

Efectos del contenido de CaCO_3 inicial en las propiedades magnéticas de sedimentos calcinados. Resultados preliminares

Mauro **Gómez Samus**, Yamile **Rico**, Silvia **Zicarelli**, Armando Victor **Parodi**, Juan Carlos **Bidegain**

Mauro Gómez Samus

gomez_samus@yahoo.com.ar

Laboratorio de Entrenamiento Multidisciplinario para la Investigación Tecnológica (LEMIT), Calle 52 e/121 y 122, 1900, La Plata, Argentina.
Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). Godoy Cruz 2290, C1425F-QB, CABA, Argentina.
Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata (FCNYM-UNLP), Calle 60 y 122, 1900, La Plata, Argentina.

Yamile Rico

Laboratorio de Entrenamiento Multidisciplinario para la Investigación Tecnológica (LEMIT), Calle 52 e/121 y 122, 1900, La Plata, Argentina.
Comisión de Investigaciones Científicas (CIC), Calle 526 e/10 y 11, 1900, La Plata, Argentina.
Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata (FCNYM-UNLP), Calle 60 y 122, 1900, La Plata, Argentina.

Silvia Zicarelli

Juan Carlos Bidegain

Laboratorio de Entrenamiento Multidisciplinario para la Investigación Tecnológica (LEMIT), Calle 52 e/121 y 122, 1900, La Plata, Argentina.
Comisión de Investigaciones Científicas (CIC), Calle 526 e/10 y 11, 1900, La Plata, Argentina.

Armando Victor Parodi

Laboratorio de Entrenamiento Multidisciplinario para la Investigación Tecnológica (LEMIT), Calle 52 e/121 y 122, 1900, La Plata, Argentina.
Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). Godoy Cruz 2290, C1425F-QB, CABA, Argentina.

RESUMEN

En este trabajo se evalúa la influencia del CaCO_3 inicial en las propiedades magnéticas de sedimentos calcinado. La contribución forma parte de un estudio más amplio, acerca de la mineralogía magnética desarrollada a partir de la calcinación de sedimentos de diferentes composiciones y a distintas temperaturas. En sedimentos naturales, el incremento de la temperatura da lugar a transformaciones químico-mineralógicas que dependen, principalmente, de la composición original del material. Algunos ejemplos de esto corresponden a los suelos incendiados, a los procesos pirometamórficos y diagenéticos o a las zonas con impacto de meteoritos. Las transformaciones que ocurren durante dichos procesos se consideran similares e incluso análogas a las ocurridas en procesos industriales, como son la fabricación de ladrillos, cerámicas y cementos. Se determinaron parámetros magnéticos (susceptibilidad magnética y magnetización remanente isoterma) y elementos químicos mayoritarios en sedimentos loessoides con concentraciones contrastantes de CaCO_3 . El tratamiento térmico se efectuó a 1000 °C en atmósfera de aire. Los parámetros magnéticos de las muestras antes del tratamiento térmico evidenciaron una composición magnética relativamente homogénea, dominada por la señal de minerales ferrimagnéticos (magnetita-titanomagnetita-maghemita). En contraposición, la variación de los parámetros magnéticos en las muestras calcinadas es significativa y dependiente del contenido de CaO (o bien CaCO_3 inicial). En las muestras que presentaron menor concentración de CaO (<4 %) la señal magnética luego del tratamiento térmico correspondería a especies antiferromagnéticas, como hematita. En cambio, en las muestras que presentaron elevados contenidos de CaO (8–29 %) se registró, luego de la calcinación, una señal magnética afín a especies ferrimagnéticas. Un hecho a resaltar es que todas las muestras calcinadas evidenciaron una elevada contribución de nanopartículas con propiedades superparamagnéticas.

Palabras clave: Parámetros magnéticos, sedimentos calcinados, ladrillo, cementos, suelos quemados.

ABSTRACT

In this work, the influence of the initial CaCO_3 on the magnetic properties of calcined sediments, is evaluated. This contribution is part of a wider study, about magnetic mineralogy developed from sediment calcination of different compositions at diverse temperatures. High temperatures in sediments cause chemical-mineralogical transformations that depend, mainly, upon their original composition. Some examples of this are burned soils, pyrometamorphic and diagenetic processes or meteorite impact zones. Transformations could be similar, even analogous, to some industrial processes, like bricks, ceramics and cements manufacturing. The determination of magnetic parameters (magnetic susceptibility and isothermal remanent magnetization) and major chemical elements was made in sediments with contrasting amounts of CaCO_3 . The thermal process was performed at 1000 °C in air atmosphere. Before heating, the behavior of magnetic composition indicates a significant homogeneity as regarding the magnetic parameters. These behaviors are undoubtedly related to the ferrimagnetic series of titanomagnetites and probably to the maghemite signal as well. In contrast, calcined samples presented magnetic records that vary noteworthy in relation to the CaO (or initial CaCO_3) content. After heating, the samples with lower CaO (< 4 %) concentrations showed a magnetic signal related to antiferromagnetic minerals, like hematite. The samples with higher CaO contents (8–29 %) showed a magnetic signal related to ferrimagnetic minerals. Besides, all calcined samples showed a high contribution of nanoparticles with superparamagnetic properties.

Keywords: Magnetic parameters, calcined sediments, bricks, cements, burned soils.

BOL. SOC. GEOL. MEX. 2017
VOL. 69 NO. 1
P. 261 – 278

Manuscrito recibido: Junio 24, 2016.
Manuscrito corregido: Agosto 29, 2016.
Manuscrito aceptado: Septiembre 4, 2016.

1. Introducción

Las transformaciones mineralógicas ocurridas tras la aplicación de temperaturas elevadas dependen principalmente de la composición mineralógica inicial, de la temperatura, de la atmósfera y de la granulometría (Maggetti, 1982). Numerosos artículos, principalmente relacionados con el estudio de ladrillos, cerámicas y cementos, abarcan el análisis de las reacciones que dan lugar a determinados minerales, especialmente silicatos, a partir de sedimentos calcinados (Tite y Maniatis, 1975; Peters e Iberg, 1978; Maniatis *et al.*, 1981; Riccardi *et al.*, 1999; Cultrone *et al.*, 2001, Bauluz *et al.*, 2004, Trindade *et al.*, 2009, Rathossi *et al.*, 2010, entre otros). El contenido de Ca afecta considerablemente a la mineralogía resultante tras calcinar el sedimento (Maniatis *et al.*, 1981). Los autores indicaron que las bajas concentraciones de dicho elemento favorecen la formación de hematita, y que a partir de concentraciones de CaO mayores a 5 %, las cantidades de este óxido de hierro se reducen considerablemente. Por otro lado, Cultrone *et al.* (2001) y Cultrone (2001), presentaron un estudio petrográfico de ladrillos cocidos a distintas temperaturas (700 – 800 – 900 – 1000 – 1100 °C) a partir de muestras con distintas cantidades de carbonatos (calcita y dolomita) y destacaron que la mineralogía resultante en muestras con escasa participación de carbonatos difiere significativamente de aquellas que contienen elevadas proporciones de dicho componente. Para las primeras, indicaron que a partir de 1000 °C se forma sanidina (KAlSi_2O_6) y mullita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), probablemente a expensas de illita/moscovita y/o feldespato potásico y que la hematita incrementa sus concentraciones a medida que aumenta la temperatura, con señales máximas a 1000 – 1100 °C. En cuanto al origen de la hematita, Cultrone (2001) sugirió que se formaría por recristalización, luego de la descomposición de los filosilicatos. En el segundo caso, las transformaciones ocurridas durante la cocción de materiales con elevado contenido de carbonatos, resultaron diferentes.

En estas, a partir de 800 °C, por descomposición de la calcita y la dolomita, se formaría gehlenita ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$); a temperaturas más elevadas los autores detectaron anortita ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_8$), wollastonita (CaSiO_3) y diópsido ($\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$), que se formarían en detrimento de gehlenita. Cultrone (2001) notó que en estas muestras no se producía incremento en hematita y sugirió, siguiendo a Maniatis *et al.* (1981), que esto se debería a que el hierro quedaba “atrapado” en la red cristalina de los silicatos y aluminosilicatos de calcio formados a altas temperaturas. Si bien existen distintos artículos que versan acerca de las transformaciones ocurridas durante el calentamiento/enfriamiento de sedimentos, no se conocen contribuciones que exploren la mineralogía magnética resultante. Por otro lado, las técnicas del magnetismo ambiental son de utilidad para las Ciencias del Suelo. Distintos estudios destacaron que la ocurrencia de incendios condiciona las propiedades magnéticas de los suelos (Le Borgne, 1955, 1960; Rummery *et al.*, 1979; Gedye *et al.*, 2000; Oldfield y Crowther, 2007; entre otros). Incluso, mediante la medición de parámetros magnéticos, fue posible advertir en el registro sedimentario la presencia de niveles de paleosuelos incendiados (Kletetschka y Banerjee, 1995; Maher y Thompson, 1999). Cabe destacar, que actualmente, en Argentina, la susceptibilidad magnética está siendo evaluada como indicador de los efectos del fuego en suelos de la selva pedemontana de las Yungas jujeñas (Minervini *et al.*, 2015). En general, los autores mencionados reportaron que la temperatura conlleva a incrementos de la susceptibilidad magnética; esto en parte puede ser explicado siguiendo a Hanesch *et al.* (2006), quienes señalaron mediante análisis termomagnéticos en muestras de goethita, ferrihidrita y hematita sintéticas más adición de carbono orgánico, la formación de fases magnéticas fuertes. Sin embargo, en muestras naturales, donde intervienen varios componentes, las reacciones producidas durante el calentamiento/enfriamiento, serían de mayor complejidad. A pesar de la importancia de la medición de parámetros magnéticos para el estudio

de las propiedades de suelos quemados, los efectos del CaCO_3 , tan habitual en suelos, aún no han sido evaluados.

