ARTÍCULO INVITADO

GÉNESIS DE LAS ACUMULACIONES DE CARBONATOS EN ARIDISOLES NORDPATAGÓNICOS: SU SIGNIFICADO PALEOPEDOLÓGICO

Pablo José BOUZA¹

¹ Centro Nacional Patagónico, CONICET, Puerto Madryn, Chubut. E-mail: bouza@cenpat.edu.ar

RESUMEN

El objetivo de este trabajo es dar a conocer la génesis de las acumulaciones de carbonatos ampliamente distribuidas en los suelos del NE del Chubut a través del análisis de las propiedades físicas, químicas y mineralógicas, como así también dilucidar, en combinación con estas propiedades edáficas, si dichas acumulaciones pueden ser utilizadas como indicadores paleopedológicos mediante el análisis de las composiciones isotópicas de δ^{13} C y δ^{18} O. Los suelos estudiados se asocian a cordones litorales depositados durante el MIS 5e (Formación Caleta Valdés) y a antiguas terrazas glaciofluviales y pluviofluviales de edad Plio-Pleistoceno (Rodados Patagónicos). Los contenidos de carbonatos aumentan en función de la edad de las superficies geomorfológicas (terrazas), constituyendo una herramienta para correlacionar suelos y paleosuelos (cronosecuencia). La presencia de rasgos morfológicos típicos (estructura laminar, nódulos calcíticos, *pendants*, fábrica de tipo alfa, *pellets* y ooides) y de palygorskita y sepiolita formadas durante los procesos de calcretización, indican que las acumulaciones de carbonatos son de origen pedogenético. El análisis de las composiciones isotópicas de δ^{13} C y δ^{18} O mostraron una aceptable correlación positiva ($r^2=0,5$; p<0,001) indicando una correspondencia entre ensambles de plantas con mayor proporción de C4, tolerantes al estrés hídrico, con altas temperatura (valores más positivos de δ^{13} C y de δ^{18} O respectivamente). Las calcretas presentes en la Formación Caleta Valdés se habrían formado durante la culminación del período MIS 5 (5a-c), mientras que las alojadas en los Rodados Patagónicos se habrían desarrollado durante algún interglacial más cálido y seco, presumiblemente durante el MIS 11.

Palabras clave: calcretas, palygorskita, sepiolita, isótopos estables, suelos de Chubut.

ABSTRACT

Genesis of carbonate accumulations in North Patagonic aridisols: its paleopedological significance.

The aim of this paper is to report on the origin of the carbonate accumulations in soils of the northeast of the Chubut province, through analysis of physical, chemical and mineralogical properties as well as to elucidate, in combination with these soil properties, if such accumulations can be used as paleopedological indicators by analyzing the isotopic compositions of δ^{18} O and δ^{13} C. The studied soils are associated with littoral terraces formed during the MIS 5e (Caleta Valdés Formation) and with glaciofluvial and pluviofluvial terraces of Plio-Pleistocene age (Rodados Patagónicos). The carbonate content increases with the age of the geomorphic surfaces (terraces), constituting a tool to correlate soils and paleosols (chronosequence). The accumulations of pedogenetic carbonates are revealed by the presence of typical morphological features (laminar structure, calcitic nodules, pendants, alpha-type fabric, pellets and ooids) and palygorskite and sepiolite formed during calcretización processes. The analysis of the isotopic compositions of δ^{13} C and δ^{13} C and δ^{13} O respectively). The calcretes present in Caleta Valdés Formation were formed during the culmination of MIS 5 period (5a-c), while the carbonates present in the Rodados Patagónicos would have developed in a warmer and drier interglacial period, presumably during MIS 11.

Keywords: calcretes, palygorskite, sepiolite, stable isotopes, Chubut soils.

INTRODUCCIÓN

Las acumulaciones de carbonato de calcio en el perfil del suelo constituyen uno de los rasgos morfológicos más importantes como propiedad diagnóstica para la taxonomía de suelos de las regiones áridas y semiáridas (Soil Survey Staff 1999). La calcita o calcita contaminada con pocos moles de MgCO₃ (calcita de bajo Mg), es el principal mineral autigénico acumulado por iluviación formando horizontes cálcicos y petrocálcicos (Nettleton y Peterson 1983). Los términos caliche y calcreta no hacen referencia a su génesis y pueden incluir además aquellas acumulaciones no pedogenéticas de carbonatos que ocurren en la zona de la franja capilar, por encima del movimiento lateral del agua subterránea, o en la zona de fluctuación del nivel freático (Wright y Tucker 1991).

Considerando al suelo como un sistema abierto, el proceso de disolución-precipitación del carbonato de calcio puede ser resumido por la siguiente ecuación: $CaCO_{3} + CO_{2} + H_{2}O = Ca^{2+} + 2HCO^{3-}(1)$ Esto indica que la formación del carbonato pedogenético estará fuertemente influenciada por la disponibilidad de agua en el suelo y por la presión parcial de CO₂ proveniente de la respiración de las raíces y/o de la descomposición de la materia orgánica. Además, la temperatura también influye debido a que el CO2 es menos soluble en agua templada disminuyendo por lo tanto la solubilidad del CaCO₃ (Birkeland 1984). Sin embargo, la pérdida de agua a través de la evaporación es considerada el principal mecanismo de precipitación del carbonato pedogenético (Rabenhorst et al. 1984), siendo su presencia restrictiva a regiones áridas y semiáridas, con regímenes de humedad del suelo tórrido, ústico y xérico (Tanner 2010). La tasa de formación del carbonato pedogenético dependerá de la tasa de meteorización de los minerales que contengan calcio o de la tasa de translocación por lavado del carbonato (lixiviación) originalmente presente en el material parental (por ejemplo calizas o depósitos calcáreos lacustres). En cambio, si la cantidad de carbonato es de origen atmosférico, la tasa de formación dependerá del contenido de carbonato presente en el polvo eólico y de la cantidad de lluvia necesaria para disolverlo y lixiviarlo a una determinada profundidad donde precipitará nuevamente (Birkeland 1984, McFadden et al. 1991).

Los carbonatos pedogenéticos presentan diferentes morfologías de acuerdo con su grado de evolución y al tipo de material parental. En horizontes cálcicos desarrollados en materiales parentales sin gravas, suelen observarse como filamentos, nódulos o concentraciones difusas; mientras que en materiales gravosos, los carbonatos precipitan como revestimientos de gravas (preferentemente en la parte inferior o *pendants*) o como puentes o rellenos intersticiales difusos. Los horizontes petrocálcicos representan un estado de mayor acumulación de carbonatos y se componen principalmente de una capa endurecida de estructura laminar de variado espesor. Como la acumulación progresiva del carbonato pedogenético es dependiente del tiempo, el contenido de carbonato de calcio y su morfología constituyen una herramienta para correlacionar cronológicamente suelos y paleosuelos (Gile et al. 1966). Bachman y Machete (1977) establecieron, además, que la relaciones molares Ca:Mg de horizontes cálcicos a petrocálcicos se incrementan con respecto al material parental y que ese incremento coincide con cambios en la fracción mineral arcillosa a especies más ricas en Mg. En este sentido, a medida que aumenta la acumulación de CaCO₃ (calcretización), aumenta la actividad iónica del Mg²⁺ en la solución del suelo favoreciendo la siguiente transformación: illita-esmectita \rightarrow esmectita \rightarrow palygorskita \rightarrow sepiolita. La palygorskita [Si₈O₂₀Al₂Mg₂(OH)₂ (OH₂)₄•4H₂O] y la sepiolita [Si₁₂O₃₀Mg₈ (OH), OH,), •4H, O] constituyen los dos argilo-minerales fibrosos ricos en Mg típicos de suelos áridos y al igual que la acumulación progresiva del carbonato pedogenético, el proceso de transformación es también altamente dependiente del tiempo, constituyendo un excelente indicador de aridez a largo plazo (Singer y Norrish 1974).

El carbonato pedogenético, una vez formado, puede persistir en estado original a pesar de estar enterrado o sujeto a cambios en el clima (Amundson et al. 1989) y por esta razón la simple presencia de horizontes cálcicos y petrocálcicos en paleosuelos es considerada como evidencia de aridez (Retallack 2001). Sobre este particular, la composición isotópica δ^{13} C y δ¹⁸O de los carbonatos pedogenéticos es muy utilizada como indicador de la influencia del clima sobre la génesis de los suelos (Cerling 1984). La composición isotópica del carbono (813C) del carbonato pedogenético refleja la composición isotópica del CO2del suelo, la cual se relaciona a su vez con el δ^{13} C de la biomasa, principalmente con las comunidades locales de vegetación. La tasa de acumulación del nuevo carbonato precipitado es muy baja comparada con el flujo del CO₂ respirado por las plantas (Quade et al. 1989), por lo que la composición isotópica del carbonato pedogenético estará controlada por la composición isotópica del CO₂ del suelo. En el sistema CO₂-H₂O-CaCO₃ existe un fraccionamiento isotópico en equilibrio para cada par de fases (eq. 1), produciendo un sistemático enriquecimiento en δ^{13} C en el carbonato pedogenético, entre 9,8‰ y 12,4‰ a 25°C y 0°C, respectivamente (Friedman y O'Neil 1977, Cerling et al. 1989). Por otro lado, difieren los coeficientes de difusión de gases en el suelo para ¹²CO₂ y ¹³CO₂, produciendo un enriquecimiento de 4,4‰ en δ^{13} C en el CO₂ del suelo comparado con el CO₂ respirado o de la materia orgánica del suelo (Cerling et al. 1991). Por lo tanto, el carbonato pedogenético precipitado en equilibrio con el CO, del suelo podría estar enriquecido en δ¹³C entre 14‰ (25°C) y 17‰ (0°C) relativo al CO, respirado. Además, ocurre un fraccionamiento cinético debido a los procesos fotosintéticos (Craig 1953), por lo que las plantas con diferentes vías metabólicas presentarán diferente composición isotópica δ^{13} C. Las principales vías metabólicas son C3 (Calvin) y C4 (Hatch-Slack). Las plantas C3 son típicas de la mayoría de las regiones templadas, mientras que las plantas C4 aparecen en las zonas áridas. Estas últimas están bien adaptadas a condiciones de estrés hídrico, particularmente relacionadas con altas temperaturas. Los valores medios de δ^{13} C del CO₂ provenientes de plantas C3 y C4 son de -27 ‰ y -12 ‰ respectivamente. Un tercer tipo de vía fotosintética es el metabolismo ácido de las crasuláceas (CAM, siglas del nombre en inglés) con un valor medio en δ^{13} C de -17 ‰.

