

MINERALES CON HIERRO EN ARCILLAS VINCULADAS A LA INGRESIÓN MARINA HOLOCENA EN LA LLANURA COSTERA DEL ESTUARIO DEL RÍO DE LA PLATA (ARGENTINA): IMPLICANCIAS PALEOAMBIENTALES

Mauro L. Gómez Samus^{1,5,6}, Marcos Comerio^{2,5,6}, Laura D. Boff^{3,6}, María Luciana Montes^{4,5}, Pablo E. Ontivero^{3,6,7}, Roberto C. Mercader^{4,5}, Juan Carlos Bidegain^{1,7}

¹ Laboratorio de Entrenamiento Multidisciplinario para la Investigación Tecnológica (LEMIT).

Calle 52 S/N, La Plata. gomez_samus@yahoo.com.ar

² Centro de Tecnología y Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC).

³ Instituto de Geomorfología y Suelos (IGS).

⁴ Instituto de Física La Plata, Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.

⁵ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

⁶ Facultad de Ciencias Naturales y Museo. Universidad Nacional de La Plata (FCNyM-UNLP).

⁷ Comisión de Investigaciones Científicas de la provincia de Buenos Aires (CIC).

ARTICLE INFO

Article history

Received January 27, 2017

Accepted July 17, 2017

Available online July 26, 2017

Invited Editor

José Luis Cavallotto

Handling Editor

Ernesto Schwarz

Keywords

Fe-esmectitas

Goethita

Marisma

Vertisol

Zona Crítica Terrestre

Argentina

RESUMEN

En este trabajo se efectúa la caracterización de los minerales portadores de hierro en arcillas de la llanura costera del estuario del Río de la Plata, incluidas en la Facies Villa Elisa de la Formación Las Escobas (MIS1), con el principal objetivo de contribuir a su interpretación paleoambiental. Además, los resultados permiten hacer inferencias que se estiman de interés para la Pedología y para las Ciencias Ambientales. El trabajo abarca el uso de diversas técnicas (análisis químicos, determinación de propiedades magnéticas, análisis térmico diferencial-termogravimétrico, difracción de rayos X y espectroscopia Mössbauer). Los materiales analizados presentan tonalidades gris-oliva y se clasifican como arcillas. Presentan una asociación mineralógica compleja, resultado de la combinación de múltiples factores, que incluyen procesos vinculados a su procedencia, al ambiente de depositación y a los efectos de la pedogénesis. Dominan los argilominerales (aproximadamente 60%), representados principalmente por esmectitas, illita y secundariamente por caolinita e interstratificados illita/esmectita con elevado contenido de capas expansivas. Se identificó también la presencia de cuarzo, plagioclasas, feldespatos alcalinos y en menor medida calcita y óxi-hidróxidos de hierro. El contenido de hierro total es considerable (alrededor del 10%), con un claro predominio de Fe³⁺ sobre el Fe²⁺ (92% y 8%, respectivamente). Los óxi-hidróxidos de hierro presentes (goethita y eventualmente ferrihidrita) no constituyen los principales portadores de hierro. De esta manera se concluye que el Fe³⁺ se encuentra principalmente en los argilominerales, en particular en esmectitas ricas en hierro (Fe-esmectitas), del tipo nontronita/Fe-beidellita. La asociación mineral determinada tiene importantes implicancias para la interpretación paleoambiental. Se concluye que un ambiente de marisma recibió argilominerales a partir de la erosión de suelos loésicos (principalmente esmectitas e illita) y por corrientes mareales (más ricos en esmectitas y caolinita). Mecanismos propios del ambiente depositacional, vinculados a ciclos de humedecimiento-secado con oscilaciones

de Eh en un medio levemente alcalino permitieron la incorporación de hierro en la estructura de las esmectitas. Un aspecto a destacar es que estos materiales presentan colores glei originados por minerales con Fe^{3+} (Fe-esmectitas y goethita), lo cual contradice el tradicional supuesto en Pedología, que asocia este patrón de color a minerales de Fe^{2+} . Finalmente, se destaca que la elevada participación de Fe-esmectitas en asociación con óxi-hidróxidos de hierro, contribuye a la adsorción de metales pesados y otros contaminantes de la región, dándole a la Facies Villa Elisa un importante valor ambiental.

EXTENDED ABSTRACT

Iron-bearing minerals in clays related to the Holocene marine ingressión in the coastal plain of the Río de la Plata estuary (Argentina): paleoenvironmental implications

Iron in sediments can be part of a wide variety of minerals which characteristics are heavily dependent upon the environmental conditions. Hence, their knowledge is useful for paleoenvironmental interpretations. The aim of this work is to contribute to the understanding of iron-bearing minerals in clay deposits associated with the Holocene hypsithermal sea-level fall, in the coastal plain of the Río de la Plata estuary, at Ensenada, Berisso and La Plata localities (Figs. 1, 2a). The studied unit corresponds to the Villa Elisa Facies of the Las Escobas Formation (Cavallotto, 1995, Fig. 2b). The aforementioned author indicated that the analyzed deposits reflected sedimentation in a marine-continental transition linked to a saltmarsh environment, developed when the Holocene sea flooded the coastal plain. Cavallotto (1995) also indicated that this low-energy environment would have received suspended material from different origins (such as creeks and tidal currents), which flocculated as result of a high salinity. An important aspect to emphasize is that these deposits comprise the parent materials of the soils of the region that has been classified as Vertisols (see Imbellone and Mormeneo, 2011). The present study includes the use of several techniques of proven effectiveness for mineralogical characterization, especially related to iron-bearing minerals in order to contribute to the paleoenvironmental interpretation of this unit. In addition, the results allow performing inferences that may interest to Soil and Environmental Sciences. Sampling was performed in eight excava-

tions (Figs. 2a, 3) where eleven samples were obtained at depths ranging from 20 to 110 cm. The most affected levels by the current pedogenetic cycle (A horizons) were not taken into account. Routine analyses such as color, grain size, organic matter and swelling were performed (Table 1), in addition to chemical analysis (Table 2), Mössbauer spectroscopy (Fig. 4; Table 3), magnetic properties (Figs. 6, 7; Table 4.), X-ray diffraction (Fig. 8; Table 5) and differential thermal-thermogravimetric analysis (Fig. 9). The analyzed samples are gray-olive in color (commonly known in Soil Science as gley colors) and show a clear predominance of clay fraction. From a textural point of view, the materials are classified as clays (Fig. 4). Samples are composed of a mineralogical complex association, although considering the wide area of sampling, the composition (e.g., texture, magnetic parameters, chemical elements) are similar in all samples. This association results from the combination of multiple factors, including processes related to the source area, the depositional environment at a saltmarsh, and also the current pedogenetic environment. The clay minerals (approximately 60% of total) are dominant over the other mineral phases, represented mainly by smectites and illite, and secondarily by kaolinite and interstratified I/S (Table 5; Fig. 8). Also quartz, plagioclase, alkaline feldspar, and to a lesser extent calcite and iron oxy-hydroxides (goethite and probably ferrihydrite), are present. The presence of goethite is consistent with the magnetic and differential thermal-thermogravimetric results (Table 4; Figs. 6, 9), which also evidenced a low concentration of this mineral (less than 3%). Samples have shown a considerable total iron content (about 10%; Table 2) and according to the Mössbauer spectroscopy the ferric iron (Fe^{3+}) predominates over the ferrous (Fe^{2+}), being the relative percent of

Fe³⁺ phase approximately 92% and Fe²⁺ phase only around 8% (Table 3; Fig. 5). In view of these results the iron oxy-hydroxides do not constitute a dominant mineral phase, and therefore do not represent the main iron-bearing minerals. On the basis of the obtained results, it is concluded that Fe³⁺ is mainly within the clay minerals structure, in particular in iron-rich smectites, of the nontronite/Fe-beidellite type. The mineral association presented here has important implications for paleoenvironmental interpretations. Taking into account the previous models that considered the Villa Elisa saltmarshes Facies of Las Escobas Formation, we concluded that this environment received clay minerals, coming from the erosion of loessic soils (mainly smectites and illite) in addition to a tidal input (more rich in smectites and kaolinite). Once deposited, those materials were subjected to the environmental conditions, including repeated wetting-drying cycles and their respective Eh fluctuations under slightly alkaline pH conditions. Such conditions gave rise to complex mechanisms, which allowed the incorporation of iron into the smectites structure. One interesting aspect to emphasize is that the gley colors of these materials were originated by Fe³⁺ bearing minerals as Fe-smectites, which contradicts the traditional assignation of this color pattern to Fe²⁺ iron minerals. Besides, it is highlighted that the participation of Fe-smectites in association with iron oxy-hydroxides, contributes to the adsorption of heavy metals and other contaminants of the region. This aspect gives to the Villa Elisa Facies a great environmental importance.

Keywords: Fe-smectites, Goethite, Saltmarsh, Vertisol, Earth's Critical Zone, Argentina.

INTRODUCCIÓN

El objetivo del presente trabajo es contribuir al conocimiento de los minerales con hierro en depósitos de arcilla vinculados al retiro del mar del hipsitermal (Holoceno) en la zona costera del estuario del Río de la Plata, en los partidos de Ensenada, Berisso y La Plata (Fig. 1, 2a). El hierro es un elemento de particular sensibilidad a las variaciones ambientales y puede formar parte de una gran variedad de minerales (silicatos, óxidos, hidróxidos, sulfuros, etc.), ya sean primarios o secundarios (Skinner y Fitzpatrick, 1992; Cornell y Schwertmann,

1996). Los depósitos que se analizan en este estudio corresponden a un ambiente de transición marino-continental, vinculados a una marisma desarrollada como consecuencia de la descarga de material en suspensión en aguas salobres (Cavallotto, 1995).

Ambientes actuales con características similares han sido descritos en distintas regiones costeras del mundo, como por ejemplo en Brasil (Marangoni y Costa, 2009), Sudáfrica (Cooper, 2001) y Sierra Leona (Anthony, 2004), y se encuentran generalmente vinculados a márgenes pasivos. La composición mineralógica de estos depósitos es peculiar y compleja; los materiales provenientes de sistemas fluviales o corrientes mareales, sufren transformaciones relacionadas a condiciones de elevada salinidad, fluctuaciones de Eh y/o actividad biológica, entre otros factores (por ej., Weaver, 1989). Por ejemplo, en el caso de depósitos holocenos de San Pablo se determinó la presencia de asociaciones minerales que incluyen goethita, nontronita y piritita framboidal (de Souza-Junior *et al.*, 2010). La mayoría de los estudios realizados hasta el momento en la zona de estudio, como los de Cappannini y Mauriño (1966), Giménez *et al.* (2005), Imbellone *et al.* (2009), Imbellone y Mormeneo (2011) y Montes (2013), analizaron en detalle perfiles de suelo, incluyendo diversos análisis, como los de rutina en Pedología, mineralogía óptica de la fracción arena, difracción de rayos X (DRX), espectroscopia Mössbauer, ciclos de histéresis y susceptibilidad magnética dependiente de la temperatura. No obstante, no se ha analizado exhaustivamente el origen de los minerales desde un punto de vista sedimentológico y paleoambiental. Una primera aproximación lo constituye el trabajo de tesis de Cavallotto (1995), de índole regional, donde se analizó la mineralogía, por vía óptica y DRX, de algunas muestras de la unidad aquí tratada.

El presente trabajo abarca el uso de diversas técnicas de probada eficacia para la caracterización mineralógica, especialmente de minerales con hierro, fundamentalmente cuando se presentan en granulometrías muy finas (Stucki *et al.*, 1988). Se incluyen análisis químicos, determinación de propiedades magnéticas, difracción de rayos X, análisis térmico diferencial-térmico gravimétrico y espectroscopia Mössbauer.

Los resultados obtenidos se consideran de interés para diversas disciplinas. Se destaca el aporte al estudio de procedencia sedimentaria y procesos postdeposicionales en ambientes marino margina-

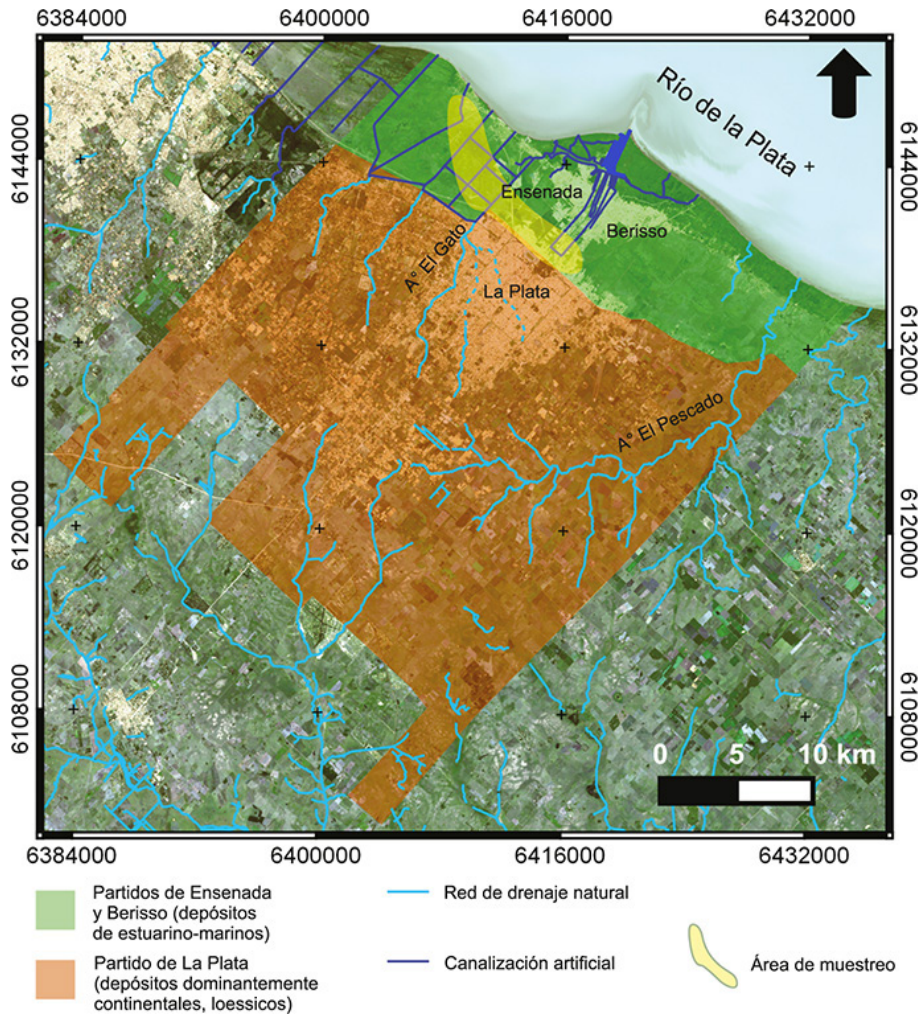


Figura 1. Imagen satelital LANDSAT8 del área de estudio y de muestreo.

