argentina: a proposal for its evolution. Journal of South American Earth Sciences, 16(7), 567-577. doi: [org/10.1016/j.jsames.2003.10.003](https://doi.org/10.1016/j.jsames.2003.10.003)

Guido, D., Jovic, S. (2014). Aportes a la geología y mineralizaciones del depósito Cerro Vanguardia, Santa Cruz. XIX Congreso Geológico Argentino, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas Argentina-Instituto de Recursos Minerales, Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata.

Gupta, N., Briggs, D., Collinson, M., Evershed, R., Michels, R., Jack, K., Pancost, R. (2007). Evidence for the in situ polymerisation of labile aliphatic organic compounds during the

preservation of fossil leaves: implications for organic matter preservation: *Organic Geochemistry*, 38(3), 499-522. doi: [org/10.1016/j.orggeochem.2006.06.011](https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2006.06.011).

Harrington, H. (1962). Paleogeographic development of South America. *American Association of Petroleum Geologists*, 46(10), 1773-1814.

Hartkopf-Fröder, C., Königshof, P., Littke, R., Schwarzbauer, J. (2015). Optical thermal maturity parameters and organic geochemical alteration at low grade diagenesis to anchimetamorphism: A review. *International Journal of Coal Geology*, 150, 74-119. doi: [org/10.1016/j.coal.2015.06.005](https://doi.org/10.1016/j.coal.2015.06.005)

Hegna, T. (2012). Phylogeny and fossil record of branchiopod crustaceans: an integrative approach. Thesis Doctoral, Yale University.

Hegna, T., Czaja, A., Rogers, D. (2020). Raman spectroscopic analysis of the composition of the clam-shrimp carapace (Branchiopoda: Laevicaudata, Spinicaudata, Cyclestherida): a dual calcium phosphate-calcium carbonate composition. *The Journal of Crustacean Biology*, 40(6), 756–760, [10.1093/jcbiol/ruaa078](https://doi.org/10.1093/jcbiol/ruaa078).

Hegna, T., Astrop, T. (2020). The fossil record of the clam shrimp (Crustacea; Branchiopoda). *Zoological Studies*, 59. doi: [10.6620/ZS.2020.59-43](https://doi.org/10.6620/ZS.2020.59-43)

Hegna, T., Olesen, J. (2020). Branchiopoda J.-B. Lamarck 1801 (T.A. Hegna and J. Olesen) converted clade name. En: de Queiroz, K., Cantino, P., Gauthier, J., (eds.), *Phylonyms: A companion to the Phylocode*. CRC Press, Boca Raton, FL, 587-593 pp.

Henry, D., Jarvis, I., Gillmore, G., Stephenson M. (2019). Raman spectroscopy as a tool to determine the thermal maturity of organic matter: Application to sedimentary, metamorphic and structural geology. *Earth-Science Reviews*, 198, 102936. doi: [org/10.1016/j.earscirev.2019.102936](https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2019.102936)

Herbst, R. (1961). Algunos datos geológicos y estratigráficos de la zona Estancia Roca Blanca y alrededores, provincia de Santa Cruz. *Ameghiniana*, 2(4), 55-60.

Herbst, R. (1965). La flora fósil de la Formación Roca Blanca, provincia de Santa Cruz, Patagonia, con consideraciones geológicas y estratigráficas. *Opera Lilloana*, 12, 7-103.

Hethke, M. (2014). A multiproxy approach to studying lake ecosystems in the Mesozoic. Tesis Doctoral inédita, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU).

Homoc, J., Constantini, L. (2001). Hydrocarbon exploration potential within intraplate shear-related depocenters: Deseado and San Julian basins, southern Argentina. AAPG bulletin, 85(10), 1795-1816. doi: org/10.1306/8626D077-173B-11D7-8645000102C1865D

Hsü, K. J., He, Q., McKenzie, J., Weissert, H., Perch-Nielsen, K., Oberhänsli, H., Schreiber, E. (1982). Mass mortality and its environmental and evolutionary consequences. Science, 216(4543), 249-256.

Hu, L. Zhao, T., Pan, Y. (2020). Spinicaudatans from the Yixian Formation (Lower Cretaceous) and the Daohugou Beds (Jurassic) of Western Liaoning, China. Cretaceous Research, 105, 104073. doi: org/10.1016/j.cretres.2019.01.025

Iniesto, M., Laguna, C., Florin, M., Guerrero, M., Chicote, A., Buscalioni, A., Lopez-Archilla, A. (2015). The impact of microbial mats and their microenvironmental conditions in early decay of fish. Palaios, 30(11), 792-801. doi: 10.2110/palo.2014.086

International Commission on Stratigraphy. (2023). Chart of the International Chronostratigraphic Chart (Spanish). <https://stratigraphy.org/ICSchart/ChronostratChart2023-04Spanish.pdf>

Jalfin, G., Herbst, R. (1995). La flora triásica del Grupo El Tranquilo, provincia de Santa Cruz (Patagonia). Estratigrafía. Ameghiniana, 32(3), 211-229. <https://www.ameghiniana.org.ar/index.php/ameghiniana/article/view/2272>

Jalfin, G. (1987). Estratigrafía y paleogeografía de las formaciones La Golondrina y La Juanita, Pérmico de la provincia de Santa Cruz y su relación con rocas de edad similar en las Islas Malvinas. Tesis Doctoral inédita, Facultad de Ciencias Naturales, Universidad Nacional de Tucumán, Tucumán.