Con respecto a la composición isotópica del δ^{18} O del carbonato pedogenético, existe una buena correlación entre ésta y la del agua de precipitación local (Cerling y Quade 1993), la cual es determinada por la temperatura. Para el caso del δ^{18} O, el fraccionamiento isotópico produciría un enriquecimiento del 30‰ relativo al agua del suelo (Friedman y O'Neil 1977). Sin embargo, como el carbonato pedogenético se forma en equilibrio con el agua del suelo, la composición isotópica de ésta puede estar más enriquecida en δ^{18} O con respecto al agua de lluvia debido a la evaporación (Cerling y Quade 1993).

Las acumulaciones de carbonatos de calcio en los depósitos fluviales de los Rodados Patagónicos (Plio-Pleistoceno) fueron estudiadas por del Valle y Beltramone (1987) en una transecta altitudinal sobre la ruta nacional Nº 3, desde Pampa del Castillo hasta la ciudad de Puerto Madryn. Estos autores proponen un origen poligenético, en parte detrítico y en parte químico por precipitación de soluciones descendentes, sugiriendo además, en base a dataciones de 14C en carbonatos alojados en una cuña de hielo fósil, una edad entre 22,7 y 27,2 ka, asociando por lo tanto la presencia de estos carbonatos a un período frío.

Vogt y del Valle (1994) proponen que los carbonatos fueron depositados como polvo eólico de origen litoral desde una exhumada plataforma interior costera durante períodos cuaternarios fríos. Estos autores tomaron las dataciones reportadas por del Valle y Beltramone (1987) y adjudicaron la edad de esos carbonatos al Último Máximo Glacial (LGM ~18-22 ka). Estos valores representarían una edad mínima debido a posibles contaminaciones por disolución-recristianización del carbonato en el ambiente edáfico (Bouza 2009). Relacionado al origen eólico, Bockheim y Douglas (2006) sugieren, mediante registros de entrampamiento de polvo eólico en el suroeste de Patagonia, que la deposición de carbonatos continúa en el ambiente moderno.

Por otro lado, Trombotto (1996) estudió las mismas calcretas en las inmediaciones de la ciudad de Puerto Madryn, asignándole a las cuñas de hielo y demás formas criogénicas una edad mucho más antigua, presumiblemente durante la Gran Glaciación Patagónica ocurrida durante el Terciario tardío (Criómero Penfordd). Según este autor, los ciclos de carbonatación se vinculan a procesos fríos, asociados a pulsos hídricos a baja temperatura y aguas con alto contenido en CO_2 , responsables de afectar al carbonato pre-existente y facilitar la percolación del material disuelto dentro de las gravas. No obstante, Trombotto y Ahumada (1993) advierten sobre la necesidad de realizar estudios isotópicos para abordar este tema.

El origen pedogenético de los carbonatos alojados en los Rodados Patagónicos fue establecido por Bouza et al. (2007), quienes identificaron palygorskita (transformación de esmectitas pre-existentes) y sepiolita (neoformación por precipitación de la solución del suelo) formadas durante el proceso de calcretización (evaporación). El objetivo de este trabajo es dar a conocer la génesis de las acumulaciones de carbonatos ampliamente distribuidas en los suelos del NE del Chubut a través del análisis de las propiedades físicas, químicas y mineralógicas, como así también dilucidar -en combinación con estas propiedades edáficas- si dichas acumulaciones pueden ser utilizadas como indicadores paleopedológicos mediante el análisis de las composiciones isotópicas de δ^{13} C y δ^{18} O.

MARCO GEOLÓGICO-GEOMORFOLÓGICO

El área seleccionada se ubica en el noreste de la provincia del Chubut, Argentina. La figura 1 muestra la distribución de las principales unidades geomorfológicas. La unidad que está representada por el sistema de cuencas y serranías corresponde principalmente a las rocas volcánicas ácidas de la Formación Marifil de edad Triásico Superior-Jurásico Medio (Malvicini y Llambías 1974). Estas rocas afloran en el sector noroccidental del área de estudio pero se distribuyen ampliamente en Río Negro y Chubut y constituyen el plateau ignimbrítico que se extiende al sureste del macizo Nordpatagónico hasta la región de bahía Bustamente.

En los acantilados activos -y en sus plataformas de abrasión de ola asociadas- y en las escarpas de erosión del ambiente de piedemonte (litoral y de las grandes cuencas endorreicas), afloran las sedimentitas marinas terciarias de las Formaciones Gaiman (Haller y Mendía 1980) y Puerto Madryn (Haller 1979). La primera, de edad Oligoceno superior-Mioceno inferior, se observa sobre el litoral occidental de los golfos Nuevo y San José y está constituida por una sucesión areno arcillosa con material predominantemente tobáceo, de colores muy claros con intercalaciones de capas con restos de fósiles de invertebrados marinos. Mediante un contacto neto se observa la Formación Puerto Madryn de edad Mioceno medio, la cual está constituida por una intercalación de areniscas finas de colores grises y amarillentos, pelitas y limolitas blanquecinas y por potentes espesores coquinoideos con matriz arenosa o limosa.

El Terciario marino está cubierto discordantemente por los depósitos de los Rodados Patagónicos (Fidalgo y Riggi 1970), formando amplias planicies con forma de mesetas. La génesis de esta unidad está relacionada a antiguas planicies pluviofluviales y glaciofluviales ampliamente distribuidas en la región, formadas durante las glaciaciones cenozoicas y depositadas en un ambiente periglacial árido (Mercer 1976). Sobre el litoral atlántico de la provincia del Chubut, estas planicies están compuestas por varios niveles de terrazas que descienden en forma escalonada desde el suroeste al noreste, con altitudes que varían desde 750 m snm a 90 m snm en las inmediaciones de la ciudad de Puerto Madryn. Las planicies más jóvenes -de mayor distribución regional y menos disectadaspresentan una paleored de drenaje de tipo entrelazado que se resalta por la vegetación arbustiva y los suelos, con dirección aproximada SO-NE y una pendiente regional del 3%. En la península Valdés, los Rodados Patagónicos se extienden ampliamente a 50 m snm, observándose sólo algunas superficies relictas a 90 m snm. Los depósitos de los Rodados Patagónicos están compuestos por gravas, principalmente de composición volcánica ácida, con matriz arenosa.

Durante las glaciaciones pleistocenas, estos depósitos fueron afectados por procesos criogénicos, los cuales son reconoci-



Figura 1: Bosquejo geomorfológico del área de estudio. Cuencas y Serranías: Formación Marifil). RP1-RP7, terrazas fluviales plio-pleistocenas: Rodados Patagónicos. BS, terrazas fluviales pleistocenas: Formación Bajo Simpson. Bajadas aluviales pleistocenas: Formación Eizaguirre. Cordones litorales pleistocenos: Formación Caleta Valdés. Cordones litorales holocenos: Formación San Miguel. Ambiente de Piedemonte: Escarpas de erosión, pedimentos de flanco y litorales, bajadas aluviales. Erosión marina: acantilados activos y plataformas de erosión de ola. Acreción marina: playas de arena y grava.

dos por moldes de cuñas de hielo fósiles -observados principalmente en los niveles de terrazas más elevadas- y por una estructura tridimensional reticulada que se asemejan en el plano vertical a columnas y ventanas (Trombotto 1998) (Fig. 2). Los moldes de cuñas de hielo y las columnas están moderadamente consolidadas por el relleno de sedimentos finos de origen eólico (Vogt y del Valle 1994) y cementado con carbonatos y ocasionalmente yeso. La parte superior de los depósitos de los Rodados Patagónicos está asociada con una zona de calcretización de variada morfología (del Valle y Beltramone 1987, Bouza *et al.* 2007). Estas planicies, en el área de estudio, están discontinuamente cubiertas por depósitos eólicos asignados al Último Glacial / Holoceno (Trombotto 1998).