Figure 1. LANDSAT8 satellite image of study and sampled area.

les y a la caracterización de materiales de suelos Vertisoles, en relación con depósitos costeros. Asimismo, se estima que este trabajo será de utilidad a la hora de evaluar la difusión de contaminantes como metales pesados y pesticidas en la región, dado que las arcillas, los óxidos de hierro y la materia orgánica pueden interactuar fuertemente con ellos, fundamentalmente como adsorbentes (Borggaard, 1990; Jackson, 1998; Bradl, 2004; Montes *et al.*, 2013; Shaheen *et al.*, 2013; Di Giuseppe *et al.*, 2014).

MARCO GEOLÓGICO

Los depósitos en estudio son los más superficiales de la denominada llanura costera del estuario del Río de la Plata y afloran en cotas por debajo de los 5 metros sobre el nivel del mar (Cavallotto, 1995; Cavallotto *et al.*, 2002). Fueron incluidos en la Formación Las Escobas (Fidalgo *et al.*, 1973; Fidalgo

y Martínez, 1983; Cavallotto, 1995), cuyo desarrollo está vinculado a la ingresión marina del Piso Isotópico 1 (MIS1; del inglés *Marine Isotope Stage 1*). Para el área abarcada en el presente estudio, Cavallotto (1995) realizó un ordenamiento estratigráfico para el lapso Pleistoceno - Holoceno (Fig. 2b).

La unidad más antigua corresponde a la Formación Pampeano (González Bonorino, 1965), que a juzgar por la posición altimétrica se correspondería con su sección media - basal, coincidente con la denominada Formación Ensenada (Riggi *et al.*, 1986), de edad pleistocena temprana - pleistocena media. Esta unidad loésica constituye el sustrato de origen continental, donde se asientan los depósitos vinculados a la ingresión marina del MIS1. Cavallotto (1995) indicó que estos últimos comienzan con facies transgresivas de la Formación Atalaya. La edad de esta unidad oscila entre los 7 y 6 Ka (Cortelezzi, 1977; Fidalgo *et al.*, 1981; Cavallotto, 1995; Fucks *et*

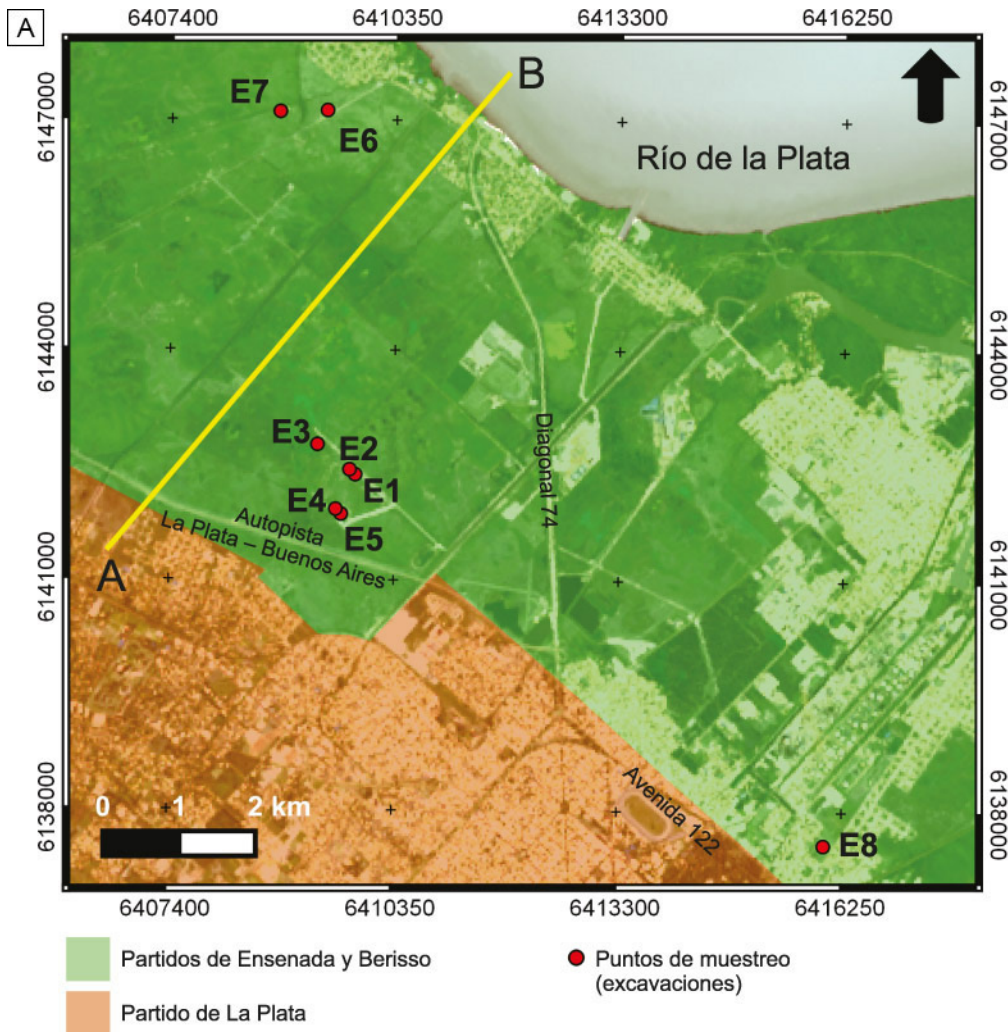
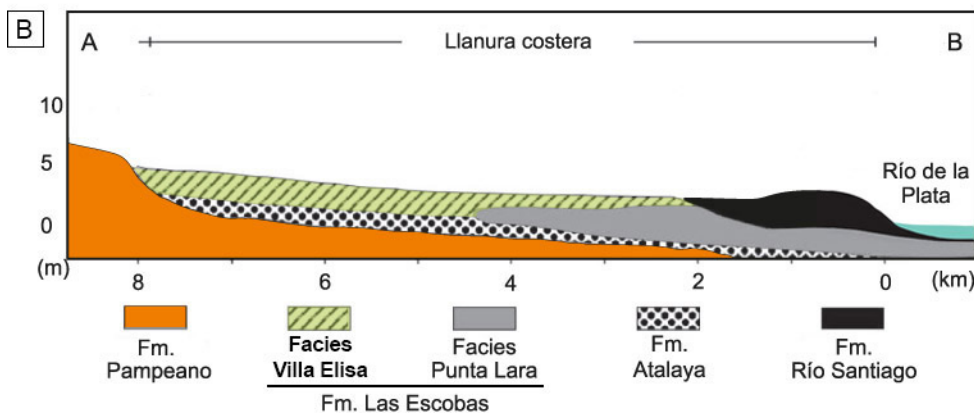


Figura 2. a) Detalle del área de muestreo (LANSAT8) indicando la ubicación de las excavaciones realizadas y b) esquema topo-estratigráfico modificado de Cavallotto (1995) e Imbellone *et al.* (2009). **Figure 2.** a) Detail of sampled area (LANSAT8) showing the location of performed excavations and b) topo-stratigraphic scheme after Cavallotto (1995) and Imbellone *et al.* (2009).



al., 2010), es decir todo el hemicycle transgresivo. Sobre ésta se apoya la Formación Las Escobas, la cual constituye el cortejo de mar alto (Cavallotto, 1995) y eventualmente parte del regresivo (Richiano *et al.*, 2012). Esta unidad se constituye por distintas facies (Cavallotto, 1995). Hacia el noreste, se describió la Facies Punta Lara, compuesta de arenas finas a muy

finas, con valvas de moluscos diseminadas, que fue interpretada como un depósito de playa abierta, de baja energía, que evolucionó como una espiga desde el inicio de la regresión. Hacia el suroeste se desarrollaron los depósitos objeto del presente estudio, designados como Facies Villa Elisa (Fig. 2b), con espesores que alcanzan los 2 metros.

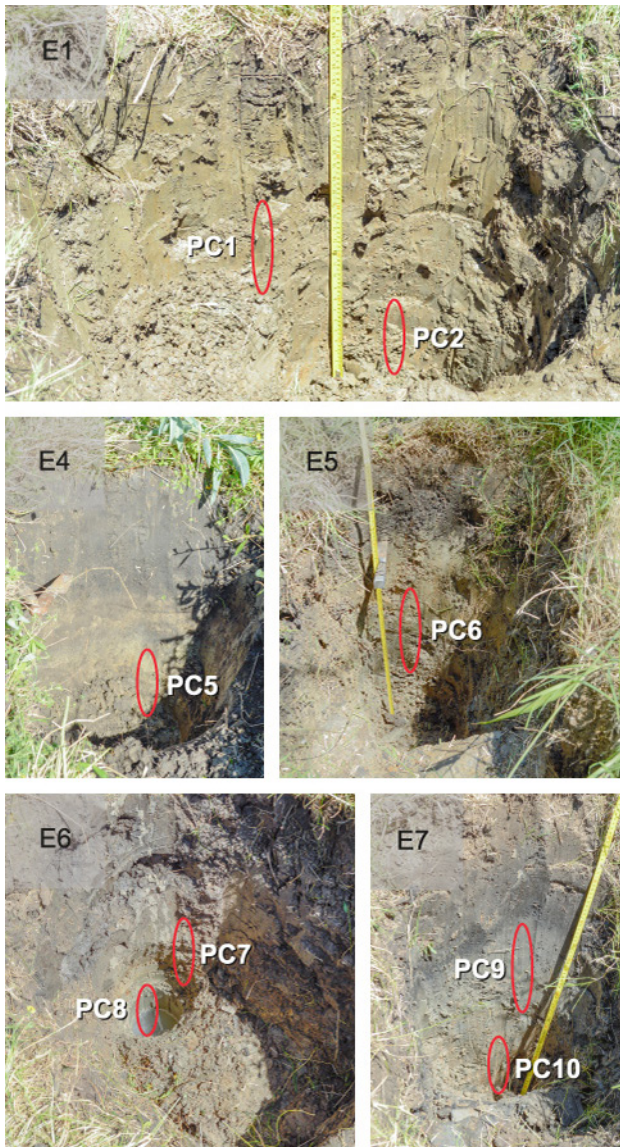


Figura 3. Fotografías de las excavaciones E1, E4, E5, E6 y E7, indicando los respectivos puntos de muestreo.

Figure 3. Field photos of the excavations E1, E4, E5, E6 y E7, showing the sampling points.

La Facies Villa Elisa fue descrita por Cavallotto (1995) como formada por arcillas limosas muy plásticas, principalmente esmectíticas, con presencia de óxi-hidróxidos de hierro. Además, dicho autor estimó la edad mediante relaciones estratigráficas entre los 3,5 y 2,5 Ka. En cuanto a la interpretación paleoambiental, en base a la litología y al contenido fosilífero dado por moluscos, foraminíferos y ostrácosos del género *Cyprideis*, el mismo autor relacionó estos depósitos a un ambiente de aguas salobres, de muy baja energía y poca profundidad, donde la

sedimentación habría estado ligada a procesos de floculación de las arcillas aportadas principalmente por la descarga de ríos y arroyos, como consecuencia de la mezcla de agua dulce y salada. Cavallotto (1995) indicó además que el ambiente correspondería a una llanura de fango sujeta a la acción de mareas y protegida por una espiga (arenas de la Facies Punta Lara, Fig. 2b); un excesivo aporte de sedimentos habría llevado a la colmatación hasta convertirse en una marisma. Actualmente, sin la influencia marina-estuárica, los materiales de la Facies Villa Elisa son parcialmente modificados por el ciclo pedogenético actual, conformando suelos de escaso desarrollo, sin evidencias de movilización de arcilla por pedogénesis (iluviación), designados como vertisoles hidromórficos (Imbellone *et al.*, 2009; Imbellone y Mormeneo, 2011).

Finalmente, los depósitos más jóvenes del cuadro estratigráfico de Cavallotto (1995) corresponderían a las formaciones Río Santiago (en posición subaérea) y Playa Honda (en posición subácea), compuestas por facies de arenas y de arcillas, de edad reciente, en equilibrio con la dinámica depositacional del estuario del Río de la Plata.

TÉCNICAS Y EQUIPAMIENTO

Se realizaron ocho excavaciones (Fig. 2a) de hasta 1,20 m de profundidad. La figura 3 muestra fotografías de algunas de las excavaciones. Se obtuvieron once muestras (PC1 a PC11) de más de medio kilogramo, a profundidades entre los 20 y 110 cm. Se evitaron los niveles superficiales, correspondientes a los llamados horizontes A, que se encuentran intensamente modificados por el ciclo pedogenético actual, con claros signos de humificación. En la tabla 1 se indica la excavación, las coordenadas y la profundidad de extracción correspondiente a cada muestra.

En una primera instancia se efectuaron análisis de rutina, a los fines de una caracterización general de los materiales muestreados, los cuales incluyeron determinación de color, expansión libre, granulometría y materia orgánica. Los ensayos específicos para la determinación de minerales de hierro incluyeron la medición de parámetros magnéticos, análisis químicos por fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos X (DRX), espectroscopia Mössbauer y análisis térmico diferencial-termogravimétrico (ATD-TG).

