

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Ciencias Geológicas

Estudio de la mineralogía y geoquímica del Sistema Vaca Muerta-Quintuco (Tithoniano-Valanginiano) de la Cuenca Neuquina y su implicancia en las reconstrucciones paleoambientales, paleoclimáticas y diagenéticas

Tesis presentada para optar al título de Doctor de la Universidad de Buenos Aires en el área Ciencias Geológicas

Ignacio Andrés Capelli

Director de tesis:Dr. Roberto A. ScassoCo-directora de tesis:Dra. Fernanda CraveroConsejero de estudios:Dr. Ricardo M. Palma

Lugar de trabajo: Instituto de Geociencias Básicas, Aplicadas y Ambientales de Buenos Aires

Buenos Aires, 2021

Estudio de la mineralogía y geoquímica del Sistema Vaca Muerta-Quintuco (Tithoniano-Valanginiano) de la Cuenca Neuquina y su implicancia en las reconstrucciones paleoambientales, paleoclimáticas y diagenéticas

Resumen

El sistema Vaca Muerta-Quintuco (Tithoniano-Valanginiano) de la Cuenca Neuquina es una secuencia marina, constituida principalmente por fangolitas y margas con alto contenido de carbono orgánico total (COT). El sistema representa la transición paleoambiental desde un ambiente de rampa carbonática (Fm. Vaca Muerta) a un ambiente marino mixto siliciclástico-carbonático (Fm. Quintuco). La Fm. Vaca Muerta es objetivo de exploración de hidrocarburos no-convencionales y es considerada internacionalmente como uno de los *plays* más exitosos fuera de los Estados Unidos.

Con el fin de mejorar el entendimiento de los procesos sedimentarios, paleoambientales y climáticos que regularon la mineralogía y geoquímica del sistema, se realizó un estudio detallado de las Fms. Vaca Muerta y Quintuco, y unidades temporalmente equivalentes (Fm. Picún Leufú) en cinco afloramientos ubicados en la Faja Plegada y Corrida, dispuestos en una transecta surnorte de 360 km de longitud. La transecta abarca tres regiones geográficas de la cuenca, que difieren en su historia geológica: Zapala (sur de Neuquén), Chos Malal (norte de Neuquén) y Malargüe (sur de Mendoza). Los resultados incluyen observaciones petrográficas, mineralogía de roca total, mineralogía de arcillas (fracción <2 μ m), geoquímica de los elementos mayoritarios y traza, contenido de COT, tipo, madurez y composición isotópica del carbono de la materia orgánica ($\delta^{13}C_{org}$). La combinación de las técnicas utilizadas permitió inferir cambios en las condiciones paleoambientales y paleoclimáticas durante el Tithoniano-Valanginiano, como así también caracterizar los procesos diagenéticos.

La distribución vertical de la mineralogía de arcillas en la Fm. Vaca Muerta presenta tres controles principales: el área fuente, la madurez térmica y el clima en el continente. En la región de Zapala la materia orgánica (MO) se encuentra inmadura y la mineralogía de arcillas se compone principalmente por esmectita, producto de procesos pedogenéticos en suelos volcánicos del Macizo Nordpatagónico. En la región de Chos Malal, la MO se encuentra sobremadura y la mineralogía de arcillas se constituye de interestratificados illita/esmectita (I/S) con ordenamiento R1 a R3 (80–90 % a >90 % de illita), generados a partir de la transformación de esmectita a illita durante el soterramiento. Por otro lado, en la región de Malargüe la MO se encuentra madura y la mineralogía de arcillas se constituye principalmente de illita, caolinita e I/S (R1). El predominio de illita y caolinita en la región de Malargüe sugiere un origen para los minerales de arcilla a partir de la meteorización de riolitas/dacitas del Gr. Choiyoi del Bloque de San Rafael, ubicado al este del área.

El estudio de elementos traza redox sensitivos (e.g., Mo, U, V, Ni, Cu, Th/U) indican que durante la acumulación de la Fm. Vaca Muerta en el área de Chos Malal predominaron condiciones de anoxia/euxinia en el fondo marino, aunque se sugieren episodios de oxigenación de corta duración a partir del enriquecimiento en fósforo de las fangolitas y de la presencia ocasional de bioturbación. Se observa una tendencia de disminución vertical en el COT de la Fm. Vaca Muerta, y se destacan dos intervalos estratigráficos de alto COT: uno del Tithoniano inferior a superior y otro del Berriasiano inferior. La disminución progresiva en el COT se asocia a una disminución en la productividad de la columna de agua, que a su vez generó un incremento progresivo en la oxigenación del fondo marino. El principal tipo de querógeno de la Fm. Vaca Muerta es tipo II a II/III (fito y zoo-plancton marino), en concordancia con los valores obtenidos del $\delta^{13}C_{org}$ (~ -29 ‰ VPDB) que sugieren un predominio de MO marina. Una excepción a esta tendencia general se registra en la transgresión tithoniana basal (*V. andesensis* a *A. proximus*), donde los mayores valores del $\delta^{13}C_{org}$ (~ -25 ‰ VPDB) sugieren un incremento en el aporte de MO terrestre.

La combinación de la mineralogía de arcillas, la geoquímica y la estratigrafía sugieren que durante el Tithoniano las condiciones climáticas en el continente alternaron entre condiciones de mayor y menor humedad, en donde los depósitos carbonáticos del Mb. Los Catutos de la Fm. Vaca Muerta (*A. proximus* a *W. internispinosum*) reflejarían las condiciones de mayor aridez, posiblemente en respuesta a un fenómeno climático global. Luego, el progresivo incremento de caolinita registrado en la región de Malargüe sugiere un cambio hacia condiciones climáticas de mayor humedad en el Berriasiano inferior (*S. koeneni* a *A. noduliferum*), propiciando la fertilización del mar y dando lugar a un incremento en la producción de MO. Finalmente, en el Valanginiano inferior del área de Chos Malal se observa el progresivo desarrollo de depósitos mixtos carbonáticos/siliciclásticos (Mb. Puesto Barros) a siliciclásticos (Mb. Cerro La Visera) de la Fm. Quintuco, donde el aporte progresivo de material clástico dio lugar al establecimiento de un sistema progradante. La progradación del sistema se da en un contexto de mayor humedad en el continente y en la base del Mb. Cerro La Visera (*L. riveroi*) se registra un cambio abrupto en el $\delta^{13}C_{org}$ (de hasta 4.2 ‰) que marca el inicio de la perturbación global del $\delta^{13}C$ conocida como "Evento Weissert".

Los resultados obtenidos en el presente trabajo de tesis permiten mejorar las correlaciones estratigráficas y mineralógicas del sistema Vaca Muerta-Quintuco y extrapolarlas al subsuelo, contribuyendo así a optimizar la explotación de la Fm. Vaca Muerta como reservorio de hidrocarburos tipo *shale*.

Palabras clave: minerales de arcilla, interestratificados illita/esmectita, Formación Vaca Muerta, materia orgánica, madurez termal, condiciones paleoredox, paleoproductividad

Mineralogical and geochemical analyses of the Vaca Muerta-Quintuco System (Tithonian-Valanginian) of the Neuquén Basin: insights into the paleoenvironmental, paleoclimatic and diagenetic reconstructions

Abstract

The Vaca Muerta-Quintuco system (Tithonian-Valanginian) is an organic-rich, marine succession deposited in the Neuquén Basin and mostly constituted by marls and mudstones. The system represents the paleoenvironmental transition from a carbonate ramp (Vaca Muerta Formation) to a mixed siliciclastic/carbonatic progradational system (Quintuco Formation). The Vaca Muerta Formation is an unconventional hydrocarbon shale reservoir and is regarded as one of the most successful unconventional plays outside the United States.

In order to perform a paleoenvironmental and paleoclimatic reconstruction, the mineralogy and geochemistry of the Vaca Muerta and Quintuco Formations, and temporarily equivalent units (Picún Leufú Formation), were studied in five outcrops located in the Fold and Thrust Belt and placed in a 360 km-long transect. The transect encompasses three areas of the basin characterized by different geological histories: Zapala (southern Neuquén Province), Chos Malal (northern Neuquén Province) and Malargüe (southern Mendoza Province). The results obtained include petrographic observations, bulk mineralogy, clay mineralogy (<2 μ m fraction), geochemistry of major and trace elements, total organic carbon (TOC), type, maturation and carbon isotope composition of the organic matter ($\delta^{13}C_{org}$). The multi-proxy analysis allowed to infer changes in the paleoenvironmental and paleoclimatic conditions occurring during the Tithonian-Valanginian and also to unravel the diagenetic processes that occurred through overburden.

The vertical distribution of the clay mineralogy in the Vaca Muerta Formation is mainly driven by three factors: the source area of the sediment, the thermal maturity and the paleoclimate in the hinterlands. In the Zapala area, the organic matter (OM) is immature and the clay mineralogy is mostly constituted by smectite, which was developed from volcanogenic soils in the North Patagonian Massif. In the Chos Malal area, the OM is overmatured, whereas the clay mineralogy is mostly constituted by mixed-layer illite/smectite (I/S). The I/S present an ordering type R1 to R3 (80–90 % to >90 % of illite) and they resulted from the illitization of former smectite layers through overburden. Conversely, in the Malargüe area the OM is matured and the clay mineralogy is constituted by illite, kaolinite and I/S (R1). The contribution of illite and kaolinite in the Malargüe area suggests that the clay minerals were generated through the weathering of rhyolites/dacites of the Choiyoi Group of the San Rafael Block, located to the east of the area.

The study of the redox sensitive trace elements (e.g., Mo, U, V, Ni, Cu, Th/U) in the Chos Malal area indicates that during the accumulation of the Vaca Muerta Formation the sea bottom was mostly anoxic/eunixic, although short periods of enhanced oxygenation occurred, as inferred from the enrichment in phosphorus and the presence of bioturbation. An overall decreasing trend of the TOC is recorded throughout the Vaca Muerta Formation and two organic-rich intervals are highlighted: the first one is developed in the lower to late Tithonian whereas the second one in the lower Berriasian. The progressive decreasing trend recorded in the TOC is associated to the decrease of the productivity in the water column, which also triggered an increment of the oxygenation in the sea bottom. The main type of kerogen in the Vaca Muerta Formation is II to II/III (phyto-and marine zooplankton), in agreement with the values of $\delta^{13}C_{org}$ (~ -29 ‰ VPDB) that suggest marine OM. An exception to this is recorded in lower Tithonian transgression (*V. andesensis* to *A. proximus*) where the $\delta^{13}C_{org}$ values (~ -25 ‰ VPDB) suggest an increment in the contribution of terrestrial OM.

The combination of the clay mineralogy, geochemistry and stratigraphy suggests that during the Tithonian the climate alternated between more arid and more humid conditions. Within this context, the development of the carbonate deposits of Los Catutos Member of the Vaca Muerta Formation (*A. proximus* to *W. internispinosum*) is associated to more arid conditions, probably linked to a global climatic change. Then, the progressive increment of the kaolinite contribution in the Malargüe area suggests a change towards more humid conditions during the early Berriasian (*S. koeneni* to *A. noduliferum*). This paleoclimatic change may have contributed to the fertilization of the ocean, enhancing then the production of marine OM. Then, during the early Valanginian, the increment of the siliciclastic input led to the development of a progradational system, first of mixed carbonatic/siliciclastic composition (Cerro La Visera Member, Quintuco Formation). At the base of the Cerro La Visera Member (later early Valanginian, *L. riveroi*) a change towards heavier values of the $\delta^{13}C_{org}$ (up to 4.2 ‰) marks the onset of the global carbon excursion, also known as the "Weissert Event".

The results obtained in this thesis will allow better stratigraphic and mineralogical correlations of the Vaca Muerta-Quintuco system in the subsurface, leading to a better characterization of the Vaca Muerta Formation as an unconventional oil and gas reservoir.

Keywords: clay minerals, mixed-layer illite/smectite, Vaca Muerta Formation, organic matter, thermal maturity, paleoredox, paleoproductivity

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y al Consorcio Vaca Muerta (Universidad de Buenos Aires y Shell-Chevron-Total) por haber financiado mi beca doctoral y las investigaciones realizadas durante este trabajo de tesis.

Al Instituto de Geociencias Básicas, Aplicadas y Ambientales de Buenos Aires (IGeBA) y al Departamento de Ciencias Geológicas de la Universidad de Buenos Aires, por brindarme el espacio de trabajo y el equipamiento disponible para realizar la tesis.

Al Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC), por haberme permitido realizar los estudios de Difracción de Rayos X y el acceso a otros equipos durante la tesis. Al gobierno suizo, por haberme otorgado una beca para realizar la pasantía en la Universidad de Lausana y a la Asociación Internacional de Sedimentología (IAS) por otorgarme una beca de posgrado para realizar estudios geoquímicos.

A mis directores de tesis, los Dres. Roberto Scasso (Universidad de Buenos Aires) y Fernanda Cravero (CETMIC), por haber aceptado dirigir el trabajo y por su pleno compromiso durante el proyecto. Por haber compartido conmigo tanto sus experiencias y conocimientos técnicos, como así también sus valores y consejos personales, contribuyendo en todo momento a crear un clima de trabajo extremadamente agradable, como así también riguroso y respetuoso.

Al Dr. Diego Kietzmann (Universidad de Buenos Aires), por haberme acompañado durante la tesis, compartiendo sus conocimientos sobre la sedimentología, estratigrafía y petrografía de la Fm. Vaca Muerta, como así también por haberme provisto de las muestras de margas y calizas de los perfiles de Bardas Blancas y Arroyo Loncoche.

