

TIERRAS RARAS (REE) EN LA FASE SÓLIDA DE HORIZONTES CÁLCICOS Y PETROCÁLCICOS DE LA REGIÓN PAMPEANA AUSTRAL

SILVANA DÍAZ^{1,2}; MARÍA DEL CARMEN BLANCO² & NILDA MABEL AMIOTTI^{2,3}

Recibido: 00-00-00

Recibido con revisiones: 00-00-00

Aceptado: 00-00-00

RESUMEN

Los suelos de la planicie Pampeana Austral, desarrollados a partir de sedimentos loésicos tienen horizontes cálcicos evolucionados en el presente ciclo (Ck) y/o heredados (2Ck) y petrocálcicos (2Ckm) asociados a paleoclimas más áridos que el presente. Controlada por el clima/paleoclima y por la geomorfología, la complejidad geopedogenética determina variabilidad en la mineralogía de los suelos impactando en su composición geoquímica elemental. Las Tierras Raras (REE) son un grupo escasamente investigado que aporta información respecto de la procedencia sedimentaria. El objetivo de este trabajo es caracterizar las REE en la fase sólida de horizontes Ck y Ckm pertenecientes a suelos del valle del Arroyo El Divisorio. Se tomaron cuatro muestras de suelo: dos en la cuenca superior y dos en la cuenca inferior. Se efectuó la cuantificación mediante Análisis por Activación Neutrónica (INAA-Code 1D-Enhanced; flujo de neutrones: $7 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$; Actlabs-Canadá) determinándose La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb y Lu entre las REE y otros elementos asociados. Independientemente de la posición de los suelos en la cuenca, las REE tienen una distribución comparable aunque con contenidos inferiores en el 2Ckm petrocálcico respecto de los Ck. Por otra parte, entre los Ck, el contenido más elevado de REE correspondió a los planos interfluviales estables de la cuenca inferior (La: 25,2 ppm, Ce: 41 ppm, Nd: 28 ppm, Sm: 4,1 ppm, Eu: 1,4 ppm, Tb: <0,5 ppm, Yb: 2,3 ppm y Lu: 0,44 ppm), adicionalmente estos valores resultaron comparables a los hallados en el polvo eólico depositado actualmente en la región. La distribución REE resultó similar, aunque con contenidos inferiores, en el 2Ckm petrocálcico respecto de los Ck de las laderas del valle. La similitud detectada entre estos últimos y la REE del polvo eólico actual prueban la firma patagónica y una procedencia mixta con predominio de sedimentos loésicos.

Palabras clave. Geoquímica, fase sólida, horizontes cálcicos y petrocálcicos, Tierras Raras.

RARE EARTH ELEMENTS (REE) IN THE SOLID PHASE OF CALCIC AND PETROCALCIC HORIZONS OF THE PAMPEAN SOUTHERN REGION

ABSTRACT

Soils of the Pampeana Austral region, formed in loessic parent materials, have calcic horizons (Ck) that evolved in the present pedogenetic cycle and/or were inherited (2Ck) and petrocalcic horizons (2Ckm) associated to paleoclimates that were more arid than the semiarid present climate. The geopedogenetic complexity affected by climate/paleoclimate and controlled by geomorphology determines variability in soil mineralogy having an impact in its elementary geochemistry. The Rare Earth Elements (REE) is a group of elements that provides information related to the sedimentary origin of soils and has been scarcely investigated. The objective of this study was to characterize the REE in the solid phase of Ck and Ckm horizons from soil profiles of the Arroyo El Divisorio. Four soil samples were collected: two from the upper and two from the lower basin. Quantitative analyses were performed by Neutron Activation Analysis (INAA-Code 1D-Enhanced; neutron flux: $7 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$; Actlabs-Canada). The following REE were determined: La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb and Lu; other associated elements were also analyzed. Independently of soil position in the studied basin, the REE have a comparable distribution although with lower contents in the 2Ckm petrocalcic than in the Ck. On the other hand, in the Ck horizons, the highest content of REE was found in the stable interfluvial plains of the lower basin (La 25.2 ppm, Ce: 41 ppm, Nd: 28 ppm, Sm: 4.1 ppm, Eu: 1.4 ppm, Tb: <0.5 ppm, Yb: 2.3 ppm y Lu: 0.44 ppm) while REE in aeolian dust presently deposited in the region are analogous to the Ck horizons of the studied basin. REE distribution was comparable although with lower contents in the petrocalcic 2Ckm compared to Ck of the valley slope. The similarity detected among the latter and the REE of present aeolian dust confirms their Patagonian provenance and the composition of mixed parent materials with predominant loess sediments.

Key words. Geochemistry, solid phase, calcic and petrocalcic horizons, REE Elements.