Perfil	Coordenadas	Muestra	Prof. (cm)	Color (Munsell)	Moteados	Granulometría (%)			Expansión Libre (%)	Materia Orgánica (%)	LOI _{1050°} (%)
						Arena	Limo	Arcilla			
E1	34°51'35.0"S	PC1	23-51	5Y 4/2	**	0,5	26,9	72,7	320	0,39	16,4
	57°59'12.7"O	PC2	51-74	5Y 3/2	**	0,8	31,7	67,6	280	0,73	16,5
E2	34°51'34.6"S	PC3	48-85	10YR 4/3	*	1,8	20,0	78,2	230	0,46	16,1
E3	34°51'27.6"S	PC4	20-30	5Y 3/2	-	0,8	11,1	88,1	250	0,55	19,1
E4	34°51'53.4"S	PC5	40-68	2.5Y 4/2	*	1,0	12,7	86,3	230	0,48	17,9
E5	34°51'55.9"S	PC6	26-51	2.5Y 4,5/2	*	0,8	22,5	76,8	300	0,39	16,6
E6	34°49'05.0"S	PC7	35-70	5Y 5/1	**	1,0	28,6	70,4	230	0,51	16,3
	57°59'23.0"O	PC8	70-107	5Y 4/1	*	2,6	28,7	68,8	180	0,38	13,4
E7	34°49'05.0"S	PC9	36-60	5Y 5/1	**	0,5	23,3	76,2	240	0,91	16,2
	57°59'48.5"O	PC10	60-105	2,5YR 3/4	**	2,6	19,2	74,6	200	0,53	13,1
E8	34°54'17.1"S	PC11	50-70	5Y 5/2	**	2,0	26,8	71,2	246	0,68	14,8

Tabla 1. Excavación, ubicación, color, presencia relativa de moteados, granulometría, expansión, contenido de materia orgánica y pérdida por calcinación de las muestras de la Facies Villa Elisa. - ausentes; *escasos; **moderados.

Table 1. Excavation, location, color, relative presence of mottling, grain size, swelling, organic matter content and loss on ignition of Villa Elisa Facies samples. - not present; *uncommon; **moderate.

Análisis de rutina

El color se determinó mediante comparación visual con tabla Munsell; este procedimiento fue realizado en el campo y posteriormente en laboratorio luego de pasados algunos días (secos al aire). La expansión libre se determinó siguiendo el método de Expansión Libre (Holtz y Gibbs, 1956; Abete y Sánchez, 1970). El porcentaje de arena se determinó por tamizado en húmedo, mientras que el de limo y arcilla por el método del pipeteo (Galenhause, 1971). En este último se utilizó peróxido de hidrógeno (H₂O₂) para la eliminación de aglutinantes orgánicos y ácido clorhídrico (HCl) para eliminar cementos carbonáticos; como agente dispersante se utilizó hexametáfosfato de sodio. Los resultados corresponden a la escala Udden-Wentworth y se emplearon para la clasificación

de los sedimentos según Folk (1954), los cuales se indican en la figura 4. Para la determinación de materia orgánica se empleó el método de combustión húmeda de Walkley y Black (1934). En la tabla 1 se indican los resultados obtenidos de dichos análisis.

Análisis químico por FRX y espectroscopia Mössbauer

Para el análisis químico, en una primera etapa, 20 g de cada muestra se trataron a 110°C en estufa durante 24 hs para eliminar el agua higroscópica; posteriormente se trataron a 1050°C durante dos horas. Luego de enfriadas en desecador, se pesaron y se determinó la diferencia de masa porcentual (LOI_{1050°}; del inglés *loss on ignition*), cuyos valores se indican en la tabla 1. Seis muestras seleccionadas, calcinadas a 1050°C, se destinaron al análisis químico

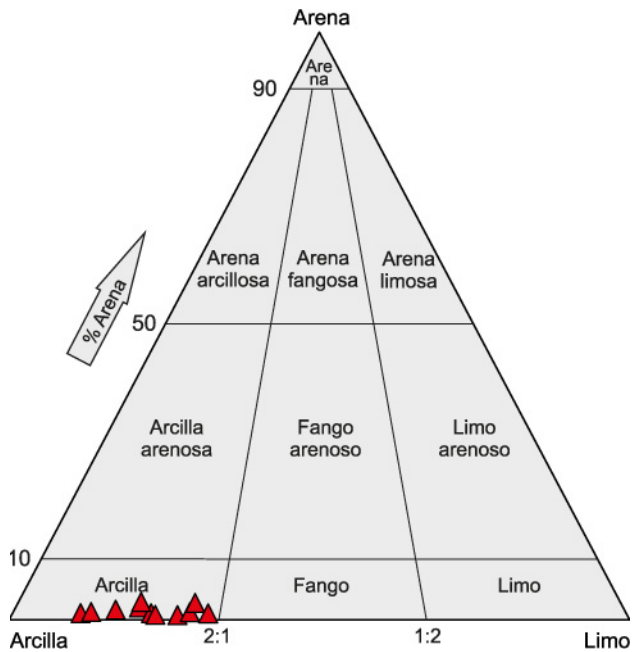


Figura 4. Clasificación textural según Folk (1954) de las muestras de la Facies Villa Elisa. Nótese que todas las muestras se encuentran en el campo de Arcilla.

Figure 4. Textural classification by Folk (1954) of samples from Villa Elisa Facies. Note that all samples are plotted in the clay field.

mico de elementos mayoritarios. Éste se efectuó mediante un equipo de fluorescencia de rayos X modelo SPECTRO IQ II. El análisis permitió la determinación y cuantificación de Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Mn y Fe, expresados como óxidos (Tabla 2).

En cuanto a la espectroscopia Mössbauer, se analizaron las muestras PC1, PC4 y PC6, las cuales fueron molidas y colocadas en portamuestras de plástico de 19 mm de diámetro. Se utilizó una masa de 300 mg para alcanzar la mejor relación señal-ruido (Long *et al.*, 1983). Las medidas se realizaron utilizando un espectrómetro convencional en geometría de transmisión, con aceleración constante (fuente radioactiva de ⁵⁷Co en matriz de Rh con una actividad nominal de aproximadamente 10 mCi). La calibración en velocidad del sistema se realizó con una lámina de α-Fe de 12 μm de espesor. El ajuste de los espectros fue realizado con líneas Voigteanas y fueron analizados numéricamente mediante un programa que admite distribuciones de campos magnéticos hiperfinos y desdoblamientos cuadrupolares. En la figura 5 se presenta un espectro Mössbauer representativo y en la tabla 3 se indican

los parámetros hiperfinos, junto con las fracciones espectrales relativas de cada una de las fases consideradas.

Parámetros magnéticos

Las muestras secadas al aire y molidas fueron colocadas en cajas de plástico, cúbicas, de 2 cm de lado. Las partículas fueron fijadas con silicato de sodio analítico. Con un susceptibilímetro MS3 Bartington y un sensor MS2B se calculó la susceptibilidad magnética en baja (χ_{lf}) y alta frecuencia (χ_{hf}) y se calculó el factor dependiente de la frecuencia [$F\% = 100 \times (\chi_{lf} - \chi_{hf}) / \chi_{lf}$]. Mediante un equipo pARM adosado a un desmagnetizador por campos magnéticos alternos (100 mT) y un magnetómetro minispin (ambos de marca Molspin Ltd.) se determinó $ARM_{50\mu T}$ y $ARM_{90\mu T}$ y se calculó la susceptibilidad magnética anhistérica (χ_{ARM}). Con un magnetizador de pulso (AC Scientific modelo IM-10-30) y el mismo magnetómetro se construyeron curvas de adquisición de la magnetización remanente isotérmica (IRM) (Fig. 6). Una vez alcanzada la magnetización máxima ($IRM_{2,4T}$), mediante aplicación de campos inversos, se obtuvieron los valores de coercitividad de la remanencia (H_{cr}) y del coeficiente S-ratio ($IRM_{2,4T} / IRM_{-300mT}$). Las muestras fueron desmagnetizadas por campos alternos a partir de la $IRM_{2,4T}$ desde campos bajos (5 mT) hasta un máximo de 100 mT; el porcentaje de remanencia a 100 mT de campo pico se conoce como magnetización remanente residual (RRM). Los parámetros dependientes de la concentración se normalizaron por la masa (χ_{hf} , χ_{ARM} , $IRM_{2,4T}$). En la tabla 4 se presentan los valores de todos los parámetros magnéticos determinados.

Adicionalmente se determinó la susceptibilidad magnética con un sensor MS2F en muestras calentadas a distintas temperaturas y enfriadas al aire; el proceso térmico se realizó en atmósfera de aire durante 2 hs; las temperaturas empleadas fueron 20, 100, 250, 350, 450, 550, 650, 750, 850, 950 y 1050°C. En la figura 7 se indica la susceptibilidad normalizada para cada paso.

Difracción de rayos X y análisis térmico diferencial-termogravimétrico

El estudio de DRX se efectuó en polvos no orientados de tres muestras (PC1, PC4 y PC6) en un goniómetro Philips 3020, equipado con filtro

Muestra	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	PO ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
PC1	4,2	4,2	18,3	53,5	0,42	0,26	2,9	2,4	0,86	0,11	12,00
PC3	5,2	4,3	16,9	53,8	0,26	0,98	2,5	4,4	1,36	0,25	9,23
PC4	4,2	4,6	19,4	49,8	0,33	1,14	2,9	5,1	0,72	0,19	9,83
PC6	4,2	4,4	19,0	53,2	0,17	0,95	2,8	3,0	1,38	0,17	8,97
PC10	3,6	4,6	18,8	56,9	0,29	0,05	3,6	0,7	0,73	0,14	9,72
PC11	3,3	3,9	17,4	54,2	0,23	0,20	2,9	2,4	0,73	0,07	11,79
Promedio (%)	4,1	4,3	18,3	53,6	0,30	0,60	2,9	3,0	0,96	0,15	10,25

Tabla 2. Elementos químicos expresados como óxidos determinados por fluorescencia de rayos X en muestras de la Facies Villa Elisa.
Table 2. Chemical elements expressed as oxides determined by X-ray fluorescence of the Facies Villa Elisa samples.

de Níquel y radiación CuK α a 35 kV, 40 mA, sin monocromador secundario. El tiempo de paso fue de 2 s/paso con un ancho de 0,04° entre 3 y 70° 2 θ . La cuantificación de las fases minerales presentes se realizó a través del programa FullProf (Rodríguez Carvajal, 2001), por medio del análisis de Rietveld (Rietveld, 1969). La mineralogía de la fracción arcilla se analizó en muestras orientadas: ensayos de muestra natural (humedad relativa del 47%), glicolada (24 h a 60°C) y calcinada (550°C durante 2 h). Los barridos se realizaron a una velocidad angular de 2 s/paso con un ancho de paso de 0,04° 2 θ entre 3 y 40° 2 θ para ensayo natural y glicolado. Para el caso de las muestras calcinadas, los barridos se realizaron de 3 a 20° 2 θ . La identificación de los argilominerales y la cantidad de capas expansivas en los interestratificados illita/esmectita se basó en la posición de las líneas de reflexión características según la metodología de Moore y Reynolds (1997). En la figura 8 se indican difractogramas de muestras analizadas.

Las mismas muestras utilizadas para el estudio de DRX se emplearon para el análisis térmico diferencial-termogravimétrico. Se colocaron en crisoles de PtRh en atmósfera de aire con un caudal de 50 ml/min. Se utilizó un equipo Rigaku TG 8121. Las muestras fueron calcinadas hasta 1050°C, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. En la figura 9 se indican curvas las ATD y TG de una de

las muestras analizadas.

ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

Características generales

El color presentó en general tonalidades gris-oliva, con matices que van desde 2,5Y a 5Y (sistema Munsell) y son consistentes con los indicados por Imbellone *et al.* (2009) para profundidades de entre 10 y 115 cm. Este patrón de color en Pedología es conocido como “colores *glei*”, tradicionalmente atribuido a la presencia de minerales de hierro ferroso (por ej., Gaucher, 1971; Retallack, 2001). Sólo la muestra PC3 presentó un matiz levemente más rojizo (10YR). Cabe destacar que el matiz de las muestras no varió luego de que se secaron al aire durante algunos días, sólo hubo incremento en la luminosidad y una ligera disminución de la intensidad. En la mayoría de las muestras se observaron escasos a moderados moteados color rojizo (5 a 7,5 YR); en la tabla 1 se indica su abundancia relativa.

La granulometría de las muestras es relativamente homogénea; con elevada proporción de arcilla (>65%) y bajo contenido de arena (<2%); semejantes a los datos obtenidos por Cappannini y Mauriño (1966), Giménez *et al.* (2005), Imbellone *et al.* (2009), Imbellone y Mormeneo (2011) y Montes (2013). Según la clasificación de Folk (1954) corresponden

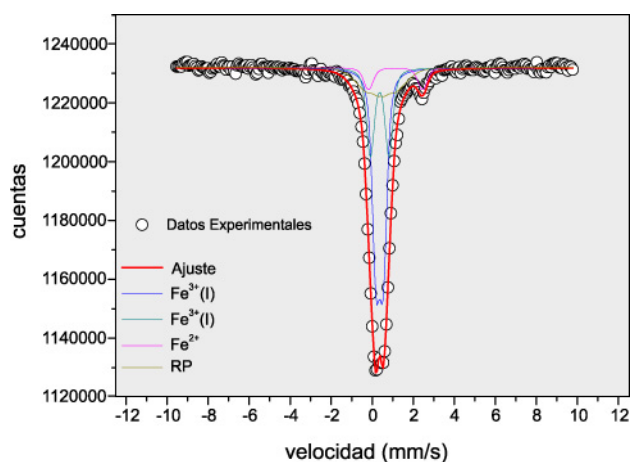


Figura 5. Espectro Mössbauer de la muestra PC4. Los círculos abiertos son el espectro experimental. Las líneas llenas representan el resultado del ajuste con distribuciones descrito en el texto. Las muestras PC1 y PC6 mostraron espectros similares.