Además, dado que las reacciones en cuestión corresponden a procesos de alta temperatura y baja presión, este trabajo se considera de interés también para la petrología de rocas metamórficas, especialmente el pirometamorfismo y para el estudio de fases en el metamorfismo de contacto y, siguiendo a Roberts (2015), para la evaluación de los efectos de la diagénesis en la mineralogía de rocas sedimentarias. Finalmente, cabe mencionar, que en Argentina es habitual el hallazgo, en depósitos continentales del Cenozoico tardío, de las denominadas “tierras cocidas” y escorias. Las “tierras cocidas” corresponden a fragmentos de color rojo intenso, a veces con cierta porosidad, con aspecto semejante a pedazos de ladrillo; estas se encuentran asociadas a escorias, de aspecto vítreo, con vesículas y, en ocasiones, estructuras fluidales. Dadas las características, es evidente que estos materiales se vinculan a procesos de elevada temperatura. Si bien, el origen de los mismos fue interpretado de formas diversas (fragmentos de rocas volcánicas, producto de fogones e incendios y a productos de procesos metasomáticos) (ver Zárate y Podgorny, 2011), actualmente se acepta que corresponden a productos derivados de impactos de asteroides en sedimentos loessoides de la región pampeana (Schultz *et al.*, 1998). En función de esto, el estudio de la mineralogía magnética en materiales sedimentarios afectados por altas temperaturas, se presenta también como una herramienta de utilidad para la investigación de fenómenos de impacto.

Por lo expuesto anteriormente se considera que los resultados obtenidos brindan la posibilidad de investigaciones en distintas disciplinas, como el conocimiento de procesos ocurridos durante la cocción de ladrillos y cerámicas, potencialmente aplicable en arqueología y patrimonio histórico-arquitectónico; en Ciencias del Suelo, especialmente a los fines de la determinación de áreas incendiadas; en petrología de rocas metamórficas de contacto y en

sedimentología, fundamentalmente para la evaluación de procesos diagenéticos.

2. Sección estratigráfica muestreada

Los sedimentos utilizados para este estudio pertenecen al llamado plateau de loess de Argentina. Se destacan por su homogeneidad granulométrica, mineralógica y química; aunque con variaciones locales en el contenido de CaCO_3 . La composición granulométrica corresponde principalmente a limos y limos arenosos; la mineralogía de la fracción arena y limo grueso corresponde a plagioclasa, cuarzo, ortoclasa, vidrio volcánico, feldespatos alterados, fragmentos de rocas volcánicas, ópalo organogénico y minerales pesados (óxidos de hierro, anfíboles y piroxenos) (Teruggi, 1957). En la mineralogía de las arcillas predomina la illita, seguida en orden decreciente de abundancia por montmorillonita y caolinita (Iñiguez y Scoppa 1970; Camilión, 1993, entre otros).

La sección estratigráfica muestreada se ubica a los $37^\circ 35' 37.96''\text{S}$ y $58^\circ 29' 59.40''\text{O}$ (Figura 1) y corresponde a un destape de 2.17 m de espesor, ubicado en el borde norte de la provincia geológica de Tandilia, cerca de la localidad de Ramos Otero, partido de Balcarce. Se compone de dos unidades litológicas (Figura 2) que se diferencian principalmente por los contenidos dispares de CaCO_3 . En el diagrama ternario de la Figura 3a se indican los componentes minerales dominantes de la fracción arena muy fina de ambas unidades. La unidad superior posee 1.20 m de espesor y está constituida por loess primario modificado por el ciclo pedogénico actual. El perfil de suelo se compone de un horizonte A color negro en húmedo, de textura franco arcillo limosa y estructura granular; un horizonte Bt, de textura franco arcillosa y estructura prismática; un horizonte de transición (BC) y un horizonte C sin signos de pedogénesis. La unidad inferior se destaca por su elevado contenido de carbonatos, dispersos en la masa o bien conformando lentes acintados; son materiales loessicos,

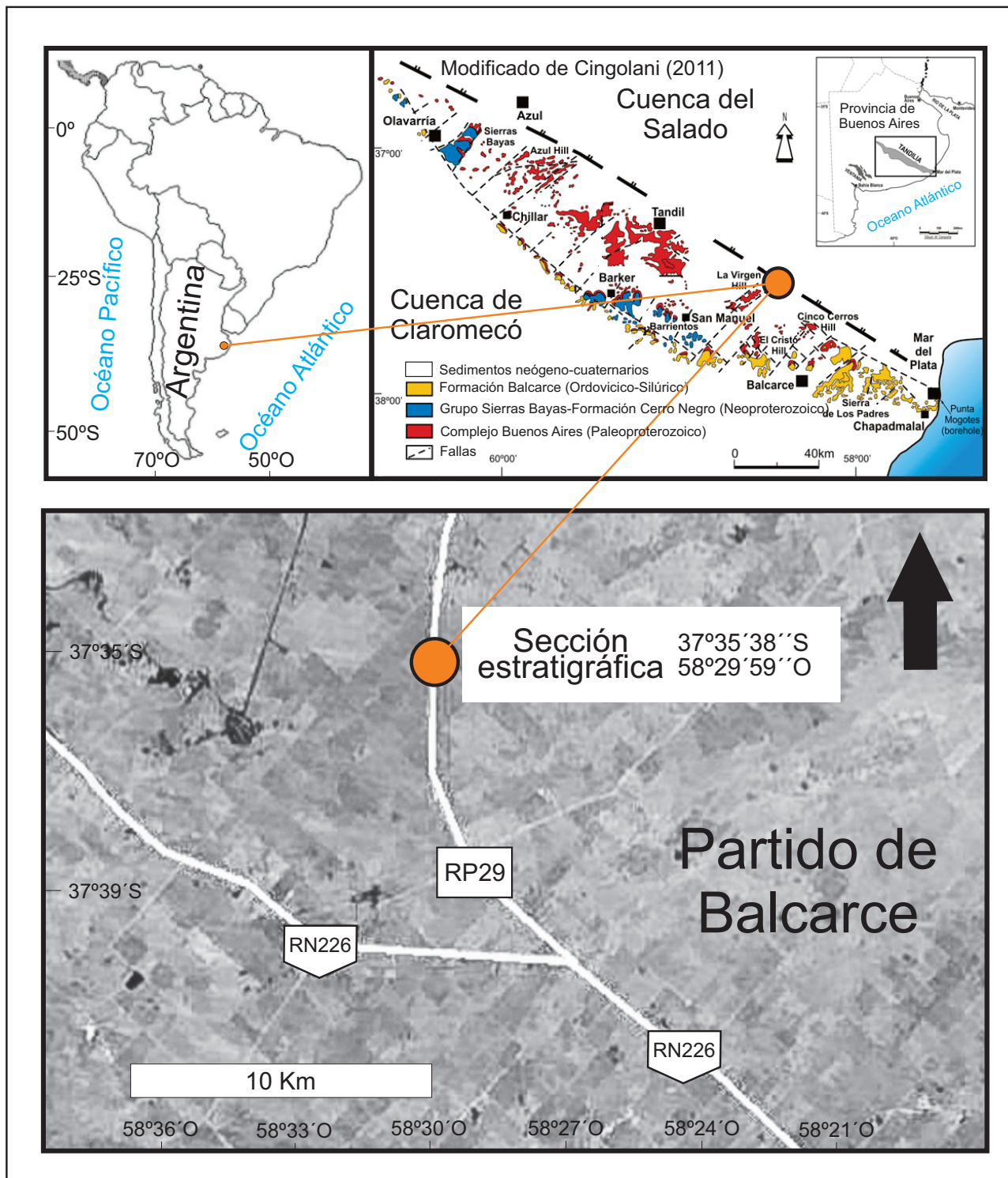


Figura 1 Ubicación de la sección estratigráfica analizada.



Figura 2 Fotografía de la sección estratigráfica analizada y descripción de las unidades.