En el extremo NO del área de estudio, se observan dos grandes y antiguas bajadas aluviales de piedemonte que corresponden a la Formación Eizaguirre (Cortés 1981), de edad Pleistoceno superior. Estos depósitos están constituidos por un conglomerado entre depósitos limo-arenosos estratificados.

Hacia el suroeste del área de estudio, se observa una terraza aluvial más joven que las de los Rodados Patagónicos correspondiente a la Formación Bajo Simpson (Haller *et al.* 2000) constituida por depósitos de gravas con matriz arenosa. Esta formación se encuentra topográficamente por debajo de los Rodados Patagónicos, asignándole a sus depósitos una edad Pleistoceno superior.

Se denomina Formación Caleta Valdés

(Haller et al. 2000) a una serie de terrazas marinas de edad Pleistoceno superior, ubicadas en el extremo oriental de la península Valdés a una altitud entre 25 y 11 m snm. Esta formación está constituida por cuatros sistemas de terrazas formadas por sucesivos cordones litorales de gravas obladas (discoidales) medianas y gruesas con matriz arenosa. Sobre valvas de Mytilus en posición de vida, colectadas en las terrazas más antiguas I y II, Rostami et al. (2000) obtuvieron edades Th/U entre 137 y 115 ka AP respectivamente, asignándole a este episodio transgresivo al estadio isotópico MIS 5e correspondiente al Último Interglacial.

La Formación San Miguel fue definida por Haller (1981) para indicar los depósitos de gravas medianas a gruesas, acompañadas por fragmentos de bivalvos, que conforman los cordones litorales del Holoceno medio.

En la región que se extiende al oeste de la ciudad de Puerto Madryn, la precipitación media anual es de 170 mm y la precipitación media anual de 13.5 °C. La vegetación consiste en una estepa arbustiva de *Larrea divaricata* con individuos herbáceos dispersos de *Stipa tenuis*. En la península Valdés y hacia el sureste de la ciudad de Puerto Madryn (punta Ninfas), la temperatura media anual es de 246 mm y la temperatura media anual de 12.5 °C. La vegetación consiste en una estepa arbustiva herbácea compuesta principalmente de *Chuquiraga avellanedae* y *Stipa tenuis* (Beeskow *et al.* 1987).

En general, los Ardisoles de la Patagonia muestran rasgos poligenéticos evidenciados por sucesivos episodios geomorfológicos que alternaron con otros pedogenéticos ocurridos en condiciones más húmedas que en el presente (Bouza *et al.* 2005).

METODOLOGÍAS

La delimitación de las unidades geomorfológicas se realizó mediante el análisis de fotografías aéreas a escalas 1:60.000 (SGN) e imágenes satelitales (Fig. 1). Para determinar la génesis de las acumulaciones de carbonato, se seleccionaron superficies geomorfológicas con diferentes edades relativas pero con materiales parentales similares. Para ello, se consideraron las terrazas fluviales de los Rodados Patagónicos (RP) y los cordones litorales de la Formación Caleta Valdés (CV), cuyos materiales parentales están constituidos por depósitos de gravas y arenas libres de carbonatos. En el área de estudio, las terrazas fluviales son designadas de mavor a menor edad como RP1 a RP7. Se seleccionaron cuatro terrazas fluviales de los Rodados Patagónicos y, con el fin de asociar el grado de evolución pedológica con la edad de los materiales parentales, se eligió la terraza marina correspondiente al sistema IV de cordones litorales pleistocenos de la Formación Caleta Valdés.

Se realizaron calicatas en las terrazas RP1 (155 m snm), RP2 (137 m snm), RP5 (90 m snm) y RP7 (50 m snm). Con el fin de determinar el grado de evolución y la morfología de las acumulaciones de carbonato en función de la granulometría, se realizaron en RP7 dos calicatas, una con materiales parentales predominantemente gravosos (RP7.1) y otra con materiales parentales predominantemente arenosos (RP7.2). Los suelos de estas superficies geomorfológicas fueron clasificados según la taxonomía de suelos de los Estados Unidos (Soil Survey Staff 1999) como Petrocalcids (RP1, RP2), Natrig ypsids (RP5), Calciargids (RP7.1) y Haplocalcids (RP7.2) (Bouza et al. 2007). Los suelos de la Formación Caleta Valdés fueron clasificados como Natrargids (Rostagno 1981, Bouza et al. 2002). Las descripciones morfológicas de los perfiles edáficos se realizaron según Schoeneberger et al. (2002).

Las muestras extraídas de cada horizonte edáfico fueron secadas al aire y pasadas a través de un tamiz de 2 mm de abertura de malla. La fracción menor a 2 mm (tierra fina) fue la utilizada para las determinaciones analíticas, mientras que la fracción mayor a 2 mm (gravas) fueron separadas y calculado su porcentaje en peso. La textura se realizó por el método de la pipeta, previa eliminación de materia orgánica con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 30% y de carbonatos y sales solubles con una solución buffer de acetato de sodio ajustado a pH 5 (Gee y Bauder 1986). El contenido de carbonato de calcio equivalente se realizó por gravimetría (U.S. Salinity Laboratory Staff 1954). La mineralogía total de los suelos fue estimada por DRX mediante la técnica del polvo al azar; mientras que para la fracción arcilla la técnica fue la de agregados orientados libres de carbonatos y sales solubles. El instrumento utilizado fue un Philips PW-1700 con radiación de CuKa. Las muestras de arcillas orientadas fueron preparadas de acuerdo a los siguientes tratamientos: 1) saturadas con Mg y secadas al aire, 2) saturadas con Mg y solvatadas con etilenglicol y 3) calcinadas a 500°C. Las intensidades de difracción usadas en los análisis semi-cuantitativos fueron tomadas de Schultz (1964) y Barahona (1974).

El estudio micromorfológico se efectuó sobre secciones delgadas. Se tomaron muestras orientadas sin perturbar de los horizontes de suelo de interés y en el laboratorio se impregnaron al vacío con resi-



complejo Calciargid-Natrargids. Nótese la zona calcretizada en la parte superior del depósito



Figura 3: Distribución en profundidad de los contenidos de carbonatos y gravas de los suelos estudiados.

nas poliésteres. Las descripciones micromorfológicas se efectuaron según Bullock *et al.* (1985) con modificaciones (Stoops 2003).

Sobre algunas de las muestras de arcillas sin tratamiento usadas para el análisis de DRX, se realizó la descripción de la morfología de los argilo-minerales mediante un microscopio electrónico de barrido Zeiss-950 (Universidad de Granada). Con el fin de determinar la composición de ciertos argilo-minerales, se utilizó un microscopio electrónico de barrido Zeiss Supra 40 con un microanalizador EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) Oxford Instruments (Centro de Microscopía Avanzada, Universidad de Buenos Aires).

Los análisis isotópicos de δ^{13} C y δ^{18} O en los carbonatos pedogenéticos fueron efectuados en el INGEIS (Instituto de Geocronología y Geología Isotópica), siguiendo las técnicas de McCrea (1950) con modificaciones posteriores (Panarello *et al.* 1980, Linares *et al.* 1982). Las mediciones se realizaron en un espectrómetro de masas de triple colector, Finnigan MAT Delta S. Todos los datos se expresan como la desviación convencional δ (‰), referido al patrón estándar VPDB (*Vienna PeeDee Belemnite*). Para ambos isótopos el error analítico es 0,1 ‰ (±2 σ). La proporción de plantas C4 fue estimada a partir del δ^{13} C del carbonato del suelo mediante la ecuación de Wang y Zheng (1989): C4= (11,9 + δ^{13} C _{CaCO3})/14.

La paleotemperatura se estimó utilizando los valores de δ^{18} O de los carbonatos del suelo, según la ecuación de Dworkin *et al.* (2005):

-0,50T³ + (δ^{18} O _{CaCO3 (VSMOW)} + 152,04) T² - 2,78 x 10⁶ = 0

donde VSMOW es el estándar medio de agua oceánica (*Vienna Standard Mean Ocean Water*) y la relación entre VSMOW y VPDB es:

 δ^{18} O ‰ (VSMOW)= 1,03086 δ^{18} O ‰ (VPDB) + 30,86 (Friedman y O'Neil 1977).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Propiedades morfológicas de los suelos y de las acumulaciones de carbonatos Si bien los suelos desarrollados en las superficies geomorfológicas estudiadas presentan similitudes en sus materiales parentales (depósitos de gravas y arenas libres de carbonatos), difieren claramente en sus propiedades morfológicas, físicas y químicas (Cuadro 1). En las descripciones morfológicas se identificaron discontinuidades litológicas, las cuales evidencian el contacto de una o más unidades de deposición (episodios geomorfológicos) que fueron alternativamente afectadas por procesos pedológicos (Bouza *et al.* 2005, 2007).

