



Isótopos de carbono en carbonatos pedogénicos de la Formación Fray Bentos (Oligoceno tardío-Mioceno temprano): una aproximación geoquímica para el cálculo de paleoCO₂ atmosférico.

Romina SANCI^{1,2}, Rita TÓFALO²

¹Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Ciencias Geológicas. Buenos Aires. Argentina.

²CONICET – Universidad de Buenos Aires. Instituto de Geociencias Básicas, Aplicadas y Ambientales de Buenos Aires. Buenos Aires. Argentina.

email: rominasanci@gmail.com (autor correspondiente); tofalorita@gmail.com

Editor: Ricardo A. Astini

Recibido: 28/03/2025

Aceptado: 03/12/2025

RESUMEN

En un escenario de cambio climático, la estimación de niveles atmosféricos de gases de efecto invernadero en el registro geológico, y su contexto paleoambiental y paleoecológico, adquiere relevancia en términos de poder predecir con mayor precisión la respuesta del clima futuro frente a valores elevados de CO₂. Se presentan en esta contribución los primeros resultados de estimaciones de paleoCO₂ atmosférico obtenidos en calcretas de la Formación Fray Bentos (Oligoceno tardío/Mioceno temprano) a partir de la aplicación del modelo de paleobarometría de CO₂. En Picada de Berget (Departamento Canelones, Uruguay), se levantó un perfil de 11 m de potencia, dividido en diez unidades sobre la base de superficies de discontinuidad en la sedimentación y estudios de campo y laboratorio. Dichas unidades están integradas por mantos de loess y paleosuelos que, bajo condiciones semiáridas originaron calcretas, con predominio de pulverulentas y laminares, de claro origen pedogénico. Basados en los datos de la composición isotópica δ¹³C de siete niveles de calcretas (-10,2‰ a -8,3‰), de δ¹³C de materia orgánica (~ -25‰) y de δ¹⁸O de carbonatos (-4,7‰ a 4,1‰) se realizaron estimaciones razonables de pCO₂ que oscilan entre ~ 280-550 ppmv para el Oligoceno tardío/Mioceno temprano. Estos valores coinciden con el rango de valores registrados para esos períodos, según otras fuentes.

Palabras clave: Isótopos de Carbono, CO₂ atmosférico, Calcretas, Paleosuelos.

ABSTRACT

Carbon isotopes on pedogenic carbonates of the Fray Bentos Formation (late Oligocene-early Miocene): a geochemical approach for calculating atmospheric paleoCO₂.

In the context of modern climate change, constraining past atmospheric greenhouse gas concentrations and their paleoenvironmental settings is essential for improving predictions of future climate responses to elevated CO₂ levels. This contribution presents the first atmospheric paleo-CO₂ estimates derived from calcretes of the Fray Bentos Formation (late Oligocene–early Miocene) based on the application of the pedogenic CO₂ paleobarometry model. An 11-m-thick profile at Picada de Berget (Canelones Department, Uruguay) was analyzed and subdivided into ten units according to sedimentary discontinuities and field and laboratory observations. The succession consists of loess deposits and paleosols that, under semi-arid conditions, developed into calcretes dominated by powdery and laminar pedogenic varieties. Stable-isotope analyses from seven calcrete horizons yield δ¹³C values between -10.2‰ and -8.3‰, δ¹³C of organic matter of approximately -25‰, and δ¹⁸O values ranging from -4.7‰ to -4.1‰. Using these data, we obtained reasonable paleo-CO₂ estimates for the late Oligocene–early Miocene, ranging from ~280 to 550 ppmv. These results fall within

the range reported by independent proxies for this interval and support the potential of Fray Bentos calcretes as reliable archives for reconstructing atmospheric CO₂ concentration during the Paleogene–Neogene transition.

Keywords: Carbon Isotopes, Atmospheric CO₂, Calcrete, Paleosoils.

INTRODUCCIÓN

La reconstrucción de variables climáticas incluida la temperatura, la composición de la atmósfera e intensidad de la precipitación son relevantes en un escenario de cambio climático (Cerling 1984, 1991 y 1992, Dworkin et al. 2005). En particular, la estimación de niveles atmosféricos de gases de efecto invernadero en el registro geológico, y sus contextos paleoambientales y paleoecológicos, adquiere importancia en términos de poder predecir con mayor precisión la respuesta del clima futuro frente a valores elevados de CO₂. La aplicación de isótopos de carbono y oxígeno en carbonatos pedogénicos es una herramienta eficaz en la reconstrucción de distintas variables climáticas, a saber, cantidad de lluvia (Sanyal et al. 2004), temperatura (Ghosh et al. 2006), concentración de CO₂ atmosférico (Cerling 1992), predominio de vegetación C3 y/o C4 (Cerling 1984, Cerling et al. 1989). Existen distintas metodologías para medir la concentración de CO₂ atmosférico. En algunos estudios (Cerling 1991, Mora et al. 1991, Ekart et al. 1999, Quast et al. 2006, Breecker et al. 2010) se utilizan los isótopos de carbono en calcretas pedogénicas de hasta 400 millones de años para estimar el paleo-CO₂. Otros, emplean isótopos de carbono en alquenonas de algas marinas, isótopos de estroncio en carbonatos marinos, e isótopos de boro en conchillas de foraminíferos (Rae et al. 2021).

En carbonatos pedogénicos, la presión parcial de CO₂ atmosférico (pCO₂) puede estimarse con isótopos de carbono considerando principalmente tres aspectos: 1) la concentración de CO₂ del suelo es una mezcla de dos componentes, con dos únicas fuentes que contribuyen al CO₂ del suelo que son, el CO₂ atmosférico y, el CO₂ de respiración del suelo producto de la respiración de las raíces y organismos edáficos y de la biodegradación de la materia orgánica (CO_{2suelo} = CO_{2atmosférico} + CO_{2respiración}); 2) el CO₂ del suelo está enriquecido isotópicamente (isótopos del carbono) en +4,4‰ (en relación con el CO₂ respirado debido al fraccionamiento que se genera en este gas por transporte difusivo en el suelo (Cerling 1984); 3) en un sistema abierto, los carbonatos pedogénicos se forman en equilibrio isotópico con el gas del suelo y el CO₂ atmosférico (Cerling 1991 y 1992). Ekart et al. (1999) desarrollaron el modelo de paleobarómetro de CO₂ basándose en estos conceptos y utilizaron la composición isotópica del carbono ($\delta^{13}\text{C}$) en el carbonato del suelo y en la materia orgá-

nica asociada para la estimación de pCO₂. Estos valores de $\delta^{13}\text{C}$ de la materia orgánica están determinados por el proceso fotosintético dominante en el momento de la formación de los suelos. Es así como pueden considerarse valores de $\delta^{13}\text{C}$ promedio para el grupo de plantas C3 alrededor de -27 ‰, de -12 ‰ para el grupo C4 (Panarello et al. 2010), y de $\delta^{13}\text{C}$ alrededor del -17 ‰ para un tercer tipo de vía fotosintética, que es el metabolismo ácido de las crasuláceas (CAM, siglas del nombre en inglés).

En particular, el modelo de paleobarómetro de CO₂ requiere un origen pedogénico para las calcretas estudiadas. Las calcretas son acumulaciones continentales, predominantemente de carbonato de calcio, que se forman cerca de la superficie y se originan por introducción, desplazamiento, reemplazo y cementación por carbonato, en suelos, rocas o sedimentos, en zonas donde aguas vadosas y freáticas están saturadas (modificada de Goudie 1973, Watts 1980). Son depósitos de regiones semiáridas, con precipitación media anual de alrededor de 500 mm (Wright y Tucker 1991). Particularmente, las calcretas pedogénicas se forman dentro del perfil de suelos bien drenados (típicamente en Aridisoles, Vertisoles y Molisoles), y están constituidas por varios horizontes, con diferente contenido de carbonato. Pueden reconocerse varios tipos. Las calcretas pulverulentas son aquellas en que el carbonato de grano fino constituye filamentos o revestimientos sobre las estructuras edáficas y puede formar un cuerpo continuo, con escaso o nulo desarrollo de nódulos. Las calcretas nodulares (glebulares) son aquellas en que el carbonato forma nódulos, cementando o reemplazando al material hospedador. Las calcretas laminationes tienen bandas consolidadas y onduladas de carbonato micrítico, microesparítico y esparítico, intercaladas posiblemente entre otras silíceas o correspondientes al material parental. Considerando que en la Formación Fray Bentos (Oligoceno tardío-Mioceno temprano), se identificaron calcretas con rasgos pedogénicos, el objetivo del trabajo fue evaluar la efectividad de aplicar el método de paleobarimetría en la reconstrucción de la variable paleoclimática CO₂ atmosférico en un perfil aflorante de Picada Berget (Uruguay).