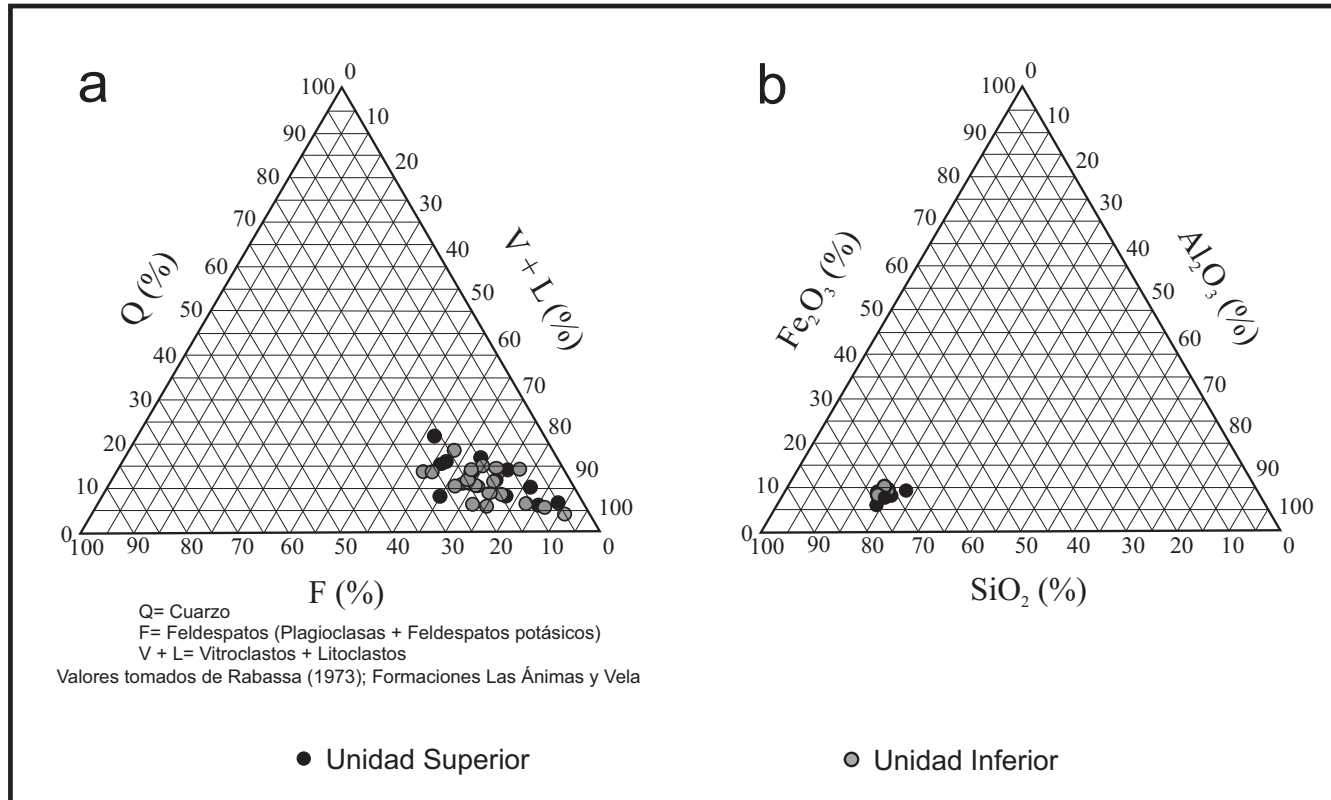


Figura 3 Diagramas ternarios. a) Mineralogía dominante en la fracción arena muy fina, valores tomados de Rabassa (1973); b) Composición química (Fe_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2).

redepositados por acción fluvial; desde el punto de vista edafológico conforman horizontes 2Ckkm y 2Ckm. Las unidades litológicas descritas se corresponden respectivamente con las formaciones Las Ánimas y Vela del esquema de Rabassa (1973). Una descripción sedimentológica, estratigráfica y pedológica de mayor detalle de la sección estratigráfica aquí tratada puede consultarse en Gómez Samus (2016) y Gómez Samus *et al.* (2016a, b, 2017).

3. Técnicas y equipamientos

De la sección estratigráfica descrita anteriormente se extrajeron 8 muestras (M1 a M8), de aproximadamente 0.5 kg de sedimento. Las mismas fueron seleccionadas por sus características morfológicas contrastantes, cuatro de la unidad superior y cuatro de la inferior. Las equidistancias verticales variaron entre 15 y 25 cm. La profundidad de las mismas y su correspondencia con los horizontes pedológicos se indica en las tablas 1 y 2.

En laboratorio, las muestras fueron secadas al aire, molidas y cuarteadas. Con este material se realizaron análisis químicos, tratamientos térmicos y la medición de parámetros magnéticos.

Mediante la utilización de un espectrómetro para fluorescencia de rayos-X modelo SPECTRO IQ del Laboratorio de Entrenamiento Multidisciplinario para la Investigación Tecnológica (LEMIT), fue posible la determinación y cuantificación de Ca, Si, Al y Fe, expresados como óxidos (Tabla 1). A 5 g de cada muestra se le adicionó un ligante (Binder BM-0002 Fluxana) en relación 5:1 en peso, a fin de impedir el movimiento de los granos durante el manejo de las muestras y posterior medición. De esta forma se confeccionaron pastillas de 32 mm de diámetro y de 3 a 5 mm de espesor mediante una prensa con presión de 15 t.

El tratamiento térmico fue realizado mediante una mufla de aproximadamente 13850 cm³, en atmósfera oxidante. Una porción de aproximadamente 20 g de muestra fue tratada a 550 °C durante tres horas para eliminar la materia orgánica y el agua

de composición. La diferencia de masa, expresada en forma porcentual, la denominamos pérdida por ignición a 550 °C (PI550) (Ball, 1964; Hoogsteen *et al.*, 2015). Posteriormente las muestras fueron incineradas a 1000 °C durante dos horas, descomponiéndose así el CaCO₃. Las mismas se dejaron enfriar al aire, y por diferencia de masa se obtuvo el porcentaje de CO₂ liberado, que fue multiplicado por el factor 2.27 (PM CaCO₃/PM CO₂) para estimar el %CaCO₃ (Tabla 1).

La determinación del color fue realizada mediante comparación visual con la tabla de Munsell, y fue realizada antes y después del tratamiento térmico. Los parámetros magnéticos se determinaron tanto en las muestras sin calcinar (natural) como en las calcinadas a 1000 °C. En ambos casos se realizó el mismo protocolo de medición, empero para las muestras calcinadas, en función de los resultados obtenidos, se realizaron mediciones adicionales. Aproximadamente 10 g de material se colocó en cajas plásticas de 8 cm³ y se le agregó adhesivo vinílico no magnético para fijar los granos durante la manipulación y la medición. Todas las mediciones se efectuaron en el Centro de Investigaciones en Física e Ingeniería del Centro de la Provincia de Buenos Aires (CIFICEN-CONICET-UNCPBA-CIC). En una primera etapa se realizaron mediciones magnéticas no destructivas, obteniéndose datos sobre la susceptibilidad magnética con un susceptibilímetro MS2 Bartington con sensor MS2B en baja (χ_{bf} , 470 Hz) y alta frecuencia (χ_{af} , 4700 Hz) y se calculó el factor susceptibilidad dependiente de la frecuencia [$\chi_{df}^{\%} = 100 \times (\chi_{bf} - \chi_{af} / \chi_{bf})$]. Luego, previa desmagnetización por campos alternos hasta 100 mT, fue medida la magnetización remanente isoterma (MRI). Para ello se utilizó un magnetómetro Minispín Molspín Ltd. y un magnetizador de pulso AC Scientific modelo IM-10-30. El campo máximo aplicado fue 2.4 T (MRI_{2.4T}). Mediante campo inverso se obtuvieron los valores de coercitividad de la remanencia (H_{cr}) y el coeficiente S (Coef. S) (MRI_{-0.3T}/MRI_{2.4T}). Las muestras calcinadas fueron desmagnetizadas a partir de la MRI_{2.4T} desde campos bajos (5 mT) hasta un máximo de 100 mT. Para ello se utilizó

un desmagnetizador por campos alternos Molspin Ltd. El porcentaje de remanencia a 100 mT de campo pico se conoce como Magnetización Remanente Residual (MRR). Los parámetros extensivos se presentan normalizados por la masa (χ_{bf} y $MRI_{2,4T}$). Los parámetros magnéticos se presentan en la Tabla 2, los valores se indican tanto para las muestras sin calcinar (Nat) como calcinadas a 1000 °C (Cal).

3.1. SIGNIFICADO DE LOS PARÁMETROS MAGNÉTICOS MEDIDOS

3.1.1. SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA

Es la capacidad de los materiales de magnetizarse en presencia relativa de un campo magnético externo. Depende de los minerales magnéticos presentes en el material, de su concentración y tamaño del grano. Todos los materiales poseen susceptibilidad magnética, sin embargo los registros más elevados se obtienen en los ferromagnéticos (*e.g.* hierro puro) y ferrimagnéticos (*e.g.* magnetita); en menor medida en los antiferromagnéticos, como es el caso de los óxidos de hierro naturales como la hematita.

La presencia de minerales magnéticos en forma de partículas ultrafinas ($< 0.03 \mu\text{m}$) produce un incremento en la susceptibilidad en baja frecuencia (χ_{bf}) respecto de la lectura en alta frecuencia (χ_{af}), de esta manera es posible determinar la presencia de nanopartículas superparamagnéticas (SP) mediante el factor susceptibilidad dependiente de la frecuencia ($\chi_{df\%}$). Cuando $\chi_{df\%} < 2 \%$ prácticamente no hay partículas SP; si los valores son mayores a 6 % indican una significativa contribución superparamagnética (Dearing, 1996).

3.1.2. MAGNETISMO REMANENTE ISOTERMAL (MRI)

Es la forma en que los materiales adquieren magnetización mediante la aplicación de pulsos magnéticos de intensidad creciente. La adquisición de remanencia magnética depende principalmente del tipo y concentración de los minerales magnéticos. Los materiales ferro (*sensu stricto*) y ferrimagnéticos registran los valores más elevados; los antiferromagnéticos los más bajos. Una vez que

la MRI adquiere un valor máximo, mediante la aplicación de pulsos magnéticos en sentido inverso (*back field*), es posible obtener información adicional como la coercitividad de la remanencia (H_{cr}), cuyo valor es el campo inverso necesario para reducir la MRI a cero. Sus valores dependen del carácter ferro-antiferromagnético de los materiales. Así, los valores elevados corresponden a materiales antiferromagnéticos y los bajos a materiales ferro y ferrimagnéticos. El coeficiente S (Coef. S) es el cociente entre la MRI obtenida a un campo inverso de 300 mT y la MRI de saturación (MRIS), en nuestro caso $MRI_{2,4T}$, indica la contribución relativa de especies ferro/ferrimagnéticas respecto a la mineralogía magnética total; valores cercanos a 1 indican la presencia de especies minerales ferro y ferrimagnéticas; valores cercanos a cero antiferromagnéticas. La Magnetización Remanente Residual (MRR) corresponde al porcentaje de remanencia tras aplicar un campo pico desmagnetizante de 100 mT a muestras previamente saturadas. Dado que las sustancias antiferromagnéticas presentan gran resistencia a la desmagnetización por campos magnéticos alternos (CMA), la MRR presenta los porcentajes más elevados cuando mayor es la contribución de dichas sustancias.