En la figura 3 se indican los contenidos de carbonatos y de gravas de los perfiles estudiados. En general, la distribución del contenido de carbonato es asimétrica en profundidad, donde la parte superior de la zona calcretizada muestra una máxima acumulación, disminuyendo en profundidad. La máxima acumulación generalmente ocurre en el límite textural grueso (gravas/tierra fina). Se observa además que en la superficie geomorfológica RP7, el grado de evolución de las acumulaciones de carbonato está fuertemente influenciado por la textura de los



Figura 4: Superficie geomorfológica RP1. a) Petrocalcids. b) revestimientos calcíticos sobre la parte inferior de las gravas (*pendants*) y evidencias de desplazamiento de gravas crecimiento autigénico de calcita. c) Horizontes petrocálcicos 2Bkm de estructura laminar.

materiales parentales, donde los horizontes cálcicos alcanzan más rápido su desarrollo en el suelo gravoso de RP7.1 que en el suelo pobre en gravas de RP7.2 (facies más arenosas de los RP). En la figura 3 se observa además un desarrollo progresivo o grado de madurez de las acumulaciones de carbonatos en función de la edad relativa de las superficies geomorfológicas (cronosecuencia). Estas relaciones texturales y temporales fueron descriptas también por Gile *et al.* (1966) para calcretas pedogenéticas del suroeste de Estados Unidos. Los *Petrocalcids* de las superficies más antiguas RP1 y RP2 presentan horizontes petrocálcicos (2Bkm) de estructura laminar mediana, de fuerte grado de desarrollo y consistencia extremadamente dura (Fig. 4a-c). Macroscópicamente se observan revestimientos calcíticos sobre la parte inferior de las gravas (*pendants*) y evidencias de desplazamiento de gravas y fragmentos de éstas por crecimiento autigénico de calcita (Fig. 4b). Al microscopio se observa una fábrica-b cristalítica dada principalmente por calcita de tamaño micrita. La microestructura es laminar (Fig. 5a-b), determinada por bandas calcíticas con diferentes contenidos de arcillas. En algunas láminas se observan evidencia de brechamiento policíclico donde restos de masas basales son cementadas por calcita miroesparítica (Fig. 5c). El patrón de distribución relacionada g/f 20µm es porfírica abierta, donde los granos minerales, redondeados y levemente alterados, se encuentran como "flotando" en el material calcítico (*floating coarse mineral components*). Este rasgo indica el desplazamiento de los granos minerales por el crecimiento autigénico de la micrita (*displacive growth*) excediendo el espacio original de poros (Wright 1990).

Los componentes minerales gruesos consisten principalmente en cuarzo, plagioclasas, feldespatos potásicos, anfíboles, piroxenos, opacos, vidrio volcánico ácido y fragmentos de rocas volcánicas ácidas. Esta asociación mineralógica es similar a todas las secciones delgadas descriptas. Los rasgos pedológicos se componen principalmente de núcleos calcíticos típicos de carbonatos pedogenéticos. Entre éstos se observan pellets esféricos (Fig. 6a) de hasta 100 µm de diámetro, compuestos de micrita y arcillas, algunos concéntricamente bandeados y ooides esféricos (Fig. 6b), de mayor diámetro que los pellets, formados por un grano mineral como núcleo recubierto concéntricamente en bandas de una mezcla de micrita y arcillas, siendo los espacios entre bandas rellenos con miroesparita (Fig. 6c). Los pellets y ooides observados son similares a los descriptos por Hay y Reeder (1978) en calcretas pedogenéticas del norte de Tanzania. Los recubrimientos concéntricos y la distribución uniforme de la micrita sugieren que la acreción de ésta fue el proceso predominante. En la parte superior del horizonte Bkm (Fig. 5b) hay microerosión, evidenciada por pequeños pellets retransportados que están cementados por microesparita. Otro rasgo característico son las cristalarias, constituidas por un complejo de grietas rellenas con microesparita.

En las superficies geomorfológicas de RP5 y RP7 de la península de Valdés dominan suelos con horizontes argílicos (*Argids*) que forman complejos con *Ha*-



Figura 5: Horizontes petrocálcicos 2Bkm del perfil RP1. a) Microestructura laminar (LPP, luz polarizada plana). b) Microerosión y pequeños *pellets* retransportados y cementados por microesparita (LPX, luz polarizada cruzada). c) Brechamiento policíclico (LPP).



Figura 6: Horizontes petrocálcicos 2Bkm del perfil RP1. a) p, pellets esféricos (LPP). b) o, ooides esféricos (LPP). c) p, pellets compuestos por un grano mineral como núcleo (LPP).



Figura 7: RP5 (Natrigypsid), RP7.1 (Calciargid) y RP7.2 (Haplocalcid).

Perfil Horizonte	Prof. (cm)	Color (seco)	Estructura *	Límite *	Gravas (%)	Arena (%)	Limo (%)	Arcilla (%)
RP1	0.0	10//DC/2			0.0	70 F	00.4	71
A	0-3	10YR6/3	gr, vî, i	aw	38	70,5	10.0	7,1
0 28km	35-73	101R0/3	sy	aw	12	34.2	25.6	7,9
2Bk1	73-108	10YB8/3	shk m 2	aw	73	58.9	23,0	17.2
2Bk2	108-147	10YR8/3	sbk, m, 2	aw	76	71.8	17.9	10.4
2Bk3	147-170	10YR8/3	sbk. m. 2	aw	71	67.9	19.1	13.0
3Ck	170-196	10YR8/3	SQ	gw	77	79,9	9,8	10,4
3C	> 197	10YR6/3	sg		74	93,6	4,5	1,9
RP2								
A	0-20	10YR6/3	gr, vf, 1	as	9	78,8	15,6	5,7
C1	20-41	10YR6/3	sg	gi	15	78,6	14,8	6,6
C2	41-68	10YR6/3	sg	ai	13	78,7	14,8	6,5
2Bkm	68-102	10YR8/2	pl, m, 3	aw	4	51,1	11,7	37,2
3Ck	102-205	10YR6/3	m	-	78	63,3	14,6	22,1
3C	>205				78	nd	nd	nd
RP5					0	05.0		
AV	0-2	10YR5/3	pl, vf, 1	as	0	85,3	11,8	2,9
2Bth	2-15	10YR3/4	pr, t, 3	aw	0	45,9	8,4	45,6
ZBIKII	10-40	10183/3	SDK, III, Z	as	1	59,2	3,8	37,0
3Ckv1	65-91	10111/3	m	25	0	/1 3	5,2	52,9
3Ckv2	91-12/	10788/3	m	as	15	/77	14.7	37.6
30ky2	124-240	10YB8/3	m	- -	55	77,7	14,7	57,0
30	>240	10YR6/3			68			
RP7.1								
A	0-10	10YR6/3	gr, vf, 1	aw	2	74,6	14,2	11,0
С	10-29	10YR6/3	sg	aw	4	71,2	15,9	12,9
2Bt	29-38	7,5YR5/4	sbk, m, 2	gi	1	57,2	19,2	23,7
2Btk	38-52	7,5YR7/4	sbk, m, 2	gw	3	55,0	7,0	38,0
2Bk	52-66	7,5YR8/2	m	ai	13	59,3	15,2	25,5
3Ck	66-74	7,5YR8/2	m	gi	75	53,0	5,3	41,7
3Cky	74-103	7,5YR8/2	m	gi	65			
30	> 103	10YR6/3	sg		80			
RP7.2	0.5		~~ f = 1		0	00.1	10.1	0.0
A1	0-0	10YR 5/3	gr, vi, i	00	0	89,1	10,1	0,8
AZ	25.65	107h 3/3	ys ge	d5	3	79,0	17.0	3,7
28k1	65-100	10YB 8/3	ys shk m 1	ni	2	61.0	12.3	26.7
2Bk2	100-135	10YR 8/2	sbk, m, 1	ai	1	60.4	12,0	27.5
2Bk3	135-170	10YR 6/4	sbk. m. 1	ai	2	61.3	14.4	24.3
2Bk4	170-205	10YR 6/4	sbk, m, 1	gi	1	61,1	19,9	19,0
2Cky1	205-268	10YR 8/1	m	gi	7	72,7	7,7	19,6
3Cky2	268-280	10YR 8/1	m	aw	24	75,8	8,7	15,5
ЗСу	> 280	10YR 7/4	sg	aw	51	82,5	12,6	4,9
CV								
Α	0-5	10YR6/3	gr, vf, 1	as	4	69,2	11,5	19,3
С	5-13	10YR6/3	m	aw	22	75,3	12,6	12,1
2Btn	13-26	7,5YR4/4	pr, f, 3	gw	0	48,5	7,2	44,3
2Btkn	26-46	10YR7/4	sbk, m, 1	gi	2	39,7	14,4	45,6
ZBKN	46-67	10YR7/4	sbk, m, 1	aw	4	39,0	13,7	47,4
20K	67-87	10YK//4	m	aw	82	50,2	14,8	35,0
3Bkmb	07-235 225 240	5YR5/4	SDK, T, 3	gi	13	20,7	28,2	45,1
	200-240	10VPC/2	pi, iii, ə	as	10			
50	> ∠40	10100/3	ъy		00			

CUADRO 1: Propiedades morfológicas de los suelos estudiados.

* Los códigos usados para las descripciones morfológicas son tomadas de Schoeneberger et al. (2002); estructura: gr granular, sg grano simple, m masiva, pl laminar, pr prismática, sbk bloques subangulares; tamaño: vf muy fina, f fina, m mediana; grado: 1 débil, 2 moderado, 3 fuerte; límites, definición: a abrupto, g gradual; topografía: w ondulada, s plana, i irregular.