MARCO GEOLÓGICO

El escudo uruguayo está formado por bloques de diferente

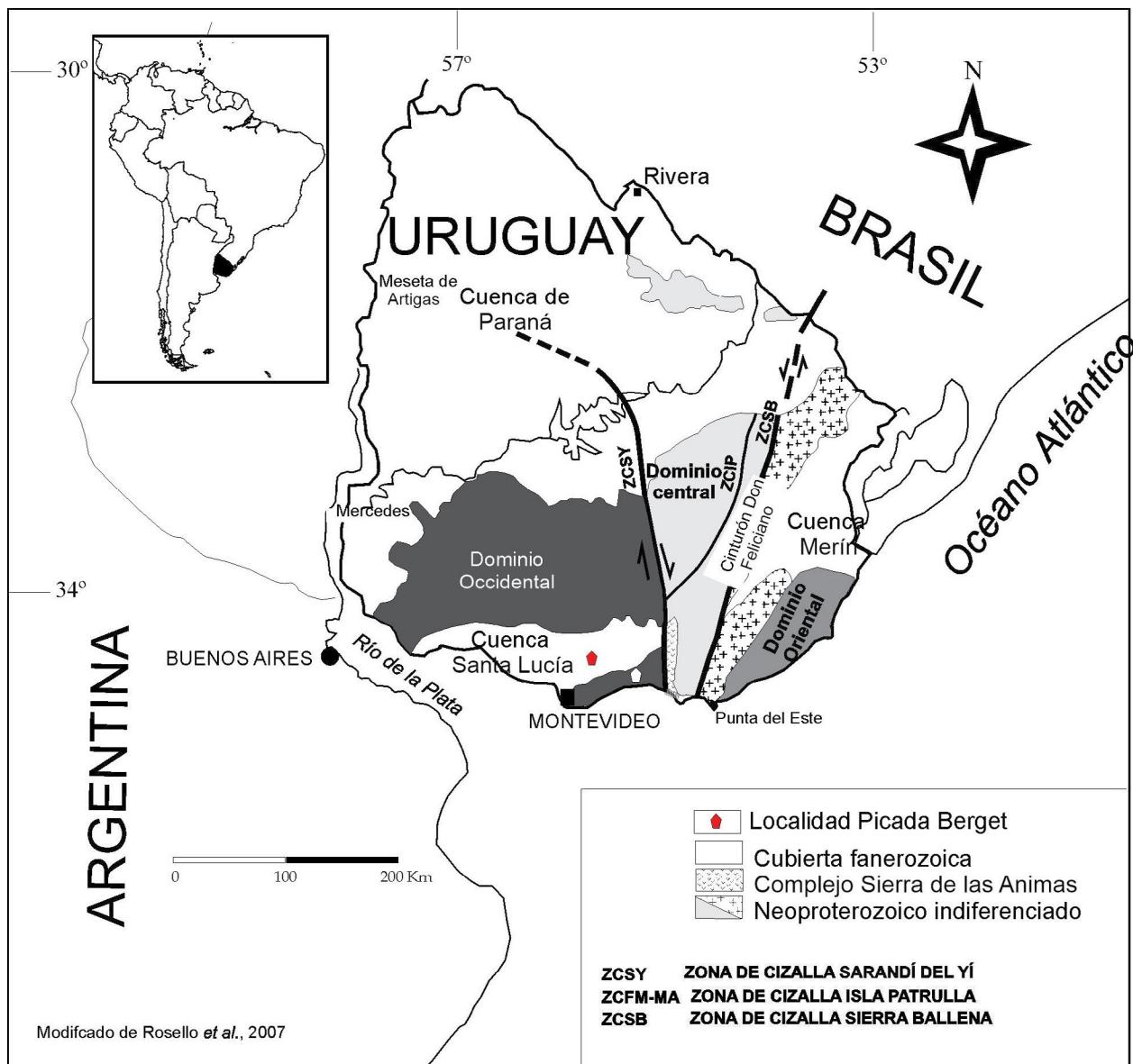


Figura 1. Mapa geológico de la zona de estudio (Modificado de Tofalo y Morrás 2009).

petrología e historia geológica, asociados a rocas magmáticas y supracorticales que alcanzaron estabilidad tectónica relativa al final del Cámbrico y principio del Ordovícico (Masquelín 2006). Se lo divide en tres dominios: oriental (Punta del Este), central (Nico Pérez) y occidental (Piedra Alta), separados por discontinuidades corticales (Rosello et al. 2007). El registro sedimentario durante el resto del Fanerozoico involucra tres cuencas: Paraná, Santa Lucía y Merín (Fig. 1).

Tofalo y Morrás (2009), a partir de observaciones de campo y del estudio petrológico y micromorfológico, realizaron el análisis integral de los depósitos continentales cenozoicos de las cuencas de Paraná y Santa Lucía (Cuadro 1). En particular, la Formación Fray Bentos (Bossi 1966) aflora en el oeste de Uruguay en la cuenca de Paraná y hacia el este en las cuencas de Santa Lucía y Merín (Fig. 1). Apoya dis-

cordantemente sobre la Formación Asencio o sobre el basamento cristalino y se relaciona también en discordancia con las suprayacentes Formaciones Camacho (Mioceno) y Salto (Plio-Pleistoceno).

En afloramientos su potencia no es mayor de 15 m y en subsuelo los espesores máximos parecen no ser superiores a los 100 metros (Bossi y Navarro 1988). El perfil tipo, de 14 m de potencia, aflora en las barrancas próximas a la ciudad de Fray Bentos y está integrado por mantos de loess ricos en vitroclastos a partir de los cuales se generan niveles de paleosuelos con rizolitos y revestimientos de arcilla, de hierro y de carbonato de calcio; los procesos vadíos dieron origen a distintos tipos de calcretas. Escasos depósitos de geometría lenticular con base erosiva se interpretaron como pequeños paleocanales (Romano y Tofalo 2000). Ubilla (2004), propo-

Cuadro 1. Cuadro estratigráfico de la zona de estudio (modificado de Tofalo y Morrás 2009).

Edad	Estratigrafía		Génesis	Inferencia Paleoclimática	Fósiles
	Uruguay	Argentina			
Pleistoceno temprano a medio	Fm. Libertad	Fm. Ensenada	Loess, paleosuelos y calcretas	Semiárido Estacional	Mamíferos
Plioceno tardío- Pleistoceno medio	Fm. Raigón (sur) Fm. Salto (oeste)	Fm. Salto Chico (este) Fm. Ituzaingó (oeste)	Depósitos fluviales	Templado Húmedo Hacia el techo estacional	Mamíferos (Toxodontes, Gliptodontes, Roedores)
Mioceno tardío	Fm. Camacho	Fm. Paraná Fm. Laguna Paiva	Depósitos marinos	Aguas cálidas	Invertebrados marinos, principalmente moluscos
Oligoceno tardío- Mioceno temprano	Formación Fray Bentos	Formación Fray Bentos	Loess, paleosuelos y calcretas	Semiárido Estacional	Mamíferos (Marsupiales, Roedores, Xenartras, Notoungulados)
Eoceno temprano	Fm. Asencio		Dep. fluviales, Ultisoles, ferricretes	Subtropical Seasonal	Nidos de insectos
Paleoceno	Fm. Quequay	Formación Puerto Yeruá	Calcretas, carbonatos palustres	Semiárido Estacional	Gastrópodos terrestres y dulceacuícolas, nidos de insectos, ostrácodos, characeas

ne al perfil de Picada de Berget (Departamento Canelones) como hipoestratotipo de la Formación Fray Bentos, por contener a la mayoría de los litotipos de esta unidad: depósitos fluviales, paleosuelos, niveles de calcretas y silcretas, depósitos de flujos gravitatorios y depósitos loéssicos.

La edad de la Formación Fray Bentos (Cuadro 1), queda acotada en la base, por yacer en discordancia sobre la Formación Quequay (Paleoceno) o sobre la Formación Asencio (Cretácico superior). En el primer caso no fue afectada por los eventos que dieron origen a las calcretas formadas por movimientos verticales y laterales de aguas freáticas, ni corresponden a depósitos lacustres (Tofalo y Pazos 2010). En el segundo, no fue afectada por los procesos de ferrificación característicos de la Formación Asencio (Bellosi et al. 2004, Martínez y Veroslavsky 2004, Tofalo y Morrás 2009). Su techo se relaciona en discordancia con la Formación Camacho (Mioceno tardío), de origen marino. La asociación de mamíferos indica afinidades con la fauna del Deseadense, particularmente en los depósitos del río Santa Lucía (Ubilla 2004).

determinaron espesor, geometría y tipo de contacto de los bancos, color, estructuras sedimentarias y edáficas y composición. Se muestrearon las distintas unidades y se utilizó la cartilla de patrones cromáticos del Rock Color Chart Committee para la determinación de colores. Las muestras fueron estudiadas microscópicamente, teniendo en cuenta sus características texturales y composicionales y los paleosuelos se describieron de acuerdo a Stoops (2003). La micromorfología de las calcretas refleja los procesos, biogénicos o no biogénicos, que producen la precipitación de carbonato, aunque en la mayoría de las calcretas ambos tipos de procesos coexisten y aparecen tanto características biogénicas como no biogénicas (Alonso-Zarza y Wright 2010). Se describió con la terminología de Wright (1990), quien propone dos miembros finales, las calcretas alfa consisten en una matriz densa micrítica o microesparítica, en la que se observan granos flotantes, corroídos y desplazados y cristalarias comunes. En las calcretas beta, en cambio, dominan las características biogénicas, como rizoconcreciones, calcita fibrosa, textura alveolar-septal, etc.

La medición de la relación $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ en carbonatos (roca total) se realizó por espectrometría de masas en el laboratorio de INGEIS sobre el CO_2 extraído de los mismos. Si bien la química de los carbonatos puede verse afectada en el tiempo por procesos diagenéticos, se eligieron para el estudio isotópico sólo aquellas muestras que preservaron rasgos pedogénicos. Para ello, en un sistema de alto vacío del orden de 10^{-5} mbar, en un reactor de vidrio en forma de "y", la muestra pesada de carbonato (colocada en una de las ramas del tubo), se atacó con ácido fosfórico 100% (almacenado en la

METODOLOGÍA

Trabajo de campo y laboratorio

Se levantó un perfil de la Formación Fray Bentos en Picada de Berget (Departamento Canelones), que puede considerarse una sucesión sedimento-pedológico, de acuerdo con el concepto de Freytet (1971). Se identificaron en primer lugar las superficies de discontinuidad en la sedimentación, representadas por superficies de erosión. Posteriormente se

otra rama del reactor), de acuerdo con la técnica propuesta por McCrea (1950). El CO₂ así obtenido se purifica en dos etapas. En la primera, el gas y el vapor de agua producidos en la reacción pasan a través de una trampa enfriada a la temperatura de hielo seco y acetona, donde queda retenida el agua. En la segunda, el producto se congela en una segunda trampa con nitrógeno líquido, lo que permite bombejar al exterior los demás gases livianos como nitrógeno, oxígeno, etc., hasta recuperar el vacío inicial (10⁻⁵ mbar). El cálculo para la muestra (m) se efectuó según la ecuación detallada a continuación (Coplen 1994), utilizando como relación isotópica estándar (std) el V-PDB (Vienna Pee Dee belemnite).

$$(1) \delta_m = [(\delta^{13}\text{C}/\delta^{12}\text{C})_m - (\delta^{13}\text{C}/\delta^{12}\text{C})_{\text{std}}] / (\delta^{13}\text{C}/\delta^{12}\text{C})_{\text{std}}$$