Jalfin, G., Cúneo, N., Archangelsky, S. (1990). Paleoambientes, paleobotánica y bioestratigrafía de la localidad Dos Hermanos, Pérmico Superior, Santa Cruz, Argentina. Annual Meeting of the Working Group Project IUGS 211, Buenos Aires Abstracts, 18-20.

Japas, M., Sruoga, P., Kleiman, L., Gayone, M., Maloberti, A., Comito, O. (2013). Cinemática de la extensión jurásica vinculada a la provincia silícea Chon Aike, Santa Cruz, Argentina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 70(1), 16-30, http://www.scielo.org.ar/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S000448222013000100002&lng=es&tlng=es.

Jiménez, V., Monferran, M., Sperança, M., Castro, J., Catelani, T., Pellerano, R., Perino, E., Rodrigues Pereira-Filho, E., Cabaleri, N., Gallego, O. (2021). Combination of analytic techniques to chemical characterization and preservation of Jurassic clam shrimp carapaces from La Matilde Formation, Patagonia Argentina. *Journal of South American Earth Sciences*, 109, 103269, <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2021.103269>

Jiménez, V., Monferran, M., Díaz Pace, D., Copello, G., Pellerano, R., Cabaleri, N., Gallego, O. (2023). Preservational analysis of Jurassic clam shrimps from the La Matilde Formation (Patagonia, Argentina) by LIBS and RAMAN spectroscopies. *Palaaios*, 39(4), 127-144. doi: [org/10.2110/palo.2023.006](https://doi.org/10.2110/palo.2023.006)

Jiménez, V. (2017). Taxonomía y tafonomía de los espinicaudados de la Formación La Matilde (Jurásico Medio), Provincia Santa Cruz (Argentina). Trabajo Final de Graduación inédito, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura, Universidad Nacional del Nordeste, Argentina.

Jones, T. (1862). A Monograph of the Fossil Estheriae. *Palaeontographical Society, Monographs*, 14, 1-134.

Jones, T., Woodward, H. (1894). I-On Some Fossil Phyllopoda. *Geological Magazine*, 1(7), 289-294.

Kay, S., Ramos, V., Mpodozis C., Sruoga, P. (1989). Late Paleozoic to Jurassic silicic magmatism at the Gondwanaland margin: analogy to the Middle Proterozoic in North America?. *Geology*, 17(4), 324-328. doi: [10.1130/0091-7613\(1989\)017<0324:LPTJSM>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1989)017<0324:LPTJSM>2.3.CO;2)

Kidwell, S., Fürsich, F., Aigner, T. (1986). Conceptual framework for the analysis and classification of fossil concentrations. *Palaaios*, 1(3), 228-238. doi: [10.2307/3514687](https://doi.org/10.2307/3514687)

Kidwell, S., Bosence, D. (1991). Taphonomy and time-averaging of marine shelly faunas. En *Taphonomy: Releasing the Data Locked in the Fossil Record*, Allison y Briggs (eds.), 115-209, Plenum Publishers.

Kidwell, S. (1991). The stratigraphy of shell concentrations. En *Taphonomy: Releasing the Data Locked in the Fossil Record*, (Eds. Allison y Briggs), 211–290, Plenum Publishers.

Kira, T. (1959). Coloured illustrations of the shells of Japan. Enlarged and revised edition. Hoikusha, Osaka, 9, 240.

Kloster, A., Gnaedinger, S. (2018). Coniferous wood of *Agathoxylon* from the La Matilde Formation, (Middle Jurassic), Santa Cruz, Argentina. *Journal of Paleontology*, 92(4), 546-567. doi: 10.1017/jpa.2017.145

Kobayashi, T. (1954). Fossil estherians and allied fossils. *Journal of the Faculty of Science, Tokyo University*, 9(2), 1-192.

Kouketsu, Y., Mizukami, T., Mori, H., Endo, S., Aoya, M., Hara, H., Nakamura, D., Wallis, S. (2014). A new approach to develop the Raman carbonaceous material geothermometer for low-grade metamorphism using peak width. *Island Arc*, 23(1), 33-50. doi: org/10.1111/iar.12057

Kudo, M., Kameda, J., Saruwatari, K., Ozaki, N., Okano, K., Nagasawa, H., Kogure, T. (2010). Microtexture of larval shell of oyster, *Crassostrea nippona*: a FIB-TEM study. *Journal of Structural Biology*, 169(1), 1-5. doi: 10.1016/j.jsb.2009.07.014

Lawrence, D. (1968). Taphonomy and information losses in fossil communities. *Geological Society of America Bulletin*, 79(10), 1315–1330. doi: org/10.1130/0016-7606(1968)79[1315:TAILIF]2.0.CO;2

Lawrence, D. (1971). The nature and structure of paleoecology. *Journal of Paleontology*, 45(4), 593-607. doi: jstor.org/stable/1302799

Lawrence, D. (1979). Taphonomy. En *The Encyclopedia of Paleontology*, R. W. Fairbridge and D. Jablonski (eds.), Hutchinson & Ross, Stroudsburg, 793-799.

Leanza, A. (1958). Geología Regional. En *La Argentina, Suma de Geografía*, J. Peuser (ed.), 1(3), 217-349.

Legendre, P., Legendre, L. (2012). Numerical ecology. 3(24). Elsevier. ISBN: 9780444538680.