Al Dr. Ricardo Palma (Universidad de Buenos Aires), por haber sido el consejero de estudios de esta tesis, brindándome consejos y opiniones sobre mi formación académica.

A los miembros del jurado de la tesis doctoral, los Dres. Stinco, Desjardins y Poiré, por el tiempo dedicado a la corrección de la misma, y por sus comentarios y correcciones, que mejoraron de manera sustancial la calidad de la tesis.

Al Dr. Karl Föllmi (Universidad de Lausana) por haber aceptado dirigir mi estadía de investigación en la Universidad de Lausana. Karl fue un geólogo "fuera de serie", cuyos dones de humildad, pasión y paciencia le valieron para ser un profesor y científico excepcional.

Al Dr. Thierry Adatte (Universidad de Lausana), quien también asumió con gran entusiasmo y dedicación mi supervisión durante mi estadía. Las observaciones, consejos y correcciones del Dr. Adatte han permitido mejorar sustancialmente el alcance de la tesis y el de los manuscritos generados a partir de ella, fomentando en mí el interés sobre la incidencia de los procesos paleoclimáticos globales en el registro estratigráfico del Tithoniano-Valanginiano de la Cuenca Neuquina.

Al Dr. Jorge Spangenberg (Universidad de Lausana), por la medición de los isótopos de carbono y las discusiones posteriores sobre su impronta y significado.

Al Dr. Daniel Minisini (Shell) por sus valiosas contribuciones y discusiones en el campo y a Shell por la utilización del equipo de Rayos Gamma Espectral y Fluorescencia de Rayos X portátil. A Dolores Vallejo y Luisa Crousse (Chevron) por facilitar el acceso a testigos corona de la Fm. Vaca Muerta. Al personal del IGeBA y al del Dpto. de Ciencias Geológicas de la Universidad de Buenos Aires por el apoyo recibido durante las tareas de investigación.

A Cecilia Genazzini, Martín Morosi, Jorge Maggi y Angela Álvarez (CETMIC), por el soporte y la ayuda constante durante los barridos de difracción y a todos los miembros del centro por haberme recibido con tanta calidez durante estos años. A Joaquín Salduondo y a Marcos Comerio (CETMIC), por su amistad, apoyo y su participación en las largas discusiones sobre el origen y significado de los minerales de arcilla.

A los becarios y docentes de la Universidad de Lausana: Iris, Alicia, Lawrence y Brahim por compartir conmigo sus experiencias, consejos y por las extensas discusiones sobre la mineralogía y geoquímica de las fangolitas. A Iris, Franziska, Christoff, Olu, Fran, Lorenzo, Pierre y Lukás, por haberme integrado al grupo y por haberme brindado su amistad.

A los becarios del IGeBA y del IDEAN, por haberme apoyado durante todos estos años, especialmente a Juan Catalano con quien discutimos exhaustivamente sobre la diagénesis de la Fm. Vaca Muerta.

A mis amigos de siempre, por su eterna incondicionalidad. Por brindar en los logros y acompañar en los momentos más difíciles. Fueron un sostén esencial en este trayecto.

A mi familia, por haberme acompañado y ayudado durante todo el proceso.

Y agradezco a Tete, quien motoriza todos mis proyectos.

Índice

1.	I	Introducción	. 12	
2.	. El sistema Vaca Muerta-Quintuco (Tithoniano-Valanginiano) de la Cuenca Neuquina .			
	2.1	. Contexto paleogeográfico y paleoclimático global del Jurásico Superior-Cretácico		
Inf		erior	. 16	
	2.2	2. Desarrollo y evolución tectono-sedimentaria de la Cuenca Neuquina	. 19	
	2.3	8. Estratigrafía del Grupo Mendoza	. 23	
	2.4	Estratigrafía del sistema Vaca Muerta-Quintuco y unidades equivalentes	. 25	
	2	2.4.1. Región de Zapala	. 26	
	-	2.4.2. Región de Chos Malal	. 27	
	-	2.4.3. Región de Malargüe	. 27	
	2.5	 Ubicación y geología de las áreas de estudio 	. 28	
	2	2.5.1. Región de Zapala: localidad de Los Catutos	. 29	
		Geología del área	. 29	
		Ubicación del perfil columnar	. 29	
		Bioestratigrafía del intervalo estudiado	. 30	
	2	2.5.2. Región de Chos Malal: localidades de Chacay Melehue y Puerta Curaco	. 32	
		Geología del área	. 32	
		Ubicación de los perfiles columnares	. 33	
		Bioestratigrafía de los intervalos estudiados	. 34	
	-	2.5.3. Región de Malargüe: localidades de Bardas Blancas y Arroyo Loncoche	. 35	
Geol		Geología del área	. 35	
		Ubicación de los perfiles columnares	. 36	
		Bioestratigrafía de los intervalos estudiados	. 36	
	2.6	5. La Formación Vaca Muerta como reservorio de hidrocarburos tipo <i>shale</i>	. 37	
	2.7	7. Cronoestratigrafía del Tithoniano-Valanginiano y correlación de la Cuenca Neuqui	na	
	cor	n la región del Tethys	. 39	
3.	I	Metodología	. 41	
	3.1	. Realización de perfiles columnares y muestreo	. 41	
	3.2	2. Distinción entre fangolita, marga y caliza en el laboratorio en función del contenid	lo	
	de	carbonato	. 42	
	3.3	 Análisis petrográficos sobre secciones delgadas 	. 43	
	3.4	 Difracción de Rayos X (DRX): mineralogía total 	. 44	
	3.5	 Difracción de Rayos X (DRX): mineralogía de arcillas 	. 45	
	3.6	 Rayos gamma espectral: mediciones en afloramiento 	. 48	
	3.7	7. Fluorescencia de Rayos X (FRX): elementos mayoritarios y traza	. 49	

	3.8.	Pirólisis Rock-Eval: contenido, tipo y madurez de la materia orgánica	51
	3.9.	Isótopos estables del carbono de la materia orgánica ($\delta^{13}C_{org}$)	52
4.	Regi	ón de Zapala – localidad de Los Catutos	54
	4.1.	Perfil columnar y microfacies principales	54
	4.2.	Mineralogía total	59
	4.3.	Mineralogía de arcillas: fracción <2 μm	60
	4.3.2	L. Cristalinidad de la esmectita (FWHM)	61
	4.4.	Pirólisis Rock-Eval: contenido, tipo y madurez de la materia orgánica	63
	4.5.	Contribuciones del estudio mineralógico y geoquímico a la evolución del sistema	
	Vaca N	luerta-Picún Leufú	65
	4.5.2	L. Formación Vaca Muerta	65
	4.5.2	2. Formación Picún Leufú	66
	4.6.	Procedencia de los sedimentos	67
	4.7.	Paleoclima	.70
	4.7.2	L. Sobre el uso de la cristalinidad de la esmectita	73
	4.8.	Diagénesis	.74
	4.8.2	L. Diagénesis de la materia orgánica	.74
	4.8.2	2. Eogénesis: zona disaeróbica	.74
	4.8.3	3. Eogénesis: zona de reducción de sulfatos	75
	4.8.4	1. Calcitización de feldespatos	75
	4.8.5	5. Diagénesis de los minerales de arcilla	.78
	4.8.6	5. Diagénesis de zeolitas	79
	4.8.7	7. Otros procesos diagenéticos	81
	4.9.	Resumen	82
5.	Regi	ón de Chos Malal – localidades de Chacay Melehue y Puerta Curaco	84
	5.1.	Perfil columnar y microfacies principales	84
	5.1.3	I. Formación Vaca Muerta	85
	Va	aca Muerta Inferior	85
	Va	aca Muerta Superior	88
	5.1.2	2. Formación Quintuco	88
	Μ	b. Puesto Barros	88
	Μ	b. Cerro La Visera	88
	5.1.3	3. Fm. Mulichinco	89
	5.2.	Mineralogía total	93
	5.2.2	I. Chacay Melehue	93
	5.2.2	2. Puerta Curaco	95

	5.3.	Mineralogía de arcillas: fracción <2 μm	96
	5.3.	1. Chacay Melehue	96
	5.3.	2. Puerta Curaco	99
	5.4.	Rayos gamma	100
	5.4.	1. Chacay Melehue	100
	5.4.	2. Puerta Curaco	101
	5.5.	Geoquímica de elementos mayoritarios y traza	103
	5.5.	1. Chacay Melehue	103
	5.5.	2. Puerta Curaco	109
	5.6.	Pirólisis Rock-Eval: contenido, tipo y madurez de la materia orgánica	113
	5.6.	1. Chacay Melehue	113
	5.6.	2. Puerta Curaco	113
	5.7.	Composición isotópica del carbono de la materia orgánica ($\delta^{13}C_{org}$)	114
	5.7.	1. Chacay Melehue	114
	5.8.	Intervalos estratigráficos del sistema Vaca Muerta-Quintuco	116
	5.9.	Contribuciones del estudio mineralógico y geoquímico a la evolución del sistem	а
,	Vaca I	Muerta-Quintuco	120
		4. Contine entre la série e serie terretaria entre de la contractione	120
	5.9.	1. Sedimentologia y ambientes sedimentarios	120
	5.9.	 Sedimentologia y ambientes sedimentarios Condiciones paleoredox y de productividad del sistema Vaca Muerta-Quintucc 	120 o 123
	5.9. 5.9. 5.9. org	 Sedimentología y ambientes sedimentarios Condiciones paleoredox y de productividad del sistema Vaca Muerta-Quintucc Anoxia vs productividad: mecanismos de acumulación y preservación de la ma ánica en la Fm. Vaca Muerta 	120 o 123 teria 128
	5.9. 5.9. 5.9. orga 5.9.	 Sedimentología y ambientes sedimentarios Condiciones paleoredox y de productividad del sistema Vaca Muerta-Quintucc Anoxia vs productividad: mecanismos de acumulación y preservación de la ma ánica en la Fm. Vaca Muerta Variaciones verticales del δ¹³C_{org} y sus implicancias paleoambientales 	120 o 123 teria 128 129
	5.9. 5.9. 5.9. org 5.9. 5.10.	 Sedimentología y ambientes sedimentarios	120 b 123 teria 128 129 132
	5.9. 5.9. 5.9. org 5.9. 5.10. 5.11.	 Sedimentología y ambientes sedimentarios	120 123 teria 128 129 132 135
	5.9. 5.9. org 5.9. 5.10. 5.11. 5.12.	 Sedimentología y ambientes sedimentarios	120 123 teria 128 129 132 135 137
	5.9. 5.9. orga 5.9. 5.10. 5.11. 5.12. 5.12.	 Sedimentología y ambientes sedimentarios Condiciones paleoredox y de productividad del sistema Vaca Muerta-Quintucci Anoxia vs productividad: mecanismos de acumulación y preservación de la ma ánica en la Fm. Vaca Muerta. Variaciones verticales del δ¹³C_{org} y sus implicancias paleoambientales Procedencia de los sedimentos. Paleoclima Diagénesis Diagénesis de la materia orgánica. 	120 123 teria 128 129 132 135 137 137
	5.9. 5.9. org 5.9. 5.10. 5.11. 5.12. 5.12. 5.12	 Sedimentología y ambientes sedimentarios Condiciones paleoredox y de productividad del sistema Vaca Muerta-Quintucci Anoxia vs productividad: mecanismos de acumulación y preservación de la ma ánica en la Fm. Vaca Muerta	120 123 teria 128 129 132 135 137 137 138
	5.9. 5.9. 5.9. 5.20. 5.10. 5.11. 5.12. 5.12. 5.12. 11	1. Sedimentología y ambientes sedimentarios 2. Condiciones paleoredox y de productividad del sistema Vaca Muerta-Quintucc 3. Anoxia vs productividad: mecanismos de acumulación y preservación de la ma ánica en la Fm. Vaca Muerta	120 123 teria 128 129 132 135 137 137 138 138
	5.9. 5.9. 5.9. 5.10. 5.11. 5.12. 5.12. 5.12 5.12 C	1. Sedimentologia y ambientes sedimentarios 2. Condiciones paleoredox y de productividad del sistema Vaca Muerta-Quintucc 3. Anoxia vs productividad: mecanismos de acumulación y preservación de la ma ánica en la Fm. Vaca Muerta	120 123 teria 128 129 132 137 137 137 138 138 139
	5.9. 5.9. orga 5.9. 5.10. 5.11. 5.12. 5.12 5.12 5.12 S.12 S.12 S.12 S.12 S.12 S.12 S.12 S	 Sedimentología y ambientes sedimentarios	120 123 teria 128 129 132 135 137 137 138 138 139 140
	5.9. 5.9. 5.9. 5.10. 5.11. 5.12. 5.12 5.12 5.13 5.13.	 Sedimentología y ambientes sedimentarios Condiciones paleoredox y de productividad del sistema Vaca Muerta-Quintuco Anoxia vs productividad: mecanismos de acumulación y preservación de la ma ánica en la Fm. Vaca Muerta	120 123 teria 128 129 132 135 137 137 138 138 138 139 140
6.	5.9. 5.9. 5.9. 5.10. 5.11. 5.12. 5.12 5.13. 8 5.13. Reg	1. Sedimentología y ambientes sedimentarios 2. Condiciones paleoredox y de productividad del sistema Vaca Muerta-Quintucc 3. Anoxia vs productividad: mecanismos de acumulación y preservación de la ma ánica en la Fm. Vaca Muerta	120 123 teria 128 129 132 137 137 137 138 138 138 139 140 142
6.	5.9. 5.9. 5.9. 5.10. 5.11. 5.12. 5.12. 5.13. 8 5.13. Reg 5.1.	 Sedimentologia y ambientes sedimentarios Condiciones paleoredox y de productividad del sistema Vaca Muerta-Quintucci Anoxia vs productividad: mecanismos de acumulación y preservación de la ma ánica en la Fm. Vaca Muerta	120 123 teria 128 129 132 137 137 137 138 138 138 139 140 142 142
6.	5.9. 5.9. 5.9. 5.10. 5.11. 5.12. 5.12. 5.12 5.13. 8 5.13. Reg 5.1. 6.1.	 Sedimentologia y ambientes sedimentarios Condiciones paleoredox y de productividad del sistema Vaca Muerta-Quintucci Anoxia vs productividad: mecanismos de acumulación y preservación de la ma ánica en la Fm. Vaca Muerta. Variaciones verticales del δ¹³C_{org} y sus implicancias paleoambientales Procedencia de los sedimentos. Paleoclima Diagénesis de la materia orgánica. Diagénesis de los minerales de arcilla litización obre la presencia de caolinita en estadios sobremaduros Resumen ión de Malargüe – localidades de Bardas Blancas y Arroyo Loncoche Pardas Blancas. 	120 123 teria 128 129 132 135 137 137 138 138 138 139 140 142 142
6.	5.9. 5.9. 5.9. 5.10. 5.11. 5.12. 5.12. 5.12 5.13. 11 C 5.13. 8 c 5.13. Reg 5.13. 6.1. 6.1.	 Sedimentología y ambientes sedimentarios	120 123 teria 128 129 132 135 137 137 137 138 138 138 139 140 142 142 142