Estimaciones de parámetros para el cálculo de pCO₂

El valor de δ¹³C-CaCO₃ de carbonatos pedogénicos en paleosuelos puede ser utilizado para los cálculos de pCO₂ atmosférico, de acuerdo con las siguientes expresiones (Cerling 1991, Ekart et al. 1999):

$$(2) P_a = P (\delta^{13}\text{C}_s - 1,0044 \delta^{13}\text{C}_r - 4,4) / (\delta^{13}\text{C}_a - \delta^{13}\text{C}_s)$$

donde P (ppmv) representa las presiones parciales de CO₂, y δ¹³C (‰) la composición isotópica de carbono en el CO₂; los subíndices (a), (s) y (r) se refieren a atmósfera, suelo y respiración del suelo respectivamente, incluyendo un valor de 4,4‰ que se atribuye al enriquecimiento isotópico de δ¹³C_s-CO₂ respecto de δ¹³C_r-CO₂ por transporte difusivo (Cerling et al. 1991). El valor de δ¹³C_s deriva de la composición isotópica de carbono medida en el carbonato pedogénico (δ¹³C_o) y de su temperatura de formación (T en °C) mientras que δ¹³C_a procede del valor de materia orgánica (δ¹³C_o) en paleosuelos:

$$(3) \delta^{13}\text{C}_s = (\delta^{13}\text{C}_c + 1000) / [((11,98 - 0,12T) / 1000) + 1] - 1000$$

$$(4) \delta^{13}\text{C}_a = (\delta^{13}\text{C}_o + 18,67) / 1,1$$

Este modelo de paleobarometría de CO₂ es particularmente eficiente en períodos geológicos donde las diferencias isotópicas entre el δ¹³C_r-CO₂ y δ¹³C_a-CO₂ son significativas (Cerling 1991, Ekart et al. 1999). Si bien existen algunos antecedentes de plantas C4 durante el Oligoceno, la expansión generalizada de este grupo se registra en el Mioceno tardío (Cerling 1991, Sage 2004, Strauss y Peters-Kotting 2003, Paganó et al. 2010), lo que permite inferir que en períodos previos al Mioceno, el proceso fotosintético dominante era C3,

con valores espaciales y temporales de δ¹³C de la materia orgánica del suelo bastante homogéneos que rondan en δ¹³C -26‰. En cuanto a los registros de δ³C_a-CO₂ se calculó en promedio un valor de -5,4‰ (±0,9) para todo el Cretácico (Barral et al. 2017), de -6,1 (± 0,6‰) para el Cenozoico (Tipple et al. 2010) y un valor preindustrial (~ 1850) de -6,6‰ y de -8,4 ‰ actual (Graven et al. 2020). Por otro lado, el δ¹⁸O medido en carbonatos pedogénicos es útil para predecir temperaturas (Cerling y Quade 1993). Dworkin et al. (2005) proponen a los valores de δ¹⁸O en calcitas de paleosuelos como un indicador cuantitativo de la paleotemperatura de cristalización (T en °C) de este mineral en distintos perfiles de suelos, según la siguiente ecuación:

$$(5) \delta^{18}\text{O}_{\text{C}} (\text{‰ PDB}) = 0,49 (T) - 12,65$$

RESULTADOS

Sucesión estratigráfica

El perfil integrado tiene un espesor de 11 m, del que se han analizado aproximadamente 7,5 m (Figs. 2, 3a y 3b). Sobre la base de las superficies de discontinuidad en la sedimentación y los estudios realizados en campo y laboratorio, se lo ha dividido en diez unidades, a las que suprayace el suelo actual. Las paleosuperficies separan ciclos de sedimentación, que se inician con depósitos loessicos, pedogenizados y calcretas pulverulentas y corresponden a sectores entrantes (Fig. 3b) en el perfil de meteorización (media caña). Suprayacen calcretas masivas y/o laminares, que constituyen bancos duros, por lo que sobresalen en el perfil de erosión. En el tope de dichos bancos duros se desarrolla una nueva paleosuperficie.

Los estudios de laboratorio sólo se han realizado en las unidades inferiores que contienen calcretas (1, 2, 3, 4 y 6), debido a que las superiores resultaron inaccesibles por la pendiente del afloramiento. En la Unidad 5 no se desarrollaron calcretas. Las secciones aquí estudiadas, están integradas por mantos de loess, a partir de cada uno de los cuales se generaron niveles de paleosuelos, con rizolitos y revestimientos de arcilla. Condiciones semiáridas permitieron la acumulación de carbonatos alcalinotérreos en el suelo, que originaron reemplazo y desplazamiento de granos del paleosuelo hospedador, dando origen a calcretas pulverulentas, que ocasionalmente pueden presentar nódulos dispersos, calcretas laminadas y calcretas masivas.

Unidad 1

Descripción

El carbonato se distribuye en láminas onduladas de espe-

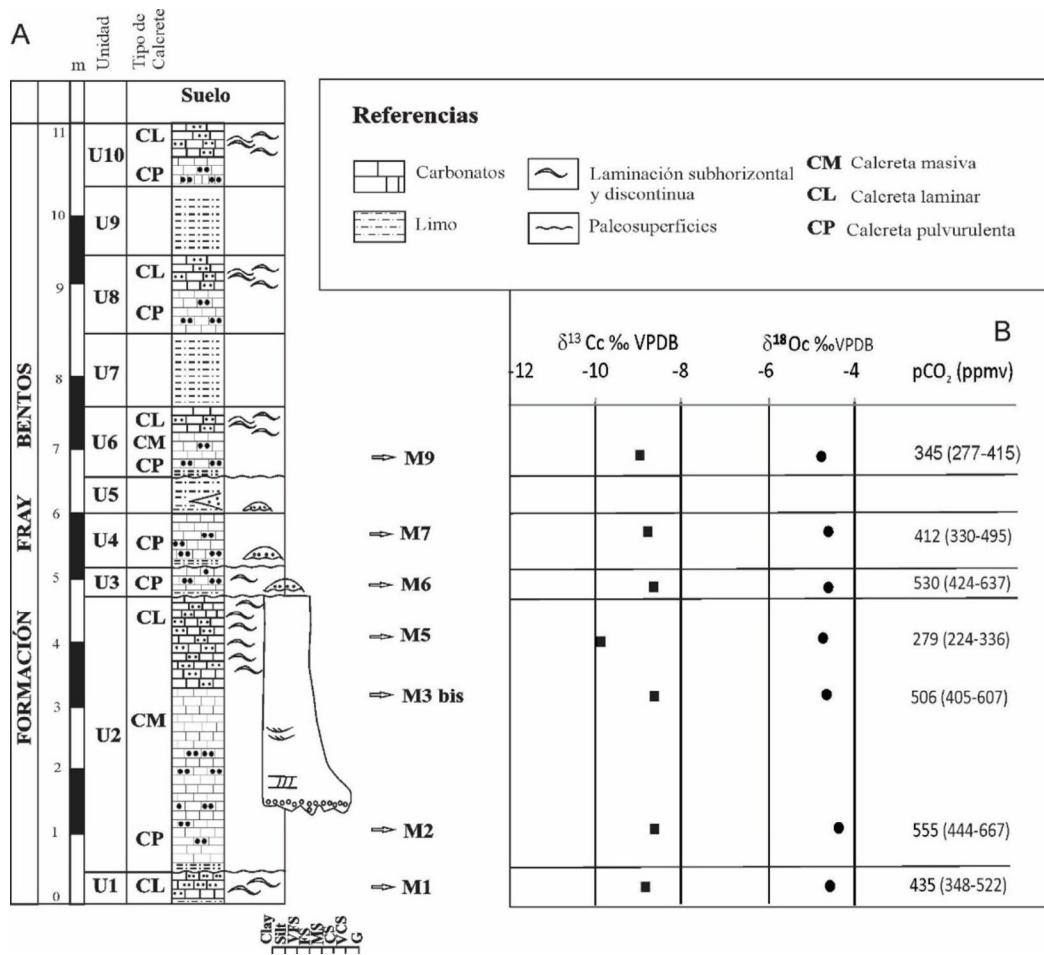


Figura 2. a) Perfil relevado en Picada Berget; b) Curvas de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ en calcretas y valores de $p\text{CO}_2$ (ppmv).

sor variable, de pocos milímetros de espesor, separadas por bandas irregulares del paleosuelo hospedador (Fig. 3c). Este último tiene distribución g/f porférica, donde 20% de clastos tamaño arena y limo, moderadamente seleccionados, angulosos y con bordes corroídos, flotan en material arcilloso, con generación de microestructura masiva (Fig. 3d). Cavidades dispersas, irregulares y no conectadas, generan en algunos sectores microestructura vuggy. La fábrica-b es moteada y son muy comunes los revestimientos de grano. Las láminas de carbonato son subhorizontales y pueden ser micríticas o microesparíticas, algunas tienen clastos y fragmentos de paleosuelos dispersos y otras son de micrita oscura, debido a la asociación con arcillas (Fig. 3e). Son comunes los poros irregulares, parcial o totalmente llenos por carbonato. Más raramente se observan láminas esparíticas y nódulos micríticos con elementos corroídos del paleosuelo hospedador (Fig. 3f).

Interpretación

Si bien la base de la unidad está oculta, podría corresponder a la zona superior de un perfil de calcretas pedogénicas. Las características descriptas indican que se trata de un horizonte laminar formado cuando las raíces tratan de obtener la mayor cantidad de agua del suelo, por lo que tienden a exten-

derse lateralmente, con desarrollo de un patrón subhorizontal. El grado de desarrollo de las calcretas laminares depende del tiempo en que las raíces puedan estar en esa zona. La Unidad 1 habría alcanzado el estadio V de Machette (1985).

Unidad 2

Descripción

Esta unidad, la más potente del perfil, se desarrolla por debajo y lateralmente a un canal (Figs. 4a y 4b). En la base se observa una calcreta pulvurulenta generada en el perfil de un paleosuelo dominado por agregados, lo que determina una distribución g/f enáulica, con huecos de empaquetamiento complejos (Fig. 4c). Los agregados tienen fábrica-b indiferenciada o moteada. Se observan algunos canales y huecos planos y la microestructura es grumosa. El carbonato penetró por huecos de empaquetamiento y fisuras, con precipitación de micrita, parcialmente recristalizada a microesparita, lo que originó parches de variable tamaño y la generación de una calcreta poco consistente, friable. En escasos sectores el carbonato tiene fábrica continua y en el flotan fragmentos de paleosuelos, clastos corroídos y peloides (Fig. 4d). Contiene algunos nódulos relacionados con células calcificadas

de raíces (Fig. 4e), cuya morfología y composición sugieren calcificación de la corteza de la raíz (micrita) y no de la médula (poro) y pueden observarse cristales de esparita como rellenos intergranulares. En la zona media de la unidad se desarrolló una calcreta masiva (Fig. 4f), bien consolidado, con baja porosidad. Microscópicamente está constituido por una masa homogénea de micrita parcialmente recristalizada a microesparita con clastos aislados y fragmentos de paleosuelo con fábrica-b indiferenciada o moteada. La textura es flotante y los bordes de los clastos están corroídos. En algunos pozos se desarrollan cristales de esparita primaria (Fig. 4f). Por encima del horizonte masivo, se generó una calcreta laminar (Fig. 4g), donde se intercalan láminas de carbonato esparítico equigranular, con otras donde domina la microesparita. En las

primeras flotan, en el carbonato, clastos de arena muy fina a mediana, de cuarzo, feldespato y fragmentos de paleosuelos, con bordes corroídos, debido al crecimiento desplazante de la calcita.