Lesta, P., Ferello, R. (1972). Región Extraandina del Chubut y Norte de Santa Cruz. En Geología Regional Argentina, Academia Nacional de Ciencias, Tomo II, Córdoba, 602-687.

Lesta, P. (1969). Algunas nuevas comprobaciones en la geología de la Patagonia. 4º Jornadas Geológicas Argentinas, Anales, 2, 187-194.

Linneo, C. (1758). Sistema natural, en tres reinos de la naturaleza, según clases, órdenes, géneros y especies, con características, diferencias, sinónimos, lugares. Theodorum Haak (ed.), Leiden.

Lovecchio, J., Rohais, S. Joseph, P. Bolatti, N., Ramos, V. (2020). Mesozoic rifting evolution of SW Gondwana: a poly-phased, subduction-related, extensional history responsible for basin formation along the Argentinean Atlantic margin. Earth-Science Reviews, 203, 103138. doi: org/10.1016/j.earscirev.2020.103138

Lyell, C. (1833). Libro de texto de Geología: Un intento de explicar los cambios anteriores en la superficie terrestre por causas que aún hoy están activas, 1, Basse.

MacGabhann, B., Schiffbauer, J., Hagadorn, J., Van Roy, P., Lynch, E., Morrison, L., Murray, J. (2019). Resolution of the earliest metazoan record: Differential taphonomy of Ediacaran and Paleozoic fossil molds and casts. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 513, 146-165. doi: org/10.1016/j.palaeo.2018.11.009

Malumián, N. (1990). Foraminíferos de la Formación Man Aike (Eoceno, sureste Lago Cardiel) provincia de Santa Cruz. Revista de la Asociación Geológica Argentina, 45(3-4), 365-385.

Malumián, N. (1993). Proyecto IGCP 301 "Paleógeno de América del Sur". Ameghiniana, 30(3), 225-243.

Malumián, N. (1999). La sedimentación en la Patagonia Extraandina. En Geología Argentina, Caminos, R. (ed.), Anales de la Secretaría de Geología y Minería, 29, Buenos Aires, 557-578.

Malumián, N. (2002). El terciario marino de la provincia de Santa Cruz. *Geología y Recursos Naturales de Santa Cruz, Relatorio I*, 14, 237-244.

Mann, S. (2001). *Biomineralization: principles and concepts in bioinorganic materials chemistry.* School of Chemistry, Oxford University Press. doi: 10.1093/oso/9780198508823.001.0001

Martens, T. (1983). Sobre la taxonometría y bioestratigrafía de los Conchostraca (Phyllopoda, Crustacea) del Palaeozoico superior de la RDA, Parte 1. Folleto de investigación de Freiberg, Serie C, 7-105.

Martin, J. (1992). Branchiopoda. En *Crustacea*, F. W. Harrison, and A. G. Humes (eds.) Wiley-Liss, New York, 25-224.

Martin, D., Briggs, D., Parkes, R. (2004). Experimental attachment of sediment particles to invertebrate eggs and the preservation of soft-bodied fossils. *Journal of the Geological Society*, 161(5), 735-738. doi: 10.1144/0016-764903-164

Martins, A., Kerkhoff, M., Dutra, T., Horodyski, R., Kochhann, K., Forancelli Pacheco, M. (2022). Exceptional preservation of Triassic-Jurassic fossil plants: integrating biosignatures and fossil diagenesis to understand microbial-related iron dynamics. *Lethaia*, 55(3), 1-16. doi: org/10.18261/let.55.3.4

Martins-Neto, R., Gallego, O. (1994). Nuevos Artrópodos de la Formación La Matilde, Gran Bajo de San Julián (Provincia de Santa Cruz), Argentina. En VI Congreso Argentino de Paleontología y Bioestratigrafía, pp. 62–63.

Martins-Neto, R., Gallego, O. (1999). The Triassic Insect Fauna from Argentina. I. Auchenorrhyncha, Miomoptera and Ensifera. *Spanish Journal of Palaeontology*, 14(2), 191-202.

Mazzoni, M., Spalletti, L., Rodriguez, A., Teruggi, M. (1981). El Grupo Bahía Laura en el Gran Bajo de San Julián. Provincia de Santa Cruz. *Actas VIII, III Congreso de Geología Argentina*, 485-507.

McNamara, M., Briggs, D., Orr, P. (2012). The controls on the preservation of structural color in fossil insects. *Palaios*, 27, 443-454. doi: org/10.2110/palo.2012.p12-027r

McNamara, M. (2013). The taphonomy of colour in fossil insects and feathers. *Palaeontology*, 56, 557–575. doi: org/10.1111/pala.12044.

McNamara, M., Briggs, D., Orr, P., Gupta, N., Locatelli, E., Qiu, L., Yang, H., Wang, Z., Noh, H., Cao, H. (2013). The fossil record of insect color illuminated by maturation experiments. *Geology*, 41(4), 487–490, doi:10.1130/G33836.1

Méndez, I. (1966). Foraminíferos, edad y correlación estratigráfica del Salamanquense de Punta Peligro (45 30' S; 67 11' W), provincia del Chubut. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 21(2), 127-157.

Menges, W. (2020). SpectraGryph (versión 1.2.15) (spectragryph). <https://www.effemm2.de/spectragryph/>

Molina, E. (2004). Micropaleontología. Molina E. (ed.), 3ra edición, Prensas de la Universidad de Zaragoza, España.