Perfil	Muestra	a total (polvo	al azar) Fr	acción arci	illa (agregad	los orienta	dos)						
Horizonte	Q	PI	Fk	Filo	Calc	Y	Sp	Р	E	l I	K	Q	PI
RP2													
Α	+++	++	nd	nd	+	nd	nd	nd	++	++	+	++	+
C1	++	+++	nd	++	+	nd	nd	nd	++	++	+	++	+
C2	++	++	nd	++	+	nd	nd	nd	++	++	+	++	++
2Bkm	++	(+)	nd	+	+++	nd	+++	++	+	(+)	nd	(+)	+
3Ck	++	++	+	++	++	nd	nd	++	++	++	(+)	+	++
RP5													
А	++	+++	nd	nd	nd	nd	nd	nd	+	++	+	++	++
2Btn	++	++	+	+++	nd	nd	nd	nd	+	+++	+	+	+
2Btkn	++	+	+	++	++	nd	nd	nd	+++	++	+	+	+
2Ck	++	++	nd	++	++	nd	nd	nd	+++	++	+	+	+
3Cky1	+	+	nd	++	++	++	nd	+++	+	(+)	(+)	+	+
3Cky2	+	+	nd	++	++	++	nd	+++	++	(+)	(+)	+	+
RP7.1													
А	++	+++	+	++	nd	nd	nd	nd	+	+++	(+)	++	+
С	++	+++	+	++	nd	nd	nd	nd	+	+++	+	+	+
2Bt	++	++	+	+++	+	nd	nd	nd	++	++	+	+	+
2Btk	++	+	+	++	++	nd	nd	nd	++	++	+	+	+
2Bk	++	++	+	++	++	nd	nd	nd	++	++	+	+	+
3Ck	++	++	+	++	++	nd	nd	+++	+	++	+	+	+
FP							+++	++	(+)	+	(+)	(+)	(+)
RP7.2													
A2	-	-	-	-	-	-	nd	nd	+	+++	+	++	+
С	-	-	-	-	-	-	nd	nd	+	+++	+	++	+
2Bk1	-	-	-	-	-	-	nd	nd	+++	+	+	+	+
2Bk2	-	-	-	-	-	-	nd	++	++	+	+	+	+
2Bk3	-	-	-	-	-	-	nd	+++	++	+	+	+	+
2Bk4	-	-	-	-	-	-	nd	+++	++	+	+	+	+
2Cky1	-	-	-	-	-	-	nd	+++	++	+	+	+	+
3Cky2	-	-	-	-	-	-	nd	++	+++	+	+	+	+
CV													
Α	+++	++	nd	nd	nd	nd	nd	nd	++	++	+	++	+
С	+++	++	nd	nd	nd	nd	nd	nd	+	+++	+	+	+
2Btn	++	+	+	+++	nd	nd	nd	nd	++	+++	+	++	+
2Btkn	-	-	-		-	-	nd	nd	++	++	++	+	+
2Bkn	++	++	+	+++	+	nd	-	-	-	-	-	-	-
2Ck	-	-	-	-	-		nd	nd	+	++	++	++	+
3Btkb	++	+	+	+++	+	nd	nd	nd	++	++	+	+	++
3Bkmb	-	-	-	-	-		nd	nd	+++	++	+	+	+

CUADRO 2: Composición mineralógica por DRX en muestra total (polvo al azar) y de la fracción arcilla (agregados orientados).

Q: cuarzo; Fk: feldespato potásico; Pl: plagioclasas; Filo: filosilicatos; Calc: calcita; Y: yeso; Sp: sepiolita; P: palygorskita; E: esmectita; I: illita: K: caolinita; nd: no detectado; (+): trazas; +: 5-10 %; ++: 15-40 %; +++: > 40 %, -: no determinado. FP: fragmento petrocálcico.

plocalcids (Bouza *et al.* 2005). Los principales procesos pedogenéticos son: calcretización, lavado de carbonatos, dispersión e iluviación de arcillas.

Los horizontes cálcicos de los perfiles RP5 (*Natrigypsids*), RP7.1 y RP7.2 (*Calciargids* y *Haplocalcids* respectivamente) presentan características similares. En general tienen una estructura que varía en profundidad desde bloques subangulares medianos a masiva y la morfología del carbonato de calcio es pulverulenta y en nódulos endurecidos (Fig. 7). La micromasa está compuesta principalmente por calcita micrítica a microesparítica, arcillas, máficos no identificados, óxidos de hierro y opacos. La fábrica-b es cristalítica y en menor proporción es estriada y en motas aisladas. Un rasgo común es la presencia de nódulos de matriz, componentes minerales gruesos "flotando" en la masa basal y nódulos de calcita micrítica rodeados de grietas circungranulares (Fig. 8a-b). Estos rasgos pedológicos indican una fábrica de tipo *alfa*, la cual se refiere a un proceso fisico-químico donde la cristalización de la calcita se produce por evaporación de soluciones supersaturadas (Wright 1990, Jacks y Sharma 1995).

La fracción mayor a 2 mm del horizonte cálcico del perfil RP7.1 contiene fragmentos redondeados de horizontes petrocálcicos de hasta 10 cm de diámetro, los cuales fueron interpretados por Bouza *et al.* (2007) como retransportados por erosión hídrica desde horizontes petrocálcicos provenientes de las más antiguas y elevadas superficies geomorfológicas



Figura 8: Horizontes cálcicos, superficies RP5 y RP7. a) Nódulos de matriz y componentes minerales gruesos "flotando" en la masa basal (LPP). b) Nódulos de calcita micrítica rodeados de grietas circungranulares (LPP). c) Agregados cristalinos de yeso pedogenético de pocos milímetros de diámetro (LPX).

CUADRO 3: Composiciones isotópicas de los horizontes cálcicos y petrocálcicos estudiados

Perfil	Morfología	Prof.	δ ¹³ C ‰	$\delta^{18}0\%$	C4	Paleo-
Horizonte			(VPDB)	(VPDB)	(61)	Temperatura*
		(cm)	(±0.1)	(±0.1)	(%)	(°C)
RP2						
2Bkm	Costra petrocálcica	68-102	-3,8	-5,3	58	16,9
3Ck	Muestra total	> 102	-4,7	-6,0	51	14,2
RP5						
2Btkn	Nódulos calcíticos	15-40	-5,2	-4,2	48	21,2
2Bkn	Nódulos calcíticos	40-65	-5,0	-4,7	49	19,4
3Cky1	Muestra total	65-91	-5,5	-5,2	46	17,6
3Cky2	Muestra total	91-124	-5,1	-5,3	49	16,9
3Cky3	Muestra total	124-240	-4,5	-4,8	53	18,7
RP7.1						
2Btk	Nódulos calcíticos	38-52	-3,9	-1,9	57	29,2
2Bk	Nódulos calcíticos	52-66	-3,4	-2,4	61	27,5
	Frag. petrocálcicos		-2,9	-3,1	64	25,1
	Frag. petrocálcicos		-3,2	-3,6	62	23,4
3Ck	Muestra total	66-74	-3,7	-2,8	59	26,2
3Cky	Muestra total	74-103	-4	-3,4	56	24,1
CV						
2Btkn	Muestra total	26-46	-6,2	-3,5	41	23,7
	Nódulos calcíticos		-6,8	-3,4	36	23,9
2Bkn	Nódulos calcíticos	46-67	-5,9	-4,6	43	19,3
	Nódulos calcíticos		-5,3	-3,9	47	22,0
2Ck	Rellenos entre-gravas	67-87	-8,3	-5,6	26	15,8
	Pendants		-9,7	-6,7	16	11,0
3Btkb	Rellenos entre-gravas	87-235	-7,8	-6,0	29	14,6
	Pendants		-7,9	-6,3	29	13,1
	Pendants		-7,7	-5,8	30	14,9
3Bkmb	Costra petrocálcica	235-240	-7,8	-5,3	29	17,2



Figura 9: Perfil CV, paleosuelo enterrado 3Btkb castaño rojizo

ralizadas, precipitando junto con la calcita por efecto del ión común (Wrigth y Tucker 1991)

El perfil de la Formación Caleta Valdés presenta un suelo enterrado en la parte

* Método teórico, solución simultánea (Dworkin et al. 2005).

de los la Rodados Patagónicos.

En los horizontes cálcicos más profundos del suelo RP5 se observan agregados cristalinos de yeso pedogenético de pocos milímetros de diámetro. En secciones delgadas el yeso se observa lenticular intercrecido en la masa basal micrítica (Fig. 8c). La presencia de yeso en la parte inferior del perfil es otro indicio del movimiento *per descensum* de las aguas mine-

superior de los depósitos de gravas de los cordones litorales pleistocenos (Fig. 9). La base del perfil presenta una costra petrocálcica de 5 cm de espesor (3Bkmb), de estructura laminar gruesa y consistencia dura. Al igual que las demás acumulaciones carbonáticas, se observan desplazamientos de gravas por crecimiento autigénico de calcita. El horizonte 3Btkb que sobrevace, es gravoso con una matriz predominantemente arcillosa de color castaño rojizo y con fuertes indicios de iluviación dados por abundantes recubrimientos arcillosos sobre gravas. Se observan además, frecuentes recubrimientos calcíticos sobre gravas de tipo pendants y como puentes o rellenos intersticiales entre gravas. Este horizonte habría sido erosionado y enterrado por otro material parental que dio origen a la secuencia de horizontes 2Btn-2Btkn-2Bkn-2Ck. Los contenidos de carbonatos de calcio son menores que los que presentan los horizontes cálcicos de los RP y, generalmente, sus acumulaciones se presentan como diseminadas en la matriz del suelo o formando nódulos friables.