4. Resultados y análisis

En la Tabla 1 se indica el matiz (Munsell) tanto de las muestras sin calcinar (Nat) como calcinadas a 1000 °C (Cal), el porcentaje de pérdida por ignición a 550 °C (PI550) y el contenido porcentual de CaCO_3 , CaO , SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 .

Las muestras sin calcinar presentaron matices castaños, entre 7.5 YR y 10 YR. Luego de la calcinación, todas las muestras de la unidad superior presentaron color “rojo ladrillo” (matiz 2.5 YR). En cambio, en las muestras de la unidad inferior se obtuvieron matices entre 2.5 YR y 7.5 YR.

La PI550 varió entre 2.72 y 8.1 %. Las muestras de la unidad superior registraron el valor promedio más elevado (5.26 %), esto se debe principalmente a que las muestras extraídas de los horizontes

Tabla 1. Análisis químicos de las muestras de las unidades superior e inferior.

| Muestra | Prof. | Unidad | Hz. | Matiz | | PI550 | CaCO ₃ | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ |
|---------|-------|----------|------|---------|--------|-------|-------------------|------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | | | | Nat | Cal | | | | | | |
| M1 | 15 | Superior | A | 10YR | 2.5 YR | 8.1 | 1.6 | 3.1 | 64 | 14.3 | 5.3 |
| M2 | 35 | | Bt | 7.5YR | 2.5 YR | 6.1 | 2.3 | 2.8 | 57 | 18.6 | 7.3 |
| M3 | 55 | | BC | 7.5YR | 2.5 YR | 3.8 | 2 | 3.2 | 59.7 | 16.5 | 6.4 |
| M4 | 100 | | C | 7.5YR | 2.5 YR | 3 | 2.5 | 3.3 | 59.9 | 15.4 | 6.2 |
| M5 | 140 | Inferior | 2Ckm | 10 YR | 7.5 YR | 2.7 | 21.4 | 29.2 | 40.7 | 10 | 5.5 |
| M6 | 162 | | | 10 YR | 7.5 YR | 3.1 | 14.1 | 19.2 | 47.9 | 11.7 | 5.7 |
| M7 | 181 | | | 10 YR | 2.5 YR | 2.8 | 3.5 | 8.6 | 56.6 | 13.6 | 5.8 |
| M8 | 205 | | | 10 YR | 5 YR | 2.8 | 10.4 | 13.6 | 53 | 12.5 | 5.8 |
| | cm | | | Munsell | | % | | | | | |

del *solum* presentan elevado contenido de materia orgánica (principalmente M1) y mayor porcentaje de arcillas (principalmente M2). Las muestras de la unidad inferior registraron un valor promedio más bajo (2.85 %).

El contenido promedio de CaCO₃ fue 7.2 % y varió entre 1.6 y 21.4 %. Las muestras de la unidad superior presentaron los valores más bajos (promedio 2.1 %) y las de la unidad inferior los más elevados (promedio 12.3 %). Cabe resaltar que las muestras con menor contenido de CaCO₃ presentaron, luego del tratamiento térmico, los matices más rojizos (2.5 YR), en cambio las muestras con mayor contenido de CaCO₃ presentaron los matices más amarillos (7.5 YR).

El CaO presenta un coeficiente de correlación, muy fuerte y positivo (0.99), con el CaCO₃, esto indicaría que el contenido de CaO responde principalmente a la presencia de carbonato. El promedio de CaO fue 10.35 % y varió entre 2.76 y 29.21 %. De la misma forma que el CaCO₃, las muestras de la unidad superior presentaron valores de CaO considerablemente más bajos que las de la unidad inferior.

El valor promedio de SiO₂ fue 54.8 %; las muestras de la unidad superior presentaron un valor promedio de 60.1 % y las de la inferior de 49.5 %. El valor más elevado corresponde a la muestra del horizonte A del suelo actual y el más bajo a la muestra del tope de la unidad inferior, cuya concentración de CaCO₃ fue la más elevada del perfil. El valor promedio de Al₂O₃ fue 14.1 %; en la unidad superior se registró un promedio de 16.2 %

y la inferior 11.9 %. El valor más elevado corresponde a la muestra del horizonte Bt, esto se relacionaría con una mayor proporción de arcilla. El valor más bajo corresponde a la muestra con mayor contenido de CaCO₃.

El Fe₂O₃ promedio fue 5.98 %, las muestras de la unidad superior presentaron valores promedio de 6.29 % y las de la inferior 5.68 %. La mayor concentración se determinó en la muestra del horizonte Bt y la menor en la muestra del horizonte A; esto podría vincularse al proceso de iluviación de minerales portadores de hierro sugerido en Gómez Samus (2016) para suelos de la zona de estudio.

Es evidente que los porcentajes de SiO₂, Al₂O₃ y Fe₂O₃ están condicionados por la variabilidad del CaO. Por ello, los valores de estos tres elementos se recalcularon al 100 % y fueron graficados en el diagrama ternario de la Figura 3b. Se evidencia de esta manera que la concentración relativa de los elementos graficados es semejante para ambas unidades. Sólo se aparta levemente la muestra M2, del horizonte Bt, enriquecida en Al y Fe.

4.1. PARÁMETROS MAGNÉTICOS EN MUESTRAS SIN CALCINAR

El valor promedio de susceptibilidad magnética (χ_{bp}) fue $319.8 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$, siendo más elevado en la unidad superior ($362.7 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$) que en la inferior ($277 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$). En la unidad superior los valores se incrementan gradualmente hacia el tope.

Tabla 2. Parámetros magnéticos de las muestras sin calcinar (Nat) y calcinadas a 1000 °C (Cal) de las unidades superior e inferior.

| Muestra | Prof. | Unidad | Hz. | χ_{bf} | | $\chi_{v\%}$ | | MRI _{2,4T} | | H _{cr} | | Coef. S | | MRR |
|---------|-------|----------|------|--|-------|--------------|------|---|------|-----------------|-------|---------|------|------|
| | | | | Nat | Cal | Nat | Cal | Nat | Cal | Nat | Cal | Nat | Cal | Cal |
| M1 | 15 | Superior | A | 404.2 | 57.1 | 4.4 | 11.3 | 46.7 | 10.6 | 35.2 | 161.7 | 0.95 | 0.16 | 60.6 |
| M2 | 35 | | Bt | 367.6 | 61.6 | 4.1 | 11.4 | 40.3 | 9.5 | 37.3 | 252.7 | 0.95 | 0.06 | 67.6 |
| M3 | 55 | | BC | 349.3 | 91.7 | 2.9 | 11.8 | 44 | 11.3 | 38.4 | 118.8 | 0.95 | 0.25 | 53.1 |
| M4 | 100 | | C | 329.5 | 93.5 | 2.3 | 11 | 44.1 | 14.7 | 39.5 | 92.5 | 0.95 | 0.35 | 47.3 |
| M5 | 140 | Inferior | 2Ckm | 242.6 | 227.9 | 2.3 | 9.2 | 38.2 | 31.5 | 45.5 | 29 | 0.91 | 0.89 | 8.8 |
| M6 | 162 | | | 261.6 | 181.5 | 2.7 | 10.6 | 42.1 | 23.1 | 44.6 | 44.1 | 0.91 | 0.78 | 16.3 |
| M7 | 181 | | | 320 | 150.2 | 2.6 | 10.4 | 50.1 | 26.7 | 45.1 | 59.6 | 0.91 | 0.59 | 28.4 |
| M8 | 205 | | | 283.9 | 199.4 | 2 | 9.7 | 47.4 | 29.1 | 44.1 | 39 | 0.9 | 0.78 | 16.3 |
| | cm | | | 10 ⁻⁸ m ³ kg ⁻¹ | | % | | 10 ⁻³ Am ² kg ⁻¹ | | mT | | adim | | % |

El factor susceptibilidad dependiente de la frecuencia ($\chi_{di\%}$) osciló entre 2.0 y 4.4 %; los valores promedio fueron levemente más elevados en la unidad superior (3.4 %) que en la inferior (2.4 %). De forma análoga a la susceptibilidad, en la unidad superior los valores se incrementan hacia el tope, indicando una contribución de partículas superparamagnéticas levemente mayor en los horizontes del *solum*.

La MRI_{2,4T} promedio fue 44 x10⁻³ Am²kg⁻¹, osciló entre 38.2 y 50.1 x10⁻³ Am²kg⁻¹; en ambas unidades el valor fue cercano al promedio.

El valor promedio de coercitividad de la remanencia (H_{cr}) fue 41.2 mT; la unidad superior registró valores levemente más bajos, con un promedio de 37.6 mT; el promedio para las muestras de la unidad inferior fue 44.8 mT. En la unidad superior los valores disminuyen hacia el tope; el valor más bajo corresponde a la muestra del horizonte A.

El Coef. S varió entre 0.90 y 0.95; todas las muestras de la unidad superior registraron un valor de 0.95; el valor promedio en las muestras de la unidad inferior fue 0.91.

El diseño de las curvas de MRI (adquisición y *back field* de las muestras sin calcinar) (Figura 4), los valores de H_{cr} relativamente bajos, así como los Coef. S cercanos a 1, son indicativos de que la señal magnética es dominada por especies ferrimagnéticas. En la Figura 5, según el gráfico de H_{cr} vs. MRIS/ χ_{bf} (Peters y Dekkers, 2003), los valores son coincidentes con el campo de la magnetita-titanomagnetita-maghemita. No obstante, se evidencian algunas diferencias entre ambas unidades, las más

significativas corresponden a los valores de susceptibilidad (χ_{bf}), H_{cr} y Coef. S. Éstas se vincularían principalmente a dos causas: por un lado a la dilución de la señal magnética provocada por una mayor concentración de CaCO₃ en la unidad inferior, y por otro, al incremento de la señal vinculado a la pedogénesis actual en la unidad superior, esto último estaría en relación con el leve incremento de $\chi_{di\%}$. Asimismo, los valores de H_{cr} y Coef. S indicarían una presencia relativamente más elevada de partículas de baja coercitividad en la unidad superior, esto en parte podría corresponderse con la neoformación de minerales ferrimagnéticos como la maghemita en relación a los procesos pedogenéticos, como fue sugerido por Maher (1986), Avramov *et al.* (2006), Bartel *et al.* (2011), entre otros. El análisis de parámetros magnéticos y datos geoquímicos en relación a procesos pedogenéticos será brindado en futuras contribuciones.