	6.2.	Mineralogía total	144
	6.2	.1. Bardas Blancas	144
	6.2	.2. Arroyo Loncoche	146
	6.3.	Mineralogía de arcillas: fracción <2 μm	147
	6.3	.1. Bardas Blancas	147
	C	Comparación entre la mineralogía de arcillas en margas y calizas	148
	6.3	.2. Arroyo Loncoche	150
	6.4.	Pirólisis Rock-Eval: contenido, tipo y madurez de la materia orgánica	151
	6.4	.1. Bardas Blancas	151
	6.4	.2. Arroyo Loncoche	154
	6.5.	Composición isotópica del carbono de la materia orgánica ($\delta^{13}C_{org}$)	156
	6.5	.1. Bardas Blancas	156
	6.6.	Contribuciones del estudio mineralógico y geoquímico a la reconstrucción	
	paleo	ambiental de la Fm. Vaca Muerta	156
	6.6	.1. Cambios en la mineralogía total y sus implicancias paleoambientales	157
	6.6 e in	.2. Diferencias en la relación caolinita/illita entre ambas localidades: posibles orígen nplicancias	าes 159
	6.6	.3. Sobre la presencia de esmectita en el Berriasiano superior de Arroyo Loncoche	163
	6.6 pal	.4. Distribución temporal de los intervalos ricos en materia orgánica y sus implicano eoambientales	ias 165
	6.6 glol	.5. Significado de las excursiones de $\delta^{13}C_{org}$ en Bardas Blancas: tendencias locales ve bales	; 166
	6.7.	Procedencia de los sedimentos	169
	6.8.	Paleoclima	171
	6.9.	Diagénesis	173
	6.9	.1. Diagénesis de la materia orgánica	173
	6.9 inte	.2. Diagénesis de los minerales de arcilla: transformación de esmectita a erestratificados illita/esmectita	175
	6.10.	Efectos hidrotermales de los intrusivos hipabisales	177
	6.1	0.1. Impacto sobre la materia orgánica	177
	6.1	0.2. Impacto sobre los minerales de arcilla	178
	6.11.	Resumen	180
7.	Inte	egración y discusión	181
	Ori	gen de la mineralogía de arcillas en la Fm. Vaca Muerta	181
	7.1. paleo	Contribuciones del estudio mineralógico y geoquímico a las reconstrucciones ambientales	183
	7.1	.1. Características generales del ambiente depositacional	183

7.1.2. Transporte y depositación de los minerales de arcilla	. 185
7.1.3. Contribución del estudio mineralógico y geoquímico a la evolución paleoambier del sistema Vaca Muerta-Quintuco	ntal . 186
Vaca Muerta Inferior (Tithoniano)	. 186
Vaca Muerta Superior (Berriasiano)	. 188
Berriasiano inferior a superior: la "segunda cocina"	. 190
Mb. Puesto Barros de la Fm. Quintuco (Valanginiano inferior bajo)	. 191
Mb. Cerro La Visera de la Fm. Quintuco (Valanginiano inferior alto)	. 192
7.2. Procedencia de los sedimentos	. 194
7.2.1. Origen de los minerales de arcilla en suelos	. 195
7.2.3. El Macizo Nordpatagónico como área de procedencia	. 196
7.2.4. El Bloque de San Rafel como área de procedencia	. 198
7.2.5. Área de aporte para la región de Chos Malal	. 200
7.3. Paleoclima	. 201
7.3.1. Tithoniano inferior a medio (V. andesensis a A. proximus)	. 202
7.3.2. Tithoniano medio a superior (A. proximus a tramo basal de S. koeneni)	. 203
7.3.3. Berriasiano inferior (S. koeneni a A. noduliferum)	. 206
7.3.4. Berriasiano superior a Valanginiano inferior bajo (S. damesi a N. wichmanni)	. 208
7.3.5. Valanginiano inferior alto (L. riveroi a O. atherstoni)	. 209
7.4. Diagénesis	. 213
7.4.1. Diagénesis de la materia orgánica	. 213
7.4.1.1. Diagénesis	. 214
7.4.1.2. Catagénesis	. 215
7.4.1.3. Metagénesis	. 217
7.4.1.4. Correlación entre la madurez de las localidades de estudio y la tendencia	
regional	. 218
7.4.2. Diagénesis inorgánica	. 219
7.4.2.1. Eogénesis	. 221
7.4.2.2. Mesogénesis	. 227
7.4.2.3. Telogénesis	. 231
7.4.2.4. Diagénesis de los minerales de arcilla	. 231
8. Conclusiones	. 238
Referencias Bibliográficas	. 243
Anexo	. 280

1. Introducción

La Cuenca Neuquina está ubicada al oeste de la Argentina y es una de las principales cuencas hidrocarburíferas del país (Uliana et al., 2014). La misma presenta un extenso registro sedimentario que se extiende desde el Triásico a la actualidad, el cual se constituye de depósitos marinos, continentales y volcánicos (e.g., Legarreta y Gulisano, 1989; Legarreta y Uliana, 1991; Vergani et al., 1995).

El sistema Vaca Muerta-Quintuco es una sucesión marina depositada durante el Tithoniano-Valanginiano en la Cuenca Neuquina (Weaver, 1931; Mitchum y Uliana, 1985; Legarreta y Gulisano, 1989). El sistema refleja la transición paleoambiental desde un ambiente de rampa carbonática homoclinal (Fm. Vaca Muerta) a un sistema progradante mixto carbonáticosiliciclástico (Fms. Quintuco y Picún Leufú) (Weaver, 1931; Leanza y Hugo, 1977; Leanza et al., 2011; Kietzmann et al., 2016a).

La Fm. Vaca Muerta presenta un alto contenido orgánico (carbono orgánico total = 3–8 wt.%) y es la principal roca madre de hidrocarburos de la Cuenca Neuquina (Uliana et al., 2014), mientras que la Fm. Quintuco es un destacado reservorio en varios bloques de la cuenca (Carozzi et al., 1993). Debido al rol que ocupan las dos formaciones en los sistemas petroleros de la cuenca, ambas unidades han sido intensamente estudiadas con el fin de comprender mejor su estratigrafía, ambiente depositacional y petrografía (e.g., Leanza y Hugo, 1977; Legarreta y Gulisano, 1989; Carozzi et al., 1993; Spalletti et al., 2000; Olmos et al., 2002; Scasso et al., 2002; Kietzmann et al., 2016a; González et al., 2016a).

Durante la última década, la Fm. Vaca Muerta despertó interés mundial debido a su potencial probado como reservorio de hidrocarburos no convencionales tipo *shale* (Askenazi et al., 2013; Stinco y Barredo, 2014; González et al., 2016a) y es considerado el primer *play* no convencional exitoso fuera de los Estados Unidos (Minisini et al., 2020a). El interés de la Fm. Vaca Muerta como reservorio tipo *shale* dio lugar a numerosas publicaciones científicas que permitieron conocer con mayor detalle los ambientes depositacionales, la bioestratigrafía y las variaciones en el contenido orgánico (Spalletti et al., 2014; Kietzmann et al., 2014a, 2016a) como así también las cualidades petrofísicas de la unidad (e.g., Sylwan, 2014; Crousse et al., 2015).

Los reservorios tipo *shale* se desarrollan en rocas de grano fino que están caracterizadas por una baja permeabilidad (permeabilidad de la matriz ~ 10^{-3} – 10^{-9} Darcy) y baja porosidad (4–6 %) (Tiab y Donaldson, 2015), y en donde la estimulación hidráulica es necesaria para producir el hidrocarburo (ver Minisini et al., 2020a y referencias en el texto). En estas rocas, la mineralogía de arcillas tiene un rol preponderante ya que promedia entre el 50 y 60 wt.% de la roca (Shaw y

Capítulo 1: Introducción

Weaver, 1965; Hillier, 2006) y regula la porosidad, permeabilidad y saturación de agua del reservorio (Wilson et al., 2016). La mineralogía también define el comportamiento geomecánico de la unidad, regulando la fragilidad o ductilidad de la misma durante las etapas de fractura (Jarvie et al., 2007; Wilson et al., 2016; Yi-Kai et al., 2017). Conocer las propiedades mecánicas de los reservorios no convencionales es esencial para optimizar la producción de hidrocarburos y, en líneas generales, un mayor porcentaje de minerales de arcilla disminuye la fragilidad del reservorio (Mews et al., 2019 y referencias en el texto).

Al mismo tiempo, el comportamiento reológico de los minerales de arcilla puede generar fenómenos de inestabilidad durante la perforación que se traducen en pérdidas económicas significativas (e.g., Wilson y Wilson, 2014). La capacidad de expandirse que tienen algunos minerales de arcilla, como la esmectita o los interestratificados illita/esmectita, puede resultar en desmoronamientos de la pared del pozo o formación de revoques de *cutting*, pudiendo generar el atascamiento del material de perforación (Anderson et al., 2010). Por otro lado, otros minerales de arcilla tales como la illita o la caolinita suelen ser susceptibles a acrecionarse a la broca de perforación (*bit balling*), generando una disminución en la efectividad de la perforación (Wilson y Wilson, 2014). Estos efectos no deseados suelen contrarrestarse con aditivos químicos o lodos base aceite, aunque en ocasiones los daños son tan grandes que pueden llevar incluso al abandono del pozo (Anderson et al., 2010; Wilson y Wilson, 2014).

Por otro lado, estudiar la mineralogía de arcillas de las fangolitas no solo tiene un impacto técnico, sino que también otorga valiosa información a la hora de realizar reconstrucciones geológicas (Chamley, 1989). Por ejemplo, el estudio de las transformaciones diagenéticas de los minerales de arcilla ha permitido calcular temperaturas de enterramiento, pudiendo así estimar el gradiente geotérmico y conocer la historia tectónica de diferentes cuencas sedimentarias (Dunoyer de Segonzac, 1970; Foscolos et al., 1976; Pollastro, 1993; Hillier, 1995; Merriman, 2005). Esta propiedad que presentan los minerales de arcilla frente a cambios de temperatura es particularmente útil en aquellos estudios en los cuales no se cuenta con otros indicadores de madurez, tales como la reflectancia de la vitrinita o las inclusiones fluidas.

Por otro lado, el estudio de la mineralogía de arcillas también brinda información sobre la naturaleza de la roca fuente y del tipo de suelo generado en ella, como así también sobre las características hidráulicas del medio de transporte (Gibbs, 1977; Chamley, 1989; Hillier, 1995). Al mismo tiempo, el estudio de la mineralogía de arcillas ha sido ampliamente utilizado con el fin de realizar reconstrucciones paleoclimáticas (Chamley, 1989). En líneas generales, los climas más húmedos favorecen la meteorización química, dando lugar a la formación de caolinita o esmectita, mientras que en los climas áridos predomina la meteorización física, lo que favorece la formación de illita o clorita (Chamley, 1989; Hillier, 1995). De esta forma, el estudio de la

13

Capítulo 1: Introducción

mineralogía de arcillas en el registro sedimentario ha permitido postular varios episodios de mejoramiento climático a lo largo de la historia terrestre (e.g., Hallam et al., 1991; Hesselbo et al., 2009; Charbonnier et al., 2020a).