Monferran, M., Genise, J., Gallego, O. (2008). Capullos fósiles de Tricópteros del Jurásico Medio a Superior de la Patagonia Argentina. En *Proceedings of the 7th Congreso Argentino de Entomología*, 230.

Monferran, M., Gallego, O., Genise, J. (2009). Nuevos datos sobre los capullos fósiles (Trichoptera) del Jurásico de la Patagonia Argentina. *Comunicaciones Científicas y Técnicas, Secretaría General de Ciencia y Técnica de la UNNE*.

Monferran, M. (2015). Análisis paleoecológico de las asociaciones de “conchostracos” del Jurásico Medio y Superior de la Cuenca Cañadón Asfalto, Chubut (Argentina). Tesis inédita, Universidad de Buenos Aires.

Monferran, M., D'Angelo, J., Cabaleri, N., Gallego, O., Garban, G. (2018). Chemical taphonomy and preservation modes of Jurassic spinicaudatans from Patagonia: a chemometric approach. *Journal of Paleontology*, 92(6), 1054-1065.

Monferran, M., Gallego, O., Cabaleri, N. (2020). Revision of Two Spinicaudatan Species from the Cañadón Asfalto Formation (Jurassic). *Patagonia Argentina. Zoological Studies*, 59.

Monferran, M., Cabaleri, N., Armella, C., Martínez, S., Gallego, O., Zacarías, I., Barrios Calathaki, H. (2023). Freshwater bivalves and their environmental conditions in a Jurassic

lacustrine system (Cañadón Asfalto Formation) from Patagonia, Argentina. *Andean geology*, 50(2), 248-263. doi: [org/10.5027/andgeov50n2-3461](https://doi.org/10.5027/andgeov50n2-3461)

Moreira, P., Fernández, R., Cabana, C., Schalamuk, I. (2008). Análisis estructural de las mineralizaciones jurásicas del proyecto epitermal La Josefina (Au-Ag), Macizo del Deseado, Santa Cruz. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 63(2), 244-253.

Moreira, P., Fernández, R., Hervé, F., Fanning, C., Schalamuk, I. A. (2013). Detrital zircons U–Pb SHRIMP ages and provenance of La Modesta Formation, Patagonia Argentina. *Journal of South American Earth Sciences*, 47, 32-46. doi: [org/10.1016/j.jsames.2013.05.010](https://doi.org/10.1016/j.jsames.2013.05.010)

Moreira Osorio, L., Cabrera, L., de Posada, E. (2012). Descubriendo la materia mediante luz láser: La espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS) como método para determinar la composición elemental de la materia. *Académica Española* (ed.), 136.

Morton, L., Herbst, R. (2001). Nuevas especies del género *Diplodon spix* (Bivalvia, Unionidea) del Jurásico Medio (Formación La Matilde), provincia de Santa Cruz, Argentina. *Revista del Museo Argentino de Ciencias Naturales nueva serie*, 3(2), 159-164.

Moussian, B. (2013). The arthropod cuticle. En *Arthropod biology and evolution: molecules, development, morphology*, Springer (ed.), Berlin Heidelberg, 171-196.

Müller, A. (1950). Grundlagen der Biostratonomie. Abt. dr. Akad. Wiss. Berlin, 1-147.

Müller, A. (1963). Lehrbuch der Paläozoologie. 1. Allgemeine Grundlagen. C. Die Fossilisationslehre. Fischer, Jena: 17-134.

Müller, A. (1979). Fossilization (Taphonomy). En *Treatise on Invertebrate Paleontology*, Part A, Introduction, R. A. Robinson and C. Teichert (Eds.). Geological Society of America & University of Kansas Press, Boulder, Colorado, A2-A78.

Naimark, E. Kalinina, M. Shokurov, A. Markov, A. Zaytseva, L., Boeva, N. (2018). Mineral composition of host sediments influences the fossilization of soft tissues. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 55(11), 1271-1283. doi: [org/10.1139/cjes-2017-0237](https://doi.org/10.1139/cjes-2017-0237)

Navarrete, C. (2021). The volcanism of the Jurassic Chon Aike Silicic LIP influenced by Paleozoic inherited crustal structures in the northeastern Deseado Massif, Patagonia. *Journal of South American Earth Sciences*, 112, 103611. doi: [org/10.1016/j.jsames.2021.103611](https://doi.org/10.1016/j.jsames.2021.103611)

Olcott Marshall, A., Marshall, C. (2015). Vibrational spectroscopy of fossils. *Palaeontology*, 58(2), 201-211. doi: [org/10.1111/pala.12144](https://doi.org/10.1111/pala.12144).

Olempska, E. (2004). Late Triassic spinicaudatan crustaceans from southwestern Poland. *Acta Palaeontologica Polonica*, 49(3), 429-442.

Olesen, J. (2007). Monophyly and phylogeny of Branchiopoda, with focus on morphology and homologies of branchiopod phyllopodous limbs. *Journal of Crustacean Biology*, 27(2), 165-183. doi: [org/10.1651/S-2727.1](https://doi.org/10.1651/S-2727.1)

Olesen, J. (2009). Phylogeny of Branchiopoda (Crustacea)-Character evolution and contribution of uniquely preserved fossils. *Arthropod Systematics and Phylogeny*, 67, 3-39.