4.2. PARÁMETROS MAGNÉTICOS EN MUESTRAS CALCINADAS

La χ_{bf} osciló entre 57.1 y 227.9 x10⁻⁸ m³/kg; el promedio fue 132.9 x10⁻⁸ m³/kg, siendo más elevado en la unidad inferior (189.7 x10⁻⁸ m³/kg) que en la superior (76 x10⁻⁸ m³/kg). En la unidad superior, contrariamente a lo registrado en las muestras sin calcinar, los valores disminuyen hacia el tope.

Los valores de $\chi_{b\%}$ indican elevada participación de partículas con propiedades superparamagnéticas en todas las muestras calcinadas. El promedio fue 10.7 %, con escasa variación (entre 9.2 y 11.8 %); al igual que en las muestras sin calcinar,

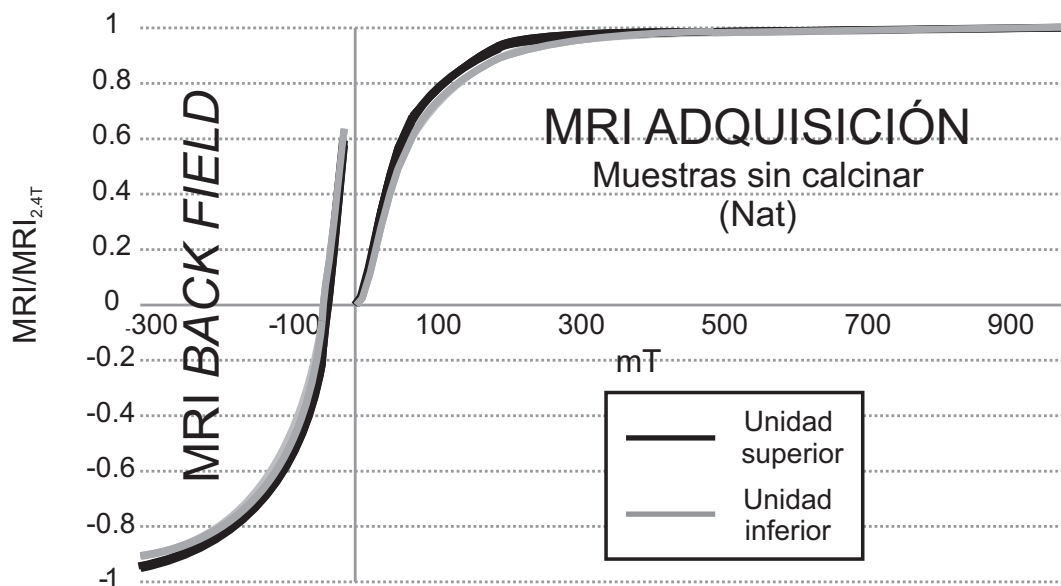
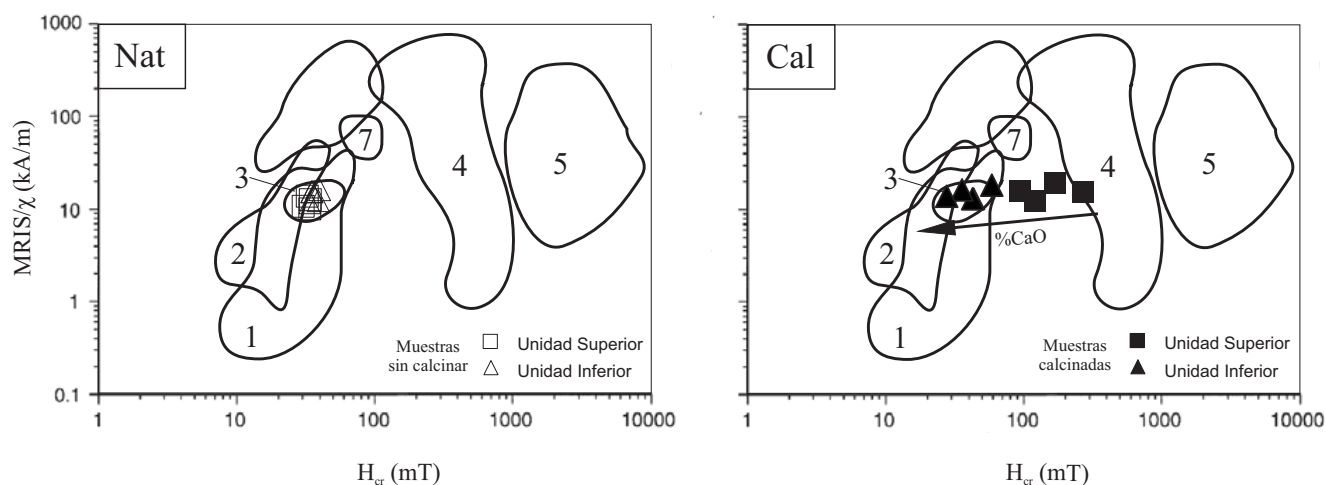


Figura 4 Curvas de adquisición y campo inverso (*back field*) del Magnetismo Remanente Isotermal (MRI) de las muestras sin calcinar (Nat).



1 Magnetita 2 Titanomagnetitas 3 Maghemita 4 Hematita 5 Goethita 6 Pirrotita 7 Greigita

Figura 5 Diagrama $MRIS/\chi$ vs. H_{cr} de Peters y Dekkers (2003). Izquierda: muestras sin calcinar; derecha: muestras calcinadas.

los valores fueron levemente más elevados en la unidad superior.

La $MRI_{2.4T}$ promedio fue $19.6 \times 10^{-3} \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$, osciló entre 9.5 y $31.5 \times 10^{-3} \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$. Las muestras de la unidad superior registraron valores más bajos (promedio $11.5 \times 10^{-3} \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$) que las de la unidad inferior (promedio $27.6 \times 10^{-3} \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$). En la Figura 6a se indican las curvas de adquisición de

las muestras calcinadas. Como se observa en la Figura 6a, las muestras de la unidad inferior tienden a alcanzar la saturación a campos más bajos que las de la unidad superior.

Como se observa en las curvas de *back field* de la Figura 6b, la H_{cr} presentó elevada variación ($29.0 - 252.7 \text{ mT}$); el valor promedio fue 99.7 mT ; la unidad superior registró los valores más elevados,

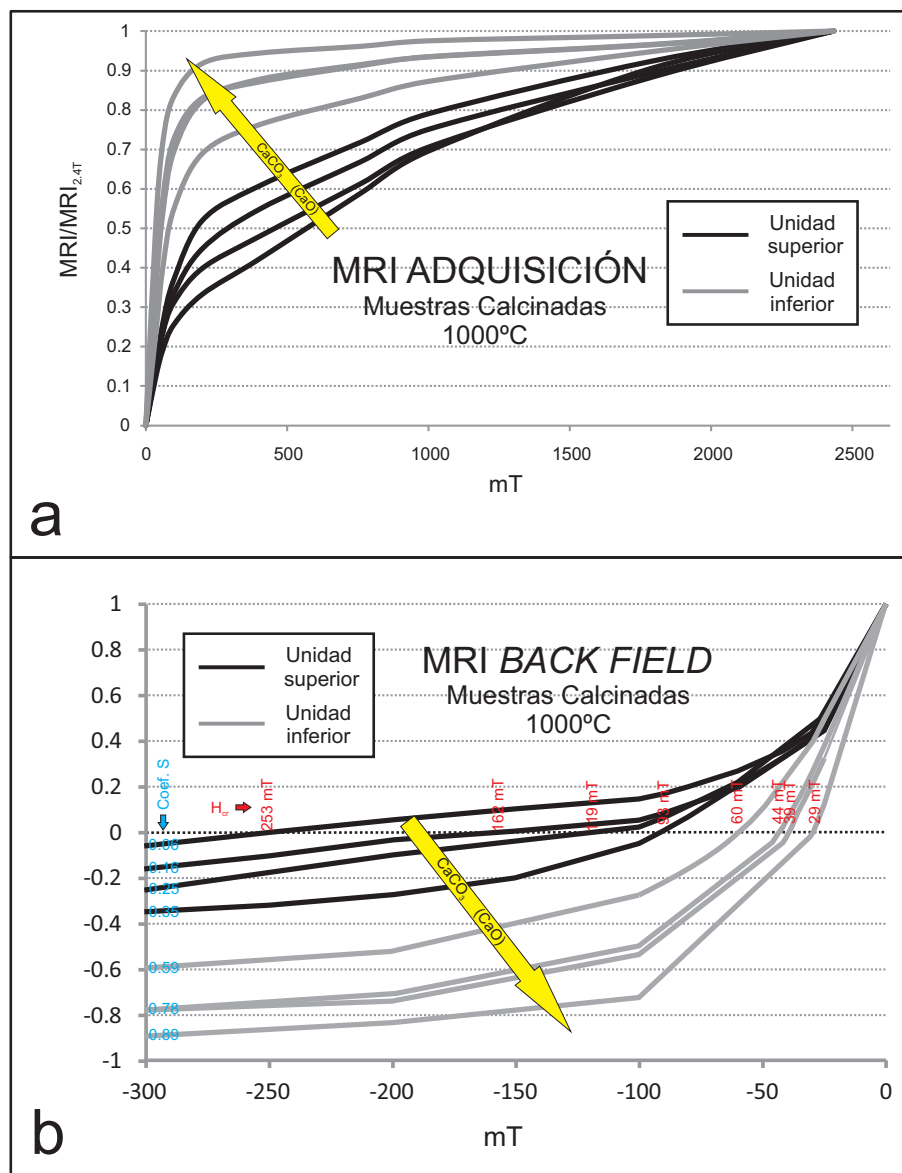


Figura 6 a) Curvas de adquisición del MRI y b) curvas de campo inverso (MRI-back field) de las muestras calcinadas.

entre 92.5 y 252.7 mT, con un promedio de 156.4 mT. La H_{cr} promedio de las muestras de la unidad inferior fue 42.9 mT, los valores variaron entre 29.0 y 59.6 mT.