A pesar de la importancia que tiene la mineralogía en los reservorios tipo shale, la misma no ha sido estudiada con el mismo detalle que otros aspectos de la Fm. Vaca Muerta como la estratigrafía o la sedimentología (e.g., Leanza y Hugo, 1977; Spalletti et al., 2000; Scasso et al., 2002; Kietzmann et al., 2014a). Los estudios mineralógicos pioneros comprenden tanto el análisis de la mineralogía total como el de la mineralogía de arcillas y se realizaron sobre localidades aisladas e intervalos estratigráficos particulares (Scasso et al., 2002; Spalletti et al., 2015; Gómez Dacal, 2017; Krim et al., 2017, 2019). En los últimos años, debido al gran interés en la Fm. Vaca Muerta, nuevos estudios de la mineralogía total fueron realizados tanto en subsuelo (Bernhardt et al., 2017; de Barrio et al., 2017; Martínez et al., 2017b; Vittore et al., 2020; Nielsen et al., 2020; Estrada et al., 2020) como en afloramiento (Arcuri et al., 2017; Kietzmann et al., 2016a; Capelli et al., 2017, 2018a, 2020). Sin embargo, pocos estudios mineralógicos de roca total del sistema Vaca Muerta-Quintuco han sido realizados con un alcance regional, entre los cuales se destacan los realizados por Marchal et al. (2016a) y Kietzmann et al. (2020b). Por otro lado, no existe hasta el momento un estudio de extensión regional sobre el origen y variación de los minerales de arcilla del sistema Vaca Muerta-Quintuco para los distintos intervalos temporales y geográficos de la Cuenca Neuquina.

Es importante complementar el estudio de la mineralogía con análisis de geoquímica inorgánica y orgánica, que permiten conocer cómo eran las condiciones paleoambientales al momento de la sedimentación (Tribovillard et al., 2006). Debido a la pequeña granulometría de los reservorios tipo *shale*, que dificultan los estudios petrográficos convencionales, la combinación de las técnicas mineralógicas y geoquímicas es fundamental para entender los procesos sin y post depositacionales de las fangolitas, los cuales terminarán regulando las fábrica final de las rocas (Ross y Bustin, 2009; Macquaker et al., 2014; Milliken et al., 2019).

De esta manera, dada la importancia que tiene el estudio de la mineralogía y la geoquímica del sistema Vaca Muerta-Quintuco/Picún Leufú, en el presente trabajo de tesis se realizó un estudio detallado de ambas disciplinas en más de 290 muestras de afloramiento. Los resultados obtenidos permitieron contribuir al conocimiento de cuatro aspectos fundamentales del sistema: 1) los paleoambientes de sedimentación, 2) la procedencia de los sedimentos, 3) el paleoclima en el continente y 4) los procesos diagenéticos.

Los Capítulos 2 y 3 detallan el marco geológico y las metodologías de estudio empleadas en este trabajo de tesis respectivamente. Luego, en los Capítulos 4 a 6 se presentan los resultados obtenidos para tres regiones de la cuenca y se discuten los cuatro aspectos mencionados anteriormente. Finalmente, el Capítulo 7 presenta un análisis integrador final sobre los aspectos mencionados con el objetivo de reconstruir la evolución del sistema desde un punto de vista regional.

Los resultados y conclusiones del trabajo de tesis buscan mejorar el entendimiento paleoambiental, paleoclimático y diagenético de la Fms. Vaca Muerta, Quintuco y Picún Leufú, con el fin de mejorar las correlaciones estratigráficas en subsuelo y sentar las bases de futuros estudios mineralógicos. Al mismo tiempo, las conclusiones obtenidas en este trabajo demuestran la importancia que tiene el estudio de la mineralogía y geoquímica en estos sistemas y servirán como análogo para estudios futuros de otros sistemas no convencionales tipo *shale*.

2. El sistema Vaca Muerta-Quintuco (Tithoniano-Valanginiano) de la Cuenca Neuquina

2.1. Contexto paleogeográfico y paleoclimático global del Jurásico Superior-Cretácico Inferior

La paleogeografía global del Jurásico Superior-Cretácico Inferior estuvo regulada por el desmembramiento del supercontinente Pangea. Este desmembramiento se inició en el Pérmico y dio lugar a la generación de dos masas continentales separadas por el Océano Atlántico Medio: Laurasia al norte y Gondwana al sur (Stampfli y Borel, 2002; Fig. 2.1). En el Cretácico Temprano, se inició en Gondwana un proceso de *rifting*, evidenciado en el vulcanismo masivo de la Provincia Magmática de Paraná-Etendeka, y cuyo resultado sería la progresiva separación de Sudamérica y África mediante la generación del Océano Atlántico Sur (e.g., Renne et al., 1992).

El Jurásico Superior-Cretácico Inferior estuvo caracterizado por la presencia del Océano del Tethys (Fig. 2.1). El desarrollo del mismo se extendió desde el Paleozoico Tardío y hasta el Cenozoico Temprano, y consistió en un gran mar ecuatorial extendido hasta los 30 °N y abierto hacia el este, que separaba Gondwana de Laurasia (Fourcade et al., 1995). Durante estadios de mar alto, el Océano del Tethys promovió la conexión de diversos corredores marinos del hemisferio norte facilitando así el intercambio de fauna. Al mismo tiempo, el desarrollo y evolución del Océano del Tethys favoreció el intercambio de calor con las masas continentales y modificó los patrones de circulación oceánica, lo que generó diversos efectos climáticos sobre los continentes durante el Mesozoico (Fourcade et al., 1995).



Figura 2.1: Reconstrucción paleogeográfica global del Jurásico Superior (Modificado R. Blakey, http://scienceviews.com/photo/library/SIA3576.html). La estrella roja marca la posición de la Cuenca Neuquina en el margen suroccidental del Gondwana, caracterizada por el desarrollo incipiente del Océano Atlántico Sur.

El registro sedimentario de este periodo ha sido extensamente estudiado en la región del Océano del Tethys, con el fin de realizar reconstrucciones paleoclimáticas (Deconinck et al., 1985; Allen, 1998; Morales et al., 2013). Estas reconstrucciones se basan en la integración de estudios sedimentológicos, paleontológicos, de la mineralogía de arcillas y de la geoquímica (Deconinck et al., 1985; Hallam, 1984; Allen, 1998; Schnyder et al., 2006; Hesselbo et al., 2009; Morales et al., 2013; Price et al., 2016).

Durante el Jurásico Tardío el clima era relativamente árido, aunque era más húmedo, cálido y con un menor gradiente térmico latitudinal que en la actualidad (Rees et al., 2000). Esto habría permitido el desarrollo de fauna y flora termofílica en zonas polares y la presencia de dinosaurios en altas latitudes (Rees et al., 2000; Rich et al., 2002; Rameil, 2005). También existió un contexto global de gran aporte de nutrientes en los mares, que favoreció el desarrollo de organismos planctónicos (Baumgartner, 1987; Weissert et al., 1998) y que dio lugar a la acumulación de rocas marinas con importante cantidad de materia orgánica (MO), tales como la Fm. La Casita en México (Adatte et al., 1996), la Fm. Bazhenov en Siberia (e.g., Deng, 2019) y la Fm. Vaca Muerta en Argentina (e.g., Stinco y Barredo, 2014).

Históricamente, las reconstrucciones paleoclimáticas han sugerido un clima más árido en el Jurásico Tardío, migrando hacia climas más cálidos y húmedos en el Cretácico, posiblemente en respuesta a un incremento en la actividad volcánica (Parrish, 1993; Weissert et al., 1998). Un clima general semiárido para el Jurásico Superior también ha sido propuesto a partir del estudio del registro sedimentario en la Argentina (Volkheimer et al., 2008). Si bien esta tendencia climática general sigue siendo aceptada, en los últimos años se ha demostrado que existieron condiciones alternantes entre climas áridos y fríos y cálidos y húmedos durante estos periodos (Schnyder et al., 2006; Price et al., 2016; Charbonnier et al., 2020a). Dentro de esa época, más precisamente durante los periodos Tithoniano y Berriasiano (Jurásico Superior) y Valanginiano (Cretácico Inferior), tuvo lugar la sedimentación del sistema Vaca Muerta-Quintuco en la Cuenca Neuquina (Fig. 2.1).

Durante el Tithoniano y el Berriasiano inferior, el clima fue semiárido, tal como sugiere el bajo contenido de caolinita, la existencia de depósitos evaporíticos, los análisis de polen y esporas y el tipo de paleoflora presente en las rocas de esa edad (Hallam, 1984; Abbink et al., 2001; Schnyder et al., 2005, 2006; Hesselbo et al., 2009). Más aún, durante el Tithoniano medio a superior, se ha propuesto la existencia de un "Evento Árido" ("*Late Jurassic Dry Event*") a partir de un mínimo en el contenido relativo de caolinita (Hallam et al., 1991; Abbink et al., 2001; Schnyder et al., 2006; Price et al., 2016). Los estudios cicloestratigráficos sugieren una duración total de 8.4 Ma. para el "Evento Árido", aunque el mismo puede ser subdividido en una fase árida *s.s.* de 2.8 Ma. de duración, seguida por una etapa de transición hacia condiciones de mayor humedad (Rameil, 2005; Price et al., 2016).

Luego, en el Berriasiano medio a superior se produjo un cambio climático hacia condiciones de mayor humedad. Este cambio se registra muy bien en la regiones del Tethys, la Atlántica y en la Plataforma Rusa (Hallam, 1984; Allen, 1998; Ruffell et al., 2002; Schnyder et al., 2005, 2006), aunque el alcance global del mismo es discutido, ya que dicha perturbación climática no se aprecia en los depósitos temporalmente equivalentes de Groenlandia (Lindgreen and Surlyik, 2000).

El Valanginiano es un periodo que registra grandes variaciones climáticas y oceanográficas, que afectaron tanto los ecosistemas terrestres como marinos (Cotillon y Rio, 1984; Channell et al., 1993; Föllmi et al., 1994; Weissert et al., 1998; Erba et al., 2004, Duchamp-Alphonse et al., 2007). Las reconstrucciones climáticas sugieren condiciones de greenhouse, que resultaron en el ahogamiento de las plataformas carbonáticas (Schlager, 1989; Föllmi et al., 1994). Durante el Valanginiano se produjo también un cambio en el ciclo del carbono, que produjo una anomalía isotópica positiva del δ^{13} C registrada a escala global en los sedimentos de esa edad, tanto en los carbonatos como en la MO y en las plantas terrestres (e.g., Erba et al., 2004; Gröcke et al., 2005; Martinez et al., 2015; Charbonnier et al., 2020a). Esta anomalía, denominada "Evento Weissert" ha sido descripta globalmente y se desarrolla desde el Valanginiano inferior alto (biozona de amonites tethyana de Campylotoxus) hasta el Hauteriviano inferior alto (biozona de amonites tethyana de Sayni) (Lini et al., 1992; Gröcke et al., 2005; Martinez et al., 2013; Price et al., 2016). Esta anomalía en la composición isotópica del carbono se explica a partir de un incremento en el soterramiento del carbono orgánico en comparación al inorgánico (e.g., Weissert, 1989; Lini et al., 1992). El incremento en la tasa de soterramiento del carbono orgánico puede asociarse a varias causas, entre las cuales se destacan: un aumento en la productividad marina, el desarrollo de condiciones de anoxia en el fondo marino y una elevada tasa de sedimentación que favorezca el soterramiento de la MO (Weissert et al., 1998). Más allá de la gran cantidad de trabajos realizados en el tema, existen todavía discusiones sobre cuáles fueron las causas de la perturbación del ciclo del carbono y que efectos climáticos tuvo (Lini et al., 1992; Föllmi et al., 1994; Van de Schootbrugge et al., 2000; Erba et al., 2004; Gröcke et al., 2005; Föllmi, 2012; Price y Passey, 2013; Charbonnier et al., 2017, 2020a). Las teorías más aceptadas respecto al origen del "Evento Weissert" se vinculan a un proceso de calentamiento global vinculado al desarrollo del vulcanismo de la Provincia Magmática de Paraná-Etendeka, que generó un incremento en la cantidad de nutrientes en los océanos (Lini et al., 1992; Channell et al., 1993; Föllmi et al., 1994; Weissert et al., 1998; Martinez et al., 2015; Charbonnier et al., 2017). Durante el vulcanismo, se liberaron grandes volúmenes dióxido de carbono a la atmósfera, lo que habría acelerado el ciclo hidrológico e intensificado la meteorización de los silicatos en el continente (Hallam, 1984; Föllmi et al., 1994; Weissert et al., 1998; Charbonnier et al., 2017, 2020a).

2.2. Desarrollo y evolución tectono-sedimentaria de la Cuenca Neuquina

La Cuenca Neuquina se ubica al oeste de la Argentina y se extiende también en el sector oriental de Chile (Fig. 2.2A). La misma presenta una extensión de 120.000 km² (Yrigoyen, 1991) y se desarrolla en las provincias de Neuquén, Mendoza, Rio Negro y La Pampa (Fig. 2.2B). Su registro sedimentario se extiende desde el Triásico al Cenozoico, alcanzando en algunas localidades los 7000 m de espesor. La cuenca limita al sudeste con el Macizo Nordpatagónico, al este y noreste con el sistema de la Sierra Pintada, que continua su extensión hacia el norte con la Cordillera Frontal y la Precordillera (Roque, 1972; Fig. 2.2B). Hacia el oeste, la Cuenca Neuquina limita con un arco volcánico (Roque, 1972; Digregorio et al., 1984; Legarreta y Gulisano, 1989; Legarreta y Uliana, 1991).



Figura 2.2: A) Detalle de América del Sur y Argentina. El recuadro rojo marca la posición geográfica de la Cuenca Neuquina. B) Localización geográfica de la Cuenca Neuquina, con la posición del frente orogénico (línea negra) y la posición de las unidades morfoestructurales principales (modificado de Roque, 1972). DH = Dorsal de Huincul, Ch = Dorso de los Chihuidos, PC y CF = Precordillera y Cordillera Frontal.