Mineralogía de los horizontes cálcicos

Los análisis mineralógicos por DRX fueron determinados en los suelos de las superficies RP2, RP5 y RP7.1 por Bouza *et al.* (2007), los cuales son incluidos en el cuadro 3 junto con las determinaciones en RP7.2 y la Formación Caleta Valdés realizadas para este trabajo.

Los diagramas de DRX en polvo al azar indicaron la presencia de cuarzo, feldespatos potásicos, plagioclasas, filosilicatos, calcita y yeso (Cuadro 2). En dichos diagramas se identificó calcita de bajo contenido en magnesio por el pico de 3,03 Å (104) (Goldsmith y Graf 1958).

La fracción arcilla es una mezcla de minerales formado por: illita, interestratificados illita-esmectita, esmectitas, caolinita, palygorskita y sepiolita. Se identificaron además minerales accesorios como cuarzo y plagioclasas.

La illita fue identificada por sus característicos picos de 10,0Å (001) y 5,0Å (002). Este mineral predomina en los horizontes A, C y 2Btn de los suelos estudiados.



Figura 10: Morfología SEM, matas de microfibras de palygorskita, horizonte 2Bk4 del perfil RP7.2

En estos horizontes superficiales y subsuperficiales las esmectitas presentan picos en un amplio intervalo de reflexiones formando una meseta junto con minerales interestratificados irregulares 2:1 e illita. Los horizontes 2Btn-2Btkn-Ck de RP5, 2Bt-2Btk-2Bk de RP7.1, 2Bk1 de RP7.2 y 2Btn-2Btkn-2Bkn-2Ck-3Btkb-3Bkmb de CV presentan picos muy bien definidos en la región 14-15 Å (001), los cuales se expanden luego del tratamiento con etilenglicol a la región 16-18 Å, indicando la predominancia de esmectitas. La caolinita se identificó en pequeñas cantidades y en general disminuye su concentración hacia los horizontes más profundos. En los diagramas de DRX de los horizontes 3Ck de RP2, 3Cky1-3Cky2 de RP5, 3Ck de RP7.1 y 2Bk2-2Bk3-2Bk4-2Cky1-3Cky2 de Rp7.2, se identificó esmectita y un pico intenso en la región de 10,6 Å (010) como también un pico de moderada intensidad en la región 6,4 Å (200), los cuales no expanden luego del tratamiento con etilenglicol, indicando la presencia de palygorskita.

En el horizonte petrocálcico 2Bkm de RP2 y en los fragmentos de costras petrocálcicas incluidas en el horizonte 2Bk de RP7.1, fueron identificadas sepiolita y palygorskita como argilo-minerales dominantes. La sepiolita presentó un pico intenso a 12,2 Å (110) y moderado a 4,4 Å (131).

La presencia de palygorskita y sepiolita fue confirmada por la típica morfología fibrosa observada en el SEM (Fig. 10) donde se nota una caótica disposición de fibras similares a listones de hasta 1 μm de longitud y 0,1 μm de ancho.

En el horizonte 2Bkm de RP2, la sepiolita se observa como agregados planares donde las fibras, de hasta 3 μ m de longitud y 0,1 μ m de ancho, tienen sus extremos curvados (Fig. 11).

Estos minerales fibrosos fueron estudiados en el área de estudio por Bouza et al. (2007), quienes establecieron -en base a análisis mineralógicos, submicroscópicos y geoquímicos- que su formación se produce durante la precipitación de la calcita de bajo contenido en magnesio, donde la actividad iónica del Mg2+ se incrementa en la solución del suelo favoreciendo la transformación esmectita → palygorskita. La asociación palygorskita-sepiolita indicaría un estado más avanzado de calcretización, donde la formación de palygorskita reduce la disponibilidad de aluminio, dando lugar a la precipitación de sepiolita. Al igual que la acumulación progresiva de los carbonatos pedogenéticos, esta secuencia de transformación (palygorskita) y neoformación (sepiolita) indicaría también un proceso dependiente del tiempo (Bachman y Machette 1977, Watts 1980).

Composiciones isotópicas de los horizontes cálcicos y petrocálcicos

El cuadro 3 muestra las composiciones isotópicas de $\delta^{13}C$ y $\delta^{18}O$ en carbonatos de



Figura 11: Morfología SEM, agregados planares de microfibras de sepiolita, horizonte 2Bkm del perfil RP2.

suelos seleccionados. Los valores más altos se registraron en el perfil RP7.1 con valores δ^{13} C y δ^{18} O de -2,9 ‰ y -1,9 ‰ respectivamente, mientras que los valores más bajos se determinaron en el perfil de la Formación Caleta Valdés con valores de δ^{13} C -9,7 ‰ y δ^{18} O y -6,7 ‰. Se muestra además que la proporción de plantas C4 disminuye en el horizonte 2Ck y en la secuencia 3Btkb-3Bkmb de CV. Por otro lado la paleotemperatura estimada mostró valores más bajos en los horizontes cálcicos y petrocálcicos de la Formación Caleta Valdés (17-11 °C), mientras que los valores más altos (29-17 °C) se registraron en el resto de los perfiles. En la figura 12 se observa una aceptable correlación positiva ($r^2 = 0.5$ y p< 0.001) entre el δ^{13} C y el δ¹⁸O (Cerling y Quade 1993), lo cual indica una correspondencia entre ensambles de plantas con mayor proporción de C4, tolerantes al estrés hídrico, con altas temperatura (valores más positivos de δ^{13} C y de δ^{18} O respectivamente); mientras que una disminución de la temperatura promueve la instalación de plantas C3 (empobrecimiento de δ^{13} C y de δ^{18} O). También se observan dos grupos bien diferenciados, uno correspondiente a las calcretas más antiguas que ocurren en los Rodados Patagónicos y otro a las calcretas de los cordones pleistocenos de la Formación Caleta Valdés. El primer grupo, con mayor proporción de plantas C4 presenta palygorskita y sepiolita, dos argilominerales fibrosos típicos de regiones semiáridas, áridas e hiperáridas y otro con dominancia de esmectitas y menor proporción de plantas C4 indicaría mayor precipitación y menor temperatura.

No obstante, teniendo en cuenta el carácter poligenético de los carbonatos pedogenéticos (presencia de cristalarias, brechamiento, micro-erosión, transporte y posterior cementación microesparítica de *pellets*), el uso de isótopos estables δ^{13} C y de δ^{18} O no sería apropiado para afirmar la exacta proporción de plantas C4 y la paleotemperatura, sino para proporcionar cambios paleoecológicos y paleoclimáticos significativos.

Condiciones paleopedológicas y edades

El paleosuelo observado en el sistema de cordones litorales IV de la Formación Caleta Valdés (secuencias de horizontes 3Btkb-3Bkmb) tiene un color castaño rojizo (5YR5/4) que no es litogénico, sino debido a la presencia de óxidos de hierro pedogenético (goethita-hematita) liberados por deshidratación. Esto indicaría, en combinación con el predominio de esmectitas y plantas C3 y temperaturas medias anuales estimadas en ~ 13,5 °C, que dicho paleosuelo se habría formado bajo un clima estacionalmente contrastante, por ejemplo con régimen xérico (inviernos fríos y húmedos y veranos cálidos y secos). Considerando que la edad de los

depósitos de los sistemas de cordones I y II es entre ca 137 a 115 ka AP correspondiente al MIS 5e (Rostami et al. 2000), el cual es coincidente con el lapso de duración de ca 22 ka (Winograd et al. 1997), la formación del paleosuelo habría ocurrido presumiblemente durante algunos de los subestados más cálidos posteriores, por ejemplo el 5a (74-85 ka) o 5c (93 a 105 ka). Este paleosuelo habría sido erosionado y sepultado por uno o más episodios geomorfológicos, posiblemente asociados a depósitos coluviales periglaciales de los estadios 4, 3 y 2. La presencia de paleosuelos erosionados y sepultados por depósitos del ciclo glaciar Würmiense fueron reconocidos por Shellmann y Radke (2000) en cordones litorales del MIS 5e de bahía Camarones. Estos depósitos coluviales constituyeron -conjuntamente con adiciones eólicas- los materiales parentales que evolucionaron a la secuencia 2Btn-2Btkn-2Bkn-2Ck durante un lapso de estabilidad ambiental. Este evento pedogenético probablemente esté asociado al lapso más húmedo y con marcada estacionalidad de las precipitaciones, ocurrido durante el Glacial Tardío (13 ka) - Holoceno temprano (10 ka) registrado -mediante estudios sedimentológicos, químicos, palinológicos y de ostrácodos fósiles- en bajos endorreicos del nordeste de Patagonia (Galloway et al. 1988, Schäbitz 1991, Schäbitz y Liebricht 1998, Cusminsky et al. 2011).



Figura 12: Valores δ^{18} O (VPDB) vs δ^{13} C (VPDB) de los carbonatos pedogenéticos estudiados.