Acorde con los valores de H_{cr} , el Coef. S también registró elevada variación, entre 0.06 y 0.89, con un promedio de 0.48; las muestras de la unidad superior registraron los valores más bajos, entre 0.06 y 0.35, con un promedio de 0.21. El valor promedio del Coef. S en las muestras de la unidad inferior fue 0.76; oscilaron entre 0.59 y 0.89.

En la Figura 7 se indican las curvas de desmagnetización por CMA a partir de la $MRI_{2.4T}$ de las muestras de la unidades inferior y superior; el valor obtenido a 100 mT de campo pico aplicado corresponde a la magnetización remanente residual (MRR). Como se observa en la Figura 7, las muestras de la unidad superior presentaron mayor resistencia al proceso de desmagnetización que las de la unidad inferior. La MRR osciló entre 8.8 % y 67.6 %, con un promedio de 37.2 %. En las muestras de la unidad superior se registraron

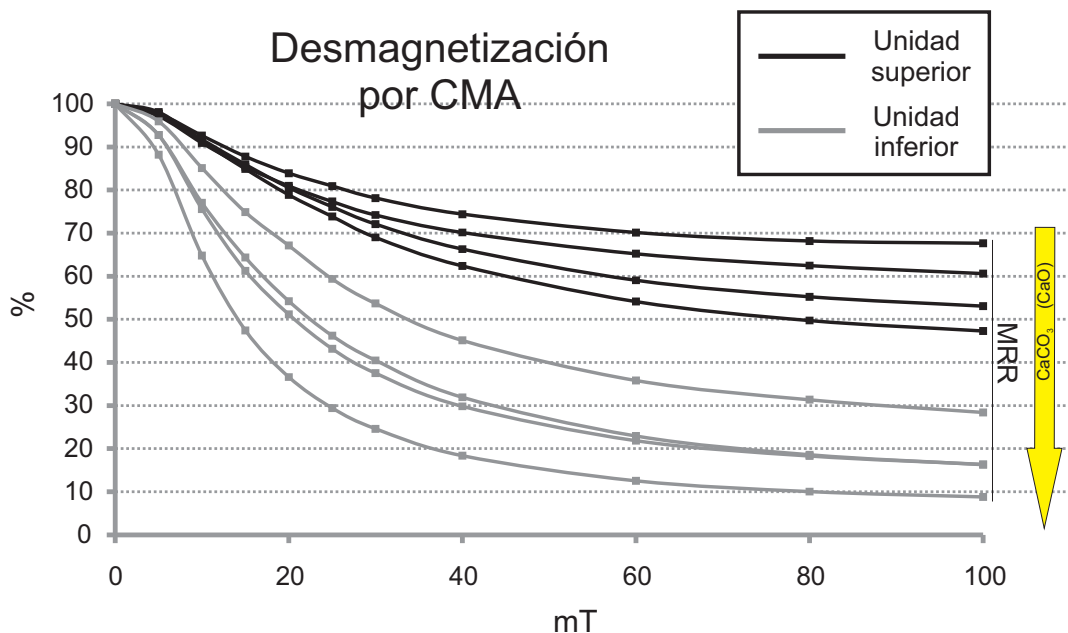


Figura 7 Curvas de desmagnetización por campos magnéticos alternos (CMA) de las muestras calcinadas a partir de la $MRI_{2.4T}$.

valores destacadamente más elevados (promedio 57.2 %) que en las de la unidad inferior (promedio 17.5 %).

En las muestras de sedimento calcinado, los valores de los parámetros extensivos (χ_{bf} y $MRI_{2.4T}$) fueron de menor magnitud que en las muestras sin calcinar, siendo más bajos en la unidad superior. El patrón de comportamiento antes y después de la calcinación para dichos parámetros se indica mediante los histogramas de la Figura 8a, donde las barras blancas corresponden a las muestras sin calcinar y las negras a las calcinadas. Los valores magnéticos se refieren a las unidades superior e inferior y al contenido de CaO. Claramente se evidencia una inversión de los valores de los parámetros extensivos por calcinación, esto es, en las muestras sin calcinar son más elevados en la unidad superior y más bajos en la inferior; en cambio tras calcinar ocurre lo contrario. La $MRI_{2.4T}$ no presentó variación considerable en las muestras sin calcinar, sin embargo luego del tratamiento térmico se define una tendencia, con valores más bajos en la unidad superior.

El factor $\chi_{bf\%}$ registró valores considerablemente más elevados en las muestras calcinadas respecto a

los registrados en las muestras sin calcinar, lo que indicaría una elevada proporción de nanopartículas con comportamiento superparamagnético, formadas durante el proceso de calcinación, o bien durante el enfriamiento al aire.

Los valores de H_{cr} , luego de la calcinación, se incrementaron considerablemente en las muestras de la unidad superior, en cambio en las muestras de la unidad inferior son semejantes a los de las muestras sin calcinar.

El Coef. S disminuyó respecto al valor obtenido en las muestras sin calcinar, sin embargo esta disminución es mucho más marcada en las muestras de la unidad superior.

En cuanto a la mineralogía magnética de las muestras calcinadas, los valores elevados de H_{cr} y MRR, y los Coef. S cercanos a cero indicarían que en las muestras de la unidad superior predominan especies antiferromagnéticas, posiblemente hematita en función del color. En cambio en las muestras de la unidad inferior, los bajos valores de H_{cr} y MRR, los Coef. S cercanos a 1, así como los valores más elevados de los parámetros extensivos (χ_{bf} y $MRI_{2.4T}$), son consistentes con una mayor contribución de especies ferrimagnéticas que en

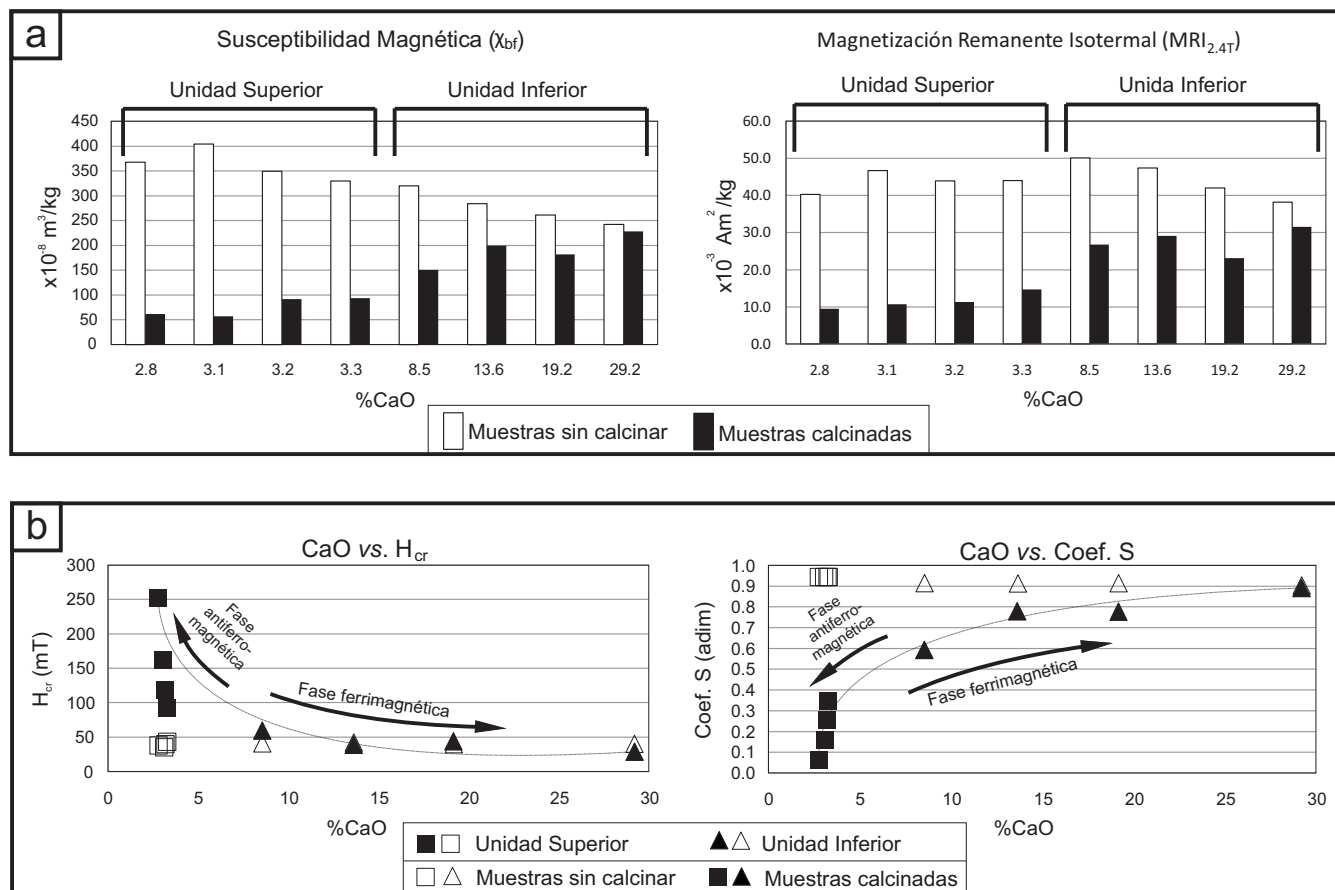


Figura 8 a) Parámetros extensivos (χ_{bf} y $MRI_{2,4T}$) en muestras sin calcinar y calcinadas a 1000 °C de las unidades superior e inferior. b) Gráficos CaO vs. parámetros intensivos (H_{cr} y Coef. S) de las muestras calcinadas a 1000 °C.