1 CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas), Depto. de Agronomía, Univ. Nac. del Sur, San Andrés 800, (8000) B. Blanca, e-mail: silvanadiaz@criba.edu.ar

2 Depto. de Agronomía, Univ. Nac. del Sur, San Andrés 800, (8000) B. Blanca, e-mail: mcblanco@criba.edu.ar

3 CERZOS-CONICET (Centro de Recursos Naturales de la zona Semiárida), e-mail: namiotti@criba.edu.ar

INTRODUCCIÓN

La evolución del paisaje de la Región Pampeana Austral de la Argentina involucra procesos de erosión-deposición reconocidos en las planicies y en las geoformas aluviales que disectan el área. En los sectores planos, los sedimentos loésicos holocenos conforman un manto de espesor variable que ha sepultado una paleosuperficie petrocálcica ondulada (horizonte Ckm: capa de tosca; Plio-Pleistoceno). En las laderas de los valles, el horizonte Ckm petrocálcico tiene distribución aleatoria y, generalmente, predominan en ellas los sedimentos eólicos más jóvenes y de textura más gruesa. En tanto, los sedimentos aluviales correspondientes a las terrazas y llanuras de inundación y que constituyen el relleno de los valles son de granulometría variable (Amiotti *et al.*, 2010). Los suelos asociados a las planicies y a las laderas tienen horizontes Ck cálcicos y Ckm petrocálcicos en la base, situados a profundidades variables entre 30 y > 150 cm. Su génesis obedece al proceso de calcificación desarrollado en condiciones climáticas afines a una distribución estacional de las precipitaciones (Ck) o bien paleoclimáticas de pronunciada aridez (Ckm) resultando, en este último caso, un relicto heredado de un ciclo de marcada aridización regional. La acumulación de calcita secundaria conforma pseudomicelios, calcitanes, nódulos blandos y duros, concreciones o venas y rellenos en poros hasta horizontes masivos fuertemente cementados. La mayor expresión y la frecuencia de estos rasgos en los horizontes (k) obedecen a la disponibilidad de carbonatos y se vinculan a una estación seca más pronunciada desde la Llanura Surven-tánica proximal y media (údic) hasta la porción distal (ústico) y la transición hacia la Cuenca del Colorado (arídico). En esta región, no obstante, su magnitud y la profundidad de ocurrencia en la secuencia de horizontes están controladas por la presencia de la superficie petrocálcica subyacente, la que limita la libre percolación del agua (Blanco & Amiotti, en revisión). El contacto abrupto y la significativa diferencia de edad entre los sedimentos loésicos (Holoceno; < 10.000 AP) y el horizonte petrocálcico (capa de tosca, Plio-Pleistoceno) denotan una discontinuidad temporal equiparable a un hiatus estratigráfico. La capa de tosca puede homologarse a la Superficie finipamiana definida por Tricart (1973) que subsistió a la crisis climática y dio fin al ciclo pampeano (Gonzalez Uriarte *et al.*, 1988). Por otra parte, la fuerte calcificación y la acumulación continua y masiva de calcita en el Ckm petrocálcico obedece a un ciclo paleoclimático regional considerablemente más árido.

No se han efectuado dataciones en el horizonte 2Ckm; por esta razón tampoco se ha asignado una edad absoluta al horizonte petrocálcico (capa de tosca). No obstante, en estudios antecedentes (Gonzalez Uriarte *et al.*, 1988) se refiere que la sucesión loésica del Pampeano culmina con un encostramiento calcáreo cuspidal dando origen a un nivel cementado de extensión regional, el que por otra parte, parecería indicar el límite Plio-Pleistoceno. La superficie petrocálcica habría sido exhumada por la erosión de suelos pre-existentes durante el ciclo de aridización del Pleistoceno tardío (10.000 AP) descripto para la provincia de Buenos Aires y las áreas de centro-sur de la Argentina (Markgraf, 1983; Prieto, 1989; Borromei, 1992).

Regionalmente, la diversidad espacio-temporal detectada en la naturaleza de los sedimentos emerge de la complejidad en la génesis del paisaje (Gerrard, 1990). Por otra parte, la evolución geopedogenética afectada por el clima/paleoclima y controlada por la posición geomórfica determina variabilidad en los suelos y en sus propiedades. Entre ellas, la mineralogía alude al origen y la litología de los materiales parentales e impacta en la composición geoquímica de los suelos. Las áreas meridionales pampeanas son receptoras de una importante carga sedimentaria de origen eólico portadora de partículas minerales constituidas por diferentes elementos, entre ellos, los pertenecientes a las Tierras Raras (REE). Las REE son un grupo coherente cuyas propiedades químicas resultan una herramienta en el reconocimiento de condiciones paleoambientales, fuentes de aporte, procesos de erosión e interacciones suelo-agua. Se han detectado REE en diferentes matrices ambientales tales como rocas de basamento, los que pueden estar afectados por procesos de hidrotermalismo y/o meteorización en superficie (Lewis *et al.*, 1997; Zalba & Andreis, 1998; Dristas & Frisicale, 2001; Bao & Zhao, 2008; Fernández *et al.*, 2010), yacimientos de arcilla y minerales arcillosos, óxidos de hierro, aguas subterráneas y oceánicas (Condie *et al.*, 1995; Dia *et al.*, 2000), sedimentos detríticos, materiales parentales y suelos (Dill *et al.*, 2000; Sultan & Shazili, 2009). Los elementos traza, y las REE especialmente, han sido utilizados en investigaciones respecto de procesos de meteorización, cambios edafoclimáticos y evolución del suelo (Sterckeman *et al.*, 2006). Las REE son aplicables en la resolución de problemáticas geoquímicas ya que en función de su baja solubilidad e inmovilidad relativa dentro de la corteza terrestre heredan la composición REE de origen, por ende, este grupo es útil respecto del estudio de la procedencia de los mate-