Los depósitos de esta unidad son cortados por un canal fluvial de 3,5 m de espesor (Fig. 3a) con base erosiva, sobre la que se observan depósitos conglomeráticos residuales (lag), que rápidamente gradan a areniscas con estratificación entrecruzada planar y en artesa y culminan con materiales pelíticos.

Interpretación

Esta unidad es un claro ejemplo del desarrollo de un perfil de calcretas, que comienza con el desarrollo de un suelo en regiones semiáridas, lo que favorece la acumulación de

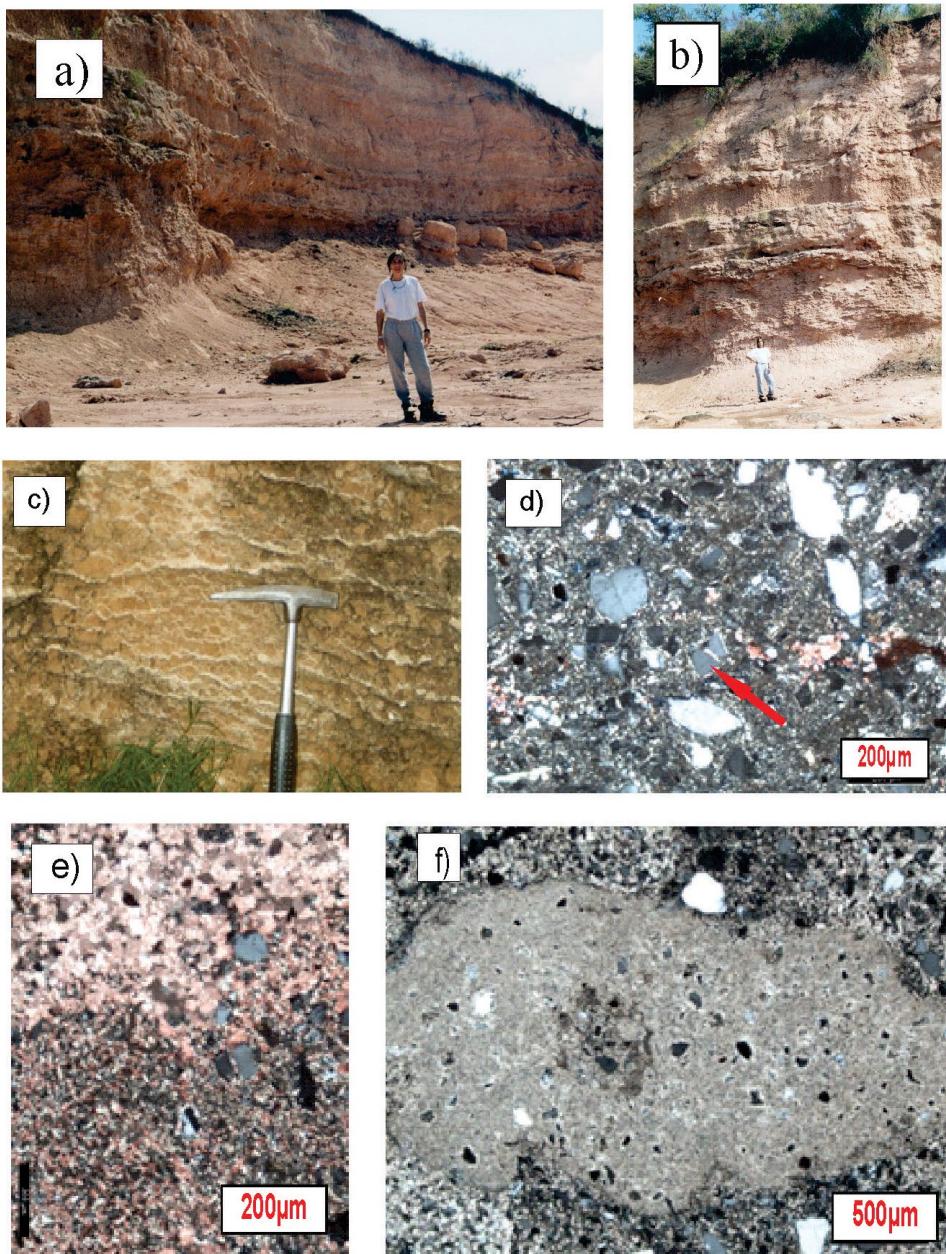


Figura 3. Afloramiento general y Unidad 1 de la Formación Fray Bentos. a) Aspecto general del afloramiento Obsérvese que el afloramiento no mantiene un espesor constante; b) Paredón vertical de un sector del afloramiento, que permite observar el perfil de erosión; c) Calcreta laminar en el tope de la Unidad 1; d) Microfotografía que muestra las principales características del paleosuelo hospedador descriptas en el texto. La flecha roja señala un clasto con revestimientos arcillosos; e) Microfotografía donde se observa una lámina micrítica oscura, debido al contenido de arcilla (sector inferior), a la que se sobreponen una lámina esparítica más clara (sector superior); f) Nódulo micrítico de contorno irregular; contiene clastos procedentes del material hospedador y en el centro de la microfotografía puede observarse un fragmento de paleosuelo.

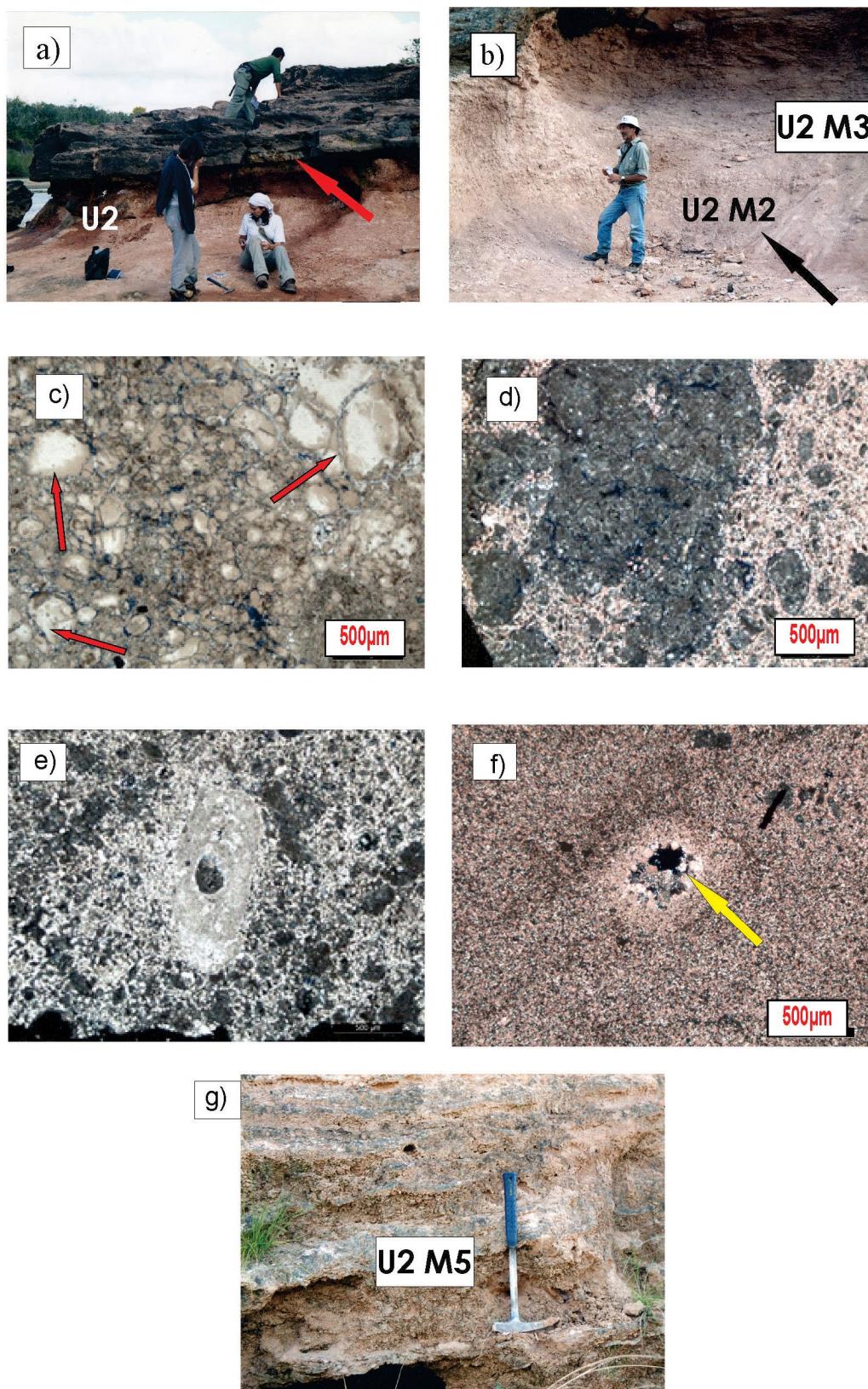


Figura 4. Unidad 2 de la Formación Fray Bentos. a) Aspecto del canal fluvial que corta a la Unidad 2. La flecha indica el contacto erosivo; b) Afloramiento de la calcreta pulverulenta (U2 M2) y de la calcreta masiva (U2 M3); c) Microfotografía donde se observan agregados de suelo esféricos o elipsoidales (los de mayor tamaño señalados con flechas rojas), distribución g/f enáulica; d) Microfotografía, fragmentos del paleosuelo hospedador flotando en carbonato; e) Nódulo carbonático generado por calcificación de la corteza de la raíz (micrita) y no de la médula (poro); f) Microfotografía de la calcreta masiva constituida por micrita parcialmente recristalizada a microesparita; algunos poros están llenos por esparita primaria (flecha amarilla); g) Afloramiento de la calcreta laminar del tope de la Unidad 2.

carbonato, formando un horizonte pulverulento y nodular (sector basal de la unidad). La precipitación de carbonato es dispersa y solo está relacionada a raíces y microorganismos

asociados. El agua se infiltra rápidamente y poca es retenida en el suelo, por lo que las raíces son verticales pues buscan capas de agua locales, contribuyen así a la desintegración

del paleosuelo hospedador (corresponde a estadios I y II de Machette 1985). Por aumento en la precipitación de carbonato, se forma un horizonte masivo (sector medio de la unidad), rico en carbonato y con baja porosidad (estadios III y IV de Machette 1985).

Las raíces no pueden penetrar fácilmente a ese horizonte consolidado y el agua fue confinada por encima. Las raíces se extendieron lateralmente para tratar de obtener la mayor cantidad de agua, con desarrollo de un patrón subhorizontal (sector superior de la unidad) (estadio V de Machette 1985).