La edad de los carbonatos pedogenéticos de los Rodados Patagónicos no fue establecida aún con cierta aproximación. Bockheim y Douglas (2006) informaron una edad máxima U-Th de 224 ka (¿MIS 7?) en carbonatos pedogenéticos (*pendants*) alojados en depósitos morénicos del suroeste de Patagonia (lago Buenos Aires). Estos autores determinaron el origen por influjo eólico de los carbonatos, siendo una las fuentes de proveniencia los carbonatos pedogenéticos de los Rodados Patagónicos pre-existentes (Douglas y Bockheim 2006).

Como se mencionó anteriormente la transformación de esmectita a palygorskita es altamente dependiente del tiempo pudiendo alcanzar entre 120 a 300 ka (Bachman y Machette 1977), por lo que las acumulaciones de carbonatos en las terrazas de los Rodados Patagóncos, con sepiolita como producto final de la transformación, podrían haberse formado durante los estadios isotópicos cálidos más antiguos, por ejemplo el MIS 9 (328-301 ka) o el MIS 11 (406 a 364 ka), este último considerado por algunos autores como uno de los interglaciares más cálidos (*super-hypsithermal*) y prolongados (Bassinot *et al.* 1994, Kariya *et al.* 2010).

De acuerdo con las relaciones morfo y pedo-estratigráficas -estas últimas vinculadas a los contenidos de carbonatos (Fig. 3) y con la mineralogía de arcillas- las calcretas pedogenéticas desarrolladas en las terrazas de los Rodados Patagónicos en el área de estudio son mucho más antiguas que el Último Máximo Glacial, como postulan Vogt y del Valle (1994). Los procesos pedogenéticos sobreimpuestos a los horizontes cálcicos de los Rodados Patagónicos fueron: lavado de carbonatos, dispersión e iluviación de arcillas dando origen a los suelos del Suborden Argids (área de península Valdés), mientras que las superficies más antiguas con desarrollo de horizontes petrocálcicos, habrían sufrido mayor grado de truncamiento y erosión de horizontes argílicos.

CONCLUSIONES

De acuerdo con las propiedades macro y micromorfológicas, físicas, químicas y mineralógicas, las acumulaciones de carbonatos estudiadas son de origen pedogenético, principalmente debido a:

 Distribución vertical asimétrica de los contenidos de carbonatos indicando una translocación *per descensum* de las soluciones mineralizadas del suelo y de la relación de estos contenidos con la textura del depósito hospedante libre de carbonatos (depósitos de gravas y arenas).

2) Presentar una secuencia morfogenética de acuerdo con la edad de las superficies geomorfológicas.

3) Presentar morfologías y rasgos típicos de calcretas pedogenéticas, como estructura laminar, nódulos calcíticos, *pendants*, fábrica de tipo *alfa* (desplazamiento de granos minerales por crecimiento de calcita, grietas circungranulares, cristalarias y nódulos de matriz), brechamientos policíclicos, *pellets* y ooides.

4) Presentar argilo-minerales fibrosos (palygorskita y sepiolita) formados durante el proceso de calcretización.

Las acumulaciones de carbonatos pedogenéticos en Aridisoles Nordpatagónicos constituyen una herramienta, no sólo para correlacionar paleosuelos mediante el grado de madurez morfológica y la mineralogía de arcillas, sino también para estimar cambios paleoecológicos y paleoclimáticos importantes a través del estudio de los isótopos estables de δ^{13} C y δ¹⁸O. Los carbonatos pedogenéticos estudiados no se formaron por procesos ni condiciones fías periglaciares, sino en ambientes templados y cálidos ocurridos durante las interglaciaciones. Las calcretas presentes en la Formación Caleta Valdés se habrían formado durante la culminación del estado isotópico marino MIS 5 (5a-c), mientras que las alojadas en los Rodados Patagónicos se habrían desarrollado durante algún interglacial más cálido y seco, presumiblemente durante el MIS 11.

AGRADECIMIETOS

Este trabajo se realizó con el apoyo de los proyectos FONCyT PICT 2008 N° 2127 (Agencia Nacional de Promoción Científica y Técnica) y PI N° 842 (Universidad Nacional de la Patagonia "San Juan Bosco"). El autor agradece a la Ing. Agr. Claudia Saín y a la Téc. Estela Cortés (CEN- PAT-CONICET) por su asistencia en el laboratorio, como así también a las Doctoras Ofelia Rita Tofalo (UBA) y Perla Amanda Imbellone (UNLP), quienes aportaron valiosísimas sugerencias a este trabajo.

TRABAJOS CITADOS EN EL TEXTO

- Amundson, R.G., Chadwick O.A., Sowers J.M. y Doner, H.E. 1989. The Stable Isotope Chemistry of Pedogenic Carbonates at Kyle Canyon, Nevada. Soil Science Society of American Journal 53: 201-210.
- Bachman, G.O. y Machette, M.N. 1977. Calcic soils and calcretes in the southwestern United States. U.S.Geological Survey, Open-File Report: 77-794, 163 p., Washington.
- Barahona, E. 1974. Arcillas de ladrería de la provincia de Granada: evaluación de algunos ensayos de materias primas. Tesis Doctoral, Universidad de Granada (inédita), 356 p., Granada.
- Bassinot, F., Labeyrie, L., Vincent, E., Quidelleur, X., Shackleton, N. y Lancelot, Y. 1994. The astronomical theory of climate and the age of the Matuyama - Brunhes reversal. Earth and Planetary Science Letters 126: 91-108.
- Beeskow, A.M., del Valle, H. y Rostagno, C.M. 1987. Los Sistemas Fisiográficos de la Región Árida y Semiárida de la Provincia del Chubut, SECYT, 143 p., Puerto Madryn.
- Birkeland, P. 1984. Soil and Geomorphology. Oxford University Press, 372p. New York.
- Bockheim, J.G. y Douglass, D.C. 2006. Origin and significance of calcium carbonate in soils of southwestern Patagonia. Geoderma 136: 751-762.
- Bouza, P. 2009. Reply to Vogt's comments on the paper "Fibrous-clay mineral formation and soil evolution in Aridisols of northeastern Patagonia, Argentina" by P.J. Bouza, M. Simón, J. Aguilar, H. del Valle and M. Rostagno. Geoderma 150: 228-229.
- Bouza, P. J., Simón Torres, M., Rostagno, M., Aguilar Ruiz, J. y. del Valle, H, 2002. Propiedades físicas, químicas y mineralógicas de Aridisoles en Península Valdés. 18° Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo, Actas: 109, Puerto Madryn.
- Bouza, P. J., Simón M., Aguilar J., Rostagno M. y del Valle, H. 2005. Genesis of some selected soils in the Valdés Peninsula, NE Patago-

nia, Argentina. En: Faz Cano, A., Ortiz R. y Mermut, A. (eds) Advances in Geo Ecology 36, Genesis, Classification and Cartography of Soils. Catena Verlag GMBH: 1-12, Reiskirchen.

- Bouza, P.J., Simón M., Aguilar J., del Valle H. y Rostagno, M. 2007. Fibrous-clay mineral formation and soil evolution in Aridisols of northeastern Patagonia, Argentina. Geoderma 139: 38-50.
- Bullock, P., Fedoroff, N., Jongerius, A., Stoops, G., Tursina, T., Babel, U. 1985. Handbook for Soil Thin Section Description. Waine Research Publications, 152 p., Wolverhampton.
- Cerling, T.E. 1984. The stable isotopic composition of modern soil carbonate and its relationship to climate. Earth Planetary Science Letters 71: 229-240.
- Cerling, T.E. y Quade, J. 1993. Stable carbon and oxygen isotopes in soil carbonates. En: Swart, P.K., Lohmann, K.C., McKenzie, J. y Savin, S. (eds) Climate Change in Continental Isotopic Records. Geophysical Monograph 78: 217-231.
- Cerling, T.E., Quade, J., Wang, Y. y Bowman, J.R. 1989. Carbon isotopes in soils and paleosols as ecological and paleoecologic indicators. Nature 341: 138-139.
- Cerling, T. E., Solomon, D.K., Quade, J. y Bowman, J.R. 1991. On the isotopic composition of carbon in soil carbon dioxide. Geochimica et Cosmochimica 55: 3403-3405.
- Cortés J.M. 1981. Estratigrafía cenozoica y estructura al oeste de la Península de Valdés, Chubut. Consideraciones tectónicas y paleogeográficas. Revista Asociación Geológica Argentina 4: 424-445.
- Craig, H. 1953. The geochemistry of the stable carbon isotopes. Geochimica et Cosmochimica 3: 53-92.
- Cusminsky, G., Schwalb, A., Pérez, A., Pineda, D., Viehberg, F., Whatley, R., Markgraf, V., Gilli, A., Ariztegui, D. y Anselmetti, F. 2011. Late Quaternary environmental changes in Patagonia as inferred from lacustrine fossil and extant ostracods. Biological Journal of the Linnean Society 103: 397-408.
- del Valle, H. y Beltramone, C., 1987. Morfología de las acumulaciones calcáreas en algunos paleosuelos de Patagonia oriental (Chubut). Ciencia del Suelo 5: 77-87.
- Douglass, D.C. y Bockheim, J.G. 2006. Soil-forming rates and processes on Quaternary mo-

raines near Lago Buenos Aires, Argentina. Quaternary Research 65: 293-307.