La extraordinaria calidad de los afloramientos, el extenso registro paleontológico y la gran cantidad de información obtenida en el subsuelo neuquino han permitido conocer en detalle la historia tectono-sedimentaria de la cuenca. La misma se inició a partir de un proceso de *rifting* en el margen sudoccidental de Gondwana y puede dividirse en tres etapas que se muestran en la Figura 2.3 (Legarreta y Uliana, 1991; Vergani et al., 1995; Ramos, 1999; Franzese y Spalletti, 2001; Howell et al., 2005):

La primera etapa se desarrolló entre el Triásico Tardío y el Jurásico Temprano. La misma fue una etapa de *syn-rift*, caracterizada por una lenta subducción y el predominio de esfuerzos extensivos (Ramos et al., 2011). Durante esta etapa, la cuenca se constituía de depocentros aislados, orientados principalmente en direcciones noroeste-sudeste, noreste-sudoeste y nortesur, rellenados por sedimentos continentales y volcánicos que conforman los depósitos del Gr. Precuyo (Gulisano, 1981; Vergani et al., 1995; Franzese y Spalletti, 2001). Durante el Jurásico Temprano, la subducción de la placa oceánica proto-Pacífica daría lugar al inicio del desarrollo del Arco Magmático Andino al oeste de la cuenca (Vergani et al., 1995; Ramos, 1999; Howell et al., 2005).

La segunda etapa de evolución se extiende entre el Jurásico Temprano y el Cretácico Tardío y corresponde a una etapa de saq (post-rift). Durante esta etapa la subducción era normal y se desarrolló un régimen extensional en el retroarco (Legarreta y Uliana, 1991, 1996; Franzese y Spalletti, 2001; Ramos et al., 2011). Esta etapa se caracterizó por una subsidencia térmica y la cuenca cambió su configuración hacia una cuenca de tipo back-arc (Mitchum y Uliana, 1985; Legarreta y Gulisano, 1989). El registro estratigráfico de esta etapa se compone de los Grs. Cuyo, Lotena, Mendoza y Bajada del Agrio (Legarreta y Gulisano, 1989; Arregui et al., 2011; Fig. 2.3). El Gr. Mendoza incluye a los depósitos del sistema Vaca Muerta-Quintuco, objeto de estudio de este trabajo de tesis (Fig. 2.3). Durante esta etapa, las reconstrucciones paleogeográficas sugieren que la Cuenca Neuquina se disponía como un gran engolfamiento cuyo margen occidental se componía de un arco de islas discontinuo, a través del cual se producían transgresiones marinas esporádicas provenientes del Océano Paleopacífico. Es por ello que durante esta etapa predominó la sedimentación marina, dando lugar a la depositación de las principales rocas madre de hidrocarburos de la cuenca (Fms. Los Molles, Lotena, Vaca Muerta y Agrio). Sin embargo, también existieron periodos con predominio de sedimentación continental, registrándose incluso eventos de desecación total que dieron lugar a la formación de depósitos evaporíticos (Fms. Tábanos y Auquilco).

La tercera etapa de evolución tectónica se desarrolla entre el Cretácico Tardío y la actualidad. La misma corresponde al desarrollo de una cuenca de antepaís, con subducción normal tipo andina y con predominio de esfuerzos compresivos (Legarreta y Gulisano, 1989; Vergani et al.,

20

1995; Ramos, 1999; Ramos y Folguera, 2005; Howell et al., 2005; Tunik et al., 2010). Durante este periodo se produjo el levantamiento de la Cordillera de Los Andes, el desarrollo de la Faja Plegada y Corrida y la desconexión total con el Océano Paleopacífico (Ramos y Folguera, 2005; Ramos, 2010). Esta etapa también está caracterizada por un importante vulcanismo, que dio lugar al desarrollo de numerosos volcanes y mesetas volcánicas tales como el Tromen y el Auca Mahuida (Kay et al., 2006; Rossello et al., 2002; Llambías et al., 2010). Asociado al vulcanismo, se produjeron numerosas intrusiones magmáticas que forman extensos complejos de filones capa que intruyen unidades mesozoicas (e.g., Fms. Vaca Muerta o Agrio), tanto en la Provincia de Neuquén como en Mendoza (Rossello et al., 2002; Zanettini et al., 2010; Spacapan et al., 2018). Durante esta etapa, predominó la sedimentación continental y volcánica (Grs. Neuquén, Malargüe y Serie Andesítica), a excepción de los depósitos marinos de la Fm. Roca. Estos depósitos se generaron a partir de la transgresión atlántica en respuesta a un ascenso eustático global durante el Cretácico Tardío (Maastrichtiano-Daniano) que generó una conexión entre la Cuenca Neuquina y la Cuenca del Colorado (e.g., Aguirre Urreta et al., 2011; Rodríguez, 2011). Dos elementos morfoestructurales se destacan en la historia evolutiva de la Cuenca Neuquina: la Dorsal de Huincul y el Dorso de los Chihuidos (Fig. 2.2B). La Dorsal de Huincul es una unidad morfoestructural desarrollada al sur de la cuenca, que se extiende en dirección oeste-este, subdividiendo a la Cuenca Neuquina de la Subcuenca de Picún Leufú, ubicada al sur de la Dorsal de Huincul (e.g., Ramos et al., 2011). El origen y desarrollo de la Dorsal es el resultado de un conjunto de procesos tectónicos que involucraron esfuerzos compresivos y extensivos. La evolución de la misma responde a diversos factores, entre los cuales se destacan la rotación de los esfuerzos actuantes, la anisotropía propia del basamento y la dinámica de convergencia de las placas (Vergani et al., 1995; Mosquera y Ramos, 2005; Mosquera et al., 2011). En función de su historia evolutiva se han propuesto tres etapas en su desarrollo (Mosquera et al., 2011). La primera etapa se desarrolla desde el Jurásico Temprano al Cretácico Temprano (Toarciano-Valanginiano), donde se produjo el principal desarrollo de la Dorsal y en donde el vector principal de deformación tenía sentido noroeste (Mosquera et al., 2011). Recientemente, Massaferro et al. (2014) y Domínguez et al. (2017) indicaron que durante el Berriasiano a Valanginiano inferior existió un pulso máximo de levantamiento de la Dorsal, que ya era un elemento con relieve positivo en la cuenca para el Jurásico Superior (Naipauer et al., 2014). La segunda etapa se desarrolló durante el Mioceno tardío y predominaron los esfuerzos compresivos con orientación este-oeste, mientas que la tercer etapa se desarrolló durante el Plioceno, periodo en el cual la estructura experimentó extensión (Mosquera et al., 2011).

El Dorso de los Chihuidos es una estructura de orientación noroeste-sudeste que se desarrolla en el centro de la cuenca (Fig. 2.2B). El mismo presenta un bajo relieve topográfico (600 m), una

21

gran extensión areal (2400 km²) y se compone de una serie de anticlinales suaves con vergencia al oeste (Mosquera y Ramos, 2006; Micucci et al., 2018). El desarrollo del Dorso se vincula a una estructura de basamento que experimentó distintos pulsos de levantamiento, que se evidencian en discontinuidades estratigráficas que se reconocen desde el Cretácico Temprano al Mioceno (Zamora Valcarce et al., 2009; Ramos et al., 2011). Recientemente, Micucci et al. (2018) indicaron que el Dorso de los Chihuidos era una estructura positiva durante el Jurásico Temprano, la cual ejerció un control durante la acumulación de los Grs. Precuyo y Cuyo (Fig. 2.3). Al mismo tiempo, la geometría estratal del sistema Vaca Muerta-Quintuco en subsuelo sugiere que el Dorso de los Chihuidos también estuvo activo durante el Jurásico Tardío al Cretácico Temprano (Micucci et al., 2018).



Figura 2.3: Cuadro estratigráfico simplificado de la Cuenca Neuquina con los tres estadios de evolución tectonosedimentaria: *Syn-rift, Sag* y Antepaís. Modificado de Howell et al. (2005) y Arregui et al. (2011).

2.3. Estratigrafía del Grupo Mendoza

La Fm. Vaca Muerta forma parte del Gr. Mendoza (Stipanicic, 1969), que se compone además de las Fms. Tordillo, Quintuco, Mulichinco y Agrio, abarcando así un periodo que va desde el Kimmerdigiano al Barremiano (Jurásico Superior a Cretácico Inferior; Fig. 2.3). El Gr. Mendoza abarca la Mesosecuencia Mendoza Inferior, Media y parte de la Superior, propuestas por Legarreta y Gulisano (1989). De particular interés para este trabajo de tesis es la Mesosecuencia

Mendoza Inferior, compuesta por las Fms. Tordillo, Vaca Muerta y Quintuco. La misma se compone de nueve secuencias depositacionales (Mitchum y Uliana, 1985; Legarreta y Gulisano, 1989). La primera de ellas abarca a los depósitos de la Fm. Tordillo y al transgresivo basal de la Fm. Vaca Muerta, mientras que las ocho secuencias restantes abarcan a los depósitos del sistema Vaca Muerta-Quintuco y los depósitos continentales temporalmente equivalentes (Mitchum y Uliana, 1985; Legarreta y Gulisano, 1989).

La Fm. Tordillo (Kimmerdigiano), que en subsuelo equivale a las Fms. Sierras Blancas y Catriel, es la unidad más antigua del Gr. Mendoza y se compone de depósitos continentales (Digregorio, 1972; Legarreta y Gulisano, 1989). Numerosos estudios estratigráficos y sedimentológicos han sido realizados en esta unidad y las interpretaciones paleoambientales sugieren una gran diversidad de ambientes de depositación que incluyen: playa-lake, abanicos aluviales, sistemas fluviales, lacustres y eólicos (Legarreta y Gulisano, 1989). El espesor de esta unidad varía desde algunas decenas de metros a 1800 m (Legarreta y Gulisano, 1989) y sus facies arenosas le confieren extraordinarias propiedades como reservorio convencional de hidrocarburos (e.g., Maretto et al., 2002).

Por encima de la Fm. Tordillo se desarrolla la Fm. Vaca Muerta (Tithoniano-Valanginiano). La misma fue descripta por Weaver (1931) como una sucesión marina rica en materia orgánica. La sedimentación de la Fm. Vaca Muerta se produjo en respuesta a una rápida transgresión marina proveniente del Océano Paleopacífico, que se pone de manifiesto en el contacto neto entre los depósitos continentales de la Fm. Tordillo y los depósitos marinos de la Fm. Vaca Muerta (Weaver, 1931; Leanza y Hugo, 1977; Legarreta y Gulisano, 1989). La Fm. Vaca Muerta se acumuló en un ambiente depositacional de rampa carbonática de bajo ángulo, cuya sedimentación estuvo controlada por variaciones eustáticas (Mitchum y Uliana, 1985; Legarreta y Uliana, 1991). Durante la sedimentación de la unidad, la Cuenca Neuquina presentaba una configuración similar a la de un engolfamiento, caracterizado por circulación marina restringida, que dio lugar a la producción, acumulación y preservación de grandes cantidades de MO (Legarreta y Uliana, 1991, 1996; Legarreta y Villar, 2015). Debido a su alto contenido orgánico, la Fm. Vaca Muerta es la principal roca madre de la Cuenca Neuquina y en la última década se ha convertido en objetivo de exploración de hidrocarburos de sistemas tipo *shale* (e.g., Stinco y Barredo, 2014).

Por encima, y de manera diacrónica, la Fm. Vaca Muerta es cubierta por los depósitos marinos de la Fm. Quintuco (y unidades temporalmente equivalentes) que presenta una composición mixta carbonática-siliciclástica (Weaver, 1931; Mitchum y Uliana, 1985; Leanza et al., 2011; Kietzmann et al., 2016a; Capelli et al., 2018a). Las facies continentales equivalentes de la Fm. Quintuco se agrupan dentro de las Fms. Bajada Colorada y Loma Montosa (Leanza, 1973;

24

Gulisano et al., 1984; Carozzi et al., 1993; Spalletti et al., 2000; Leanza et al., 2011). Los fenómenos diagenéticos de disolución registrados en las facies carbonáticas le otorgan a la Fm. Quintuco buenas cualidades como reservorio de hidrocarburos (Carozzi et al., 1993; Olmos et al., 2002).

La Fm. Mulichinco (Valanginiano inferior a Valanginiano superior) se desarrolla por encima de la Fm. Quintuco y ambas unidades están separadas por la discordancia Intravalanginiana (Leanza, 2009; Leanza et al., 2011). La Fm. Mulichinco es la unidad basal de la Mesosecuencia Mendoza Medio (Legarreta y Gulisano, 1989) y se compone de depósitos continentales, transicionales y marinos-someros (Weaver, 1931; Legarreta y Gulisano, 1989; Schwarz et al., 2011). La misma se desarrolla en la Provincia de Neuquén, mientras que en Mendoza, la unidad temporalmente equivalente son los depósitos carbonáticos de la Fm. Chachao (Carozzi et al., 1981; Legarreta y Gulisano, 1989; Legarreta y Uliana, 1991). La Fm. Mulichinco es un destacado reservorio en toda la cuenca (e.g., Schwarz et al., 2011; Velo et al., 2011) y sus subambientes depositacionales guardan una relación directa con las cualidades petrofísicas de las rocas (Liberman et al., 2014). La Fm. Mulichinco subyace a la Fm. Agrio (Weaver, 1931). La Fm. Agrio (Valanginiano superior a Barremiano inferior) es la unidad más joven del Gr. Mendoza y forma parte de la Mesosecuencia Mendoza Medio y Superior (Legarreta y Gulisano, 1981). La misma se compone de tres miembros: Pilmatué, Avilé y Agua de la Mula (Weaver, 1931; Leanza et al., 2001; Spalletti et al., 2011). Los Mbs. Pilmatué y Agua de la Mula se componen de secuencias marinas y sus altos contenidos orgánicos les confieren buenas cualidades como roca madre (Uliana et al., 2014). Por otro lado, el Mb. Avilé se compone de depósitos continentales y representa una regresión ocurrida durante el Hauteriviano en la Cuenca Neuquina (e.g., Veiga et al., 2011).