Unidad 3

Descripción

Por encima de una discordancia se generó, a partir de un paleosuelo de escaso espesor, una calcreta pulverulenta, friable (Fig. 5a), que por aumento de carbonato pasa a una calcreta masiva, con microfábrica densa, cristalina, de micrita parcialmente recristalizada a microesparita y esparita (Fig. 5b). Hay parches de distinto tamaño de cristales y huecos irregulares, posiblemente dejados por raíces, que en ocasiones están llenos por nódulos silíceos (Fig. 5c) y células calcificadas de la corteza de raíces (micrita) y no de la médula (poro). En la zona cercana a la base de la unidad se observa un lente arenoso de escaso desarrollo, con base erosiva, correspondiente a un pequeño canal y hacia el tope se insinúa la presencia de laminación, representada por láminas de carbonato de distinto tamaño de cristales.

Interpretación

El sector basal de la unidad corresponde a los estadios I y II de Machette (1985), que al aumentar el carbonato pasan al estadio III. Se produjo desplazamiento y reemplazo por carbonato del paleosuelo hospedador, por lo que, en el estadio III, hay granos dispersos y corroídos y fragmentos del paleosuelo flotando en calcita.

Los parches de distinto tamaño de cristales indican neomorfismo y la calcificación de la corteza de la raíz, se relaciona comúnmente con filamentos de hongos, es decir una asociación simbiótica de tipo Micorriza (Alonzo-Zarza 1999), por lo que la calcificación habría comenzado estando la planta viva.

Unidad 4

Descripción

Sobre una paleosuperficie yace la Unidad 4 (Fig. 5d), que comienza con un paleosuelo con distribución g/f porfírica, 10 a 15% de clastos tamaño limo-arena, moderadamente seleccionados, angulosos y con bordes corroídos, que flotan en material arcilloso, lo que genera una microestructura masiva (Fig. 5e) La fábrica-b es moteada y son abundantes los re-

vestimientos de grano. Hay escasos poros planos y otros irregulares dejados por raíces, algunos de los cuales conservan materia orgánica. Por introducción y precipitación de soluciones carbonáticas, se generaron parches de micrita parcialmente recristalizada a microesparita y esparita secundarias, lo que produce fractura del paleosuelo hospedador e incorporación de fragmentos del mismo, tanto clastos tamaño arena y limo, como trozos y grumos del paleosuelo (Fig. 5f), dando origen a una calcreta pulverulenta, friable. También se observan nódulos de hasta 3 cm de diámetro, que microscópicamente están formados por micrita con elementos corroídos del material hospedador (Fig. 5g). Algunos poros dejados por raíces (sectores azules), pueden conservar briznas de materia orgánica (zonas negras) (Fig. 5h). En la zona media de la unidad se desarrolla una lentecilla arenosa con base erosiva, correspondiente a un canalículo.

Interpretación

El carbonato ha penetrado en el paleosuelo por planos de debilidad, como los poros que rodean a las estructuras edáficas, con generación de la calcreta pulverulenta, donde los nódulos son escasos y están desconectados entre sí (estadios II y III de Machette 1985). La precipitación de carbonato es dispersa y solo relacionada a raíces y microorganismos asociados. El agua se infiltra rápidamente y poca es retenida en el suelo.

Unidad 5

Dado que es una unidad clástica en la que no se generaron calcretas, objeto de este trabajo, solo se describe en forma general, al solo efecto de indicar su existencia. Debe remarcarse la variabilidad lateral relacionada a la topografía incluso a microescala. Esta unidad, de escaso desarrollo, está integrada por un pequeño canal arenoso en la base, sobre el que se depositaron sedimentos arcillosos mantiformes interpretados como de planicie de inundación.

Unidad 6

Descripción

Sobre una nueva paleosuperficie se desarrolla la Unidad 6 (Fig. 6a), que se inicia con un paleosuelo con distribución g/f porfírica, masa basal con fábrica-b moteada y comunes revestimientos de granos Los granos tamaño limo grueso y arena (20% del total), angulosos a subangulosos, están compuestos por feldespatos, tanto potásicos como calcosódicos, cuarzo, acompañados por escaso vidrio volcánico, fragmentos líticos del mismo origen y minerales accesorios, todos los cuales flotan en material arcilloso (Fig. 6b, sector oscuro inferior). Muy escasos parchecillos dispersos de carbonato micrítico pueden distinguirse en la masa basal del paleosuelo.

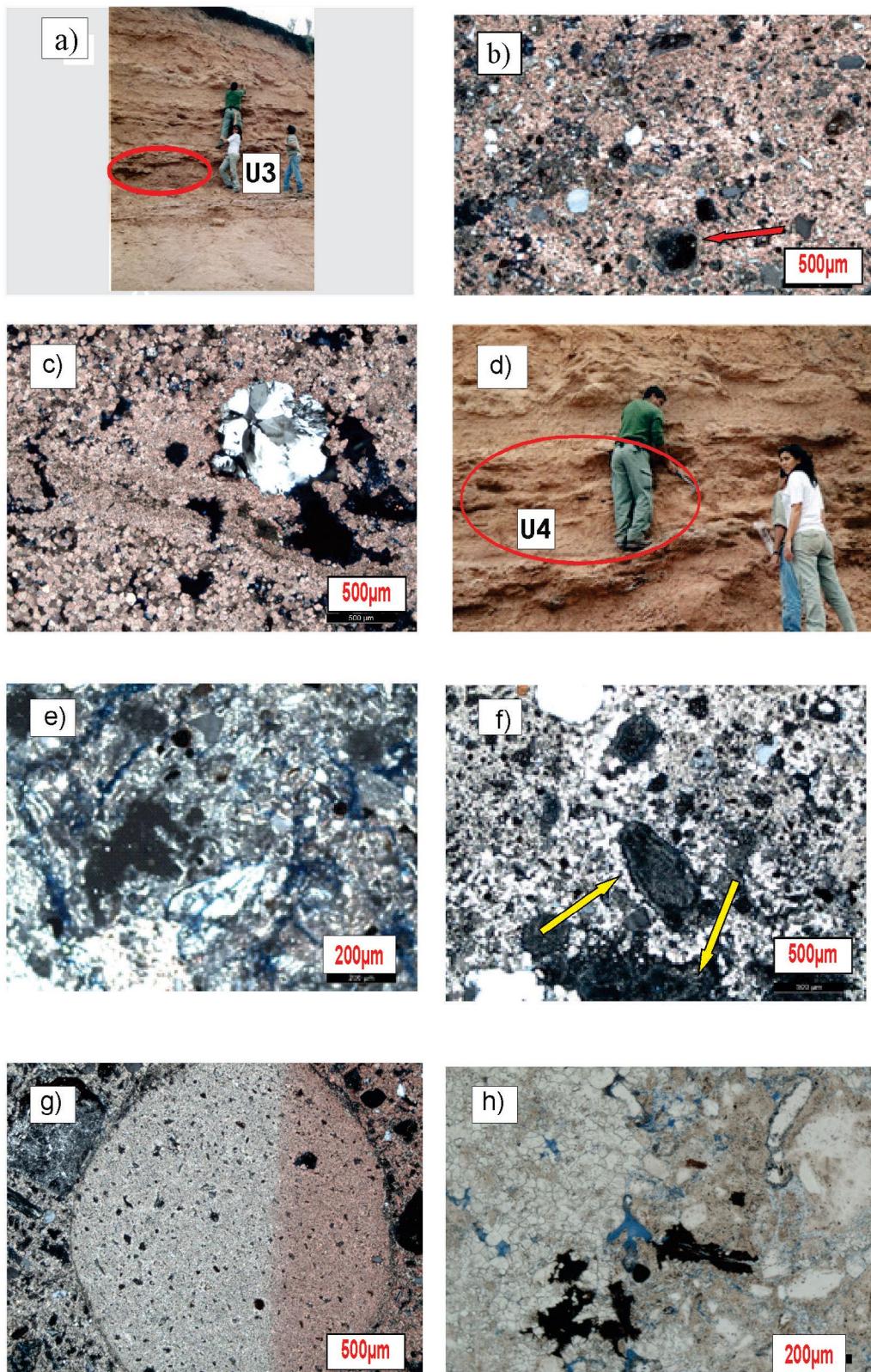


Figura 5. Unidad 3 de la Formación Fray Bentos. a) Afloramiento del sector central del perfil, donde está marcada la Unidad 3; b) Microfotografía de la calcreta masiva del tramo medio de la unidad. En el sector inferior se observa un grano con recubrimiento de arcillas (flecha roja); c) Microfotografía de la calcreta masiva, hay poros dejados por raíces, que en ocasiones están llenos por nódulos síliceos (sector central de la foto); Unidad 4 d) afloramiento del sector medio, donde se marcó la Unidad 4; e) Microfotografía del paleosuelo hospedador, con distribución g/f porfírica y fábrica-b moteada; f) Microfotografía de la calcreta pulverulenta, en el que el carbonato (zonas brillantes), envuelve fragmentos del paleosuelo flechas amarillas); g) Nódulo; h) Poros aislados (zonas azules) y briznas de materia orgánica (sectores negros).