Figure 5. Mössbauer spectrum of PC4. The open circles are the experimental data. The solid lines stand for the result of the fitting as described in the text. PC1 and PC6 samples gave similar spectra.

a Arcillas (Fig. 4). Por su parte, los valores de expansión libre resultaron elevados, entre 180 y 320%; evidencia de una importante participación de minerales expandibles. La materia orgánica está presente en todas las muestras, con valores en general bajos, que oscilaron entre 0,39 y 0,91%. Estos valores son consistentes con los indicados por otros autores, por ejemplo Imbellone *et al.* (2009) y Montes (2013).

Caracterización magnética

Los valores de los parámetros magnéticos extensivos (χ_{lf} , χ_{MRA} y $IRM_{2,4T}$), dependen principalmente de la concentración, la composición de los minerales magnéticos y secundariamente del tamaño de grano (ver Walden *et al.*, 1999). Los valores de estos parámetros, los cuales se indican en la tabla 4, son relativamente bajos y homogéneos. La susceptibilidad magnética (χ_{lf}) varió entre 11,9 y 18,7 10^{-8} m³/kg, la susceptibilidad magnética anhística (χ_{ARM}) entre 20,3 y 37,6 10^{-8} m³/kg y la magnetización remanente isothermal máxima ($IRM_{2,4T}$) entre 0,44 y 1,07 10^{-3} Am²/kg. Los coeficientes de correlación entre los parámetros extensivos son positivos, muy fuerte entre χ_{ARM} y

$IRM_{2,4T}$ ($R=0,95$) y moderados cuando interviene la susceptibilidad (χ_{lf} vs. χ_{ARM} : $R=0,54$; χ_{lf} vs. $IRM_{2,4T}$: $R=0,67$). Además, cabe mencionar que el coeficiente de correlación entre el hierro total y la χ_{lf} es moderado y positivo ($R=0,5$), pero nulos con χ_{ARM} ($R=-0,049$) y $IRM_{2,4T}$ ($R=-0,049$). Lo expuesto podría deberse a la presencia de minerales paramagnéticos como los argilominerales, los cuales intervienen en los valores de susceptibilidad, pero no en χ_{ARM} y $IRM_{2,4T}$. En cuanto al factor susceptibilidad dependiente de la frecuencia (F%), según Dearing *et al.* (1996), valores inferiores a 4%, como los aquí registrados, indicarían una baja contribución relativa de magnetita superparamagnética.

Por su parte, las curvas de adquisición de IRM (Fig. 6) indican saturación a campos superiores a los 1000 mT, comportamiento característico de sustancias antiferromagnéticas como hematita-goethita (Thompson y Oldfield, 1986). Los parámetros coercitividad de la remanencia (H_{cr}), Coef. S y magnetización remanente residual (RRM) (Tabla 4) dependen principalmente de la mineralogía magnética y secundariamente del tamaño de grano de dichos minerales y no dependen de su concentración (ver Walden *et al.*, 1999). Los valores elevados de H_{cr} (68 a 101 mT) y RRM (21 a 36%), así como bajos de Coef. S (0,49 a 0,75), son indicativos de una destacable participación relativa de especies antiferromagnéticas.

Las curvas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura de calcinación (Fig. 7) evidencian transformaciones mineralógicas que involucran la aparición y desaparición de fases magnéticas. Se produce un incremento gradual de la susceptibilidad hasta temperaturas de aproximadamente 250 - 350°C, que podría coincidir con la deshidroxilación de óxi-hidróxidos de hierro, como goethita y ferrihidrita, y la consecuente formación de maghemita (Eggleton y Fitzpatrick, 1988; Ketterings *et al.*, 2000; Barrón y Torrent, 2002). Luego los valores decrecen en forma escalonada hasta alcanzar mínimos a temperaturas entre 550 y 750°C, que podrían corresponderse a la transformación completa en hematita. Luego de estos valores, la susceptibilidad se incrementa rápidamente hasta alcanzar máximos a 950°C, y finalmente decrecen. No se conoce con claridad la razón del incremento de susceptibilidad hasta temperaturas de 950°C; no obstante, una primera aproximación al estudio de este tipo de reacciones puede encontrarse en Gómez

Muestra	Fe ³⁺ (I)			Fe ³⁺ (II)			Fe ²⁺			Relajación paramagnética		
	δ	Δ	FR	δ	Δ	FR	δ	Δ	FR	δ	H	FR
PC1	0,35	0,37	51±2	0,35	0,87	25±2	1,22	2,47	7±1	0,37	6,0	17±2
PC4	0,36	0,36	51±3	0,37	0,91	25±3	1,14	2,63	7±1	0,43	6,0	18±2
PC6	0,36	0,36	47±2	0,36	0,95	23±2	1,19	2,58	9±1	0,43	6,0	21±2

Tabla 3. Parámetros hiperfinos obtenidos del ajuste de espectros Mössbauer de PC1, PC4 y PC6. Los parámetros δ, Δ y H representan el corrimiento isomérico (en mm/s), el desdoblamiento cuadrupolar (en mm/s) y el campo magnético hiperfino en Tesla respectivamente. FR, en porcentaje, es la fracción del area espectral relativa de cada una de las fases.

Table 3. Hyperfine parameters obtained after fitting PC1, PC4 and PC6 Mössbauer spectra. δ, Δ and H represent the average values of isomer shift (in mm/s), quadrupole splitting in mm/s, and magnetic hyperfine field in T, respectively. Relative spectral area fractions (%) of each Fe phase are also listed.

Samus *et al.* (2017), donde son relacionadas con la presencia de calcio.

Composición química y mineralógica

Los valores de pérdida por ignición (LOI₁₀₅₀) fueron relativamente elevados, variando entre 13,1 y 19,1% (Tabla 1). La muestra que presenta el valor más elevado (PC4) también registró los más altos valores de fracción arcilla (84,1%; Tabla 1), Al₂O₃ (20%) y CaO (5,2%). Como se indica en la tabla 2, SiO₂ y Al₂O₃ son los elementos predominantes y presentan gran uniformidad (en promedio 54 y 18% respectivamente). En orden de abundancia sigue el Fe₂O₃, cuyos valores son relativamente elevados, oscilando entre 9 y 12%. Si bien, la presencia de moteados estaría incrementando el valor de Fe₂O₃, el contenido de este elemento en las muestras con escasos moteados, incluso ausentes, es también elevado. Los álcalis presentaron una variación relativamente baja, de 3,3 a 5,2% (Na₂O) y 2,5 a 3,6% (K₂O). En cuanto a los alcalinotérreos, el CaO presentó mayor variación (0,7 a 5,2%) que el MgO (3,9 a 4,8%); la variación del primero estaría en relación con concentraciones locales de carbonatos/bicarbonatos/sulfatos. Se detectó también la presencia de TiO₂, SO₃, PO₂O₅ y MnO; aunque se encuentran en menores proporciones (< 1,5 %).

La composición mineralógica determinada mediante DRX muestra una predominancia de argilominerales (alrededor del 60%) y fases secundarias

tales como cuarzo, plagioclasas y feldespatos alcalinos y en menor medida, calcita y probablemente óxi-hidróxidos de hierro como goethita y ferrihidrita (Fig. 8, Tabla 5). En los difractogramas de muestra total se advierte un hombro entre los 18 a 35° 2θ relacionado a fases minerales de baja cristalinidad o de pequeña dimensión, asociadas a sustancias de naturaleza amorfa (ej., Grathoff y Moore, 1996). Sin embargo, este patrón no se relaciona con un elevado contenido de óxi-hidróxidos de hierro ya que no se advierte fluorescencia asociada a un aumento del fondo (ver Moore y Reynolds, 1997). Las bandas de difracción en 4,48 Å, 2,57 Å y 1,50 Å son relativamente anchas, lo que apunta a una baja cristalinidad o un elevado grado de desorden por parte de los argilominerales, particularmente esmectitas. La posición de la línea de difracción 060 queda entorno a los 1,50 - 1,51 Å lo que indica un predominio de argilominerales de características dioctaédricas (Fig. 8a). En los difractogramas de muestras orientadas (fracción arcilla) en ensayo natural se observa una reflexión ancha e intensa próximo a los 15 Å de las esmectitas además de las posiciones próximas a los 10,00 Å, 5,00 Å y 3,33 Å de la illita. Otras dos líneas de difracción de importante intensidad se encuentran a los 7,15 Å y 3,57 Å coincidentes con la caolinita. A través del ensayo con etilenglicol se advierte un corrimiento hasta los 17,3 Å típico de las esmectitas (Fig. 8b). Las líneas de difracción en 8,66 Å y 5,60 Å, aunque de baja intensidad, junto al desdoblamiento entorno a los 3,33 Å, confirman su presencia, y la

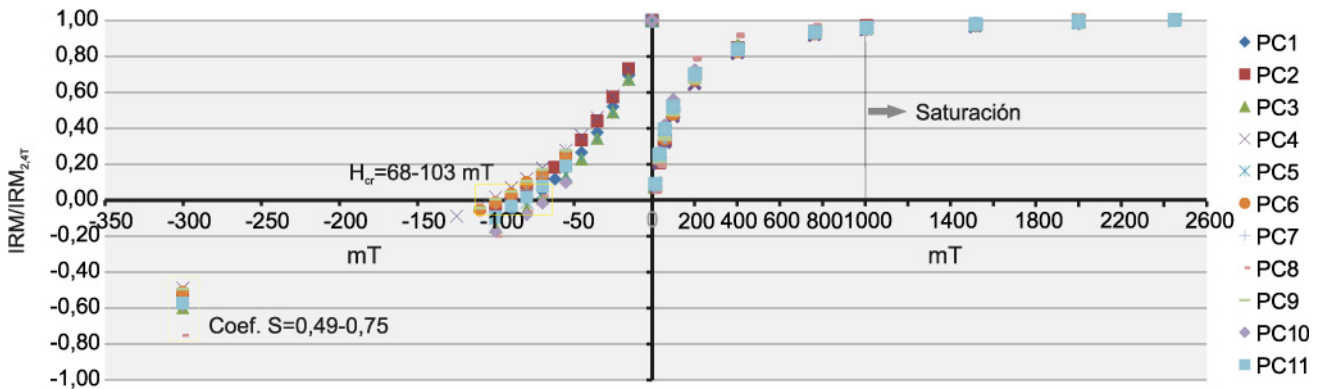


Figura 6. Curvas de adquisición del magnetismo remanente isothermal y de campo inverso de las muestras de la Facies Villa Elisa. Nótese que la saturación se produce a campos superiores a los 1000 mT, comportamiento propio de las sustancias antiferromagnéticas.

Figure 6. Acquisition of isothermal remanent magnetization curves and back field of the samples of the Villa Elisa Facies. Note that saturation begins at 1000 mT, typical behavior of antiferromagnetic substances.

de un interestratificado illita/esmectita (I/S), con alta cantidad de capas expansivas (80% de S). Los difractogramas de ensayos calcinados muestran el colapso de la caolinita, mientras que la esmectita y los interestratificados I/S pierden el agua de interlámina y el espaciado atómico d(001) pasa a 9,99 Å sumándose al de la illita. Es importante destacar que las fases minerales presentes en las muestras analizadas son prácticamente las mismas, aunque con leves diferencias en sus proporciones absolutas de acuerdo a los resultados obtenidos del análisis cuantitativo (Tabla 5).

Las curvas ATD y TG como las que se muestran en la figura 9 indican un primer pico endotérmico alrededor de los 75°C en coincidencia con una pérdida de masa de 5-7%, identificada desde el inicio del proceso térmico hasta una temperatura de alrededor de 150°C. Esto se atribuye a la pérdida de agua de adsorción (higroscópica), principalmente de los argilominerales. A continuación, en torno a los 260 - 280°C se observa un segundo pico endotérmico en coincidencia con una leve pérdida de masa (< 3%) que se interpreta como la deshidroxilación de óxihidróxidos de hierro, como por ejemplo la goethita (Romero-Gómez *et al.*, 2013). Entre 400 - 410°C, se observa una leve inflexión en las curvas ATD que podría corresponderse con el pico exotérmico de la combustión de la materia orgánica, la cual, como se comentó anteriormente, se encuentra en bajas proporciones (menos del 1%). El segundo pico endotérmico de importancia se registra entre 480

- 495°C, en concordancia con una pérdida de masa de 5 - 8%, producto de la deshidroxilación de los argilominerales (Grim y Rowland, 1942; Frost *et al.*, 2000). Finalmente, entre los 800 - 900°C se observa una inflexión de la curva ATD que en primera instancia podría estar relacionada con picos endotérmicos asociados a la descarbonatación de calcita, o bien picos exotérmicos vinculados a la cristalización de nuevas fases anhidras. La muestra PC4 presenta además un pico endotérmico en 639,2 °C que se corresponde con una leve pérdida de masa (0,6%), vinculado a la deshidroxilación de una fase argílica no observada en las otras muestras.

Por su parte, el análisis Mössbauer permitió determinar tres entornos de hierro, que incluyen dos fases de Fe³⁺ y una de Fe²⁺ (Fig. 5; Tabla 3), además de la relajación paramagnética (Murad, 2010) asociada a la presencia de caolinita. En todas las muestras analizadas domina el hierro férrico (más del 90% del hierro total). Los parámetros hiperfinos de los dobletes presentan valores consistentes con la presencia de esmectitas, illita y caolinita.

DISCUSIÓN

Minerales portadores de hierro

Considerando en conjunto los análisis efectuados, se descarta la participación de hematita, reforzando la posibilidad de la presencia de goethita. Los espectros Mössbauer no muestran señal magnética

Muestra	χ_{if}	χ_{ARM}	IRM _{2,4T}	F%	H _{cr}	Coef. S ₃₀₀	RRM
PC1	14,8	25,2	0,63	1,1	81,8	0,57	33,4
PC2	12,8	24,4	0,61	1,7	91,3	0,55	34,5
PC3	15,3	37,6	1,07	0,8	71,6	0,60	29,3
PC4	12,0	24,8	0,45	2,1	103,4	0,49	37,3
PC5	13,6	26,0	0,58	1,8	77,7	0,54	32,1
PC6	12,3	23,0	0,61	0,0	97	0,51	36,1
PC7	11,9	25,1	0,46	1,1	89,9	0,59	31,6
PC8	13,2	43,2	1,13	3,3	72,8	0,75	20,9
PC9	12,4	20,3	0,44	2,0	100,8	0,49	36,4
PC10	16,6	36,3	1,05	0,7	68	0,59	28,9
PC11	18,7	34,0	0,95	3,6	83,1	0,57	32,3
Promedio	14,0	29,1	0,7	1,6	85,2	0,57	32,1
	10 ⁻⁸ m ³ / kg	10 ⁻⁸ m ³ / kg	10 ⁻³ Am ² / kg	%	mT	adim.	%

Tabla 4. Parámetros magnéticos de las muestras de la Facies Villa Elisa.