riales (Gaiero *et al.*, 2004). Por otra parte, el uso intenso de fertilizantes en producciones agrícolas puede liberar cantidades significativas de REE al medio ambiente. Los fosfatos naturales pueden contener ÓREE en el rango 0,1 to 1% (Otero *et al.*, 2005). De acuerdo a Tagami & Uchida (2006), la acumulación de REE en el suelo y en las aguas, conjuntamente con la bioacumulación en la cadena alimentaria debe considerarse en estudios medioambientales. No obstante, son muy escasos los antecedentes referidos a estas temáticas (Gaiero *et al.*, 2004) para el sur pampeano.

En esta presentación, se seleccionaron los Ck y 2Ckm de suelos evolucionados en la cuenca del arroyo El Divisorio, situada en la Región Pampeana Austral. Se hipotetizó que la influencia de su posición y las diferencias cronológicas existentes entre ellos, inferidas en el campo a partir del contraste en la expresión de la calcificación y denotadas a través de una discontinuidad temporal, se proyectarían en diferentes valores totales de REE. El objetivo fue desarrollar un estudio geoquímico y presentar la caracterización de las Tierras Raras en la fase sólida total de muestras colectadas en estos horizontes a fin de establecer sus concentraciones y distribución en relación con los factores de pedogénesis.

MATERIALES Y MÉTODOS

El área estudiada se sitúa a unos 50 km al NE de la ciudad de Bahía Blanca y comprende el valle del arroyo El Divisorio, integrado al Positivo de Ventania en la sección proximal de la Llanura Surventánica. Este curso disecta el piedemonte y parte de la llanura desembocando en el dique Paso de las Piedras (Gonzalez Uriarte, 1984) (Fig. 1). La elección de los perfiles descriptos se efectuó teniendo en cuenta la variabilidad geomórfica y la distribución espacial de los materiales parentales. Se seleccionaron cuatro suelos de diferentes facetas del paisaje: dos respectivamente situados en posición de lomada (A-Bw-BC-2Ckm) y ladera (A-AC-C1 -C2 -Ck) de la Cuenca Superior, los restantes corresponden al interfluvio (Ap- Bt- BC-Ck) y a la ladera del valle (A- Bt- BC- Ck) de la Cuenca Inferior. Se colectaron muestras de la totalidad de los horizontes que integran cada secuencia y se analizó su composición geoquímica, aquí se presenta la información correspondiente a los horizontes Ck y 2Ckm. La cuantificación elemental se efectuó mediante Análisis por Activación Neutrónica (INAA-Code 1D-Enhanced; flujo de neutrones: $7 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$; Actlabs-Canadá) determinándose Au, Ag, Co, Cr, Fe, Hf, Hg, Ir, Mo, Ni, Sc, Ta, W, Zn, Ba, Ca, Sr, Cs, Na, Br, Th, U, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb y Lu. Los elementos seleccionados del grupo de las Tierras Raras (REE) (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb y Lu) se normalizaron respecto de los contenidos medios de la sección superior de la corteza continental (Rollinson, 1993) y se utilizó el programa graficador Minpet (Richard, 1997).