El carbonato se hace más abundante hacia la parte media de la unidad, fisura, desplaza, reemplaza y cementa heterogéneamente el paleosuelo hospedador y forma parches micríticos parcialmente recristalizados a microesparita (Fig. 6b,

sector superior). Poros irregulares dejados por raíces tienen revestimientos de calcita esparítica. Suprayace un sector con abundante carbonato, generado por coalescencia de los parches micríticos, lo que determina la formación de una calcreta

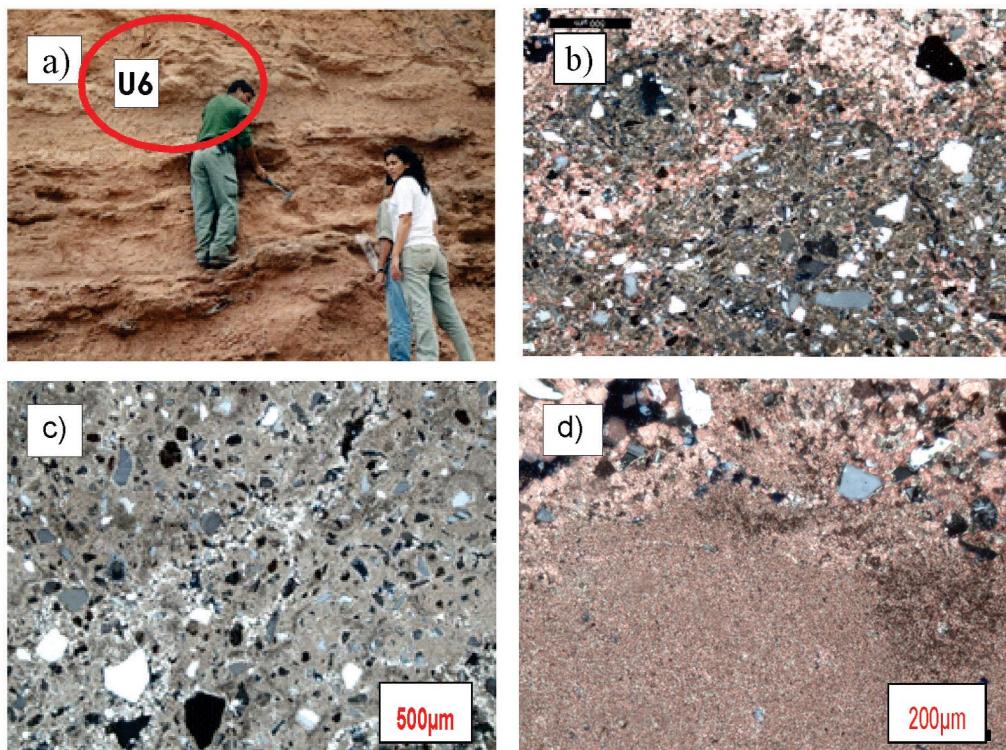


Figura 6. Unidad 6 de la Formación Fray Bentos. a) Afloramiento del sector medio del perfil, donde está marcada la unidad 6; b) Microfotografía del paleosuelo (sector inferior), con distribución g/f porfírica y masa basal con fábrica-b moteada; el carbonato (sector superior), penetra, desplaza, reemplaza y cementa al paleosuelo; c) Microfotografía de la calcreta masiva; d) Microfotografía de la calcreta laminada, se observan dos láminas, la inferior constituida por carbonato micrítico y la superior por carbonato esparítico y microesparítico, con clastos diseminados del material hospedador.

masiva (Fig. 6c). Hacia el tope de la unidad alternan láminas subhorizontales de hasta 1 cm de espesor, algunas están formadas por carbonato esparítico o microesparítico con o sin clastos y fragmentos de paleosuelo (Fig. 6d), mientras que otras están constituidas por el paleosuelo hospedador.

Interpretación

El paleosuelo basal, con muy escasos parchecillos micríticos y el sector caracterizado por parches aislados de carbonato constituyen una calcreta pulverulenta y corresponden a los estadios II y III de Machette (1985); la calcreta masiva corresponde al estadio IV del mismo autor. Las raíces no pueden penetrar fácilmente en ese horizonte y con el fin de obtener más agua, se extienden lateralmente, con generación de un patrón subhorizontal y se forma la calcreta laminada en la zona no consolidada, correspondiente al estadio V de Machette (1985).

Isótopos de carbono y oxígeno

Los valores medidos de $\delta^{18}\text{O}_\text{C}$ y $\delta^{13}\text{C}_\text{C}_\text{c}$ en las calcretas descriptas de la Formación Fray Bentos (unidades 1, 2, 3, 4, 6) varían entre -4,7‰ a 4,2‰ y -10,2‰ a -8,3‰ respectivamente (Fig. 2, Cuadro 2). Los datos de isótopos de oxígeno y carbono en los carbonatos permitieron estimar paleotemperaturas que oscilan entre 15,8 °C y 17,2 °C (ecuación 5), un $\delta^{13}\text{C}_\text{s}$ que varía entre ~ -20‰ y -18‰ (ecuación 3), y un $\delta^{13}\text{C}_\text{a} = -5,8$ ‰ (ecuación 4). El CO₂ atmosférico en estos paleosuelos se estimó a partir de la ecuación (2) y considerando que: (1) el

carbono orgánico dominante a nivel global antes del Mioceno deriva del grupo de plantas C3 (Cerling 1991, Sage 2004, Strauss and Peters-Kotting 2003, Pagano et al. 2010), para lo que se asignó un valor promedio de $\delta^{13}\text{C}_\text{o} = -25\text{\textperthousand}$; 2) la composición isotópica de la materia orgánica (MO) en suelos es equivalente a la composición isotópica del CO₂ respirado ($\delta^{13}\text{C}_\text{o} = \delta^{13}\text{C}_\text{r} = -25\text{\textperthousand}$); 3) un valor de P (presión parcial de CO₂ en el suelo) de 2500 ± 500 ppmv. Para utilizar este valor de P, se tuvieron en cuenta los resultados de monitoreo de la concentración y la composición de isótopos estables del CO₂ en suelos actuales. Estudios experimentales (Breecker et al. 2010) demuestran que el carbonato pedogénico se forma en condiciones estacionalmente cálidas y muy secas, y con bajas tasas de respiración de suelos que rondan en un valor de P entre 2000-3000 ppmv y no en los 5000-10000 ppmV que se utilizaban en trabajos pioneros de cálculos de CO₂ atmosférico (Cerling 1991, Ekart et al. 1999). En el cuadro 2 se presentan los valores de pCO₂ obtenidos para todo el perfil (unidad 1 a 6), los que rondan entre 279-555 ppmv (para un valor de P de 2500 ppmv).

DISCUSIÓN

El perfil fue dividido en unidades, para lo que se identificaron discontinuidades en la sedimentación representadas por superficies de erosión (paleosuperficies) y una vez estableci-

Cuadro 2. Parámetros medidos y calculados para estimar pCO₂ atmosférico; * paleotemperatura según Dworkin et al. (2005).

Muestra	$\delta^{13}\text{C}_{\text{C}}$ (‰) VPDB ($\pm 0,1$)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{C}}$ (‰) VPDB ($\pm 0,1$)	Paleotemperatura (°C)*	$\delta^{13}\text{C}_{\text{S}}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{A}}$ (‰)	Pr (Z) (ppmv)	Pa (ppmv)
M1	-8,7	-4,5	16,6	-18,5	-5,8	2500 (2000-3000)	435 (348-522)
M2	-8,3	-4,2	17,2	-18,0	-5,8	2500 (2000-3000)	555 (444-667)
M3	-8,4	-4,4	16,8	-18,2	-5,8	2500 (2000-3000)	506 (405-607)
M5	-10,2	-4,7	16,2	-20,1	-5,8	2500 (2000-3000)	279 (224-336)
M6	-8,4	-4,3	17,0	-18,1	-5,8	2500 (2000-3000)	530 (424-637)
M7	-8,8	-4,5	16,6	-18,6	-5,8	2500 (2000-3000)	412 (330-495)
M9	-9,1	-4,9	15,8	-18,9	-5,8	2500 (2000-3000)	345 (277-415)

das, se definieron las unidades sedimentarias. Debido a la temática de esta contribución, se han centrado los estudios en las calcretas, abundantes en la mayoría de dichas unidades.

Las calcretas descriptas presentan diferentes morfologías (pulverulentas, laminares y masivas), y valores de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ semejantes para los distintos tipos (Cuadro 2). Se originaron por introducción, desplazamiento, reemplazo y cementación por carbonato, en zonas donde aguas vadosas y freáticas estaban saturadas (cf. Goudie 1973, Watts 1980), a partir de mantos loessicos y paleosuelos. Esto produjo liberación de calcio en horizontes superficiales, su migración con las soluciones en el perfil de los suelos y progresiva precipitación y acumulación de carbonato en horizontes subsuperficiales. El proceso de calcretización comenzó con un horizonte pulverulento, poco consistente, friable, compuesto por micrita o microesparita diseminada en la masa basal, con clastos corroídos y que puede contener algunos nódulos relacionados a raíces. A medida que aumentó el porcentaje de carbonato, los componentes biológicos del suelo se calcifican, formando rizolitos, filamentos calcificados y nódulos. Se produjo reemplazo y desplazamiento de los elementos hospedadores y corrosión de granos. El carbonato penetró por planos de debilidad y las raíces para obtener mayor cantidad de agua, tendieron a extenderse lateralmente, con desarrollo de un patrón subhorizontal y formación de un horizonte laminar en la zona no consolidada. Las láminas son onduladas y subhorizontales, e internamente tienen variedad de microfábricas.

La alternancia de las distintas láminas, de pocos mm hasta 10 mm, refleja períodos cortos de sedimentación, erosión o formación de suelos en superficies relativamente estables. La presencia de láminas con material terrígeno es característica de ambientes en los cuales la sedimentación es escasa y episódica (Alonso-Zarza 2003). En los períodos

intermedios entre cada episodio de sedimentación, se desarrollan raíces, que mueren al recomenzar la sedimentación y el espacio que ocupaban es reemplazado por calcita. La sucesión de estos procesos determina la intercalación de láminas ricas en materiales detriticos con otras formadas por carbonato (Alonso-Zarza 1999). Las láminas micríticas con huecos centrales o núcleos esparcidos, sugieren calcificación de la corteza de la raíz y no de la médula (poro). La calcificación de la corteza de la raíz se relaciona comúnmente con filamentos de hongos, es decir una asociación simbiótica de tipo Micorriza (Alonso-Zarza 1999), por lo que la calcificación habría comenzado estando la planta viva. La presencia de esferulitas silíceas, podrían estar relacionadas a cianobacterias, que requieren exposición solar directa, lo que significa que se formaron en la interfase calcreta-atmósfera (Verrecchia et al. 1995, Alonso-Zarza 2003). Por lo tanto, la actividad de las raíces ha sido el principal origen de la formación de los niveles laminares. La precipitación de carbonato causó desplazamiento y reemplazo del suelo hospedador, con brechamiento del mismo. También contribuyen a dicho brechamiento ciclos de humectación-desecación, pedoturbación, expansión térmica, arcillas expandibles y actividad de las raíces. Las plantas desarrollaron raíces horizontales con el fin de obtener la máxima cantidad de agua retenida en la zona vadosa. Un nuevo período de sedimentación puede haber causado la muerte y enterramiento de las plantas, por lo que la intercalación de láminas carbonáticas correspondientes a raíces calcificadas, con otras donde prevalece el material terrígeno, indican períodos cortos de no sedimentación y estabilización en el que se forman las láminas carbonáticas, con otros correspondientes a rápidos períodos de sedimentación. Altas tasas de sedimentación o de erosión no permiten la formación del suelo y con ello de las láminas carbonáticas, por lo que

la presencia de calcretas laminadas puede ser usada como indicador de eventos de deposición seguidos por períodos de estabilización y desarrollo de la cubierta vegetal.