Table 4. Magnetic parameters of the samples of Villa Elisa Facies.

(sextete) (Fig. 5), de esta manera habría partículas de goethita de tamaños menores a 15 nm (Vandenberghe, 1991). No se descarta la participación de otros óxi-hidróxidos de hierro, como la ferrihidrita.

En relación con la presencia de óxidos de hierro, Cavallotto (1995) y posteriormente Imbellone y Mormeneo (2011), describieron para la Facies Villa Elisa moteados y concreciones de hierro y manganeso, producto de condiciones redox. En las muestras aquí analizadas los moteados fueron observados en proporciones escasas pero no se registraron concreciones. Además, Imbellone y Mormeneo (2011) indicaron que esas concreciones son ricas en Mn, aunque los análisis mineralógicos expuestos en ese trabajo no evidenciaron minerales de dicho elemento en los horizontes sub-superficiales. Los resultados obtenidos en el presente estudio indican que, si bien el Mn está presente, se encuentra en proporciones sumamente bajas, corroborando la nula o baja participación de dichas concreciones en las muestras analizadas.

A partir del análisis químico, resulta evidente

que el hierro total se encuentra en proporciones elevadas. Tal abundancia no puede ser explicada sólo por la presencia de óxi-hidróxidos, los cuales como se comentó, se manifiestan en proporciones bajas. A través de espectroscopia Mössbauer se determinó que el hierro domina en estado férrico, el cual estaría principalmente asociado a los minerales de arcilla. En este sentido, cabe analizar la composición de los argilominerales, dominados por esmectitas, y en segundo lugar por illita. Dentro del grupo de las esmectitas dioctaédricas existen series isomórficas donde el Al³⁺ de la capa octaédrica es reemplazado por Fe³⁺. Las esmectitas ricas en hierro (Fe-esmectitas) pueden corresponder a beidellita y a montmorillonita (Fe-beidellita y Fe-montmorillonita respectivamente), cuyo extremo férrico se denomina nontronita (Cravero *et al.*, 2014 y artículos allí citados). Otro aspecto que sustenta que se trata de Fe-esmectitas es la disminución de la temperatura de deshidroxilación en las curvas ATD-TG, ya que este proceso en montmorillonitas ricas en aluminio (Al-montmorillonita) se produce en torno

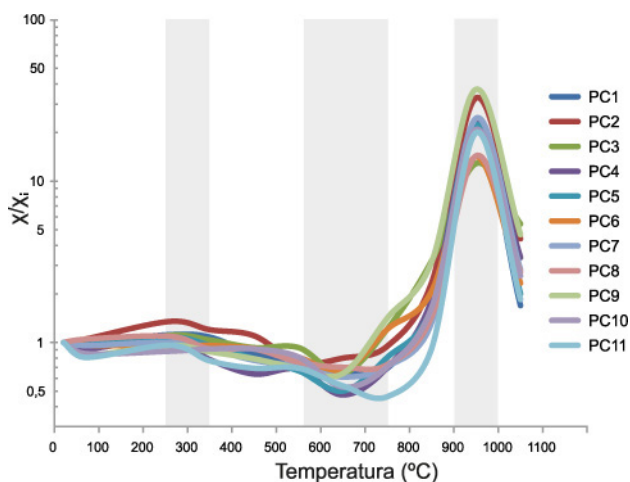


Figura 7. Curvas de susceptibilidad magnética normalizada en función de la temperatura de calcinación hasta 1050°C. Notar la aparición y desaparición de fases magnéticas a los 250–350, 550–750 y 900–1000°C (ver explicación en el texto).
Figure 7. Normalized magnetic susceptibility curves as a function of calcination temperature until 1050°C. Note the appearance and disappearance of magnetic phases at 250–350, 550–750 and 900–1000°C (see the explanation in the text).

a los 600 – 700°C y a medida que se incorpora Fe³⁺ (reemplazando al Al³⁺ en la capa octaédrica) en la estructura cristalina, esta temperatura disminuye significativamente hasta 400 - 500°C para Fe-esmectitas (Grim y Rowland, 1942; Frost *et al.*, 2000). De esta manera, se considera que la elevada presencia de hierro férrico está relacionada principalmente a los argilominerales, especialmente Fe-esmectitas.

El Fe²⁺ se encuentra en proporciones bajas y corresponde, teniendo en cuenta los espectros Mössbauer y estudios previos (Montes *et al.*, 2016), principalmente a illita. Además, cabe la posibilidad de que se encuentre, aunque en proporciones ínfimas, en minerales que no pudieron ser identificados por las vías empleadas. Por ejemplo la pirita, en su variedad framboidal, fue descrita en ambientes semejantes, como los de Brasil (Ferreira *et al.*, 2007; Otero *et al.*, 2009) y también en Argentina (Osterrieth, 1992; Grill y Cuadrado, 2012). Dado que en las muestras analizadas se detectó azufre (SO₃), es posible pensar en la presencia de dicho mineral. No obstante, Imbellone *et al.* (2011) registraron valores medios de conductividad de 1,6 dS/m y de pH 8, que indican presencia de sales solubles, de esta manera el SO₃ puede también corresponder a sulfatos. En función de la presencia de fósforo (PO₂O₅), también

es posible pensar en fosfatos de hierro ferroso como la vivianita, registrada en sedimentos y suelos anóxicos (Roden y Edmonds, 1997). Finalmente cabe mencionar a las denominadas *green rusts*, que comprenden una variedad compleja de hidróxidos de hierro ferroso y férrico, con participación de aniones como Cl⁻, CO₃²⁻ o SO₄²⁻, los cuales fueron detectados en ambientes continentales y de transición, de condiciones reductoras, próximos a la neutralidad (Hansen, 1989). Estos componentes, de característico color verde-azulado, se oxidan rápidamente cuando se exponen al aire y adquieren una coloración pardo-rojiza (Scheinost, 2005). La permanencia del matiz una vez extraídas las muestras y secadas al aire, es evidencia de que las *green rusts* están ausentes o en concentraciones despreciables.

Acerca del color

Un aspecto característico de los materiales en estudio es su coloración gris-oliva (colores *glei*). Este patrón de color se relacionó tradicionalmente con la presencia de minerales de hierro ferroso (por ej., Gaucher, 1971; Retallack, 2001; entre otros). Si bien, los minerales de Fe²⁺, como la vivianita o las *green rusts*, pueden aportar al patrón de color, su concentración, de acuerdo a los resultados mostrados en este estudio, es sumamente baja o nula. En este sentido, dado que el Fe³⁺ domina respecto al Fe²⁺, es posible efectuar dos consideraciones que incluyen a minerales con hierro férrico como potenciales cromógenos. Por un lado, las Fe-esmectitas, presentan color verde, verde oliva, verde amarillo a amarillo (Stucki, 1988), como ejemplo de esto en la figura 10a se indica una fotografía de una muestra de Fe-beidellita tomada de materiales de alteración meteórica de rocas volcánicas en la Patagonia (Cravero *et al.*, 2014). Además, la goethita en estado puro suele ser de color amarillo (Schwertmann y Fitzpatrick, 1992; Scheinost, 2005) y pigmentos de dicho color (por ej., amarillo ferrite) con adición de negros o grises son utilizados en la industria para la fabricación de pinturas verdes (Lozano, 1978). Para ejemplificar esto se utilizaron pinturas acrílicas para la reproducción del patrón de color (Fig. 10b). Así la goethita, dado su elevado poder de tinción, en combinación con materia orgánica o minerales de baja luminosidad estaría también contribuyendo al patrón de colores *glei*.

Por su parte, Bidegain *et al.* (1995, 1996) deter-

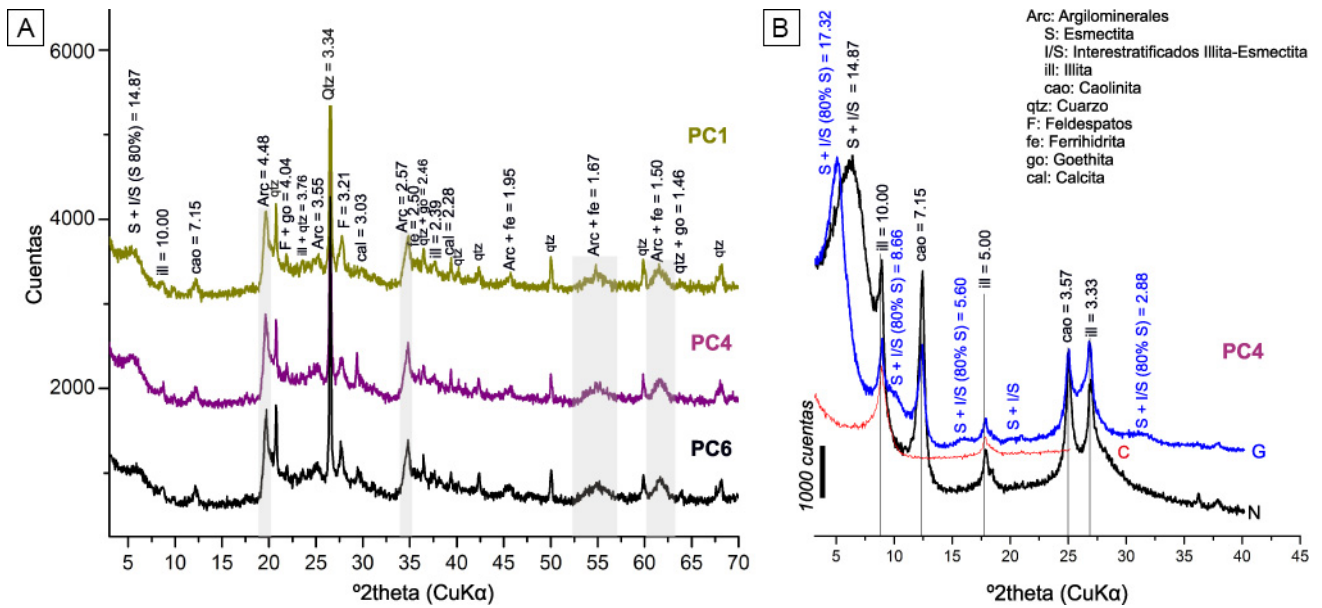


Figura 8. Difractogramas de polvo total de muestras representativas de la Facies Villa Elisa (a) y muestra orientada (b) donde N: natural, G: glicolada-24 h y C: calcinada-550°C-2 h. Los valores son expresados en Å.

Figure 8. X-ray diffractograms of bulk-powder of Villa Elisa Facies representative samples (a) and oriented sample (b) where N: natural; G: glycol-24hs and C: calcined-550°C. Values are expressed in Å.

minaron que los niveles gris-verdosos (*glei*) de sucesiones de loess con paleosuelos de La Plata presentaban muy bajas concentraciones de Fe^{2+} (0,02 %), en contraposición a los materiales menos pedogenizados (0,40 %). Además, en estos últimos niveles se registraron incrementos en la cantidad de titanomagnetitas, así como los valores más elevados de susceptibilidad magnética. Esto fue corroborado posteriormente en diversas sucesiones loésicas de la provincia de Buenos Aires (Bidegain y Rico, 2004), donde los niveles hidromórficos gris-verdosos, con más bajos valores de susceptibilidad, presentaron siempre menores concentraciones de Fe^{2+} que los niveles loessoides, menos pedogenizados, de colores rojizos y con registros de susceptibilidad más elevada.

Por otro lado, cabe destacar que donde la Facies Villa Elisa presenta menor espesor, como sucede hacia el sudoeste, es posible hallar por debajo a la Formación Pampeano de origen continental, donde prevalece su color primario, rojizo (7,5 YR), como se observa por ejemplo en el perfil 1 de Imbellone y Mormeneo (2011). Este es otro aspecto que sustenta que los colores gris-oliva son propios de las arcillas de la Facies Villa Elisa, ya que ambas unidades estuvieron bajo similares condiciones hidromórficas,

pero en la Formación Pampeano perdura la coloración rojiza. De esta manera, de acuerdo con Bidegain y Rico (2004), consideramos que inferir el estado de oxidación del hierro a partir del color de los sedimentos puede inducir a conclusiones erróneas.

Origen de los minerales portadores de hierro: implicancias paleoambientales

Cavallotto (1995) relacionó los depósitos aquí tratados a un ambiente de muy baja energía, aguas salobres y poca profundidad, donde la sedimentación estuvo ligada a procesos de floculación como consecuencia de la mezcla de agua dulce y salada (marisma). El autor indicó además que el agua dulce provino de los arroyos con vertiente hacia el Río de la Plata (Fig. 1). Estos sistemas fluviales siguen activos y se habrían originado con anterioridad a la ingesión aquí considerada (Frenguelli, 1944), del MIS1. Son cursos de escasa longitud, con nacientes próximas a la desembocadura y baja energía, con abundante material transportado en suspensión.