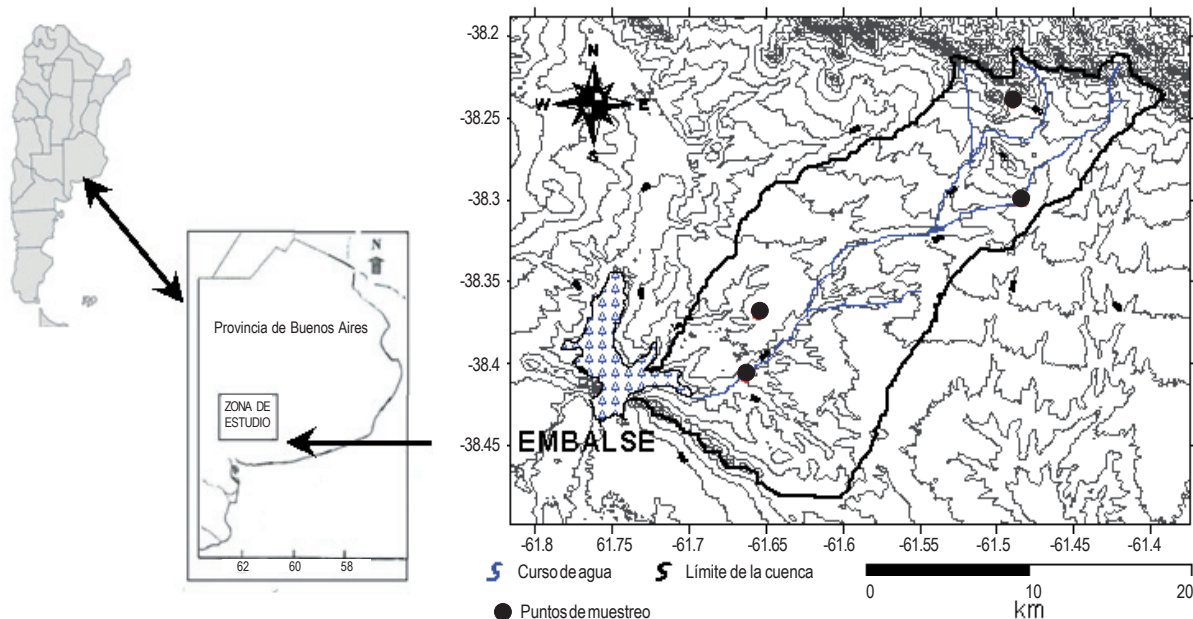


Figura 1. Área de estudio y localización de los sitios muestreados.

Figure 1. Study area and sampling sites.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Geodisponibilidad de elementos mayoritarios, traza y REE en los horizontes estudiados

Las características geoquímicas elementales (mayoritarios, traza, REE) de los horizontes estudiados se presentan en la Tabla 1. La variabilidad de los factores pedogenéticos y la complejidad de los materiales parentales en la Región Pampeana Sur condicionan la distribución espacial y la geodisponibilidad de los elementos mayoritarios, traza y de las REE e influyen en la composición geoquímica de los suelos. Entre los elementos alcalinos, se registraron contenidos de Na comparables para los horizontes 2Ckm (1,02%) de la cuenca superior y los Ck (1,06-1,76%) de la cuenca inferior, en tanto, el valor más elevado se halló para el Ck de la ladera de la cuenca superior. Los tenores de Rb fueron sensiblemente menores y, en todos los casos, resultaron inferiores para el 2Ckm (< 15 ppm) respecto de los Ck de las laderas en los distintos tramos del valle. La distribución espacial de los alcalino-térreos acusó una mayor variabilidad, el 2Ckm arrojó un contenido de Ca relativamente más elevado que para los Ck cálcicos de las laderas (2Ckm: 16%; Ck: 4-10%). Asimismo, la geodisponibilidad de Ba fue relativamente inferior en el 2Ckm de la lomada respecto de la ladera (2Ckm: 310 ppm; Ck: 390 ppm) de los tramos altos de la cuenca, ésta se vio incrementada para idénticas geoformas de la cuenca inferior (rango: 450-490 ppm). La distribución intracuenca del Sr (<0,05 ppm) y del Cs (4-9 ppm) se mantuvo relativamente constante. La mayoría de los metales de transición (Co, Cr, Fe, Hf, Sc y Zn) arrojaron inferiores contenidos en el horizonte petrocálcico respecto al de los Ck de la cuenca inferior, siendo esta diferencia más acusada para el Zn (2Ckm: < 50 ppm; Ck: 130 ppm). Otros elementos de este grupo mantienen relativa homogeneidad intracuenca (Ir < 5 ppm, Hg, Mo, W < 1 ppm, Ta < 0,5 ppm, Ni < 20 ppm). El petrocálcico de la lomada tuvo mayores contenidos de Br que los Ck de las laderas, en tanto, el Sb y el As geodisponible oscilaron respectivamente entre 0,4 - 1 ppm y 7,8-9,9 ppm.

Independientemente de su posición dentro de la cuenca, el grupo de las tierras raras (REE) mostró para la mayoría de los elementos estudiados un patrón de distribución comparable (Fig. 2), aunque con contenidos inferiores en el 2Ckm petrocálcico respecto de los Ck asociados a las laderas de valle, (2Ckm: Tierras Raras livianas- LREE: La: 10 ppm, Ce: 21 ppm, Nd: 9 ppm, Sm: 2,1 ppm; Tierras Raras medias-MREE: Eu: 0,9 ppm; Tierras Raras pesadas-HREE:

Tb < 0,5 ppm, Yb: 1,2 ppm; Ck: Tierras Raras livianas- LREE: La: 18,4-25,2 ppm, Ce: 32-41 ppm, Nd: 18-28 ppm, Sm: 2,9-4,1 ppm; Tierras Raras medias- MREE: Eu: 1,1-1,3 ppm; Tierras Raras pesadas- HREE: Yb: 1,3-2,3). Entre los actínidos, el Th tuvo una distribución similar a los anteriormente descriptos (Th; 2Ckm: 4,5 ppm; Ck: 6,6-8,6 ppm), en cambio, contenidos relativamente más elevados de U correspondieron al petrocálcico (U; 2Ckm: 3,1 ppm; Ck: 1-2 ppm). En este horizonte, el Eu arrojó un contenido similar al registrado por Smith *et al.* (2003) en loess de la localidad de Gorina (G3: 0,99 ppm; G4: 0,91 ppm). En tanto, en los Ck determinaron un contenido en el intervalo 1,1-1,4 ppm comparable o ligeramente superior al que obtuvieron en Baradero (muestras B4, B5). Por otra parte, entre los Ck, el contenido más elevado para cada REE correspondió a los planos interfluviales estables de la cuenca baja. Una menor geodisponibilidad total de REE registrada en el horizonte 2Ckm petrocálcico más antiguo (Cuenca Superior: lomada, 44,8 ppm) respecto de los totales hallados en los Ck más jóvenes (Cuenca Superior: ladera, 79,5 ppm; Cuenca Inferior: interfluvio, 102,84 ppm; ladera, 74,49 ppm) no responde al enriquecimiento por concentración de REE en los sedimentos holocenos sino que obedecería a los controles ejercidos por el factor tiempo, por la dinámica de la sedimentación y por la selección mineral durante el transporte previo hasta su depositación en las áreas pampeanas meridionales.

Las frecuencias de los constituyentes minerales hospedantes de REE resultan diferentes en cada pulso sedimentario, esta variabilidad se proyecta en el contenido total de REE el que resultó inferior en el 2Ckm pre-holoceno en relación a los hallados para los Ck holocenos. Estos horizontes integran perfiles de suelos representativos de lomadas (2Ckm), de los planos interfluviales y de las laderas de valle (Ck) respectivamente. En estas últimas, la morfogénesis favorecida por la inestabilidad de las geoformas conduce a una continua fuga y aporte de materiales e implica remoción de partículas, entre ellos parte de los minerales portadores de REE.

Contenidos de REE en los horizontes Ck y en el polvo eólico actual

Los tenores de REE registrados en el polvo eólico loésico actualmente depositado en la región (Gaiero *et al.*, 2004) superan a los hallados para el 2Ckm, en tanto, son altamente similares a los Ck de todas las secciones de esta cuenca en los que, como única diferencia, se detectó un contenido algo más elevado de Tb (1,6 ppm) para el Ck de la cuenca

Tabla 1. Composición geoquímica de horizontes Ck y 2Ckm de suelos en la Cuenca del arroyo El Divisorio (Positivo de Ventania).
 Table 1. Geochemical composition of Ck and 2Ckm horizons of soils in Arroyo El Divisorio Basin (Positivo de Ventania).

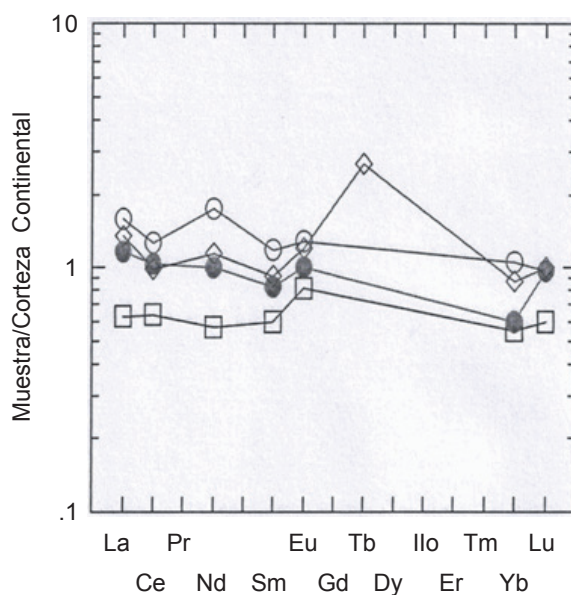
Unidad	Au ppb	Ag ppm	As ppm	Ba ppm	Br ppm	Ca %	Co ppm	Cr ppm	Cs ppm	Fe %	Hf ppm	Hg ppm	Ir ppb	Mo ppm	Na %	Ni ppm	Rb ppm	Sb ppm
Límite de detección	2	5	0,5	50	0,5	1	1	5	1	0,01	1	1	5	1	0,01	20	15	0,1
Cuenca Superior																		
2Ckm Lomada	6	<5	9,9	310	17,9	16	7	35	4	2,07	4	<1	<5	<1	1,02	<20	<15	0,7
Ck Ladera	<2	<5	9	390	4,3	4	11	39	4	3,54	7	<1	<5	<1	2,25	<20	56	0,4
Cuenca Inferior																		
Ck Interfluvio	<2	<5	9	490	5,9	4	16	45	9	4,75	5	<1	<5	<1	1,06	<20	79	1
Ck Ladera	<2	<5	7,8	450	6,4	10	14	35	4	3,67	5	<1	<5	<1	1,76	<20	50	0,5
Tabla 1. Continuación																		
Table 1. Continued																		
Unidad	Sc ppm	Se ppm	Sn %	Sr %	Ta ppm	Th ppm	U ppm	W ppm	Zn ppm	La ppm	Ce ppm	Nd ppm	Sm ppm	Eu ppm	Tb ppm	Yb ppm	Lu ppm	Masa g
Límite de detección	0,1	3	0,02	0,05	0,5	0,2	0,5	1	50	0,5	3	5	0,1	0,2	0,5	0,2	0,05	
Cuenca Superior																		
2Ckm Lomada	6,8	<3	<0,02	0,05	0,5	4,5	3,1	<1	<50	10	21	9	2,1	0,9	<0,5	1,2	0,18	1,58
Ck Ladera	12,9	<3	<0,02	0,05	0,5	7,5	2	<1	130	21,2	32	18	3,2	1,3	1,6	1,9	0,3	1,85
Cuenca Inferior																		
Ck Interfluvio	19,6	<3	<0,02	0,05	0,5	8,6	1	<1	<50	25,2	41	28	4,1	1,4	<0,5	2,3	0,44	1,67
Ck Ladera	13,5	<3	<0,02	0,05	0,5	6,6	2	<1	<50	18,4	34	16	2,9	1,1	<0,5	1,3	0,29	1,75