Olesen, J. (2013). The crustacean carapace: morphology, function, development, and phylogenetic history. En *The Natural History of the Crustacea*, 1, Functional Morphology and Diversity, 10.1093/acprof:osobl/9780195398038.003.0004

Olesen, J., Richter, S. (2013). Onychocaudata (Branchiopoda: Diplostraca), a new high-level taxon in branchiopod systematics. *Journal of Crustacean Biology*, 33(1), 62-65. doi: [org/10.1163/1937240X-00002121](https://doi.org/10.1163/1937240X-00002121)

Olson, E., Behrensmeyer, A., Hill, A. (1980). Taphonomy: its history and role in community evolution. En *Fossils in the making: vertebrate Taphonomy and paleoecology*, 5–19, 345.

Orr, P., Briggs, D. (1999). Exceptionally preserved conchrostracans and other crustaceans from the Upper Carboniferous of Ireland. *Special Papers in Palaeontology*, 62, 5-68.

Orr, P., Briggs, D., Kearns, S. (2008). Taphonomy of exceptionally preserved crustaceans from the Upper Carboniferous of southeastern Ireland. *Palaios*, 23(5), 298-312, 10.2110/palo.2007.p07-015r

Osés, G., Petri, S. Becker-Kerber, B., Romero, G., de Almeida Rizzutto, M., Rodrigues, F., Pacheco, M. (2016). Deciphering the preservation of fossil insects: a case study from the Crato Member, Early Cretaceous of Brazil. *PeerJ*, 4, e2756. doi: [org/10.7717/peerj.2756](https://doi.org/10.7717/peerj.2756)

Packard, A. (1871). Preliminary notice of North American Phyllopoda. American Journal of Science and Arts, 3(2),108-113.

Packard, A. (1877). Descriptions of new phyllopod Crustacea from the west. Bulletin of the United States Geological and Geographical Survey of the Territories (Hayden Survey), 3,171-179.

Pan, Y., Sha, J., Fürsich, F. (2014). A model for organic fossilization of the Early Cretaceous Jehol Lagerstätte based on the taphonomy of “Ephemeropsis trisetalis”. Palaios, 29(7), 363-377. doi: org/10.2110/palo.2013.119

Pan, Y., Wang, Y., Sha, J., Liao, H. (2015). Exceptional preservation of clam shrimp (Branchiopoda, Eucrustacea) eggs from the Early Cretaceous Jehol Biota and implications for paleoecology and taphonomy. Journal of Paleontology, 89(3), 369-376. doi: 10.1017/jpa.2015.24

Pankhurst, R. Sruoga, P., Rapela, C. (1993). Estudio Geocronológico Rb-Sr de los complejos Chon-Aike y El Quemado a los 47°30' L.S. XII Congreso Geológico Argentino y II Congreso de Exploración de Hidrocarburos, Actas IV, 171-178.

Pankhurst, R. Hervé, F., Rapela, C. (1994). Sm-Nd evidence for the Grenvillian Provenance of the metasedimentary basement of southern Chile and west Antarctica. Actas 7º Congreso Geológico Chileno, 2, 1414-1418.

Pankhurst, R., Leat, P., Sruoga, P. Rapela, C., Marquez, M., Storey, B., Riley, T. (1998). The Chon Aike province of Patagonia and related rocks in West Antarctica; a silicic large igneous province. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 81, 113-136.

Panza, J. (1982). Descripción geológica de las Hojas 53e «Gobernador Moyano» y 54e «Cerro Vanguardia». Servicio Geológico Nacional (inédito), 197.

Panza, J. (1984). Descripción geológica de las Hojas 54f «Bajo de la Leona» y 54g «Bahía Laura», provincia de Santa Cruz. Servicio Geológico Nacional (inédito), 170.

Panza, J. (1986). Descripción geológica de la Hoja 54d «La Manchuria», provincia de Santa Cruz. Servicio Geológico Nacional (inédito), 141.

Panza, J., de Barrio, R. (1989). Descripción geológica de las Hojas 56f «Cordón Alto» y 56g «Puerto San Julián», provincia de Santa Cruz. Servicio Geológico Nacional, 155 p. Buenos Aires.

Panza, J., (1994). Hoja Geológica 4969 II Tres Cerros, escala 1:250.000. Servicio Geológico-Minero Argentino, Boletín 213, 1-103.

Panza, J., Irigoyen, M. (1995). Hoja Geológica 4969–IV Puerto San Julián, escala 1:250.000, provincia de Santa Cruz. Servicio Geológico Nacional, Boletín 211, 77.

Panza, J. (1995)a. Hoja Geológica 4969–II Tres Cerros escala 1:250.000, provincia de Santa Cruz. Servicio Geológico Nacional, Boletín 213, 103.

Panza, J. (1995)b. Hoja Geológica 4966–I/II Bahía Laura, escala 1:250.000, provincia de Santa Cruz. Servicio Geológico Nacional, Boletín 214, 84.

Panza, J., Marín, G., Zubia, M. (1998). Hoja Geológica 4969-I, Gobernador Gregores, escala 1:250.000, provincia de Santa Cruz. Servicio Geológico Minero Argentino, Boletín 239, 1-104.

Panza, J., Genini, A., Franchi, M. (2001). Hoja Geológica 4769-IV Monumento Natural Bosques Petrificados, Boletín 258, 115.

Panza, J., Haller, M. (2002). El volcanismo jurásico. En Geología y recursos Naturales de Santa Cruz. Relatorio del XV Congreso Geológico Argentino, 89-102.