Las redes de drenaje mencionadas están labradas en áreas con predominio de depósitos loésicos (partido de La Plata; Fig. 1), con desarrollo de suelos con horizontes argílicos y rasgos vérticos (horizontes

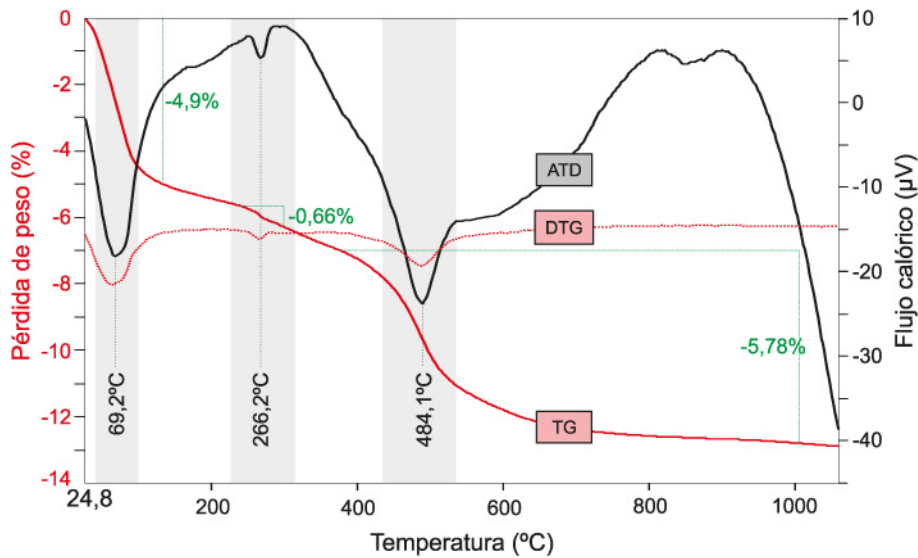


Figura 9. Curvas del análisis termico diferencial-termogravimétrico de la muestras PC6. ATD: curva térmico-diferencial; TG: curva termogravimétrica y DTG: curva derivada de TG. Nótese los picos endotérmicos señalados.

Figure 9. Differential thermal and thermogravimetric analyses curves of PC6 sample. ATD: Differential-thermal curve; TG: thermogravimetric curve and DTG: derivate thermogravimetric curve.

Btss) (Imbellone y Giménez, 1990; Giménez *et al.*, 1993; Hurtado *et al.*, 2006). La composición de estos materiales loésicos fue estudiada por numerosos autores. Por ejemplo Teruggi (1957), quien en su estudio incluyó muestras del partido de La Plata, indicó que en la fracción arena dominan las plagioclasas, seguidas por cuarzo, feldspatos alcalinos, vidrio volcánico, litoclastos volcánicos, ópalo orgánico y minerales pesados como óxidos de hierro, anfíboles y piroxenos. Para la fracción limo, el autor indicó una mineralogía similar, pero con un claro incremento de vidrio volcánico, tanto fresco como alterado a montmorillonita. Con respecto a la composición de los argilominerales de estos suelos y sedimentos en el área de La Plata hay acuerdo en que la caolinita se encuentra en escasas proporciones (<5%) (por ej., Camillión, 1993; Giménez *et al.*, 1993; Hurtado *et al.*, 2006). En cuanto a la illita y las esmectitas, en Camillión (1993) se indican para el área de La Plata (sector 2 y 3) contenidos semejantes para ambos argilominerales, con un leve predominio de illita. Por otro lado, en Giménez *et al.* (1993), para algunos suelos, se indican contenidos de esmectitas algo superiores a los de illita, alcanzando el 55% en el llamado material parental, con disminución hacia la superficie.

Una propuesta reciente, efectuada para suelos del área de Castelar (aproximadamente 65 Km al NO del área de estudio) y que podría extenderse a la zona de La Plata, plantea la existencia de dos miembros para el material parental de los suelos, uno illítico, otro

montmorillonítico. Donde este último se halla en las partes más elevadas del terreno (Morrás y Moretti, 2016). Por otro lado, cabe mencionar que Manassero *et al.* (2010) estudiaron la carga de fondo de distintos arroyos de la franja costera sur del estuario del Río de la Plata e indicaron predominio illita para la mayoría de éstos. No obstante, para el arroyo el Pescado (Fig. 1) indicaron dominio de montmorillonita. Cabe destacar que este arroyo es el único que desemboca de manera natural en el estuario, de modo que, a juzgar por el elevado contenido de caolinita (10%) indicada para la carga de fondo del mismo (Manassero *et al.*, 2010), es posible considerar, además del aporte continental, una segunda fuente con influencia mareal (estuárica). De momento, a juzgar por los antecedentes disponibles, es posible considerar que la composición de los argilominerales transportados hacia la llanura costera del Río de la Plata por estos arroyos, presenta proporciones semejantes de illita y esmectitas, mientras que la caolinita estaría en muy escasa concentración.

Si bien por lo planteado anteriormente es posible considerar que el aporte a la marisma por parte de la descarga fluvial generada por los arroyos fue de gran importancia, cabe resaltar que el porcentaje de esmectitas y caolinita en las muestras analizadas es considerablemente mayor al registrado en los suelos y sedimentos que habrían sido erosionados. Por ello, y de acuerdo con Cavallotto (1995) e Imbellone y Mormeneo (2011), se considera, de manera similar a lo que sucede actualmente en el mencionado arroyo

Minerales Muestras	Esmectitas (+ I/S)	Illita	Caolinita	Cuarzo	Feldespatos	Calcita	Oxi-hidróxidos de hierro
PC1	28,08 (1,14)	20,40 (0,97)	10,06 (0,87)	23,32 (1,01)	16,31 (0,87)	< 2	< 2
PC4	35,98 (2,05)	19,84 (1,05)	10,67 (1,23)	19,61 (1,29)	11,49 (1,17)	2,10 (1,41)	< 2
PC6	32,69 (2,79)	23,95 (1,15)	10,71 (0,83)	18,23 (1,31)	12,97 (1,05)	< 2	< 2

Tabla 5. Análisis cuantitativo DRX (muestra total) de la Facies Villa Elisa, por medio del método de Rietveld. Los valores se expresan en forma porcentual con sus respectivos errores. Los feldespatos incluyen plagioclasa y feldespato alcalino, mientras que los óxi-hidróxidos de hierro representan goethita y ferrihidrita.

Table 5. Quantitative DRX analysis (bulk sample) of the Villa Elisa Facies, by the Rietveld method. The values are expressed in wt% with they standard errors. “Feldespatos” include plagioclase and alkaline feldspar, whereas “Óxi-hidróxidos” are goethite and ferrihidrite.

El Pescado, una segunda fuente de aporte asociada a corrientes mareales, con materiales en suspensión más ricos en esmectitas y caolinita, transportados hacia el sur por los ríos Paraná y Uruguay (Depetris y Griffin, 1968) y en relación con la erosión de unidades ricas en esmectitas, como el caso de la Formación Hernandarias de la provincia de Entre Ríos (Iriondo, 1980; Morrás, 1998; Iriondo, 2009).

El elevado contenido de hierro férrico en las esmectitas de las muestras aquí analizadas abre además la posibilidad de nuevas interpretaciones. Por ejemplo, estudios efectuados en ambientes similares, como en marismas actuales de Brasil, indicaron que las Fe-esmectitas tendrían un origen autigénico (de Souza-Júnior *et al.*, 2010). En Stucki (1988) se discuten detalladamente los mecanismos de incorporación del Fe³⁺ en la estructura de las esmectitas, en donde se destaca su formación a partir de óxidos de hierro en presencia de sílice, como así también a partir de la transformación de otros argilominerales. Para el caso de Brasil, de Souza-Júnior *et al.* (2010) explicaron el origen de las Fe-esmectitas por medio del mecanismo propuesto por Fernandez-Caliani (2004), donde cambios cíclicos en el potencial redox inducen la oxidación de la pirita y la subsecuente neoformación de nontronita, en presencia de Si, Mg y Al. Asimismo, Velde y Church (1999) no descartaron que las esmectitas sean consecuencia de una rápida transformación, a partir de illita, en marismas de alta salinidad y oscilaciones de las condiciones redox, incluyendo repetidos ciclos de humedecimiento y secado (Komadel *et al.*, 1995).

Sobre la base de lo expuesto, como una primera

aproximación se considera que el origen de las Fe-esmectitas en la Facies Villa Elisa es producto de una combinación de factores desarrollados en un ambiente ligado a ciclos de inundación/desecación, donde las fluctuaciones de Eh en un medio levemente alcalino, habrían favorecido la incorporación de hierro en la estructura de las esmectitas.

En relación con los óxi-hidróxidos de hierro presentes en los materiales analizados, cabe mencionar que la señal magnética de los suelos y sedimentos en el área de aporte continental (área de La Plata) está dominada por especies de la serie de las titanomagnetitas, de origen detrítico (Bidegain y Rico, 2004; Bartel *et al.*, 2005; Orgeira *et al.*, 2008; entre otros). Por su parte, Bidegain y Rico (2004) indicaron que las titanomagnetitas en el loess pampeano dominan en la fracción gruesa (limo mediano - grueso) y que la señal magnética en las fracciones finas es más baja. De esta manera, se interpreta que la escasez de titanomagnetitas en los materiales analizados se debería a que la carga en suspensión de los arroyos no contribuyó significativamente con estos minerales y a la destrucción completa de las partículas más finas una vez depositadas, probablemente por oxidación. Por otro lado, Bartel *et al.* (2005) y Orgeira *et al.* (2008) destacaron que los procesos pedogenéticos actuales en los sedimentos loésicos habrían provocado la concentración de minerales del tipo hematita-goethita. Estos minerales pueden movilizarse como carga en suspensión dado su tamaño de grano fino o por su mayor solubilidad al acomplejarse con materia orgánica (Arden, 1950; Lindsay, 1988, 1991).

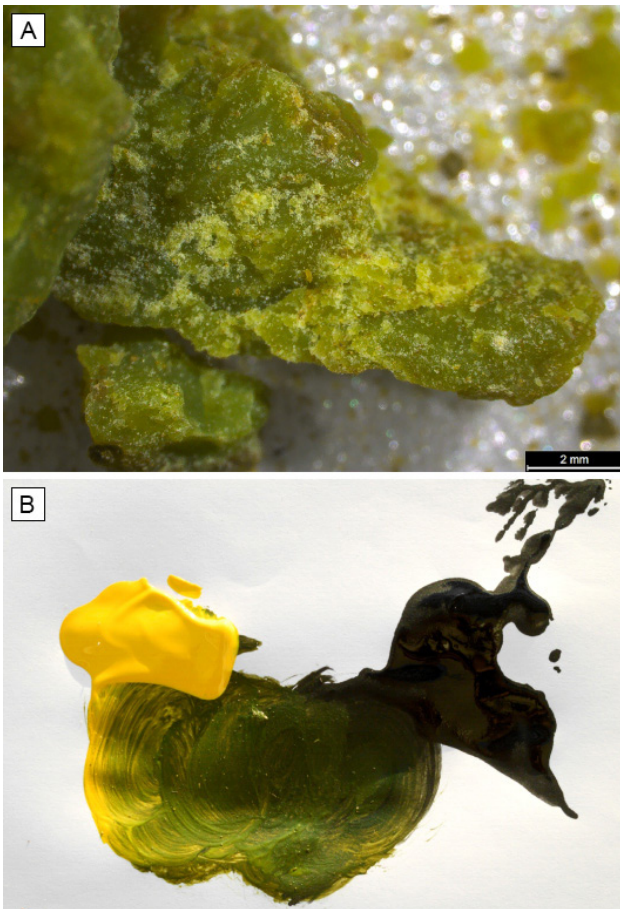


Figura 10. Fotografías en relación al color de la Facies Villa Elisa. a) Vista a la lupa de Fe-Beidellita. b) Reproducción del patrón de colores *glei* mediante pinturas acrílicas, note que el oscurecimiento de la pintura amarilla se aprecia como verde.

Figure 10. Photographies related to color on Facies Villa Elisa. a) Fe-Beidellite under the loupe. b) Gley colorful pattern reproduced by acrylic paints, note that the darkening of the yellow paint is seen as green.

Finalmente, para los óxi-hidróxidos presentes en la Facies Villa Elisa, pueden considerarse distintos orígenes, heredados y/o autigénicos. Para el caso de la goethita detrítica pueden considerarse dos opciones. Podría corresponder a la goethita formada en suelos loessicos y posteriormente transportada vía fluvial hasta la marisma; o bien haber sido depositada por las corrientes mareales, esto en virtud a lo demostrado por Morrás (1998), quien indicó presencia de este mineral para depósitos de islas del Río Paraná. Por otro lado, las condiciones de pH relativamente elevados y de Eh que oscilan entre -0,2 y 0,4 volts (ver Imbellone *et al.*, 2009) son consistentes con la formación *in situ* de este mineral,

así como de la ferrihidrita (Fig. 11).

Importancia medioambiental

Camilión *et al.* (2000) concluyeron que la llanura costera del estuario del Río de la Plata, incluyendo también la selva (o bosque) en galería de la ribera (llamada localmente Selva Marginal), es un ambiente que actúa como sumidero, donde se concentran contaminantes. La importancia de este tipo de ambiente se resume en el concepto de multifuncionalidad: sustento agrícola, función ecológica, hábitat para numerosas especies y filtro ecológico (Vegter, 1995). La concentración de hierro en los minerales es un aspecto a ser destacado, debido a que dicho elemento en arcillas del grupo de las esmectitas, así como en óxi-hidróxidos, coadyuva en la adsorción de metales pesados y otros contaminantes. Por ejemplo, la sustitución isomórfica, relacionada a la incorporación de Fe^{3+} en la capa octaédrica de las esmectitas, genera cargas eléctricas negativas, y en consecuencia una mayor capacidad de intercambio catiónico (ver Stucki, 1988). En este sentido, cabe mencionar que los materiales analizados presentan elevada capacidad de intercambio catiónico (37 cmolc/kg; Cappannini y Mauriño, 1966; Giménez *et al.*, 2005). Además, Guerra *et al.* (2016) determinaron que la nontronita es un buen adsorbente de elementos metálicos como Pb, Zn y Cu, debido a su velocidad para adsorber cationes bivalentes en soluciones acuosas. En cuanto a los óxi-hidróxidos de hierro como la goethita, Camilión *et al.* (2000) y Boff *et al.* (2000) señalaron la afinidad de estos por el Cr, elemento de gran movilidad y toxicidad. Complementariamente, resultados previos mostraron la alta capacidad de sorción y de retención de cobalto por parte estos suelos (Montes *et al.*, 2015) y la capacidad de retener Cs en forma cuasi irreversible (Montes *et al.*, 2013).