superior (Tabla 1). Asimismo, los patrones de REEs que caracterizan a los Ck (Fig. 2) fueron comparables con los registrados para el polvo eólico actual procedente de las zonas patagónicas, confirmando la participación de sedimentos de esta fuente de procedencia y su influencia en la geoquímica de los suelos de la Región Pampeana Sur. Los totales determinados para los elementos estudiados son una compleja función controlada por la variabilidad de los materiales parentales, gobernada por los procesos de selección, afectada por los procesos de meteorización y manifestada en las diferencias detectadas entre horizontes.

Composición mineralógica de los horizontes C, Ck y 2Ckm

La mineralogía de los horizontes C, Ck y 2Ckm (livianos y pesados) tienen similitud cualitativa. La fracción arena está constituida en >90% por minerales livianos, la asociación mineral consiste en granos de cuarzo, ortosa, plagioclasa (labradorita, andesina y albíta), fragmentos de

rocas volcánicas, vidrio volcánico y pocos granos de biotita y muscovita (Blanco & Sanchez, 1994). Estos están mayormente frescos o bien poco alterados, a excepción de algunos granos de cuarzo con rasgos de atrición y de la ortosa fuertemente meteorizada durante un ciclo previo al transporte eólico (Frenguelli, 1925). El contenido de vidrio volcánico osciló entre 5-19%. Los minerales pesados constituyen un 4-5% del total de la fracción arena, entre ellos se detectan opacos, hornblenda verde y escasa hornblenda basáltica, augita, hipersteno, epidoto y fragmentos líticos. Las variaciones respecto a la frecuencia de los constituyentes minerales en los sedimentos superficiales establecen una diferenciación geoquímica proyectada en el nivel total geodisponible de cada elemento. Las REE se concentran en minerales frecuentes en el loess, en los suelos loess-derivados y en los horizontes calcáreos que habitualmente integran estas secuencias. Los feldespatos concentran LREE, en tanto, las HREE son particularmente aportadas por los piroxenos y anfíboles. Se hallan inclui-



Cuenca Superior: □ 2Ckm (loma adyacente al cerro), ◇ Ck (ladera)
Cuenca Inferior: ○ Ck (interfluvio), ● Ck (ladera)

Figura 2. Contenidos de Tierras Raras (REE; ppm) en horizontes calcícos y petrocalcícos de suelos de la cuenca del arroyo El Divisorio. Para Tb se graficó únicamente su contenido en el Ck asociado a la ladera del valle (Cuenca Superior), en los demás horizontes resultó inferior al límite de detección. Figure 2. Rare Earth contents (REE; ppm) in calcic and petrocalcic horizons of soils of the Arroyo El Divisorio Basin. The value for Tb represents the content associated to the valley slope (Upper Basin), in the other places it was lower than the detection limit.

Ref: Upper Basin: □ 2Ckm (loma close to hill), ◇ Ck: slope; Lower Basin: ○ Ck (interfluvio), ● Ck (slope).

das también en los óxidos, los amorfos y en los minerales accesorios como el apatito y el zircón. Además, una parte de las REE residen en los minerales de la fracción arcilla (Gallet *et al.*, 1998; Gaiero *et al.*, 2004). Las REE son un grupo coherente que exhibe similar comportamiento químico y, en adición, su baja solubilidad y su relativa inmovilidad evidencian que la composición REE es heredada desde la fuente de procedencia (Gaiero *et al.*, 2004). Siguiendo a estos autores, las REE detectadas en estos horizontes cálcicos y petrocálcicos probaría la participación de una fuente de aporte de materiales mixta, con el predominio de sedimentos loésicos que conservan la "firma" de las áreas patagónicas. De acuerdo a Gaiero *et al.* (2004), los patrones de REEs que caracterizan al material loésico de la provincia de Buenos Aires son comparables con los del polvo eólico actual aportado desde la misma zona corroborando así la impronta patagónica.