La formación de estos carbonatos pedogénicos habría ocurrido en el Oligoceno/Mioceno temprano. Según Tófalo y Morrás (2009), desde fines del Eoceno al Mioceno temprano habría predominado un clima semiárido, con fases más secas durante las que se depositó loess y otras relativamente más húmedas con déficit hídrico estacional, en las que se generaron paleosuelos bien drenados y calcretas pedogénicas. Otros trabajos también reflejan un aumento de la aridez en el Oligoceno/Mioceno temprano con valores de $\delta^{13}\text{C}$ en carbonatos de paleosuelos que rondan en $\delta^{13}\text{C} \sim 11\text{‰}$ y -7‰ (Jolivet et al. 2018), similares a los obtenidos en este trabajo ($\delta^{13}\text{C} \sim -10\text{‰}$ a -8‰ , Cuadro 2). Específicamente, Jolivet y Boulvais (2021) recopilan datos de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ de este tipo de carbonatos en paleosuelos desde Cretácico al Cuaternario ($n = 12167$) para evaluar cambios climáticos en el registro geológico. Identificaron que la distribución de los valores de $\delta^{13}\text{C}$ es en gran medida unimodal desde el Cretácico hasta el Neógeno ($\delta^{13}\text{C} -9,3\text{‰}$ a $-9,1\text{‰}$), con un cambio hacia valores más altos de $\delta^{13}\text{C}$ durante el Neógeno y el Cuaternario debido a la presencia y expansión de plantas C4. El grupo fotosintético de plantas C3 prevaleció en la mayoría de los ecosistemas terrestres hasta la expansión de las plantas C4 hace 5-8 millones de años (Mioceno tardío) (Pagani et al. 1999, Sage 2004).

Por otro lado, las composiciones isotópicas de oxígeno y carbono en carbonatos pedogénicos permiten inferir cambios climáticos y ambientales pasados (Cerling 1984, 1991 y 1992, Dworkin et al. 2005). En particular, los valores medidos de $\delta^{13}\text{C}$ en estos carbonatos conservados (paleosuelos) permitieron estimar un rango de paleo CO_2 atmosférico entre ~ 280 - 550 ppmV para los calcretas de la Formación Fray Bentos en Picada de Berget (Cuadro 2), a partir de calcular previamente $\delta^{13}\text{C}_s$ (ecuación 3) y $\delta^{13}\text{C}_a$ (ecuación 4). La composición isotópica de los carbonatos pedogénicos que van precipitando está fuertemente controlada por la composición isotópica del CO_2 del suelo, la cual depende de la comunidad vegetal dominante (relación C3/C4/CAM), del proceso de difusión de gases en los suelos, y de la composición isotópica del CO_2 atmosférico (Cerling 1991). Existe un fraccionamiento isotópico de equilibrio para este par de fases (CO_2 del suelo-carbonato pedogénico), que produce un sistemático enriquecimiento en $\delta^{13}\text{C}$ en el carbonato pedogenético, entre $9,8\text{‰}$ y $12,4\text{‰}$ a 25°C y 0°C , respectivamente (Friedman y O’Neil 1977, Cerling et al. 1989), y que depende de la temperatura (Romanek et al. 1992). En este caso, el cálculo de $\delta^{13}\text{C}_s$ dio un rango entre $\sim -20\text{‰}$ y -18‰ para valores de $\delta^{13}\text{Cc}_c$ entre $-10,2\text{‰}$ a $-8,3\text{‰}$ y paleotemperaturas entre $15,8^\circ\text{C}$ y $17,2^\circ\text{C}$ (Cuadro

2), calculadas según Dworkin et al. (2005). Estos autores utilizan los valores de $\delta^{18}\text{O}$ de la calcita del paleosuelo como un indicador cuantitativo de la paleotemperatura del suelo, y presentan una ecuación empírica (5) que relaciona el valor $\delta^{18}\text{O}$ de la calcita pedogénica con su temperatura de cristalización en distintos perfiles de paleosuelo, con una incertidumbre analítica de las estimaciones de temperatura que ronda en $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

Existen pocas síntesis globales sobre la composición isotópica (O y C) de los carbonatos pedogénicos. En cambio, las reconstrucciones globales del CO_2 atmosférico y de la temperatura del Cenozoico (últimos 66 Ma) se basan principalmente en proxies marinos, tales como isótopos de boro en carbonatos, isótopos de carbono en alquenonas de algas, e isótopos de oxígeno de foraminíferos bentónicos de aguas profundas. A partir de estos registros (Rae et al. 2021) pueden observarse niveles de CO_2 atmosférico que disminuyen significativamente desde principios del Eoceno (~ 1500 ppm) hacia el Oligoceno tardío (~ 400 ppm). Hacia la transición oligocena-miocena (~ 23 Ma) otros trabajos registran valores de CO_2 atmosférico que llegan hasta ~ 300 ppm (Pagani et al. 2005, Osborne y Beerling 2006), en concordancia con los datos reportados de CO_2 en carbonatos pedogénicos (paleosuelos) por Breecker et al. (2010) y Breecker y Retallack (2014). Por otro lado, las curvas globales de temperatura desde el Cenozoico (Westerhold et al. 2020), muestran un enfriamiento gradual desde ca. 50 Ma, marcado por distintos eventos de enfriamiento y calentamiento. La transición eocena-oligocena (ca. 50 Ma) estuvo acompañada de un importante enfriamiento continental en las latitudes medias y altas del norte y del desarrollo de una capa de hielo antártica de aproximadamente la mitad de su tamaño actual (Zachos et al. 1994 y 2021). La visión generalizada sobre las causas del enfriamiento durante esta transición atribuye un papel singular al desarrollo de la Corriente Circumpolar Antártica y la consiguiente reorganización de las corrientes oceánicas del planeta (Kennett 1977). Para estos períodos, se observa una disminución gradual del CO_2 atmosférico junto al enfriamiento terrestre (Scotese et al. 2021).

CONCLUSIONES

El perfil fue dividido en diez unidades sobre la base de las superficies de discontinuidad en la sedimentación y estudios realizados en campo. Los estudios de laboratorio se han realizado en las unidades inferiores que contienen calcretas (1, 2, 3, 4 y 6), debido a que las superiores resultaron inaccesibles por la pendiente del afloramiento. Dichas unidades están integradas por mantos de loess y paleosuelos, que bajo

condiciones semiáridas originaron calcretas, con predominio de los pulverulentos y los laminares.

Las calcretas de las unidades 1,2,3,4 y 6, se desarrollaron en etapas, que involucraron la acumulación progresiva de carbonato en el suelo, lo que dio origen a perfiles característicos de calcretas pedogénicas. No todas las unidades alcanzaron el mismo desarrollo, algunas, como la unidad 2, tienen el perfil característico desde el paleosuelo hospedador a calcretas laminares, mientras que otras unidades, como la Unidad 4, solo alcanzó a formar calcretas pulverulentas. Si avanzó la maduración del perfil en esta unidad, su tope fue erosionado.

A medida que aumentó el porcentaje de carbonato, los componentes biológicos del suelo se calcificaron, formando rizolitos, filamentos calcificados y nódulos. Las raíces para obtener mayor cantidad de agua, se extendieron lateralmente, con desarrollo de un patrón subhorizontal y formación de un horizonte laminar. Estas características indican que dominan las calcretas pedogénicas.

En los horizontes laminares, la alternancia de láminas refleja períodos cortos de sedimentación, erosión o formación de suelos en superficies relativamente estables. La presencia de láminas con material terrígeno es característica de ambientes en los cuales la sedimentación es escasa y episódica. En los períodos intermedios entre cada episodio de sedimentación, se desarrollan raíces, que murieron al recomenzar la sedimentación y el espacio que ocupaban es reemplazado por calcita. Por lo tanto, la actividad de las raíces ha sido el principal origen de la formación de los niveles laminares.

Es de destacar que el método de paleobatimetría de CO₂ permitió estimar un rango de pCO₂ coincidente con valores reportados por otros métodos para los períodos Oligoceno/ Mioceno. Los supuestos que permitieron su efectiva aplicación fueron: 1) los rasgos pedogénicos preservados de las calcretas de la Formación Fray Bentos (Uruguay); 2) la diferencia en la composición isotópica del carbono entre el CO₂ atmosférico y CO₂ del suelo, con predominio del grupo de plantas C3 al inicio del Mioceno; 3) contar con un rango de temperaturas de formación de carbonatos a partir de los isótopos de oxígeno acordes a las informadas para esos tiempos.

AGRADECIMIENTOS

Los trabajos de campo se realizaron en el marco del proyecto "Análisis, integración y paleoclimas del Cretácico superior y Cenozoico de la cuenca Chacoparanaense" - UBACyT X236. Agradecemos el apoyo de la Universidad de la Repú-

blica y a los integrantes de dicho proyecto por su inestimable colaboración en el trabajo de campo.

REFERENCIAS

- Alonso Zarza, A. 1999. Inicial stages of laminar calcrete formation by roots: examples from the Neogene of central Spain. *Sedimentary Geology* 126: 177-191.
- Alonso Zarza, A. 2003. Palaeoenvironmental significance of palustrine carbonates and calcretes in the geological record. *Earth-Science Reviews* 60: 261-298.
- Alonso-Zarza, A. M. y Wright, V. P. 2010. Calcretes. Developments in sedimentology 61: 225-267.
- Barral, A., Gomez, B., Legendre, S. y Lécuyer, C. 2017. Evolution of the carbon isotope composition of atmospheric CO₂ throughout the Cretaceous. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 471: 40-47.
- Bellosi, E., González, M. y Genise, J. 2004. Origen y desmantelamiento de lateritas paleógenas del sudoeste de Uruguay (Formación Asencio). *Revista Museo Argentino de Ciencias Naturales* 6(1): 25-40.
- Bossi, J. 1966. Geología del Uruguay. Colección Ciencias N° 2. Departamento de Publicaciones de la Universidad de la República, 469 p. Uruguay.
- Bossi, J. y Navarro, R. 1988. Geología del Uruguay. Departamento de Publicaciones Universidad de la República 2: 761-809.
- Breecker, D. O., Sharp, Z. D. y McFadden, L. D. 2010. Atmospheric CO₂ concentrations during ancient greenhouse climates were similar to those predicted for AD 2100. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 107(2): 576-580.
- Breecker, D.O., y Retallack, G.J. 2014. Refining the pedogenic carbonate atmospheric CO₂ proxy and application to Miocene CO₂. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 406: 1-8.
- Cerling, T.E. 1984. The stable isotopic composition of modern soil carbonate and its relationship to climate. *Earth and Planetary science letters* 71(2): 229-240.
- Cerling, T.E., Quade, J., Wang, Y. y Bowman, J. R. 1989. Carbon isotopes in soils and palaeosols as ecology and palaeoecology indicators. *Nature* 341(6238): 138-139.
- Cerling, T. E. 1991. Carbon dioxide in the atmosphere: evidence from Cenozoic and Mesozoic paleosols. *American Journal of Science* 291(4): 377-400.
- Cerling, T. E. 1992. Use of carbon isotopes in paleosols as an indicator of the P (CO₂) of the paleoatmosphere. *Global Biogeochemical Cycles* 6(3): 307-314.
- Cerling, T.E. y Quade, J. 1993. Stable carbon and oxygen isotopes in soil carbonates. *Geophysical monograph series* 78: 217-231.
- Coplen, T.B. 1994. Reporting of stable hydrogen, carbon, and oxygen isotopic abundances (technical report). *Pure and applied chemistry* 66 (2): 273-276.
- Dworkin, S.I., Nordt, L. y Atchley, S. 2005. Determining terrestrial paleo-