De esta manera, se concluye que la Facies Villa Elisa, tiene importancia ambiental. El área actualmente se enmarca en una zona de creciente expansión urbana e industrial, incluyendo la realización de obras hidráulicas de canalización y drenaje (Fig. 1), así como la instalación de los llamados “rellenos sanitarios” o basurales. Además, cabe mencionar que en los últimos años ha avanzado la deforestación de la mencionada selva marginal. Este hecho se suma a los problemas de contaminación en el área, como los indicados por Bidegain *et al.* (2011) en relación

con la emisión de partículas potencialmente cancerígenas en el área de Ensenada, así como a la escasa planificación para la expansión urbana en la región (ver Giménez *et al.*, 2005; Hurtado *et al.*, 2006). El mencionado bosque actúa como barrera protectora durante las crecidas vinculadas a sudestadas, de modo que su eliminación o reducción podría incrementar en algunos sitios el riesgo de erosión costera incluyendo la Facies Villa Elisa, de forma similar a lo manifestado por Cellone *et al.* (2016) en relación con la tala de la vegetación ribereña.

CONCLUSIONES

- 1) Los depósitos de arcilla (Facies Villa Elisa), vinculados a la ingesión marina del Holoceno (MIS1) en la llanura costera del estuario del Río de la Plata, presentan una mineralogía compleja, aunque homogénea a pesar de abarcar un área extensa. Esta asociación mineral es el resultado de una combinación de múltiples factores, que incluyen procesos vinculados a su procedencia, al ambiente de depositación y a los efectos de la pedogénesis.
- 2) Dominan los argilominerales (aproximadamente 60%), representados principalmente por esmectitas, illita y secundariamente caolinita e interestratificados I/S. Se identificó también la presencia de cuarzo, plagioclasas, feldespatos alcalinos y en menor medida calcita y óxi-hidróxidos de hierro como la goethita y probablemente ferrihidrita.
- 3) El hierro total resulta elevado (alrededor del 10%), con un claro predominio de Fe^{3+} (92%) y subordinadamente Fe^{2+} (8%). Los óxi-hidróxidos de hierro (goethita y eventualmente ferrihidrita) se encuentran en escasa proporción (<3%). El Fe^{3+} se encuentra principalmente en los argilominerales, donde el mineral más importante portador de este elemento corresponde a una esmectita rica en hierro, del tipo nontronita/Fe-beideillita.
- 4) El origen de los minerales con hierro se vincula a: (a) erosión de suelos y sedimentos loésicos y transporte en suspensión por arroyos que desembocaron en la llanura costera del Río de la Plata, más un aporte mareal, con materiales vinculados a los ríos Paraná y Uruguay; (b) depositación en un ambiente de marisma sujeto a condiciones de humedecimiento-secado, que dio lugar mediante mecanismos complejos a la incorporación de hierro en la estructura de las esmectitas. En cuanto a la goethita, aunque podría también tener origen detrítico, las condiciones de

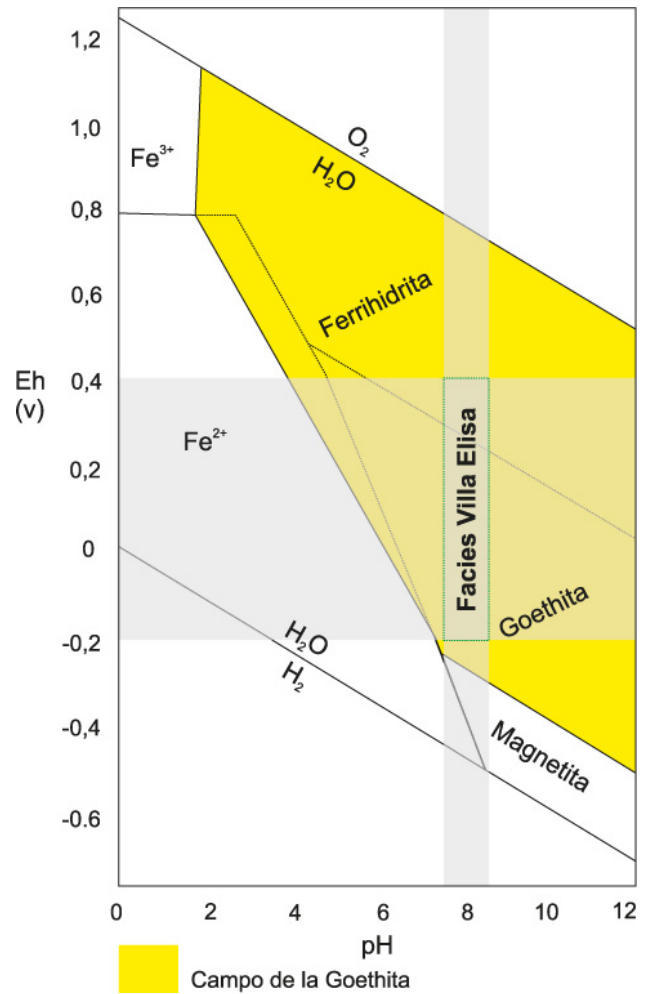


Figura 11. Gráfico pH vs. Eh modificado de Skinner y Fitzpatric (1992). Notar que los valores de dichos parámetros para la Facies Villa Elisa (tomados de Imbellone *et al.*, 2009) se encuentran en los campos de goethita y ferrihidrita.

Figure 11. pH vs. Eh graph after Skinner and Fitzpatric (1992). Note that these parameters values for the Villa Elisa Facies (taken from Imbellone *et al.*, 2009) are plotted in the goethite and ferrihidrite fields.

pH y Eh actuales son consistentes con su formación *in situ*.

- 5) El patrón de color de las arcillas de la Facies Villa Elisa corresponde a los denominados colores *glei*, tradicionalmente relacionados a la presencia de minerales de hierro ferroso. Sin embargo, un aspecto interesante se vincula a que los principales cromógenos de estos depósitos corresponden a minerales con hierro férrico, principalmente las Fe-esmectitas, que son de color verde a amarillo.
- 6) Se remarca la importancia ambiental de estos materiales, pues la elevada participación de Fe-

esmetitas en asociación con óxi-hidróxidos de hierro, coadyuva en la adsorción de metales pesados y otros contaminantes de la región.

Agradecimientos

Al CONICET y a la CIC por el apoyo brindado. A las instituciones donde fue posible realizar las tareas de laboratorio. Estos fueron el Laboratorio de Entrenamiento Multidisciplinario para la Investigación Tecnológica (LEMIT), el Instituto de Geomorfología y Suelos (IGS), el Instituto de Física Arroyo Seco (IFAS-CIFICEN), el Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC) y el Instituto de Física La Plata (Facultad de Ciencias Exactas – UNLP). Un especial agradecimiento es para los profesores de la Cátedra de Pedología General (UNLP), Mario Da Silva y Martín Hurtado, por la colaboración y asesoramiento durante las actividades de campo y para la Doctora Fernanda Cravero (CETMIC-CONICET), quien nos facilitó la muestra de Fe-Beidellita de la fotografía de la figura 10a. Los comentarios, sugerencias y correcciones efectuados por los árbitros Héctor Morrás y Enrique Fucks, así como por los editores, especialmente Ernesto Schwarz y José Luis Cavallotto, contribuyeron a mejorar la calidad del presente trabajo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abete, L.A.** y **M. Sánchez**, 1970. Relación entre las constantes de Atterberg y su estimación rápida mediante el ensayo de expansión libre. *Primera Reunión Argentina de Mecánica de Suelos* Memorias:241-250, La Plata.
- Anthony, E.J.**, 2004. Sediment dynamics and morphological stability of estuarine mangrove swamps in Sherbro Bay, West Africa. *Marine Geology* 208:207-224.
- Arden, T.V.**, 1950. The solubility products of ferrous and ferrosic hydroxides. *Journal of Chemical Society* 179:882-885.
- Barrón, V.** y **J. Torrent**, 2002. Evidence for a simple pathway to maghemite in Earth and Mars soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66:2801-2806.
- Bartel, A., J.C. Bidegain** y **A.M. Sinito**, 2005. Propiedades magnéticas de diferentes suelos del partido de La Plata, provincia de Buenos Aires. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 60:591-598.
- Bidegain, J.C.** y **Y. Rico**, 2004. Mineralogía magnética y registros de susceptibilidad en sedimentos cuaternarios de polaridad normal (Brunhes) y reversa (Matuyama) de la cantera de Juárez, provincia de Buenos Aires. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 59:451-461.
- Bidegain, J.C., M.A.E. Chaparro, D.C. Marié** y **S. Jurado**, 2011. Air pollution caused by manufacturing coal from petroleum coke in Argentina. *Environmental Earth Science* 62:62-855.
- Bidegain, J.C., R.R. Iasi, R.H. Pérez** y **R. Pavlicevic**, 1995. Correlación de Parámetros Magnéticos con la Concentración de Óxido Ferroso en Sedimentos Cuaternarios de la Localidad de Hernández, La Plata. Provincia de Buenos Aires. *IV Jornadas Geológicas y Geofísicas Bonaerenses Acta I:177-185*, Junín.
- Bidegain, J.C., R. Pavlicevic, R. Iasi,** y **R. Pérez**, 1996. Susceptibilidad Magnética y Concentraciones de FeO en Loess y Paleosuelos Cuaternarios como Indicadores de Cambios Paleambientales y Paleoclimáticos. *XIII Congreso Geológico Argentino y III Congreso de Exploración de Hidrocarburos Actas II:521-535*, Buenos Aires.
- Boff, L., C. Russo** y **M. Camilión**, 2000. Contenido de metales pesados en suelos hidromórficos. *XVII Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo*, Mar del Plata.
- Borggaard, O.K.**, 1990. *Dissolution and adsorption properties of soil iron oxides*. Chemistry Department Royal Veterinary and Agricultural University, Copenhagen, 122 pp.
- Bradl, H.B.**, 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid Interface Science* 277:1-18.
- Camilión, M.C.**, 1993. Clay mineral composition of pampean loess (Argentina). *Quaternary International* 17:27-31.
- Camilión, M.C., M. Manassero, M., M.A. Hurtado, A. Ronco, I. Challiol, M. Da Silva** y **L. Boff**, 2000. Distribución areal a nivel superficial de metales pesados en suelos y sedimentos de lecho de la vertiente del Río de la Plata (Gran La Plata). *Segundo Taller sobre sedimentología y medio ambiente*, Asociación Argentina de Sedimentología, p. 13, Buenos Aires.
- Cappannini, D.** y **V. Mauriño**, 1966. Suelos de la zona litoral estuárica comprendida entre las ciudades de Buenos Aires al norte y La Plata al sur. *INTA. Colección Suelos*, 45 pp, Buenos Aires.
- Cavallotto, J.L.**, 1995. *Evolución geomorfológica de la llanura costera ubicada en el margen sur del Río de la Plata*. Tesis Doctoral 635. Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata, 237 pp. (inédito).
- Cavallotto, J.L.**, 2002. Evolución holocena de la llanura costera del margen sur del Río de la Plata. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 57:376-388.
- Cellone, F., E. Carol** y **L. Tosi**, 2016. Coastal erosion and loss of wetlands in the middle Río de la Plata estuary (Argentina). *Applied Geography* 76:37-48.
- Cooper, J.A.G.**, 2001. Geomorphological variability among microtidal estuaries from the wave-dominated South African coast. *Geomorphology* 40:99-122
- Cornell, R.M.** y **U. Schwertmann**, 1996. *The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrence and uses*. John Wiley & Sons, Weinheim, 703 pp.
- Cortezzi, C.**, 1977. Datación de las formaciones marinas en el Cuaternario de las proximidades de La Plata-Magdalena, Provincia de Buenos Aires. *Anales del Laboratorio de Ensayo de Materiales e Investigaciones Tecnológicas (LEMIT)*, Serie 2:75-93, La Plata.
- Cravero, F., S.A. Marfil, C.P. Ramos** y **P. Maiza**, 2014. Coexistence of halloysite and iron bearing clays in an altered ignimbrite, Patagonia, Argentina. *Clay Minerals* 49: 429-441.
- Depetris, P.J.** y **J.J. Griffin**, 1968. Suspended Load in the Río de la Plata drainage basin. *Sedimentology* 11:53-60.
- de Souza-Júnior, V.S., P. Vidal-Torrado, M.T. García-González, F. Macías** y **X.L. Otero**, 2010. Smectite in mangrove soils of the State of São Paulo, Brazil. *Scientia Agricola* 67:47-52.
- Dearing, J.A., R.J.L. Dann, K. Hay, J.A. Lees, P.J. Loveland,**