La pedogénesis post-sedimentaria afectó los materiales loésicos, en el caso particular de los horizontes 2Ckm y Ck la calcificación sincrónica con los cambios climáticos condujo a un enriquecimiento secundario de calcita, notablemente más marcado en el 2Ckm evolucionado durante la fase de mayor aridez regional. Actualmente, la lenta acreción de polvo eólico calcáreo, procedente de fuentes similares a las que aportaron al loess pre-Holoceno y Holoceno, es un proceso activo en la región estudiada contribuyendo con ello a la renovación de constituyentes minerales y de los elementos en ellos hospedados, las REE entre otros.

En este sentido, varios estudios han destacado la existencia de múltiples áreas de provisión basados en el tamaño de partículas, la mineralogía y la geoquímica. El sur-suroeste bonaerense conforma un área deposicional de los materiales aportados y transportados desde las áreas fuente situadas principalmente en la porción norte de las zonas andino-patagónicas (Zárate & Blassi, 1993; Zárate, 2003). Sin embargo, según Zárate & Tripaldi (2012), considerando el tamaño de grano y su composición mineral, la acumulación del loess arenoso en el sur bonaerense obedece al transporte desde cortas distancias al área fuente ubicado a unos 200-250 km al S-SW de Bahía Blanca, en la llanura de inundación distal del Río Colorado extendida hasta la plataforma continental. La circulación atmosférica (paleo y actual) con predominio de masas de aire diferentes, provenientes del O-SO patagónico y del N-NO del anticiclón atlántico, y asimismo, los cambios locales en velocidad y dirección de los vientos han transportado y seleccionado las partículas minerales desde las zonas de deflación indica-

das hasta la zona estudiada, afectando así el patrón de distribución de las REEs.

CONCLUSIONES

1- La calcificación secundaria no es un proceso de control en la variabilidad de REE. La diferenciación geoquímica proyectada en la geodisponibilidad de REE responde a la variabilidad derivada de la distribución de los pulsos loésicos y sus retrabajos. Los tenores inferiores de REE en el 2Ckm petrocálcico respecto de los Ck cálcicos corroboraría las diferentes edades atribuidas a ambos.

2- La variabilidad de REE geodisponibles proyecta, particularmente, las diferencias cuantitativas existentes entre los constituyentes de la asociación mineral del loess hospedante de los elementos del grupo de las Tierras Raras.

3- El predominio de LREE en los horizontes estudiados obedecería a la presencia mayoritaria de minerales livianos sobre los pesados en la fracción arena que integra la fase sólida de los horizontes analizados.

4- La composición REE detectada en estos horizontes cálcicos y petrocálcicos y, adicionalmente, la similitud existente entre la REE del horizonte cálcico y el polvo eólico actual corroboran una procedencia mixta con intervención preponderante de sedimentos loésicos, los que para el sur pampeano han preservado la firma patagónica.

AGRADECIMIENTO

Agradecemos la colaboración del Ing. Agr. M. Espósito en el desarrollo de las tareas en el campo, a la Dra. L. Greco y a la Lic. I. Urraza por facilitar el programa graficador. Este trabajo se desarrolló en el marco de los Proyectos CONICET PIP 0729 y PGI 24/A178, este último financiado por la SECYT- UNS.

BIBLIOGRAFÍA

- Amiotti, NM; M del C Blanco; ES Schmidt & S Díaz. 2010. Capítulo III. Variabilidad espacial de los suelos y su relación con el paisaje. En: Ambientes y recursos naturales del partido de Bahía Blanca, clima, geomorfología, suelos y aguas. Compilador Juan Darío Paoloni (edi UNS). [Bahía Blanca, Argentina. 127-172 pp].
- Bao, Z & Z Zhao. 2008. Geochemistry of mineralization with exchangeable REY in the weathering crusts of granitic rocks in South China. *Ore Geol. Rev.* 33: 519-535.
- Blanco M del C & N Amiotti. 2013. Acumulaciones calcáreas en la cobertura pedológica del sur pampeano. En Revisión.