- temperatures using the oxygen isotopic composition of pedogenic carbonate. *Earth and Planetary Science Letters* 237 (1-2): 56-68.
- Ekart, D.D., Cerling, T.E., Montanez, I. P. y Tabor, N. J. 1999. A 400 million year carbon isotope record of pedogenic carbonate; implications for paleoatmospheric carbon dioxide. *American Journal of Science* 299(10): 805-827.
- Freytet, P. 1971. Paleosols résiduels et paleosol alluviaux hydromorphes dans le Crétace supérieur et l'Éocène basal en Languedoc. *Revue Géographie Physique et Géologie Dynamique* 13: 245-268.
- Friedman, I. y O'Neil, J. R. 1977. Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. *Geological Survey Professional Paper* 440-KK.
- Ghosh, P., Adkins, J., Affek, H., Balta, B., Guo, W., Schauble, E. A., Schrag, D. y Eiler, J. M. 2006. ^{13}C - ^{18}O bonds in carbonate minerals: A new kind of paleothermometer. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70(6): 1439-1456.
- Goudie, A. 1973. Duricrusts in tropical and subtropical landscapes. *Duricrusts in Tropical and Subtropical Landscapes*, 174 p., Oxford.
- Graven, H., Keeling, R. F. y Rogelj, J. 2020. Changes to carbon isotopes in atmospheric CO₂ over the industrial era and into the future. *Global Biogeochemical Cycles* 34(11): e2019GB006170.
- Jolivet, M., Boulvais, P., Barrier, L., Robin, C., Heilbronn, G., Ledoyen, J. y Bataleva, E. A. 2018. Oxygen and carbon stable isotope composition of cretaceous to Pliocene calcareous paleosols in the Tian Shan Region (Central Asia): Controlling factors and paleogeographic implications. *Geosciences* 8(9): 330.
- Jolivet, M. y Boulvais, P. 2021. Global significance of oxygen and carbon isotope compositions of pedogenic carbonates since the Cretaceous. *Geoscience Frontiers* 12(4): 101132.
- Kennett, J.P. 1977. Cenozoic evolution of Antarctic glaciation, the circum-Antarctic Ocean, and their impact on global paleoceanography. *Journal of geophysical research* 82(27): 3843-3860.
- Machette, M.N. 1985. Calcic soils in southwestern United States. *Geological Society of America, Special Paper* 203: 1-21.
- Martínez, S. y Verovslavsky, G. 2004. Registros continentales no depositacionales del Terciario temprano. En: Verovslavsky, G., Ubilla, M. y Martínez, S. (eds.), Cuencas sedimentarias de Uruguay: geología, paleontología y recursos naturales, Cenozoico. DIRAC-Facultad de Ciencias, pp. 63-82, Montevideo.
- Masquelín, H., 2006. El Escudo Uruguayo. En: Verovslavsky, G., Ubilla, M., Martínez S. (eds.), Cuencas sedimentarias de Uruguay: geología, paleontología y recursos naturales-Paleozoico. DIRAC-Facultad de Ciencias, pp. 37-106, Montevideo.
- McCrea, J.M. 1950. On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *The Journal of Chemical Physics* 18: 849-857.
- Mora, C.I., Driese, S. G. y Seager, P.G. 1991. Carbon dioxide in the Paleozoic atmosphere: evidence from carbon-isotope compositions of pedogenic carbonate. *Geology* 19(10): 1017.
- Osborne C.P. y Beerling D.J. 2006. Nature's green revolution: the remarkable evolutionary rise of C4 plants. *Philosophical Transactions of the Royal Society B* 361: 173-194.
- Pagani, M., Freeman, K. H., y Arthur, M. A. 1999. Late Miocene atmospheric CO₂ concentrations and the expansion of C4 grasses. *Science* 285(5429): 876-879.
- Pagani, M., Zachos, J.C., Freeman, K. H., Tipple, B. y Bohaty, S. 2005. Marked decline in atmospheric carbon dioxide concentrations during the Paleogene. *Science* 309(5734): 600-603.
- Pagano, E.A., Wolosiuk, R.A. y Sancho, A.C. 2010. Evolución del metabolismo fotosintético C4 y los estados de transición C3-C4. En: González Rebollar, J.L. y Sancho (eds.), C4 y CAM, Características generales y uso en programas de desarrollo de tierras áridas y semiáridas. Homenaje del doctor Julio López Gorgé, 12 p., Madrid.
- Panarello, H., Tessone, A. y Zangrandino, A. 2010. Isótopos estables en arqueología: principios teóricos, aspectos metodológicos y aplicaciones en Argentina. *Xama* 19 (23): 115-133.
- Quast, A., Hoefs, J. y Paul, J. 2006. Pedogenic carbonates as a proxy for palaeo-CO₂ in the Palaeozoic atmosphere. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 242(1-2): 110-125.
- Rae, J. W., Zhang, Y.G., Liu, X., Foster, G. L., Stoll, H. M. y Whiteford, R. D. 2021. Atmospheric CO₂ over the past 66 million years from marine archives. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 49, 609-641.
- Romanek, C. S., Grossman, E. L. y Morse, J. W. 1992. Carbon isotopic fractionation in synthetic aragonite and calcite—Effect of temperature and precipitation rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56: 419-430.
- Romano, A. y Tófalo, O.R. 2000. Características diagenéticas del perfil tipo de la Formación Fray Bentos Departamento Río Negro – Uruguay. II Congreso Latinoamericano de Sedimentología – VIII Reunión Argentina de Sedimentología. Actas: 155-156. Mar del Plata. Argentina.
- Rossello, E., Veroslavsky, G., Masquelín, H. y De Santa Ana, H., 2007. El corredor Juro-Cretácico Santa Lucía-Aiguá-Merín (Uruguay): Cinematografía transcurrente destral y controles preexistentes. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 62(1): 92-104.
- Sage, R. F. 2004. The evolution of C4 photosynthesis. *New phytologist* 161(2): 341-370.
- Sanyal, P., Bhattacharya, S. K., Kumar, R., Ghosh, S. K. y Sangode, S. J. 2004. Mio–Pliocene monsoonal record from Himalayan foreland basin (Indian Siwalik) and its relation to vegetational change. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 205(1-2): 23-41.
- Scotese, C.R., Song, H., Mills, B.J. y van der Meer, D.G. 2021. Phanerozoic paleotemperatures: The earth's changing climate during the last 540 million years. *Earth-Science Reviews* 215: 103503.
- Stoops, G. 2003. Guidelines for Analysis and Description of Soil and Regolith Thin Sections. *Soil Science Society of America Madison*, 184 p., Wisconsin.
- Strauss, H. y Peters-Kottig, W. 2003. The Paleozoic to Mesozoic carbon cycle revisited: the carbon isotopic composition of terrestrial organic

- matter. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*: 4(10).
- Tipple, B.J., Meyers, S. R. y Pagani, M. 2010. Carbon isotope ratio of Cenozoic CO₂: A comparative evaluation of available geochemical proxies. *Paleoceanography* 25(3).
- Tófalo, O.R. y Morrás, H. 2009. Evidencias paleoclimáticas en sedimentitas continentales del Cenozoico de Uruguay. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 65(4): 674-686.
- Tófalo, O.R. y Pazos, P.J. 2010. Paleoclimatic implications (Late Cretaceous-Paleogene) from micromorphology of calcretes, palustrine limestones and silcretes, southern Paraná Basin. *Journal of South American Earth Science*, 29: 665-675.
- Ubilla, M. 2004. La Formación Fray Bentos (Oligoceno tardío) y los mamíferos más antiguos de Uruguay. En: Veroslavsky, G., Ubilla, M. y Martínez, S. (eds.), Cuencas sedimentarias de Uruguay: geología, paleontología y recursos naturales, Cenozoico. DIRAC-Facultad de Ciencias, Cenozoico: 83-124, Montevideo.
- Verrecchia, E.P., Freytet, P., Verrecchia, K.E., Dumont, J.L., 1995. Spherulites in calcrete laminar crusts: biogenic CaCO₃ precipitation as a major contributor to crust formation. *Journal of Sedimentary Research* A65: 6902700.
- Watts, N.L. 1980. Quaternary pedogenic calcretes from the Kalahari (southern Africa): mineralogy, genesis and diagenesis. *Sedimentology* 27(6): 661-686.
- Westerhold, T., Marwan, N., Drury, A.J., Liebrand, D., Agnini, C., Anagnostou, E., Barnet, J.S.K., Bohaty, S.M., De Vleeschouwer, D., Florendo, F., Frederichs T., Hodell, D.A., Holbourn, A. E., Kroon, D., Lauritano, V., Littler, K., Lourens, L., Lyle, M., Pälike, H., Röhl, U., Tian, J., Wilkens, R.H., Wilson, P.A. y Zachos, J. C. 2020. An astronomically dated record of Earth's climate and its predictability over the last 66 million years. *Science* 369(6509): 1383-1387.
- Wright, V.P. 1990. A micromorphological classification of fossil and recent calcic and petrocalcic microstructures. *Development in Soil Science* 19: 401-407.
- Wright, V.P. y Tucker, M.E. 1991. Calcretes: An introduction. En: Wright, V.P. y Tucker, M.E. (eds.), *Calcretes*. International Association of Sedimentologists, Reprint Series: 1-22. Oxford.
- Zachos, J.C., Stott, L.D. y Lohmann, K.C. 1994. Evolution of early Cenozoic marine temperatures. *Paleoceanography* 9(2): 353-387.
- Zachos, J.C., Shackleton, N. J., Revenaugh, J. S., Pälike, H. y Flower, B. P. 2001. Climate response to orbital forcing across the Oligocene-Miocene boundary. *Science*, 292(5515): 274-278.