las muestras de la unidad superior. En el diagrama H_{cr} vs. $MRI_{2,4T}/\chi_{bf}$ de la Figura 5 se grafican las muestras calcinadas; es posible observar que las muestras de la unidad superior se aproximan al campo de hematita y las de la inferior a los campos de magnetita, titanomagnetitas y maghemita. Dado que la principal diferencia entre ambas unidades corresponde al contenido de CaO (o bien CaCO_3 inicial), a los fines de relacionar la variación de los parámetros magnéticos obtenidos en las muestras calcinadas, se calcularon los coeficientes de correlación lineal (R) y $\log_{10}(R_{\log_{10}})$, entre los contenidos de CaO y CaCO_3 , y los parámetros magnéticos (Tabla 3). En todos los casos los coeficientes de correlación fueron fuertes a muy fuertes, donde $R_{\log_{10}}$ presentó en la mayoría de los casos correlaciones levemente más fuertes que R. Los coeficientes de correlación fueron levemente más

fuertes para CaO que para CaCO_3 . Las correlaciones positivas fueron con χ_{bf} , $MRI_{2,4T}$ y Coef. S, y las negativas con χ_{bf} , H_{cr} y MRR. En la Figura 8b se muestran los gráficos CaO vs. H_{cr} y CaO vs. Coef. S, y se indican las muestras de las unidades superior (cuadrados negros) e inferior (triángulos negros). En la misma se puede observar que a partir de contenidos de aproximadamente entre 4 y 8 % de CaO la señal de la fase ferrimagnética en las muestras calcinadas se vuelve dominante.

5. Discusión

Los resultados obtenidos, son en líneas generales consistentes con lo señalado en Maniatis *et al.* (1981), Cultrone *et al.* (2001) y Cultrone (2001) en cuanto a la influencia del CaO (o bien CaCO_3

Tabla 3. Correlación lineal y log10 entre CaCO₃ y CaO y los parámetros magnéticos de las muestras sin calcinar y calcinadas.

| Correlación | | χ_{bf} | | $\chi_{af\%}$ | | MRI _{2,4T} | | H _{cr} | | Coef. S | | MRR |
|--------------------|-------------------|-------------|------|---------------|-------|---------------------|------|-----------------|-------|---------|------|-------|
| | | Nat | Cal | Nat | Cal | Nat | Cal | Nat | Cal | Nat | Cal | Cal |
| Lineal (R) | CaCO ₃ | -0.89 | 0.89 | -0.5 | -0.84 | -0.52 | 0.78 | 0.74 | -0.66 | -0.75 | 0.86 | -0.85 |
| | CaO | -0.9 | 0.91 | -0.51 | -0.86 | -0.44 | 0.83 | 0.79 | -0.7 | -0.79 | 0.89 | -0.88 |
| Log 10 (Rlog10) | CaCO ₃ | -0.97 | 0.91 | -0.62 | -0.88 | -0.39 | 0.85 | 0.84 | -0.89 | -0.87 | 0.78 | -0.97 |
| | CaO | -0.94 | 0.94 | -0.61 | -0.9 | -0.23 | 0.92 | 0.9 | -0.93 | -0.93 | 0.85 | -0.99 |

inicial) en la mineralogía de los óxidos de hierro formados durante la calcinación de sedimentos; fundamentalmente en que los bajos contenidos de CaO propician incrementos en la formación de hematita. Sin embargo, la idea planteada por Maniatis *et al.* (1981), acerca de que la disminución en el contenido de dicho óxido en muestras con elevado CaO se debería a que el hierro quedaría capturado en la red cristalina de los silicatos y aluminosilicatos de calcio formados a altas temperaturas, resulta contradictoria con los resultados obtenidos en este trabajo, pues el carácter diamagnético (o bien paramagnético) de los silicatos y aluminosilicatos formados no explicaría el comportamiento magnético de las muestras, afín a especies ferrimagnéticas. Una explicación del comportamiento observado es que durante el proceso de descarbonatación (a partir de los 800 °C) y formación de silicatos cálcicos, se produzcan localmente, condiciones que conllevan a la reducción del estado de oxidación del hierro y la consecuente formación de minerales ferrimagnéticos, fenómeno que siguiendo a Jordanova y Jordanova (2016) podría vincularse acción de los gases liberados (CO/CO₂).

Cabe destacar que en los difractogramas expuestos en Cultrone *et al.* (2001) y Cultrone (2001) no se evidencian minerales como magnetita, titanomagnetita o maghemita en muestras calcinadas; esto sugiere que la fase ferrimagnética determinada no se correspondería necesariamente con dichos minerales. Brearley (1986), en estudios sobre xenolitos pelíticos, que habrían estado expuestos a temperaturas entre 750 – 900 °C indicó la presencia de hercinita (FeAl₂O₄). Este mineral corresponde al extremo de la solución sólida magnetita-hercinita (Fe₃O₄-FeAl₂O₄) la cual, según Golla-Schiedler

et al. (2005) y Dekkers (2007) presenta estructura ferrimagnética. Si bien existen discrepancias acerca de las características magnéticas específicas de dicho mineral (Dutta y Sharma, 2011, Fukushima *et al.*, 2013), la presencia de fases correspondientes a la solución sólida magnetita-hercinita resulta factible teniendo en cuenta las concentraciones relativamente elevadas de aluminio (Al₂O₃) en las muestras tratadas; esto es sin duda un motivo de análisis para futuras contribuciones.

Por otro lado Bidegain *et al.* (2010), en un estudio sobre polución por carbón de coque en la localidad de Ensenada (Argentina), indicaron que durante el proceso de producción, en el horno de la fábrica, se forman nano-esferas magnéticas cuya composición química es dominada por hierro (97 %) y el porcentaje de oxígeno es muy bajo (alrededor de 3 %), es decir, se aproximan al α Fe (ferromagnético). Comportamientos similares se obtuvieron en estudios magnéticos realizados sobre cemento Portland (Bidegain *et al.*, 1999). Los autores determinaron, que en esos materiales, se obtiene una gran estabilidad de las direcciones de magnetización. El estudio mediante DRx y otras técnicas indicó que la remanencia que se obtiene en el cemento portland industrial se debe a α Fe.

Un aspecto importante a resaltar, en coincidencia con lo registrado por Oldfield y Crowther (2007) en materiales arqueológicos, son los elevados valores de $\chi_{bf\%}$, los cuales evidencian una elevada formación de nanopartículas con propiedades superparamagnéticas vinculadas al proceso de calcinación. No fue posible establecer un patrón claro entre los valores de $\chi_{bf\%}$ obtenidos en las muestras calcinadas con otros parámetros obtenidos en las muestras sin calcinar; no obstante se estima que la presencia de estas partículas estaría en relación

con la abundancia de la fracción arcilla en el sedimento original.

6. Conclusiones y aspectos más relevantes

El contenido de carbonato de calcio inicial influye considerablemente en las propiedades magnéticas de los sedimentos afectados por temperatura.

Las muestras analizadas presentaron antes del tratamiento térmico una mineralogía magnética similar pero contenidos variables de CaCO_3 . Los parámetros magnéticos obtenidos en estas son consistentes con una señal magnética dominada por magnetita-titanomagnetita-maghemita.

En las muestras calcinadas a 1000°C , los parámetros magnéticos variaron significativamente respecto a los obtenidos en las muestras sin calcinar y también en relación al contenido de CaO (o bien al CaCO_3 inicial).

En las muestras que presentaron menores porcentajes de CaO , la composición magnética luego de la calcinación, presentó comportamientos afines a la hematita, sin embargo, a medida que la concentración de CaO aumenta, se evidenció la señal de una fase ferrimagnética que se vuelve dominante a partir de 4 – 8 % de CaO .

Por otro lado cabe resaltar los elevados valores de $\chi_{\text{di}}^{\text{FM}}$ determinados en las muestras calcinadas. Esto indicaría una gran proporción de nanopartículas con comportamiento superparamagnético, formadas durante el proceso térmico.

En una primera aproximación estimamos que el calentamiento y el enfriamiento al aire pueden generar fases magnéticas a partir de la composición inicial de los sedimentos. Los procesos de transformación química y mineralógica y su relación con el contenido de CaO (CaCO_3) son objeto de estudio y esperamos aportar interpretaciones en tal sentido en próximas contribuciones.

7. Agradecimientos

Los autores agradecen al LEMIT, a la CIC y al CONICET por el apoyo brindado para realizar este trabajo. Asimismo agradecemos al Instituto de Física Arroyo Seco (CIFICEN-CONICET-UNCPBA-CIC) por permitir el uso de sus equipos e instalaciones. Los comentarios y sugerencias efectuados por la Doctora Bógalo Román y un revisor anónimo mejoraron sustancialmente el presente trabajo.