- Blanco, M del C & LF Sanchez. 1994. Mineralogía de arenas en suelos loésicos del sudoeste pampeano, Argentina. *Turrialba* 44(3): 147-159.
- Borromei, AM. 1992. Geología y palinología de los depósitos Cuaternarios en el valle del Río Sauce Grande, provincia de Buenos Aires, Argentina. Tesis Doctoral, Univ Nac del Sur, Bahía Blanca, Argentina, 200 pp.
- Condie, KC; J Dengate & RL Cullers. 1995. Behavior of rare earth elements in a paleoweathering profile on granodiorite in the Front Range, Colorado, USA. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 59(2): 279-294.
- Dia, A; G Gruau; G Olivé-Lauquet; C Riou; J Molénat & P Curmi. 2000. The distribution of rare earth elements in groundwaters: assessing the role of source-rock composition, redox changes and colloidal particles. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 64(24): 4131-4151.
- Dill, HG; HR Bosse & J Kassbohm. 2000. Mineralogical and Chemical Studies of Volcanic- Related Argillaceous Industrial Minerals of the Central American Cordillera (Western El Salvador). *Econ. Geology* 95: 517-538.
- Dristas, JA & MC Frisicale. 2001. Two types of hydrothermal clay deposits in the south eastern of Tandilla, Buenos Aires province, Argentina. *En: Domínguez, E; G Mas; Cravero, M.F. (eds.)* 2001: A Clay Odyssey, Proceedings 12° Int. Clay Conference, 22-28 Julio, Bahía Blanca. 85-95 pp.
- Fernández, RR; M Tessone; R Etcheverry; H Echeveste; N Coriale & M Caballé. 2010. Interpretación de la distribución de elementos de las tierras raras en el basamento alterado de la zona de San Manuel, provincia de Buenos Aires. *Rev. Asoc. Geol. Arg.* 67(2): 216-230.
- Frenguelli, J. 1925. Loess y Limos Pampeanos. Anales de la Sociedad Argentina de Estudios Geográficos. T I, 3. Imp. Serv. Téc. y Didáctico N° 7. Museo de la Plata. Buenos Aires, Argentina, 88 p.
- Gaiero, D; P Depetris; JL Probst, S Bidart & L Leleyter. 2004. The signature of river- and wind-borne materials exported from Patagonia to the southern latitudes: a view from REEs and implications for paleoclimatic interpretations. *Earth Planet. Sci. Lett.* 219: 357-376 pp.
- Gallet, B; B Jahn, B Van Vliet Lanoe; A Dia & E Rossello. 1998. Loess geochemistry and its implications for particle origin and composition of the upper continental crust. *Earth Planet. Sci. Lett.* 156: 157-172 pp.
- Gerrard, J. 1990. Soil variations on a hillslope in humid temperate climates. *In: Soils and landscape evolution*, Kneuer PL, McFadden L. (eds.). *Geomorphology* 3: 225-244.
- Gonzalez Uriarte, M. 1984. Geomorfología de la porción continental que rodea a la Bahía Blanca. Actas X Congr. Geol. Arg., S.C. de Bariloche, Argentina, Vol. III, 556-576.
- Gonzalez Uriarte, M; O Carballo; H Aldacour & A Calmels. 1988. Geomorfología de la sierra de Bravard y su piedemonte. Actas Seg. Jorn. Geol. Bon., Bahía Blanca, Argentina, 173-185.
- Lewis, AJ; MR Palmer; NC Sturchio & AJ Kemp. 1997. The rare earth element geochemistry of acid-sulphate and acid-sulphatechloride geothermal systems from Yellowstone National Park, Wyoming, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61: 695-706.
- Markgraf, V. 1983. Late and post-glacial vegetational and paleoclimatic changes in subantarctic, temperate and arid environment in Argentina. *Palinology* 7: 43-70.
- Markgraf, V. 1991. Late Pleistocene environmental and climatic evolution in southern South America. Bamberger. *Geogr. Schr.* 11: 271-281.
- Otero, N; L Vitoria; A Soler & A Canals. 2005. Fertilizer characterization: Major, trace and rare earth elements. *Applied geochemistry* 20: 1473-1483.
- Rollinson, HR. 1993. Using geochemical data evaluation, presentation, interpretation. Edit: Longman Scientific and Technical. ISBN: 0470221542, 9780470221549, 352 pp.
- Richard, L. 1997. Minpet version 2, 02. Mineralogical and Petrological Processing System.
- Smith, J; D Vance; R Kemp; C Archer; P Toms; M King & M Zárate. 2003. Isotopic constraints on the source of Argentinian loess-with implications for atmospheric circulation and the provenance of Antarctic dust during recent glacial máxima. *Earth and Planetary Science Letters* 212: 181-196.
- Sterckeman, T; F Douay; D Baize; H Fourier; N Proix; C Schvavartz & J Carignan. 2006. Trace elements distribution in soils developed in loess deposits from Northern France. *European Journal of Soil Science* 57(3): 392-410.
- Sultan, K & NA Shazili. 2009. Rare earth elements in tropical surface water, soil and sediments of the Terengganu River Basin, Malaysia. *Journal of Rare Elements* 27(6): 1072-1079.
- Tagami, K & S Uchida. 2006. Transfer of REEs from nutrient solution to radish through fine roots and their distribution in the plant. *Journal of Alloys and Compounds*. 409-412.
- Zalba, P & R Andreis. 1998. Basamento saprolitizado y secuencia sedimentaria suprayacente en San Manuel, Sierras Septentrionales de la provincia de Buenos Aires, Argentina. 7° Reunión Argentina de Sedimentología, Actas: 143-153, Salta.
- Zárate, M. & A Blassi. 1993. Late Pleistocene-Holocene aeolian deposits of the southern Buenos Aires province, Argentina: A preliminary model. *Quaternary International* 17: 15-20.
- Zárate, M. 2003. Loess of the southern South América. *Quat. Sci. Rev.* 22(18-19): 1987-2006.
- Zárate, M & A Tripaldi. 2012. The aeolian system of central Argentina. *Aeolian Research* 3: 401-417.