2.4. Estratigrafía del sistema Vaca Muerta-Quintuco y unidades equivalentes

Los depósitos de la Fm. Vaca Muerta fueron descriptos por Weaver (1931) quien los denominó "estratos marinos tithonianos". Weaver (1931) describió la unidad en toda la cuenca, observando que en los sectores australes la formación tenía un espesor de 200 m y se componía de fangolitas arenosas, calizas y areniscas, mientras que hacia el norte, la unidad presentaba un espesor de hasta 800 m y se constituía de fangolitas calcáreas negras. Weaver (1931) también definió la Fm. Quintuco, donde incluyó a los depósitos marinos de edad Cretácico Inferior comprendidos entre las Fms. Vaca Muerta y Mulichinco. La Fm. Quintuco se compone de fangolitas grises a negras, que son más calcáreas y arenosas hacia el sur (Weaver, 1931). Mitchum y Uliana (1985) analizaron la distribución de las Fms. Vaca Muerta y Quintuco en subsuelo, donde describieron una serie de clinoformas progradantes cuyos *bottomsets* corresponden a los depósitos de cuenca, ricos en carbonatos y MO de la Fm. Vaca Muerta, que son cubiertos de manera progresiva por los depósitos mixtos carbonáticos/siliciclásticos de plataforma de la Fm. Quintuco que forman los *foresets* (Mitchum y Uliana, 1985; Desjardins et al., 2016; Reijenstein et al., 2020).

Este esquema estratigráfico fue utilizado también en localidades de afloramiento en el área de Chos Malal (Mitchum y Uliana, 1985; Legarreta, 2009; D´Odorico, 2009; Kietzmann et al., 2016a, b; Capelli et al., 2018a, b, 2020). Sin embargo, debido a la similitud litológica entre las Fms. Vaca Muerta y Quintuco en áreas depocentrales, muchos autores incluyeron a los depósitos de la Fm. Quintuco dentro de la Fm. Vaca Muerta (Leanza, 1973; Leanza y Hugo, 1977; Leanza et al., 2011; Schwarz et al., 2011).

Se resume a continuación la estratigrafía del sistema Vaca Muerta-Quintuco en las tres regiones geográficas estudiadas en este trabajo de tesis: Zapala (Sur de Neuquén), Chos Malal (Norte de Neuquén) y Malargüe (Sur de Mendoza) (Figs. 2.4 y 2.5). Es importante señalar que en todas ellas la base de la Fm. Vaca Muerta presenta una edad Tithoniano inferior alto (Leanza y Hugo, 1977; Vennari, 2016) y se apoya sobre la Fm. Tordillo (Fig. 2.4)

2.4.1. Región de Zapala

En la región de Zapala (área de Los Catutos y Sierra de la Vaca Muerta) la Fm. Vaca Muerta, cuya edad en esta localidad es Tithoniano inferior a Tithoniano superior, se compone de fangolitas, margas y calizas depositadas en un ambiente de rampa mixta carbonática/siliciclástica a rampa carbonática externa (Spalletti et al., 2000; Scasso et al., 2002, 2005; Kietzmann et al., 2014b; Kohan Martínez et al., 2018; Rodríguez Blanco et al., 2020). La misma es cubierta por los depósitos marinos mixtos carbonáticos/siliciclásticos de la Fm. Picún Leufú (Tithoniano superior a Berriasiano inferior/superior (Leanza, 1973; Leanza et al., 2001, 2011).

A la Fm. Picún Leufú la suprayacen los depósitos siliciclásticos marino-someros, que en la Sierra de la Vaca Muerta Leanza et al. (2011) definieron como Fm. Quintuco (*s.s.*), cuyo tramo superior fue recientemente interpretado por Olivo et al. (2016) como un ambiente deltaico, que progradó principalmente en sentido sudoeste-noreste. A diferencia de la Fm. Quintuco definida por Weaver (1931), la distribución de la Fm. Quintuco (*s.s.*) se restringe al centro de la cuenca y la misma tiene una edad comprendida entre el Berriasiano superior y el Valanginiano inferior (Leanza et al., 2011; Fig. 2.4). La Fm. Quintuco (*s.s.*) subyace a la Fm. Mulichinco, siendo el contacto entre ambas unidades la discordancia Intravalanginiana (Gulisano et al., 1984; Leanza, 2009). En el área de la Sierra de la Vaca Muerta, la Fm. Mulichinco se compone de depósitos continentales a marino marginales (Zavala, 2000; Schwarz et al., 2011).

2.4.2. Región de Chos Malal

En la región de Chos Malal, y en función de la similitud litológica descripta anteriormente, todo el intervalo comprendido entre las Fms. Tordillo y Mulichinco fue comúnmente referido como Fm. Vaca Muerta (e.g., Leanza y Hugo, 1977; Aguirre Urreta et al., 2008; Schwarz et al., 2011). Otros autores adoptaron las definiciones de Weaver (1931) y Mitchum y Uliana (1985) para distinguir las Fms. Vaca Muerta y Quintuco, siguiendo criterios litológicos y estratigráficos (Legarreta, 2009; D´Odorico, 2009; Kietzmann et al., 2016a, b; Capelli et al., 2018a, b, 2020). De esta manera, la Fm. Vaca Muerta incluye a las lutitas y calizas negras (D´Odorico, 2009), mientras que la Fm. Quintuco se compone de pelitas y limolitas verdes, con intercalaciones de areniscas y calizas que, ocasionalmente, presentan concreciones ocres (Legarreta, 2009). Los estudios estratigráficos del sistema Vaca Muerta-Quintuco se profundizaron posteriormente con los trabajos de Kietzmann et al. (2016a, b) quienes le asignaron una edad del Tithoniano a Valanginiano inferior (V. andesensis a N. wichmanni) a la Fm. Vaca Muerta y Valanginiano inferior (N. wichmanni a L. riveroi) a la Fm. Quintuco. Posteriormente, la Fm. Quintuco fue subdividida en dos Miembros: el Mb. Puesto Barros (basal) y de composición mixta carbonática/siliciclástica y el Mb. Cerro La Visera (superior) y de composición siliciclástica (Capelli et al., 2018a, 2020).

En el área de Chos Malal, el contacto entre las Fms. Quintuco y Mulichinco es concordante, y se encuentra representado por la superficie de correlativa conformidad de la discordancia Intravalanginiana (e.g., Gulisano et al., 1984; Leanza, 2009; Leanza et al., 2011; Schwarz et al., 2011). Por encima, la Fm. Mulichinco presenta una edad Valanginiano inferior (*L. riveroi* a *O. atherstoni*) y se interpretó como un ambiente marino-somero de plataforma, influenciado por oleajes, mareas y tormentas (Schwarz, 1999; Schwarz et al., 2011).

2.4.3. Región de Malargüe

En la región de Malargüe la Fm. Vaca Muerta se compone de una sucesión de margas y calizas, depositadas en un ambiente de rampa carbonática externa (Kietzmann et al., 2014a, 2015) y suele estar cubierta por los depósitos carbonáticos de la Fm. Chachao (Legarreta y Kozlowski, 1981; Legarreta y Gulisano, 1989; Carozzi et al., 1993; Palma et al., 2008). En función de las biozonas de amonites, la Fm. Chachao correlaciona temporalmente con la Fm. Mulichinco (Fig. 2.4), ya que ambas se desarrollan entre las biozonas de *L. riveroi* y *O. atherstoni*, y presentan una edad Valanginiano inferior (Leanza y Hugo, 1977; Rawson, 1999; Schwarz et al., 2011). Hacia el sector occidental, la Fm. Chachao no se encuentra presente y la Fm. Vaca Muerta es cubierta de manera transicional por los depósitos marinos, ricos en MO de la Fm. Agrio (Legarreta y Gulisano, 1989; Sagasti, 2002; Kietzmann et al., 2014a; Fig. 2.4). En la región de Malargüe no se

registran eventos discordantes entre las Fms. Vaca Muerta y Chachao/Agrio, sugiriendo que la discordancia Intravalanginiana no se encuentra representada en la región (Kietzmann et al., 2014a; Fig. 2.4).

				Biozonas amonites	Zapala	Chos Malal	Malargüe
9	ar)	lang.		P. angulatiformis O. atherstoni	Fm Agrio Fm Mulichinco	Fm Agrio Fm Mulichinco	Fm Agrio Fm Chachao
áci	or (p	Va	-	L. riveroi N. wichmanni	Fm Quintuco (s.s.)	Fm Quintuco	
Cret	Inferio	Berrias.	I S	S. damesi A. noduliferum S. koeneni	Fm Picún Leufú		
rásico	erior (par)	Tithoniano	M	C. alternans W. internispinosum A. proximus P. zitteli V. andesensis	Fm Vaca Muerta	Fm Vaca Muerta	Fm Vaca Muerta
nſ	Supe	Kimm.	-			Fm Tordillo	

Figura 2.4: Estratigrafía y nomenclatura estratigráfica simplificada de las unidades basales del Gr. Mendoza para las regiones de Zapala, Chos Malal y Malargüe. Modificado de Legarreta y Gulisano (1989), Spalletti et al. (2000),

Leanza et al. (2011), Schwarz et al. (2011) y Kietzmann et al. (2014a). Debido al carácter diacrónico de las unidades, las edades de los contactos entre las formaciones varían en función de la región de estudio. La base de la Fm. Mulichinco (Valanginiano inferior) se marca en línea roja punteada gruesa y representa la posición estratigráfica de

la discordancia Intravalanginiana.

2.5. Ubicación y geología de las áreas de estudio

En este trabajo de tesis se estudiaron cinco secciones estratigráficas que comprenden parcial o totalmente a las Fms. Vaca Muerta, Quintuco y Picún Leufú. Las mismas se detallan en la Tabla 2.1 y sus ubicaciones en la Fig. 2.5.

- Localidad de Los Catutos: comprende a las Fms. Vaca Muerta y Picún Leufú y se ubica en la región de Zapala.
- Localidades de Chacay Melehue y Puerta Curaco: comprenden a las Fms. Vaca Muerta y Quintuco y se ubican en la región de Chos Malal.
- Localidades de Bardas Blancas y Arroyo Loncoche: comprenden a la Fm. Vaca Muerta y se ubican en la región de Malargüe.

Región	Localidad	Perfil	Latitud	Longitud	Unidades estudiadas
		1	38°48'27.14"S	70°11'3.13"O	Mb. Vaca Muerta Inferior
		2	38°49'4.02"S	70°10'14.74"O	Mb. Vaca Muerta Inferior y Mb.
Zanala	Los Catutos	2			Los Catutos
Lapaid		2	38°47'40.8"S	70°11'24.0"O	Mb. Vaca Muerta Superior y Fm.
		5			Picún Leufú (parcial)
		1	37°15'33.90"S	70°27'52.30"O	Fm. Vaca Muerta y base de la Fm.
					Quintuco
	Chacay	e 2	37°18'39.10"S	70°28'25.10"O	Parte media y alta de la Fm.
Chos Malal	Melehue				Quintuco
		3	37°15'52.50"S	70°27'1.90"O	Parte alta de la Fm. Quintuco y
			07 10 02.00 0		Fm. Mulichinco
	Puerta	1	37°22′56.10"S	69°56′49.68′′O	Ems. Vaca Muerta y Ouintuco
	Curaco		37 22 30.10 3		,
	Bardas	1	35°53'16.12"S	69°49'18.55"O	Fm. Vaca Muerta
Malargüe	Blancas	_			
	Arroyo	1	35°36'0.75"S	69°37'32.26"O	Fm. Vaca Muerta (parcial)
	Loncoche		55 50 0.75 5	05 57 52.20 0	

 Tabla 2.1: Posición geográfica de los secciones estudiadas.

2.5.1. Región de Zapala: localidad de Los Catutos

Geología del área

El área de estudio se ubica en el extremo sur de la FPC del Agrio (Fig. 2.5), al sur del flanco este del anticlinal regional de la Sierra de la Vaca Muerta (Lambert, 1956). Localmente, en la Comarca Los Catutos, se desarrolla un anticlinal de rumbo norte-sur y buzamiento suave que afecta a las Fms. Tordillo y Vaca Muerta. En el área se destacan también corrimientos menores y fallas con rumbo sudeste-noroeste (Leanza et al., 2001).

Las unidades aflorantes más antiguas de la región pertenecen al Gr. Cuyo, que se cubre por el Gr. Lotena. Por encima se encuentran los depósitos de las Fms. Tordillo, Vaca Muerta, Picún Leufú y Mulichinco, pertenecientes al Gr. Mendoza (Leanza et al., 2001). El resto de la estratigrafía del área comprende depósitos continentales miocenos (e.g., Fms. La Bardita y Pampa Encima) y basaltos Plio-Pleistocenos (e.g., Basaltos Zapala y Los Mellizos).

En el área de estudio, la Fm. Vaca Muerta ha sido subdividida en tres miembros: Vaca Muerta Inferior, Los Catutos y Vaca Muerta Superior (Leanza y Zeiss, 1990; Scasso et al., 2002; Fig. 2.6).