8. Referencias

- Avramov, V., Jordanova, D., Hoffman, V., Roesler, W., 2006, The role of dust source area and pedogenesis in three loess-paleosol sections from north Bulgaria: a mineral magnetic study: *Studia Geophysica et Geodaetica*, 50, 259–282.
- Ball, D.F., 1964, Loss-on-Ignition as an estimate of organic matter and organic carbon in non-calcareous soils: *Journal of Soil Science*, 15, 84–92.
- Bartel, A., Bidegain, J.C., Sinito, A.M., 2011, Magnetic parameter analysis of a climosequence of soils in the Southern Pampean Region, Argentina: *Geofísica Internacional*, 50, 9–22.
- Bauluz, B., Mayayo, M.J., Yuste, A., Fernandez-Nieto, C., Gonzalez Lopez, J.M., 2004, TEM study of mineral transformations in fired carbonated clays: relevance to brick making: *Clay Minerals*, 39, 333–344.
- Bidegain, J.C., Sinito, A.M., Rodriguez, M.E., 1999, Remanent Magnetization in Portland-Cement-Based Materials: *Studia geophysica et geodaetica*, 43, 289–302.

- Bidegain, J.C., Chaparro, M.A.E., Marié, D.C., Jurado, S., 2010, Air pollution caused by manufacturing coal from petroleum coke in Argentina: *Environmental Earth Sciences*, 62, 847–855.
- Brearley, A.J., 1986, An electron optical study of muscovite breakdown in politic xenolith during pirometamorphism: *Mineralogical Magazine*, 357, 385–397.
- Camilión, M.C., 1993, Clay mineral composition of pampean loess (Argentina): *Quaternary International*, 17, 27–31.
- Cingolani, C.A., 2011, The Tandilia System of Argentina as a southern extension of the Río de La Plata cratón: An overview: *International Journal of Earth Science*, 100, 221–242.
- Cultrone, G., 2001, Estudio mineralógico-petrográfico y físico-mecánico de ladrillos macizos para su aplicación en intervenciones del Patrimonio Histórico: España, Universidad de Granada, tesis doctoral, 293 p.
- Cultrone, G., Rodríguez Navarro, C., Sebastian, E., Cazalla, O., de la Torre, M.J., 2001, Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing: *European Journal of Mineralogy* 13, 621–634.
- Dearing, J.A., Dann, R.J.L., Hay, K., Lees, J.A., Loveland, P.J., O'Grady, K., 1996, Frequency-dependent susceptibility measurements of environmental materials: *Geophysical Journal International*, 124, 228–240.
- Dekkers, M.J., 2007, Magnetic Proxies, *en* Gubbins, D., Herrero-Barvera, E. (eds), *Encyclopedia of Geomagnetism and Paleomagnetism*: Dordrecht, Países Bajos, Springer, 525–528.
- Dutta, P., Sharma, G., 2011, Synthesis and magnetic behavior of spinel FeAl_2O_4 nanoparticles: *Materials Science and Engineering*, B176, 177–180.
- Fukushima, J., Hayashi, Y., Takizawa, H., 2013, Structure and magnetic properties of FeAl_2O_4 synthesized by microwave magnetic field irradiation: *Journal of Asian Ceramic Societies*, 1, 41–45.
- Gedye, S.J., Jones, R.T., Tinner, W., Amman, B., Oldfield, F., 2000, The use of mineral magnetism in the reconstruction of fire history: a case study from Lago di Origlio, Swiss Alps: *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleocology*, 164, 101–110.
- Golla-Schindler, U., O'Neill, H., Putnis, A., 2005, Direct observations of spinodal decomposition in the magnetite-hercynite system by susceptibility measurements and transmission electron microscopy: *American Mineralogist*, 90, 1278–1283.
- Gómez Samus, M.L., 2016, Magnetoestratigrafía y parámetros magnéticos en sedimentos del Cenozoico tardío del sector Tandil-Balcarce-Mar del Plata: La Plata, Argentina, Universidad Nacional de La Plata, tesis doctoral, 430 p.
- Gómez Samus, M.L., Rico, Y., Bidegain, J.C., 2016a, Magnetoestratigrafía en sucesiones del Cenozoico tardío del área de Sierras de Balcarce, Tandilia: *Revista de la Asociación Argentina de Geología (RAGA)*, 73, 588–607.
- Gómez Samus, M.L., Rico, Y., Bidegain, J.C., 2016b, Señal magnética en suelos del centro de la provincia de Buenos Aires, Argentina: *Latin American Journal of Sedimentology and Basin Analysis*, 23, 93–110.
- Gómez Samus, M.L., Rico, Y., Bidegain, J.C., 2017, Magnetostratigraphy and magnetic parameters in Quaternary sequences of Balcarce, Argentina. A contribution to understand the magnetic behaviour in Cenozoic sediments of South America: *GeoResJ*, 13, 66–82, doi: 10.1016/j.grj.2017.02.005.
- Hanesch, M., Stanjek, H., Petersen, N., 2006, Thermomagnetic measurements of soil iron minerals: the role of organic carbon: *Geophysical Journal International*, 165, 53–61.

- Hoogsteen, M.J.J., Lantinga, E.A., Bakker, E.J., Groot, J.C.J., Titttonell, P.A., 2015, Estimating soil organic carbon through loss on ignition: effects of ignition conditions and structural water loss: *European Journal of Soil Science*, 66, 320–328.
- Iñiguez, A.M., Scoppa, C.O., 1970, Los minerales de arcilla de los suelos «zonales» ubicados entre los ríos Paraná y Salado (provincia de Buenos Aires): *Revista de Investigaciones Agropecuarias*, II, 1–41.
- Jordanova, D., Jordanova, N., 2016, Thermomagnetic Behavior of Magnetic Susceptibility - Heating Rate and Sample Size Effects: *Frontiers in Earth Science*, 3, 90, doi: 10.3389/feart.2015.00090.
- Kletetschka, G., Banerjee, S.K., 1995, Magnetic stratigraphy of Chinese loess as a record of natural fires: *Geophysical Research Letters*, 22, 1341–1343.
- Le Borgne, E., 1955, Abnormal susceptibility of topsoil: *Annales de Géophysique*, 11, 399–419.
- Le Borgne, E., 1960, Influence du feu sur les propriétés magnétiques du sol et du granite: *Annales de Géophysique*, 16, 159–195.
- Maggetti, M., 1982, Phase analysis and its significance for technology and origin, *en* Olin, J.S., Franklin, A.D. (eds.), *Archaeological Ceramics*: Washington, D.C., E.U.A., Smithsonian Institution Press, 121–134.
- Maher, B.A., 1986, Characterization of soils by mineral magnetic measurements: *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 42, 76–92.
- Maher, B.A., Thompson, R., 1999, Palaeomonsoons I: the magnetic record of palaeoclimate in the terrestrial loess and palaeosol sequences, *en* Maher, B.A., Thompson, R. (eds.), *Quaternary Climates, Environments and Magnetism*: Cambridge, Cambridge University Press, 81–125.
- Maniatis, Y., Simopoulos, A., Kostikas, A., 1981, Moessbauer study of the effect of calcium content on iron oxide transformations in fired clays: *Journal of the American Ceramic Society*, 64, 263–269.
- Minervini, M.G., Morrás, H.J.M., Taboada, M.A., 2015, Susceptibilidad magnética como posible marcador de los efectos del fuego en suelos de la selva pedemontana de las Yungas jujeñas (resumen), *en* VI Congreso Argentino de Cuaternario y Geomorfología: Ushuaia, Argentina, 124–125.
- Oldfield, F., Crowther, J., 2007, Establishing fire incidence in temperate soils using magnetic measurements: *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 249, 362–369.
- Peters, T., Iberg, R., 1978, Mineralogical changes during firing of calcium-rich brick clays: *American Ceramic Society Bulletin*, 57, 503–509.
- Peters, C., Dekkers, M.J., 2003, Selected room temperature magnetic parameters as a function of mineralogy, concentration and grain size: *Physics and Chemistry of the Earth*, 28, 659–667.
- Rabassa, J., 1973, *Geología Superficial en la hoja “Sierras de Tandil”, provincia de Buenos Aires*: Argentina, Laboratorio de Entrenamiento Multidisciplinario para la Investigación Tecnológica, 240, 115–160.
- Rathossi, C., Pontikes Y., Tsolis-Katagas P., 2010, Mineralogical differences between ancient sherds and experimental ceramics: Indices for firing conditions and post-burial alteration (resumen), *en* 12th International Congress of the Geological Society of Greece: Patras, Grecia, Geological Society of Greece, 856–865.
- Riccardi, M.P., Messiga, B., Duminuco, P., 1999, An approach to the dynamics of clay firing: *Applied Clay Science*, 15, 393–409.
- Roberts, P.A., 2015, Magnetic mineral diagenesis: *Earth-Science Reviews*, 151, 1–47.
- Rummery, T.A., Bloemendal, J., Dearing, J., Oldfield, F., 1979, The persistence of fire-induced magnetic oxides in soils and lake sediments: *Annales de Géophysique*, 35, 103–107.

- Schultz, P., Zarate, M., Hames, W., Camilion, C., King, J., 1998, A 3.3 Ma impact in Argentina and possible consequences: *Science*, 282, 2061–2063.
- Teruggi, M.E., 1957, Nature and Origin of Argentine Loess: *Journal of Sedimentary Petrology*, 27, 322–332.
- Tite, M.S., Maniatis, Y., 1975, Examination of ancient pottery using the scanning electron microscope: *Nature*, 257, 122–123.
- Trindade, M.J., Dias, M.I., Coroado, J., Rocha, F., 2009, Mineralogical transformations of calcareous rich clays with firing: A comparative study between calcite and dolomite rich clays from Algarve, Portugal: *Applied Clay Science*, 42, 345–355.
- Zárate, M.A., Podgorny, I., 2011, Apuntes para una biografía científica de las escorias y “tierras cocidas” de las pampas: Argentina, Asociación Paleontológica Argentina, Publicación Especial 12. Vida y obra de Florentino Ameghino, 91–100.