Panza, J., Cobos, J., Cabrera, O. (2008). Gran Bajo de San Julián. La depresión más profunda de América. En Sitios de Interés Geológico de la República Argentina. CSIGA (Ed.) Instituto de Geología y Recursos Minerales. Servicio Geológico Minero Argentino, Anales 46, II, 461.

Pérez-Huerta, A. Coronado, I., Hegna, T. (2018). Understanding biomineralization in the fossil record. *Earth-Science Reviews*, 179, 95-122. doi: 10.1016/j.earscirev.2018.02.015

Perino, E., Flores, P. I., Marchevsky, E., Roquet, M. (2014). Metodología Analítica para la Caracterización Geoquímica de Pegmatitas Graníticas por FRX. XII Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales, 37-42.

Perino, E. Tello, J. Orosco, P. González, J. (2016). Evaluación geoquímica preliminar de elementos trazas en estructuras de fluoritas hidrotermales-provincia de San Luis–Argentina. III Reunión Argentina de Geoquímica de la Superficie - Actas de Resúmenes Extendidos, 150-154.

Petrovich, R. (2001). Mechanisms of fossilization of the soft-bodied and lightly armored faunas of the Burgess Shale and of some other classical localities. *American Journal of Science*, 301(8), 683-726. doi: org/10.2475/ajs.301.8.683

Pezzi, E. (1970). Informe geológico zonas cerro Huemul y estancia la Josefina, Santa Cruz. Yacimientos Petrolíferos Fiscales (inédito), Informe 157, 21.

Pezzuchi, H. (1978). Estudio geológico de la zona de Estancia Dos Hermanos-Estancia 25 de Marzo y adyacencias, Departamento Deseado, provincia de Santa Cruz. Tesis Doctoral inédita, Universidad Nacional de La Plata.

Piatnitzky, A. (1936). Estudio geológico de la región del río Chubut y del río Genoa. *Boletín Informaciones Petroleras*, 12, 83-118.

Pilsbry, H. (1896). Notes on new species of Amnicolidae collected by Dr. Rush in Uruguay. *The Nautilus*, 10(8), 86-89.

Popović, M., Gottstein-Matočec, S. (2006). Biological aspects of the Spinicaudata (Branchiopoda, Diplostraca) in the largest alluvial wetland in Croatia. *Crustaceana*, 423-440.

Raigemborn, M., Krause, J., Bellosi, E., Matheos, S. (2010). Redefinición estratigráfica del grupo Río Chico (Paleógeno Inferior), en el norte de la cuenca del golfo San Jorge, Chubut. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 67(2), 239-256.

Ramos, V. (1999). Las provincias geológicas del territorio argentino. Instituto de Geología y Recursos Minerales. *Geología Argentina, Anales* 29(3), 41-96.

Raymond, P. (1946). The genera of fossil conchostracan Order of bivalved Crustac. *Estancia Bulletin Museum Comparative Zoology, Harvard College*, 96(3), 217-307.

Rieder, N., Abaffi, P. Hauf, A. Linde, M., Weishäupl, H. (1984). Funktionsmorphologische Untersuchungen an den Conchostracen *Leptestheria dahalacensis* und *Limnadia lenticularis* (Crustacea, Phyllopoda, Conchostraca). *Zoologische Beiträge N.F.*, 28, 417-444.

Rhoads, D. (1975). The paleoecological and environmental significance of trace fossils. En *The study of trace fossils: A synthesis of principles, problems, and procedures in ichnology*, Springer (ed.), Berlin Heidelberg, 147-160.

Ríos Castro, A., Moreno Bondi, M., Simonet Suau, B., Moliner Martínez, Y. (2012). Espectrometría atómica, de iones y electrones. En *Técnicas espectroscópicas en química analítica*, 2, 161-187.

Rogers, D. (2009). Branchiopoda (Anostraca, Notostraca, Laevicaudata, Spinicaudata, Cyclestherida). *Encyclopedia of Inland Waters*, 2, 242-249. doi: 10.1016.B978-012370626-3.00157-5.

Rogers, D. (2020). Spinicaudata Catalogus (Crustacea: Branchiopoda). *Zoological Studies*, 59.

Rolfe, W., Brett, D. (1969). Fossilization processes. En *Organic Geochemistry: methods and results*, Springer (ed.), Berlin Heidelberg, 213-244.

Roll, A., 1938. Estudio geológico de la zona al sur del curso medio del río Deseado. *Boletín de Informaciones Petroleras* (reimpreso), Tomo 15(163), 17-83.

Ruiz, R. (2012). Geología y Mineralizaciones del sector sudoccidental del Macizo del Deseado, Santa Cruz. Tesis Doctoral, Universidad Nacional de la Plata.

Sacomani, L., 1981. Informe preliminar de las observaciones petrológicas en localidades tipo de la secuencia volcánica jurásica ("Serie Porfírica") en el ámbito del "Macizo del Deseado", provincia de Santa Cruz. Servicio Geológico Nacional (inédito), 11.

Sagasti, A., Massini, J., Escapa, I., Guido, D., Channing, A. (2016). *Millerocaulis zamunerae* sp. Nov. (Osmundaceae) from Jurassic, geothermally influenced, wetland environments of Patagonia, Argentina. *Alcheringa: An Australasian Journal of Palaeontology*, 40(4), 456-474.