Ubicación del perfil columnar

El perfil de Los Catutos se ubica 14 km al noroeste de la ciudad de Zapala y es el resultado del ensamble de tres perfiles individuales (Tabla 2.1; Fig. 2.6). El perfil 1 y 2 se ubican en la Cantera El Ministerio, en las cercanías de la Ruta Nacional 40, mientras que el perfil 3 se ubica 1,5 kms al norte del perfil 1, sobre la Ruta Provincial 3 y en la margen derecha del Arroyo Covunco (Fig.

2.6). El perfil 1 se inicia en el contacto entre la Fm. Tordillo y el Mb. Vaca Muerta Inferior. El perfil 2 se desarrolla estratigráficamente por encima del 1, y abarca el tramo restante del Mb. Vaca Muerta Inferior y el Mb. Los Catutos (Fig. 2.6). El perfil 3 se desarrolla estratigráficamente por encima del 2 y abarca al Mb. Vaca Muerta Superior y a parte de la Fm. Picún Leufú, que hacia el tope se cubre por depósitos pleistocenos de terrazas del Arroyo Covunco (Leanza et al., 2001; Fig. 2.6).



Figura 2.5: Posición geográfica de las localidades de estudio (1–5) y los principales rasgos morfoestructurales de la cuenca. De sur a norte: 1 = Los Catutos, 2 = Chacay Melehue, 3 = Puerta Curaco, 4 = Bardas Blancas,
5 = Arroyo Loncoche. FPC A = Faja Plegada y Corrida del Agrio, FPC CM = Faja Plegada y Corrida de Chos Malal, FPC M = Faja Plegada y Corrida de Malargüe, FPC A = de Aconcagua, PC y CF = Precordillera y Cordillera Frontal.

Bioestratigrafía del intervalo estudiado

La bioestatigrafía de las Fms. Vaca Muerta y Picún Leufú en la localidad de estudio ha sido establecida a partir de las biozonas de amonites (Leanza y Zeiss, 1990; Zeiss y Leanza, 2010; Spalletti et al., 2000; Leanza et al., 2001). Recientemente, la misma fue refinada a partir de

estudios magnetoestratigráficos y de la bioestratigrafía de calciesferas (Kohan Martínez et al., 2018; Ruffo Rey et al., 2018).

El Mb. Vaca Muerta Inferior presenta una edad Tithoniano inferior a medio (*V. andesensis* a *A. proximus*), el Mb. Los Catutos tiene una edad Tithoniano medio a superior (*A. proximus* a *W. internispinosum*) y el Mb. Vaca Muerta Superior tiene unidad edad Tithoniano superior (*W. internispinosum* a *C. alternans*). Por otro lado, el tramo estudiado de la Fm. Picún Leufú presenta una edad que va desde el Tithoniano superior al Berriasiano inferior/superior (*C. alternans* a *A. noduliferum/S. damesi?*) (Medina com. pers. 2019).

Los estudios magnetoestratigráficos realizados sobre los Mbs. Vaca Muerta Inferior y Los Catutos indican que el Mb. Vaca Muerta Inferior se desarrolla entre las zonas de polaridad magnética M22n y M21n, mientras que el Mb. Los Catutos entre las zonas M21n y hasta M20n (Kohan Martínez et al., 2018). Dichas zonas de polaridad magnética son intervalos temporales en los cuales se registra la misma polaridad del campo magnético terrestre (normal o reversa). Cada zona magnética se determina a partir de estudios paleomagnéticos y en conjunto constituyen una Escala Geomagnética Internacional (e.g., Ogg et al., 2016).



Figura 2.6: Ubicación de los perfiles columnares realizados en la localidad de Los Catutos. 1 = traza del perfil del Mb.
Vaca Muerta Inferior, 2 = traza del perfil que incluye a los Mbs. Vaca Muerta Inferior y Los Catutos y 3 = traza del perfil que incluye al Mb. Vaca Muerta Superior y a la Fm. Picún Leufú (parcial). Mb VM I = Mb. Vaca Muerta Inferior,
Mb LC = Mb. Los Catutos, Mb VM S = Mb. Vaca Muerta Superior, Fm PL = Fm. Picún Leufú.

2.5.2. Región de Chos Malal: localidades de Chacay Melehue y Puerta Curaco Geología del área

Las localidades de Chacay Melehue y de Puerta Curaco se encuentran en la FPC de Chos Malal y distanciadas 48 km entre sí en dirección oeste-este (Fig. 2.5). La FPC de Chos Malal es una cuña orogénica desarrollada durante la orogenia andina y caracterizada por corrimientos y plegamientos que afectaron principalmente a las sucesiones mesozoicas (Kozlowski et al., 1996; Rojas Vera et al., 2015; Sánchez et al., 2015, 2018). Los corrimientos y plegamientos se orientan preferencialmente en dirección norte-sur y tienen una vergencia al este. En función del tipo de deformación, la FPC de Chos Malal se subdivide en una zona interna (occidental) donde predomina la deformación de piel gruesa y una zona externa (oriental) caracterizada por deformación de piel fina (Sánchez et al., 2018).

La localidad de Chacay Melehue, también conocida como Cerro La Parva se ubica 20 km al noroeste de Chos Malal (Fig. 2.5). La misma se encuentra dentro de la zona interna de la FPC, caracterizada por deformación de piel gruesa (Sánchez et al., 2018). La geología del área presenta muy buenos afloramientos de los Grs. Precuyo, Cuyo, Lotena, Mendoza y Bajada del Agrio (Leanza y Hugo, 1977; Prámparo y Wolkheimer, 1999; Aguirre Urreta et al., 2008; Schwarz et al., 2011; Kietzmann et al., 2016a; Capelli et al., 2020). En líneas generales, los estratos se orientan con rumbo norte-sur e inclinación de 30 ° al este, desarrollando una sucesión relativamente homoclinal. Hacia el este del área de estudio se destacan dos sinclinales (Mayada y Cañada Seca), separados por un anticlinal, formados sobre la Fm. Agrio y el Gr. Bajada del Agrio (Fig. 2.7). Por otro lado, al oeste del área de estudio, se desarrolla un corrimiento de rumbo norte-sur sobre la Fm. Tordillo (Sánchez et al., 2015, 2018).

La localidad de Puerta Curaco se ubica 30 km al este de Chos Malal (Fig. 2.5). Se ubica dentro de la zona externa de la FPC de Chos Malal, caracterizada por deformación de piel fina (Sánchez et al., 2018). La estructura del área se caracteriza por el desarrollo de anticlinales y sinclinales de rumbo norte-sur, entre los cuales se destacan los anticlinales La Yesera y Pampa Tril, y el sinclinal Loma La Torre (Kozlowski et al., 1996; Guzmán et al., 2011; Fig. 2.8A). Las unidades más antiguas que se encuentran en el área corresponden a las evaporitas de la Fm. Auquilco (Gr. Lotena), las cuales afloran en el faldeo oriental de Volcán Tromen. El área presenta muy buenos afloramientos de Gr. Mendoza, incluyendo a las Fms. Tordillo, Vaca Muerta, Quintuco, Mulichinco y Agrio que se disponen con un rumbo general norte-sur y una inclinación variable, entre 30 y 60 ° al este (Leanza y Hugo, 1977; Schwarz, 1999; Spalletti et al., 1999; Spalletti y Veiga, 2007; D´Odorico, 2009; Legarreta, 2009; Kietzmann et al., 2016a; Capelli et al., 2018a; Remírez et al., 2020). Las unidades más recientes afloran en la Sierra de Huantraico y

corresponden a secuencias volcanosedimentarias miocenas, tales como la Fm. Sierra Negra (Garrido et al., 2012).

Ubicación de los perfiles columnares

El perfil columnar de Chacay Melehue se realizó al sur de la Ruta Provincial 43 (Fig. 2.7). El mismo es el resultado del ensamble de tres perfiles individuales (1 a 3) cuyas trazas se marcan en la Fig. 2.7 (Tabla 2.1). El perfil 1 se desarrolla desde la base de la Fm. Vaca Muerta hasta el tramo basal de la Fm. Quintuco. El perfil 2 se desarrolla estratigráficamente por encima del 1 y comprende la parte media y alta de la Fm. Quintuco, que se encuentra cubierta en el afloramiento sobre la ruta. Finalmente, el perfil 3 se desarrolla estratigráficamente por encima del 2 y se compone del tramo alto de la Fm. Quintuco y de la base de la Fm. Mulichinco (Fig. 2.7).

El perfil de Puerta Curaco abarca a todo el sistema Vaca Muerta-Quintuco y se compone de un solo perfil ubicado al sur de la Ruta Provincial 7, sobre el flanco oriental del Anticlinal La Yesera (Fig. 2.8B).



Figura 2.7: Mapa geológico del área de Chacay Melehue, con las unidades estratigráficas reconocidas y las principales estructuras (modificado de Rojas Vera et al., 2015; Sánchez et al., 2015, 2018). Las líneas rojas marcan

las trazas de los perfiles columnares realizados. Fm. VM = Fm. Vaca Muerta, Fm. Q = Fm. Quintuco, Fm. M = Fm. Mulichinco.

Bioestratigrafía de los intervalos estudiados

La bioestratigrafía de ambas localidades fue definida a partir de las biozonas de amonites por Leanza y Hugo (1977), quienes le asignaron a la Fm. Vaca Muerta (sistema Vaca Muerta-Quintuco en este trabajo de tesis) una edad Tithoniano-Valanginiano inferior, ya que la misma se desarrolla entre las biozonas de *V. andesensis* y *L. riveroi* (parcial) (Kietzmann et al., 2016a, b). Estudios recientes indicaron que la Fm. Vaca Muerta presenta una edad Tithoniano-Berriasiano (*V. andesensis* a base de *N. wichmanni*), mientras que la Fm. Quintuco una edad Valanginiano inferior (base de *N. wichmanni* a *L. riveroi*) (Kietzmann et al., 2016b; Capelli et al., 2020). Por otro lado, la Fm. Mulichinco se extiende desde las biozonas de *L. riveroi* (parcial) a *O. atherstoni* (parcial) y presenta una edad Valanginiano inferior (Schwarz et al., 2011).



Figura 2.8: A) Ubicación geográfica y estructuras geológicas principales de la localidad de Puerta Curaco. El recuadro rojo se muestra en detalle en B. A. La Yesera = Anticlinal La Yesera, A. Pampa Tril = Anticlinal Pampa Tril.

B) Mapa geológico del sector sur del flanco oriental del Anticlinal La Yesera. La traza roja marca la posición del perfil columnar (modificado de Capelli et al., 2018a).

2.5.3. Región de Malargüe: localidades de Bardas Blancas y Arroyo Loncoche Geología del área

Las localidades de estudio se ubican en el sur de la FPC de Malargüe (Fig. 2.5). La FPC de Malargüe se desarrolla al norte de Rio Barrancas y comprende el cinturón orogénico desarrollado principalmente durante el Mioceno-Plioceno en respuesta a la orogenia andina (e.g., Turienzo, 2009). En el área de estudio (35 ° 30 ´-36 °S), domina la deformación de piel gruesa, donde el fallamiento del basamento se relaciona a episodios de inversión tectónica de fallas normales que se desarrollaron en las etapas iniciales del *rift* (Kozlowski et al., 1993; Giambiagi et al., 2009). En función de las estructuras deformacionales, la FPC de Malargüe se subdivide en occidental, central y oriental y en cada sector la deformación presenta distintas vergencias (Turienzo et al., 2009). La localidad de Bardas Blancas se ubica en el sector occidental de la FPC de Malargüe, mientras que la localidad de Arroyo Loncoche se ubica en el sector central (Turienzo et al., 2009). Las principales estructuras son los sistemas de corrimientos y Anticlinales de Malargüe y Palauco que tienen una doble vergencia y un rumbo predominante norte-sur, al igual que la Sierra de Ventana. Por otro lado, también se destaca el lineamiento Bardas Blancas, que presenta una dirección sud-sudoeste/nor-noreste (Yagupsky et al., 2008; Giambiagi et al., 2009)

Las unidades más antiguas que afloran en la región son los depósitos de los Grs. Choiyoi (Pérmico a Triásico Medio) y Tronquimalal (Triásico Medio a Superior) y los granitos del Chihuido (Triásico Superior), que se disponen al este y al oeste de las localidades estudiadas (Nullo et al., 2005). Luego, afloran unidades de los Grs. Precuyo, Cuyo, Lotena, Mendoza, Bajada del Agrio, Neuquén y Malargüe (e.g., Nullo et al., 2005; Giambiagi et al., 2009; Gómez Dacal, 2017). La región se caracteriza también por la presencia de complejos de filones capa cenozoicos, de naturaleza andesítica/basáltica, que intruyen comúnmente a las Fms. Vaca Muerta y Agrio (Combina y Nullo, 2011; Spacapan et al., 2018).


Figura 2.9. A) Afloramientos del Gr. Mendoza en el área de Malargüe con la posición de las localidades de Bardas
 Blancas (1) y Arroyo Loncoche (2) (Kietzmann et al., 2015). B) Mapa geológico simplificado de la localidad de Arroyo
 Loncoche (modificado de Nullo et al., 2005). La línea roja marca la traza del perfil columnar. C) Mapa geológico
 simplificado de la localidad de Bardas Blancas (modificado de Nullo et al., 2005). La línea roja marca la posición de
 perfil columnar.

Ubicación de los perfiles columnares

Los perfiles columnares de Bardas Blancas y Arroyo Loncoche se encuentran distanciados 37 km entre sí en dirección sudoeste-noreste (Fig. 2.9A). El perfil de Bardas Blancas se ubica 50 km al sudoeste de Malargüe, mientras que el de Arroyo Loncoche se localiza a 13 km al sudoeste de dicha ciudad.