- B.A. Maher y K. O'Grady, 1996. Frequency-dependent susceptibility measurements of environmental materials. *Geophysical Journal International* 124:228-240.
- Di Giuseppe, D., L. Vittori Antisari, C. Ferronato y G. Bianchini, 2014. New insights on mobility and bioavailability of heavy metals in soils of the Padanian alluvial plain (Ferrara Province, northern Italy). *Chemie der Erde - Geochemistry* 74:615-623.
- Eggleton R.A. y R.W. Fitzpatrick, 1988. New data and a revised structural model for ferrihydrite. *Clays and Clay Minerals* 36:111-124.
- Fernandez-Caliani, J.C., E. Crespo, M. Rodas, J.F. Barrenechea y F.J. Luque, 2004. Formation of nontronite from oxidative dissolution of pyrite disseminated in precambrian felsic metavolcanics of the southern Iberian massif (Spain). *Clays and Clay Minerals* 52:106-114.
- Ferreira, T.O., P. Vidal-Torrado, X.L. Otero y F. Macías, 2007. Are mangrove forest substrates sediments or soils? A case study in southeastern Brazil. *Catena* 70:79-91.
- Fidalgo, F., U.R. Colado y E.O. De Francesco, 1973. Sobre ingesiones marinas cuaternarias en los partidos de Castelli, Chascomús y Magdalena (Provincia de Buenos Aires). 5° Congreso Geológico Argentino Actas 4:225-240, Carlos Paz.
- Fidalgo, F., A. Figini, G. Gómez, J. Carbonari y R. Huarte, 1981. Dataciones radiocarbónicas en las Formaciones Las Escobas y Destacamento Río Salado, provincia de Buenos Aires. 8° Congreso Geológico Argentino Actas 4:43-56, San Luis.
- Fidalgo, F. y O. Martínez, 1983. Algunas características geomorfológicas dentro del Partido de La Plata. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 38:263-279.
- Folk, R.L., 1954. The distinction between grain size and mineral composition in sedimentary rock nomenclature. *Journal of Geology* 62:344-359.
- Frenguelli, J., 1944. Forma y origen de la pampa. *Boletín de Gaea* 8:1-4.
- Frenguelli, J., 1950. Rasgos generales de la morfología y la geología de la provincia de Buenos Aires. *Anales del Laboratorio de Ensayo de Materiales e Investigaciones Tecnológicas* (LEMITE), Serie 2:1-72, La Plata.
- Frost, R. L., H. Ruana, J.T. Kloprogge y W.P. Gates, 2000. Dehydration and dehydroxylation of nontronites and ferruginous smectite. *Thermochimica Acta* 346:63-72.
- Fucks, E.E., E.J. Schnack y M.L. Aguirre, 2010. Nuevo ordenamiento estratigráfico de las secuencias marinas del sector continental de la Bahía Samborombón, Provincia de Buenos Aires. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 67:27-39.
- Galenhouse, J., 1971. Sedimentation analysis. En R. Carver (Ed.), *Procedures in sedimentary petrology*. Wiley-Interscience, New York:65-94.
- Gaucher, G., 1971. *Tratado de Pedología Agrícola. El suelo y sus características agronómicas*. Ediciones Ómega. Barcelona, 647 pp.
- Giménez, J.E., M. Cabral, M.A. Hurtado, O.R. Martínez, C.A. Sanchez, M.M. Da Silva, L. Forte, A.C. Crincoli y D. Muntz, 2005. *Elaboración y Transferencia de Cartografía Temática e Implementación de un Sistema de Información Geográfica para el Planeamiento (Partido de Berisso)*. Trabajo Inédito. Comisión de Investigaciones Científicas, Provincia de Buenos Aires, 70 pp.
- Giménez, J.E., P.A. Imbellone y M.C. Camillón, 1993. Suelos con rasgos vérticos desarrollados sobre loess del Partido de La Plata. *XII Congreso Latinoamericano de la Ciencia del Suelo* Actas:975-982, Sevilla.
- Gómez Samus, M., Y. Rico, S. Ziccarelli, A.V. Parodi y J.C. Bidegain, 2017. Efectos del contenido de CaCO₃ inicial en las propiedades magnéticas de sedimentos calcinados. Resultados preliminares. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana* 69:261-278.
- González Bonorino, F., 1965. Mineralogía de las fracciones arcilla y limo del pampeano en el área de la Ciudad de Buenos Aires y su significado estratigráfico y sedimentológico. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 20:67-148.
- Grathoff, G.H. y D.M. Moore, 1996. Illite polytype quantification using wildfire calculated X-ray diffraction patterns. *Clays and Clay Minerals* 44:835-842.
- Grim, R.E. y R.A. Rowland, 1942. Differential thermal analysis of clay minerals and other hydrous materials. *American Mineralogist* 27:801-818.
- Grill, S. y D. Cuadrado, 2012. Palinofacies en sedimentos actuales del estuario de Bahía Blanca (Argentina). Primeros resultados. *XV Simposio Argentino de Paleobotánica y Palinología; II Simposio Argentino de Melisopalinología*, Actas Digitales, Corrientes.
- Guerra, D.J.L., J. Goco, J., Nascimento y I. Melo, 2016. Adsorption of divalent metals on natural and functionalized nontronite hybrid surfaces: An evidence of the chelate effect. *Journal of Saudi Chemical Society* 20:S552-S565.
- Hansen, H.C.B., 1989. Composition, stabilization, and light absorption of Fe(II)Fe(III) hydroxy-carbonate ('green rust'). *Clay Minerals* 24:663-669.
- Hillier, S., 1995. Erosion, Sedimentation and Sedimentary Origin of Clays. En B. Velde (Ed), *Origin and Mineralogy of Clays*. Springer - Verlag, Berlin, Heidelberg, 162-219.
- Holtz, W.G. y H.J. Gibbs, 1956. Engineering properties of expansive clays. *Transactions ASCE* 121:641-677.
- Hurtado, M.A., J.E. Giménez y M.G. Cabral, 2006. *Análisis ambiental del partido de La Plata. Aportes al ordenamiento territorial*. Consejo Federal de Inversiones. 124 pp.
- Imbellone, P.A. y J.E. Giménez, 1990. Propiedades Físicas, Mineralógicas y Micromorfológicas de suelos con características vérticas del partido de La Plata (Provincia de Buenos Aires). *Ciencias del Suelo* 8:231-236.
- Imbellone, P.A., B.A. Guichon y J.E. Giménez, 2009. Hydromorphic soils of the Río de la Plata Coastal Plain, Argentina. *Latin American Journal of Sedimentology and Basin Analysis* 16:3-18.
- Imbellone, P. y L. Mormeneo, 2011. Vertisoles hidromórficos de la planicie costera del Río de la Plata, Argentina. *Ciencias del Suelo* 29:107-127.
- Iriondo, M., 1980. El cuaternario de Entre Ríos. *Revista de la Asociación de Ciencias Naturales del Litoral* 11:125-141.
- Iriondo, M., 2009. Multisol - a proposal. *Quaternary International* 209:131-141.
- Jackson, T.A., 1998. The biogeochemical and ecological significance of interactions between colloidal minerals and trace elements. En A. Parker y J.E. Rae (Eds.), *Environmental Interactions of Clays*. Springer, Berlin, 93-180.
- Ketterings, Q.M., J.M. Bigham y V. Leperche, 2000. Changes in Soil Mineralogy and Texture Cause by Slash-and-Burn Fires in Sumatra, Indonesia. *Soil Science Society of America Journal* 64:1108-1117.
- Komadel, P., J. Madejova y J. Stucki, 1995. Reduction and reoxidation of nontronite: Questions of reversibility. *Clays and Clay Minerals* 43:105-110.
- Lindsay, W.L., 1988. Solubility and redox equilibria of iron compounds in soils. En J.W. Stucki, B.A. Goodman y

- U. Schwertmann (Eds), *Iron in Soils and Clay Minerals*. Reidel Publishing Company, Dordrecht-Boston-Lancaster-Tokio:37-62.
- Linslay, W.L.**, 1991. Iron oxide solubilization by organic matter and its effect on iron availability. *Plant and Soil* 130:27-34.
- Long, G.J., T.E. Cranshaw y G. Longworth**, 1983. The ideal Mössbauer effect adsorber thicknesses. *Mössbauer Effect Reference and Data Journal* 6:42-49.
- Lozano, R.D.**, 1978. *El color y su medición*. Américalee S.R.L. Ed. Buenos Aires, 640 pp.
- Manassero, M., C. Camilión y A. Ronco**, 2010. Texturas argilominerales y metales en sedimento de fondo de arroyos de la franja costera sur del Río de la Plata. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 67:105-111.
- Marangoni, J.C. y C.S.B. Costa**, 2009. Diagnóstico ambiental das marismas no estuário da Lagoa dos Patos - RS. *Atlântica, Rio Grande* 31:85-98.
- Montes, M.L.**, 2013. *Estudio radiológico gamma de suelos de la zona aledaña a la ciudad de La Plata, provincia de Buenos Aires: modelado de perfiles de actividad y correlaciones con las propiedades del suelo*. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 190 pp. (Inédito).
- Montes, M.L., M.A. Fernández, M.A. Taylor y R.M. Torres Sanchez**, 2015. Interacción de Co^{2+} con suelos de la región de La Plata. *Enfoques Interdisciplinarios para la sustentabilidad del ambiente*, Sociedad Argentina de Ciencia y Tecnología Ambiental, Buenos Aires, 338-343.
- Montes, M.L., P.C. Rivas, M.A. Taylor y R.C. Mercader**, 2016. Approximate total Fe content determined by Mössbauer spectrometry: Application to determine the correlation between gamma-ray emitter activities and total Fe content of Fe phases in soils of the Province of Buenos Aires, Argentina. *Journal of Environmental Radioactivity* 162-163:113-117.
- Montes, M.L., L.M.S. Silva, C.S.A. Sá, J. Runco, M.A. Taylor y J. Desimoni**, 2013. Inventories and concentration profiles of ^{137}Cs in undisturbed soils in the northeast of Buenos Aires Province, Argentina. *Journal of Environmental Radioactivity* 116:133-140.
- Morrás, H.J.M.**, 1998. Mineralogía de arcillas de suelos de islas del Paraná medio. VII *Reunión Argentina de Sedimentología* Actas:194-202, Salta.
- Morrás, H.J.M. y L. Moretti**, 2016. A New Soil-Landscape Approach to the Genesis and Distribution of Typic and Vertic Argiudolls in the Rolling Pampa of Argentina. En J.A. Zinck, G. Metternicht, G. Bocco, H.F. Del Valle (Eds.), *Geopedology: An Integration of Geomorphology and Pedology for Soil and Landscape Studies*. Springer International Publishing, Switzerland:193-209.
- Moore, D.M. y R.C.J. Reynolds**, 1997. *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. Oxford, New York, 378 pp.
- Murad E.**, 2010. Mössbauer spectroscopy of clays, soils and their mineral constituents. *Clay Minerals* 45:413-430
- Orgeira, M.J., F.X. Pereyra, C. Vásquez, E. Castañeda y R. Compagnucci**, 2008. Environmental magnetism in present soils, Buenos Aires province, Argentina. *Journal of South American Earth Sciences* 26:217-224.
- Osterrieth, M.**, 1992. Pírita framboidal en secuencias sedimentarias costeras del Holoceno tardío en Mar Chiquita. Buenos Aires. Argentina. 4° *Reunión Argentina de Sedimentología* Actas 2:73-80, La Plata.
- Otero, X.L., T.O. Ferreira, M. Huerta-Díaz, C.S.M. Partiti, V. de Souza Jr, P. Vidal-Torrado y F. Macías**, 2009. Geochemistry of iron and manganese in soils and sediments of a mangrove system, Island of Pai Matos (Cananea - SP, Brazil). *Geoderma* 148:318-335.
- Retallack, G.J.**, 2001. *Soils of the Past. An introduction to Paleopedology* 2nd Ed. Blackwell Science Ltd, Eugene 404 pp.
- Richiano, S., A.N. Varela, L. D'Elia, A. Bilmes y M. Aguirre**, 2012. Evolución paleoambiental de cordones litorales holocenos durante una caída del nivel del mar en la Bahía Samborombón, Buenos Aires, Argentina. *Latin American Journal of Sedimentology and Basin Analysis* 19:105-124.
- Rietveld, H.M.**, 1969. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography* 2:65-71.
- Riggi, J.C., F. Fidalgo, O. Martínez y N. Porro**, 1986. Geología de los "sedimentos pampeanos" en el partido de La Plata. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 4:316-333.
- Roden, E.E. y J.W. Edmonds**, 1997. Phosphate mobilization in iron-rich anaerobic sediments: Microbial Fe(III) oxide reduction versus iron-sulfide formation. *Archiv für Hydrobiologie* 139:347-378.
- Rodríguez Carvajal, J.**, 2001. Recent development of the Program FULLPROF. *Commission on Powder Diffraction (IUCr), Newsletter* 26:12-19.
- Romero-Gómez, P., J.C. González, A. Bustamante, A. Ruiz-Conde y P.J. Sánchez-Soto**, 2013. Estudio *in-situ* de la transformación térmica de limonita utilizada como pigmento procedente de Perú. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 52:127-131.
- Scheinost, A.C.**, 2005. Metal Oxides. En D. Hillel Ed. *Encyclopedia of Soils in the Environment* Elsevier, Oxford, 428-438.
- Schwertmann, U. y R.W. Fitzpatrick**, 1992. Iron minerals in surface environments. En H.C.W. Skinner y R.W. Fitzpatrick (Eds). *Biomining, Processes of Iron and Manganese*. Catena Supplement 7-30.
- Shaheen, S.M., C.D. Tsadilas y J. Rinklebe**, 2013. A review of the distribution coefficients of trace elements in soils: Influence of sorption system, element characteristics, and soil colloidal properties. *Adv. Colloid Interface Sci* 201-202:43-56.
- Skinner, H.C.W. y R.W. Fitzpatrick**, 1992. Iron and Manganese Biomineralization. En H.C.W. Skinner y R.W. Fitzpatrick (Eds). *Biomining, Processes of Iron and Manganese*. Catena Supplement 1-6.
- Stucki, J.W., B.A. Goodman y U. Schwertmann**, 1988. *Iron in soils and clay minerals*. Reidel Publishing Company, Dordrecht-Boston-Lancaster-Tokio, 893 pp.
- Stucki, J.W.**, 1988. Structural Iron in Smectites. En J.W. Stucki, B.A. Goodman y U. Schwertmann (Eds), *Iron in soils and clay minerals*, D. Reidel, Dordrecht:625-675.
- Teruggi, M.E.**, 1957. The nature and origin of Argentine loess. *Journal of Sedimentary Petrology* 27:322-332.
- Thompson, R. y F. Oldfield**, 1986. *Environmental Magnetism*. Allen and Unwin, London, 227 pp.
- Vandenbergh, R.E.**, 1991. Mössbauer spectroscopy and applications in geology. *International Training Centre for Post-Graduate Soil Scientists*, 2nd ed, State University Gent, 88 pp.
- Vegter, J.J.**, 1995. Soil protection in the Netherlands. En W. Salomons, U. Forstner y O. Mader (Eds), *Heavy metals*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg:79-100.
- Velde, B. y T. Church**, 1999. Rapid clay transformation in Delaware salt marshes. *Applied Geochemistry* 14:559-568.
- Walkley, A. y I.A. Black**, 1934. An examination of Degtjareff

method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science* 37:29-37.

Walden J., F. Oldfield y J.P. Smith, 1999. *Environmental magnetism:*

a practical guide. Technical Guide, No 6. Quaternary Research Association, London, 214 pp.

Weaver, C.E., 1989. *Clays, Muds and Shales.* Elsevier Science, 818 pp.