- Dworkin S, Nordt, L. y Atchley, S. 2005. Determining terrestrial paleotemperatures using the oxygen isotopic composition of pedogenic carbonate. Earth and Planetary Science Letters 237: 56-68.
- Fidalgo, F. y Riggi, J.C. 1970. Consideraciones geomórficas y sedimentológicas sobre los Rodados Patagónicos. Revista de la Asociación Geológica Argentina 25: 430-443.
- Friedman, I y O'Neil, J.R. 1977. Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. U.S. Geological Survey Professional Paper: 440-KK.
- Galloway, R., Markgraf, V. y Bradbury, P. 1988. Dating shorelines of lakes in Patagonia, Argentina. Journal of South American Earth Sciences 1: 195-198.
- Gee, G.W. y Bauder, J.W. 1986. Particle-size analysis. En: Klute, A. (ed.) Methods of Soil Analysis, Part 1. Physical and Mineralogical Methods, 2nd Agronomy 9. Soil Science Society of America: 383-411, Madison.
- Gile, L., Peterson, F. y Grossman, R.B. 1966. Morphological and genetic sequences of carbonate accumulation in desert soils. Soil Science 101: 347-360.
- Goldsmith, J.R. y Graf, D.L. 1958. Relations between lattice constants and composition of the Ca-Mg carbonates. American Mineralogist 43: 84-101.
- Haller, M. 1979. Estratigrafía de la región al poniente de Puerto Madryn, provincia del Chubut, República Argentina. VII Congreso Geológico Argentino, Actas I: 285-297, Neuquén.
- Haller, M. 1981. Sedimentitas plegadas en la margen oriental de la península de Valdés. 8º Congreso Geológico Argentino, Actas 3: 25-32, San Luis.
- Haller, M. y Mendía, J. 1980. Las sedimentitas del ciclo Patagoniano en el litoral atlántico nordpatagónico. Estratigrafía del Terciario en el valle inferior del río Chubut. 8º Congreso Geológico Argentino, Actas III: 593-606.
- Haller, M., Monti, A. y Meister, C. 2000. Hoja Geológica 4363-1, Península Valdés, Provincia del Chubut. Boletín N° 266. Secretaría de Energía y Minería, Servicio Geológico Minero Argentino 34p., Buenos Aires.
- Hay, R.L. y Reeder, R.J. 1978. Calcretes of Olduvai Gorge and the Ndolanya Beds of northern

Tanzania. Sedimentology 25: 649-673.

- Jacks, G. y Sharma, V.P. 1995. Geochemistry of calcic horizons in relation to hillslope processes, southern India. Geoderma 67: 203-214.
- Kariya, Ch., Hyodo, M., Tanigawa, K. y Sato, H. 2010. Sea-level variation during MIS11 constrained by stepwise Osaka Bay extensions and its relation with climatic evolution. Quaternary Science Reviews 29: 1863-1879.
- Linares, E., Panarello, H.O., Valencio, S.A. y García, C.M. 1982. Isótopos del carbono y oxígeno y el origen de las calizas de las sierras de Pie de Palo y Zonda, provincia de San Juan. Revista de la Asociación Geológica Argentina 37: 80-90.
- Malvicini, L. y Llambías, E. 1974. Geología y génesis del depósito de manganeso Arroyo Verde, provincia del Chubut, República Argentina. 5º Congreso Geológico Argentino, Actas 2: 185-202, Buenos Aires.
- McCrea, J.M. 1950. On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. Journal of Chemical Physics 18: 849-857.
- McFadden, L.D., Amundson, R.G. y Chadwick, O.A. 1991. Numerical modeling, chemical, and isotopic studies of carbonate accumulation in soils of arid regions. En Nettleton, W. D. (ed.) Occurrence, Characteristics, and Genesis of Carbonate, Gypsum, and Silica Accumulations in Soils. Soil Science Society of America, Special Paper 26: 17-35.
- Mercer, J.H. 1976. Glacial history of southernmost South America. Quaternary Research 6: 125-166.
- Nettleton, W.D. y Peterson, F.F. 1983. Aridisols. En Wilding, L., Smeck, N. y Hall, G. (eds) Pedogenesis and Soil Taxonomy II. The Soil Orders. Elsevier, Developments in Soil Science 11B: 165-215, Amsterdam.
- Panarello, H.O., García, C.M., Valencio, S.A. y Linares, E. 1980. Determinación de la composición isotópica del carbono en carbonatos, su utilización en Hidrogeología y Geología. Revista de la Asociación Geológica Argentina 34: 460-466.
- Quade, J., Cerling, T.E. y Bowman, J.R. 1989. Systematic variations in the carbon and oxygen isotopic composition of pedogenic carbonate along elevation transects in the southern Great Basin, United States Geological Society of American Bulletin 101: 464-475.
- Rabenhorst, M.C., Wilding, L.P. y West, L.T. 1984. Identification of pedogenic carbonates

using stable carbon isotope. Soil Science Society of American Journal 48: 125-132.

- Retallack, G.J., 2001. Soils of the Past: An introduction to Paleopedology (second edition). Blackwell Science, 404 p., Oxford.
- Rostagno, C.M. 1981. Reconocimiento de los suelos de la Península Valdés. Publicación N° 44. Centro Nacional Patagónico, Chubut Argentina (inédito), 24p., Puerto Madryn.
- Rostami, K., Peltier, W.R. y Mangini, A. 2000. Quaternary marine terraces, sea-level changes and uplift history of Patagonia, Argentina: comparisons with predictions of the ICE-4G (VM2) model of the global process of glacial isostatic adjustment. Quaternary Science Reviews 19: 1495-1525.
- Schäbitz, F. 1991. Paleoecological studies of the "bajos sin salida" of northern Patagonia (Laguna Indio Muerto), Argentina (Preliminary results). Bamberger Geographische Schriften 11: 295-308.
- Schäbitz, F. y Liebricht, H. 1998. Landscape and climate development in the south-eastern part of the "Arid Diagonal" during the last 13,000 years. Bamberger Geographische Schriften 15: 371-388.
- Schoeneberger, P.J., Wysocki, D.A., Benham, E.C. y Broderson, W.D. 2002. Field book for describing and sampling soils, Version 2.0. Natural Resources Conservation Service, National Soil Survey Center, 226p., Lincoln.
- Schultz, L.G. 1964. Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre Shale. US. Geological Survey Profesional Paper 391-C, C1-C31, Washington.
- Shellmann, G. y Radke, U. 2000. ESR dating stratigraphically well-constrained marine terraces along the Patagonian Atlantic coast (Argentina). Quaternary International 68-71: 261-273
- Singer, A. y Norrish, K. 1974. Pedogenic palygorskite occurrences in Australia. American Mineralogist 59: 508-517.
- Soil Survey Staff 1999. Soil Taxonomy. A basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys; 2nd edition. Agricultural Handbook 436; Natural Resources Conservation Service, USDA, 869p., Washington.
- Stoops, G. 2003. Guidelines for analysis and description of soil and regolith thin sections. Soil Science Society of America, 184p., Madison.
- Tanner, L.H. 2010. Continental carbonates as indicators of paleoclimate. En Alonso-Zarza,

A.M. y Tanner, L.H. (eds.) Carbonates in continental settings: geochemistry, diagenesis and applications. Elsevier, Developments in Sedimentology 62: 179-214, Amsterdam.

- Trombotto, D. 1996. The old cryogenic structures of Northern Patagonia: The Cryomere Penfordd. Zeitschrift für Geomorphologie NF 3: 385-399.
- Trombotto, D. 1998. Paleo-permafrost in Patagonia. Bamberger Geographische Schriften Band 15: 133-148.
- Trombotto, D. y Ahumada, A.L. 1993. Síntesis del análisis de estructuras sedimentarias en los 'Rodados Patagónicos' causadas por la presencia de permafrost en el Criómero Penfordd, Puerto Madryn, Nordpatagonia. 12º Congreso Geológico Argentino, Actas 6: 97-105, Mendoza.
- U.S. Salinity Laboratory Staff 1954. Diagnosis and Improvement of Saline and Alkali Soils, Hand-book 60. U.S. Department of Agriculture, 159p., Washington.
- Vogt, T. y del Valle, H. 1994. Calcretes and cryogenic structures in the area of Puerto Madryn (Chubut, Patagonia, Argentina). Geografiska Annaler 76: 57-75.
- Wang, Y. y Zheng, S. 1989. Paleosol nodules as Pleistocene paleoclimatic indicators, Luochuan, P.R. China. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 76: 39-44
- Watts, N.L. 1980. Quaternary pedogenic calcretes from the Kalahari (southern Africa): mineralogy, genesis and diagenesis. Sedimentology 27: 661-686.
- Winograd, I.J., Landwehr, J.M., Ludwig, K.R., Coplen, T.B. y Riggs, A.C. 1997. Duration and structure of past four interglaciations. Quaternary Research 48: 141-154.
- Wright, V.P. 1990. A micromorphological classification of fossil and recent calcic and petrocalcic microstructures. En Douglas, L.A. (ed.) Soil micromorphology: A basic and applied science. Elsevier, Developments in Soil Science 19: 401-407, Amsterdam.
- 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: 2: 1-22, Oxford.

Recibido: 28 de marzo, 2012. Aceptado: 15 de junio, 2012.