Schäfer, B. (1972). A Jurassic fish from Antarctica. *American Museum of Natural History*, 2495.

Schiffbauer, J., Xiao, S., Cai, Y., Wallace, A., Hua, H., Hunter, J., Kaufman, A. (2014). A unifying model for Neoproterozoic–Palaeozoic exceptional fossil preservation through pyritization and carbonaceous compression. *Nature communications*, 5(1), 5754.

Scholze, F., Schneider, J. (2015). Improved methodology of 'conchostracan' (Crustacea: Branchiopoda) classification for biostratigraphy. *Newsletters on Stratigraphy*, 48(3), 287-298.

Seilacher, A. (1970). Begriff und bedeutung der Fossil-Lagerstätten. *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie Monatshefte*, 1970, 34-39.

Seilacher, A. (1973). Biostratigraphy: the sedimentology of biologically standardized particles. *Evolving concepts and method in sedimentology*. 159-177.

Seilacher, A., Andalib, F., Dietl, G., Gocht, H. (1976). Preservational history of compressed Jurassic ammonites from Southern Germany. *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie, Abhandlungen*, 152(3), 307-356.

Seilacher, A. (1984). Sedimentary structures tentatively attributed to seismic events. *Marine geology*, 55(1-2), 1-12.

Seilacher, A. (1992). Vendobionta and Psammocorallia: lost constructions of Precambrian evolution. *Journal of the Geological Society*, 149(4), 607-613.

Seilacher, A., Labarbera, M. (1995). Ammonites as Cartesian divers. *Palaos*, 493-506.

Sequeiros, L. (2002). Raíces de la Geología. Nicolás Steno, los estratos y el diluvio universal, Las. *Enseñanza de las Ciencias de la Tierra*, 10(3), 217-242.

Shotwell, J. A. (1955). An approach to the paleoecology of mammals. *Ecology*, 36(2), 327-337.

Spalletti, L., Iñiguez Rodríguez, M., Mazzoni, M. (1982). Edades radimétricas de piroclastitas y volcanitas del Grupo Bahía Laura, Gran Bajo de San Julián, Santa Cruz. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 37(4), 483-485.

Sruoga, P., Palma, M. (1984). La Formación Chon Aike en su área clásica de afloramientos. *Actas IX Congreso Geológico Argentino*, 3, 171-184.

Sruoga, P., Japas, M., Salani, F., Kleiman, L., Rubinstein, N. (2010). Caldera La Peligrosa (47°15 S, 71 40 O): un evento clave en la provincia silíceo Chon Aike. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 66(3), 368-376.

Stankiewicz, B., Poinar, H., Briggs, D., Evershed, R., Poinar Jr, G. (1998). Chemical preservation of plants and insects in natural resins. *Proceedings of the Royal Society of London. Series B: Biological Sciences*, 265(1397), 641-647.

Stigall, A., Hartman, J. (2008). A new spinicaudatan genus (Crustacea: 'Conchostraca') from the Late Cretaceous of Madagascar. *Palaeontology*, 51(5), 1053-1067.

Stigall, A., Babcock, L., Briggs, D., Leslie, S. (2008). Taphonomy of lacustrine interbeds in the Kirkpatrick Basalt (Jurassic), Antarctica. *Palaios*, 23(6), 344-355.

Stigall, A., Plotnick, R., Boush, L. (2017). The first Cenozoic spinicaudatans from North America. *Journal of Paleontology*, 91(3), 467-476.

Stipanovic, P., Reig, O. (1955). Breve noticia sobre el hallazgo de anuros en el denominado «Complejo porfírico de la Patagonia Extraandina», con consideraciones acerca de la composición geológica del mismo. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 10(4), 215-233.

Stipanovic, P., Reig, O. (1956). El "Complejo Porfírico de la Patagonia Extraandina" y su fauna de anuros. *Acta Geológica Lilloana*, 1, 185-297.

Stipanovic, P., Rodrigo, F. (1969). El diastrofismo eo-y mesocretácico en Argentina y Chile, con referencias a los movimientos jurásicos de la Patagonia. *Abstracts 4th Jornadas Geológicas Argentinas*, Buenos Aires, 2, 337-352.

Stipanovic, P., Bonetti, M. (1970). Posiciones estratigráficas y edades de las principales floras jurásicas argentinas. *Ameghiniana*, 7(2), 101-118.

Tasch, P. (1969). Branchiopoda. En R.C. Moore (ed.), *Treatise on Invertebrate Paleontology*, Geological Society of America and University of Kansas, Part R, Arthropoda, 4, R128-R191.

Tasch, P. (1982). Experimental Valve Geothermometry applied to fossil conchostracan valves, Blizzard Heights, Antarctica. En Craddock, C. (ed.), *Antarctic Geoscience, Symposium on Antarctic Geology and Geophysics*, International Union of Geological Sciences: Madison, University of Wisconsin Press, 661-668.

Tasch, P. (1987). Fossil Conchostraca of the Southern Hemisphere and continental drift: Paleontology, biostratigraphy, and dispersal. *Geological Society of America*, 165.

Tasch, P., Volkheimer, W. (1970). Jurassic Conchostracans from Patagonia. University of Kansas Paleontological Contribution, 50, 1-23.

Timms, B., Richter, S. (2002). A preliminary analysis of the conchostracans (Crustacea: Spinicaudata and Laevicaudata) of the middle Paroo catchment of the Australian arid-zone. *Hydrobiologia*, 486, 239-247.

Towe, K. (1962). Clay mineral diagenesis as a possible source of silica cement in sedimentary rocks. *Journal of Sedimentary Research*, 32(1), 26-28.

Towe, K. (1996). Fossil preservation in the Burgess Shale. *Lethaia*, 29(1), 107-108.

Turic, M. (1969). Perfiles estratigráficos al sur del curso medio del río Deseado, entre Punta España y Meseta Baqueró, provincia de Santa Cruz. *Yacimientos Petrolíferos Fiscales (inédito)*, 55.

Vallati, P. (1986). Conchostracos jurásicos de la Provincia de Chubut, Argentina. *Congreso Argentino de Paleontología y Bioestratigrafía*, 4, 29-38.

Vannier, J. Thiery, A., Racheboeuf, P. (2003). Spinicaudatans and ostracods (Crustacea) from the Montceau Lagerstätte (Late Carboniferous, France): morphology and palaeoenvironmental significance. *Palaeontology*, 46(5), 999-1030.

Vidal, C., Páez, G., Guido, D., Jovic, S., Ruiz, R. (2014). Vulcanismo pre, sin y post-mineral en el distrito epitermal Cerro Negro (Au-Ag), Macizo del Deseado, provincia de Santa Cruz. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 59, 707-714.

Wang, B., Li, J., Fang, Y., Zhang, H. (2009). Preliminary elemental analysis of fossil insects from the Middle Jurassic of Daohugou, Inner Mongolia and its taphonomic implications. *Chinese Science Bulletin*, 54(5), 783-787.

Wang, B. O., Zhao, F., Zhang, H., Fang, Y., Zheng, D. (2012). Widespread pyritization of insects in the Early Cretaceous Jehol Biota. *Palaios*, 27(10), 707-711.

Wang, B., Zhang, H. Jarzembowski, E. A. Fang, Y., Zheng, D. (2013). Taphonomic variability of fossil insects: a biostratigraphic study of Palaeontinidae and Tettigarctidae (Insecta: Hemiptera) from the Jurassic Daohugou Lagerstätte. *Palaios*, 28(4), 233-242.

Weiner, S., Dove, P. (2003). An overview of biomineralization processes and the problem of the vital effect. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 54(1), 1-29.

Weiner, S., Mahamid, J., Politi, Y., Ma, Y., Addadi, L. (2009). Overview of the amorphous precursor phase strategy in biomineralization. *Frontiers of Materials Science in China*, 3, 104-108.

Weigelt, J. (1919). Geologie und Nordeseefauna. *Der Steinbruch*, 14, 228-231, 244-246.

Weigelt, J. (1927). Recent vertebrate carcasses and their paleobiological implications. University of Chicago Press, 188.

Wichmann, R. (1922). Observaciones geológicas en el Gran Bajo de San Julián y sus alrededores (Territorio de Santa Cruz). Dirección General de Minas, Boletín 30 B.

Wiemann, J., Briggs, D. (2021). Validation of biosignatures confirms the informative nature of fossil organic Raman spectra. *bioRxiv*, 2021-02. doi: [org/10.1101/2021.02.07.430162](https://doi.org/10.1101/2021.02.07.430162)

Wilkins, R., Boudou, R., Sherwood, N., Xiao, X. (2014). Thermal maturity evaluation from inertinites by Raman spectroscopy: the 'RaMM' technique. *International Journal of Coal Geology*, 128, 143-152. doi: [org/10.1016/j.coal.2014.03.006](https://doi.org/10.1016/j.coal.2014.03.006)

Wilson, R. C. (1988). Mesozoic Devepelopment of the Lusitanian Basin, Portugal. *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 1(3), 393-407.

Windhausen, A. (1924). El nacimiento de la Patagonia. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 2(2), 95-113.

Windhausen, A. (1931). Geología Argentina. En *Geología Histórica y Regional del Territorio Argentino*, J. Peuser (ed.), 2, 1-645.

Wollanke, G. Zimmerle, W. (1990). Petrographic and geochemical aspects of fossil embedding in exceptionally well preserved fossil deposits. *Mitteilungen Geologisch-Paläontologischen Institut der Universität Hamburg*, 69, 77-97.

Zacarías, I., Monferran, M., Martínez, S., Gallego, O., Cabaleri, N., Armella, C., Nieto, D. (2019). Taphonomic analysis of an autochthonous fossil concentration in Jurassic lacustrine deposits of Patagonia, Argentina. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 514, 265-281. doi: [org/10.1016/j.palaeo.2018.10.020](https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2018.10.020).

Zambrano, J., Urien, C. (1970). Geological outline of the basins in Southern Argentina and their continuation off the Atlantic shore. *Journal of Geophysical Research*, 75(8), 1363-1396.

Zhou, X., Sun, T., Shen, W., Shu, L., Niu, Y. (2006). Petrogenesis of Mesozoic granitoids and volcanic rocks in South China: a response to tectonic evolution. *Episodes Journal of International Geoscience*, 29(1), 26-33.

Ziegler, B. (1998). Einführung in die Paläobiologie Teil 3, Spezielle Paläontologie, Würmer, Arthropoden, Lophophoraten, Echinodermen. – E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung Stuttgart

Zugasti, I. (2008). Análisis tafonómico en arqueomalacología: el ejemplo de los concheros de la región cantábrica. *Krei*, (10), 53-74.