La localidad de Bardas Blancas se ubica sobre el margen sudoccidental de la Sierra de la Ventana, sobre el Anticlinal Bardas Blancas (e.g., Giambiagi et al., 2009) y el perfil se realizó al sur del Río Grande, incluyendo a toda la Fm. Vaca Muerta (Fig. 2.9A). Por otro lado, los afloramientos de la localidad de Arroyo Loncoche se ubican al oeste del Anticlinal y Corrimiento de Malargüe (e.g., Giambiagi et al., 2009) y el perfil columnar se realizó sobre la orilla del Arroyo homónimo (Fig. 2.9B). En este caso, el perfil columnar no abarca de manera completa a la Fm. Vaca Muerta ya que el tramo superior de la misma está cubierto (Tabla 2.1).

Bioestratigrafía de los intervalos estudiados

La bioestratigrafía de ambas localidades fue definida en función de las biozonas de amonites. En la localidad de Bardas Blancas, la Fm. Vaca Muerta tiene una edad Tithoniano-Valanginiano inferior (*V. andesensis* a *L. riveroi*), mientras que en Arroyo Loncoche el perfil columnar se desarrolla entre las biozonas de *V. andesensis* a *S. damesi* (Tithoniano inferior a Berriasiano superior) ya que el tramo alto del perfil (*N. wichmanni y L. riveroi*) se encuentra cubierto (Kietzmann, 2011; Kietzmann et al., 2014a, 2015). Estudios magnetoestratigráficos realizados en la localidad de Arroyo Loncoche por Iglesia Llanos et al. (2017) permitieron refinar la estratigrafía de la unidad, concluyendo que la Fm. Vaca Muerta se extiende entre las zonas de polaridad M22r a M15r.

2.6. La Formación Vaca Muerta como reservorio de hidrocarburos tipo shale

El potencial oleogenético de la Fm. Vaca Muerta ha sido históricamente conocido ya que es la principal roca madre de hidrocarburos de la Cuenca Neuquina y una de las principales de Argentina (e.g., Uliana et al., 2014). Sin embargo, durante la última década, la unidad ha recibido especial interés tanto de la industria como de la academia debido al probado potencial que ofrece como reservorio de hidrocarburos no convencional tipo *shale* (e.g., Sylwan, 2014; Stinco y Barredo, 2014; Minisini et al., 2020a).

Los reservorios no convencionales tipo *shale* se caracterizan por ser rocas con elevado contenido orgánico, pero pobres cualidades petrofísicas lo que hace que sea necesaria la estimulación hidráulica para su producción comercial. La producción de hidrocarburos tipo *shale* se inició en los Estados Unidos en la década del '80, pero alcanzó un auge a partir del 2000, cuando se inició de manera masiva la producción de gas no convencional proveniente de la Fm. Barnett (e.g., Wang y Krupnick, 2013). El desarrollo de nuevas técnicas de producción tales como los pozos horizontales y una optimización en el diseño de las fracturas le han permitido a los Estados Unidos aumentar su producción de gas y convertirse por primera vez en su historia en un país exportador (e.g., Soeder, 2017). Este hito se produjo a partir de la explotación de varias formaciones geológicas entre las cuales se destacan Eagle Ford, Bakken y Marcellus (Wilson et al., 2016; Soeder, 2017).

La Fm. Vaca Muerta representa una de las primeras unidades, fuera de los Estados Unidos, en las cuales se produce hidrocarburos tipo *shale*. El atractivo de la unidad recae principalmente en el alto contenido de carbono orgánico total (>2 wt.%), los potentes espesores (30–500 m), la gran distribución superficial (30.000 Km²), la variedad de ventanas de madurez que ofrece la unidad en subsuelo, la baja complejidad estructural y la gran cantidad de objetivos estratigráficos (hasta 5 en un mismo bloque en producción) (Askenazi et al., 2013; Minisini et al., 2020a). Los primeros ensayos en la formación comenzaron en el año 2010 en el Bloque Loma La Lata (Repsol-YPF; LLLK.x-1) (e.g., Vittore et al., 2017). El creciente interés en la formación se vería impulsado en el año 2013, cuando la Administración de Energía de los Estados Unidos (EIA) publicó un informe en el cual se advertía el potencial de Argentina como país con reservas de

hidrocarburos no convencionales, en el cual se estimaron un total de 308 Tcf de gas y 16,2 Bbbl de petróleo recuperables para la Fm. Vaca Muerta (EIA, 2013).

En la última década, la producción de hidrocarburos de la Fm. Vaca Muerta se incrementó debido a la mayor disponibilidad de equipamiento e infraestructura y a partir también de la declinación en la producción convencional (Vallejo y González, 2016). En la actualidad, la producción de hidrocarburos de la Fm. Vaca Muerta representa el 24,7 % del total del gas y el 22,3 % del total de petróleo producidos en la Argentina (IAE, 2020), y algunas de las principales compañías petroleras de Argentina y del mundo (YPF, Chevron, Wintershall, Tecpetrol, Petronas, Shell, Exxon, Pan American Energy, Pluspetrol, Total) han comenzado la fase de desarrollo en sus bloques (Vallejo et al., 2016; González et al., 2016b; Feinstein y de la Cal, 2016; Lanusse Noguera et al., 2016; Rosemblat et al., 2016; Gómez Rivarola y Borgnia, 2016; Marchal et al., 2016b; Eckert et al., 2016; Estrada et al., 2020; Nielsen et al., 2020; Vittore et al., 2020; Minisini et al., 2020a). Entre los principales bloques en desarrollo se destacan Loma Campana (YPF-Chevron), Aguada Pichana (Total-YPF-Wintershall-Pan American Energy), Sierras Blancas (Shell) y Fortín de Piedra (Tecpetrol).

Durante los últimos años, los estudios realizados en la Fm. Vaca Muerta se han centrado en caracterizar las heterogeneidades faciales y geoquímicas de la unidad, con el fin de identificar los intervalos estratigráficos de mayor interés comercial (Stinco y Barredo, 2016; Desjardins et al., 2016; González Tomassini et al., 2016). La cooperación entre profesionales de distintas empresas que operan en la Fm. Vaca Muerta y profesionales del ámbito académico permitió indagar aún más en el arreglo estratigráfico del sistema Vaca Muerta-Quintuco en subsuelo (González et al., 2016a). Esto permitió conocer los cambios verticales de facies y la caracterización de los intervalos de mayor atractivo económico (e.g., Sylwan, 2014; Fantín et al., 2014; Desjardins et al., 2016).

A partir de la interpretación de reflectores sísmicos, de observaciones en afloramiento y de estudios bioestratigráficos, se subdividió al sistema Vaca Muerta-Quintuco en 6 unidades estratigráficas (1 a 6; Desjardins et al., 2016). Teniendo en cuenta el contenido de carbono orgánico total (COT), la porosidad total y el tipo de poro, las siguientes unidades estratigráficas son las que presentan el mayor interés petrolero: la Unidad 1 (Tithoniano inferior a superior bajo), la Unidad 4 (Berriasiano inferior alto a superior bajo) y la Unidad 5 (Berriasiano superior). De particular interés es el tramo basal de la Unidad 1, denominado *hot shales* (o cocina) que se desarrolla entre las biozonas de *V. andesensis* hasta la parte basal de *A. proximus* (Tithoniano inferior a medio alto) y se compone de fangolitas silíceas a silíceo-arcillosas y en donde el COT varía entre 2 y 12 wt.% (Desjardins et al., 2016). Por otro lado, la base de la Unidad 5 (Berriasiano superior bajo) también presenta altos valores de COT en zonas distales y es un objetivo

destacado en el noroeste de la cuenca (Domínguez et al., 2014; Fantín et al., 2014; Desjardins et al., 2016).

2.7. Cronoestratigrafía del Tithoniano-Valanginiano y correlación de la Cuenca Neuquina con la región del Tethys

Desde el punto de vista cronoestratigráfico, la Fm. Vaca Muerta presenta la peculiar característica de que en ella se encuentra representado el límite Jurásico-Cretácico (Tithoniano-Berriasiano; Fig. 2.10). La definición de la base del Berriasiano es actualmente motivo de discusión, ya que no existe consenso sobre como definirla (y por ende al límite Jurásico-Cretácico). El escollo histórico para su definición recae en la dificultad de realizar correlaciones globales debido al carácter endémico de la fauna de amonites (Wimbledon et al., 2020) y a la relativa escasez de dataciones radiométricas y estudios bioestratigráficos de alta resolución.

En la última década, la Comisión Internacional de Estratigrafía (ICS) ha discutido intensamente el criterio a emplear, y se ha propuesto la base del acmé de la biozona de *Calpionella alpina B* como base del Berriasiano. Complementariamente, los registros magnetoestratigráficos indican entonces que el límite Jurásico-Cretácico se ubica dentro de la zona magnética M19n.2n. y en la biozona de amonites tethyanos de *B. Jacobi* (Wimbledon et al., 2020).

En la Cuenca Neuquina, la edad de los estratos tithonianos-valanginianos ha sido históricamente establecida a partir de las biozonas de amonites (Leanza y Hugo, 1977; Vennari et al., 2014; Riccardi, 2015). Sin embargo, debido al carácter endémico de los amonites de Neuquén, las correlaciones con las biozonas del Tethys no son directas y se han propuesto varios esquemas de correlación (ver Kietzmann et al., 2018). En el presente trabajo de tesis se utilizará el esquema de correlación ilustrado en la Fig. 2.10. El mismo se construyó a partir del propuesto por Iglesia Llanos et al. (2017) y Kietzmann et al. (2018) para el Tithoniano y Berriasiano, mientras que para el Valanginiano se utilizó el esquema propuesto por Aguirre Urreta et al. (2007, 2008, 2019).

Capítulo 2: El sistema Vaca Muerta-Quintuco (Tithoniano-Valanginiano) de la Cuenca Neuquina



Figura 2.10: Estratigrafía del Jurásico Superior-Cretácico Inferior de la Cuenca Neuquina. Este periodo se encuentra representado en la Cuenca Neuquina en el Gr. Mendoza, que se compone de las Fms. Tordillo, Vaca Muerta, Quintuco, Mulichinco y Agrio (Stipanicic, 1969; Legarreta y Gulisano, 1989). A la derecha, la correlación bioestratigráfica entre las biozonas de amonites de la Cuenca Neuquina y las del Tethys. Para el Tithoniano-Berriasiano se utiliza la propuesta de Iglesia Llanos et al. (2017) y Kietzmann et al. (2018) mientras que para el Valanginiano-Hauteriviano la de Aguirre Urreta et al. (2007, 2008, 2019). El recuadro rojo marca la distribución temporal del sistema Vaca Muerta-Quintuco en el área de Chos Malal.

3. Metodología

3.1. Realización de perfiles columnares y muestreo

Durante los periodos comprendidos entre Febrero y Marzo de los años 2016 a 2019 se realizaron cuatro campañas de 10 a 15 días de duración durante las cuales se levantaron los perfiles columnares en las localidades de Los Catutos, Puerta Curaco y Chacay Melehue. Los perfiles columnares de Bardas Blancas y Arroyo Loncoche fueron realizados en campañas previas por Kietzmann (2011) y Kietzmann et al. (2014a).

La elaboración de los perfiles se realizó a partir de la determinación de la litología, el color de las rocas, las estructuras sedimentarias, el contenido fosilífero y la bioturbación. Los espesores de los bancos fueron medidos con cinta métrica, mientras que para medir los intervalos de mayor potencia se utilizó el Báculo de Jacob.

El muestreo abarcó principalmente a las rocas de grano fino (fangolitas y margas) y el intervalo de muestreo varió en función de los objetivos particulares de cada sección. Adicionalmente, se tomaron muestras de otras litologías (calizas, dolomías, concreciones carbonáticas, tobas y venillas de calcita) para estudios específicos. La distinción entre margas y calizas se realizó en el campo en función del perfil de erosión, donde los estratos más duros (calizas) sobresalen en el perfil en comparación a los estratos más blandos (fangolitas y margas). Con el fin de disminuir los efectos de la meteorización, las margas y fangolitas fueron recolectadas en intervalos bien aflorados y se removió la parte superficial hasta profundidades de entre 30 y 100 cm. Se utilizó ácido clorhídrico (HCl) en las muestras recolectadas para estimar el contenido de carbonato, y se observó que las fangolitas tuvieron nula a muy baja reacción con el ácido mientras que las margas presentaron una reacción apreciable. Las tobas están alteradas a minerales de arcilla o remplazadas por carbonato. Las que están alteradas a minerales de arcilla son delgadas (1 a 3 cm de espesor), tienen un color blanco a amarillo y suelen estar fuertemente meteorizadas. Por otro lado, las tobas carbonatizadas son más potentes (3 a 50 cm de espesor) y se distinguen de las calizas ya que presentan una textura granosa, que vista al microscopio resulta ser un mosaico poikilotópico de cristales de calcita.

En la localidad de Los Catutos se recolectaron 63 muestras de fangolitas/margas y 99 muestras de calizas, a intervalos promedio de 1 metro. En la localidad de Puerta Curaco se recolectaron 170 muestras de fangolitas/margas y 67 de calizas/dolomías, a intervalos promedio de 3 m. En la localidad de Chacay Melehue, se recolectaron 85 muestras de fangolitas/margas, a intervalos promedio de 12 m. En la localidad de Bardas Blancas, se recolectaron 39 muestras de fangolitas/margas y 16 muestras de calizas, a intervalos promedio de 3,5 m, mientras que en la

localidad de Arroyo Loncoche, se recolectaron 59 muestras de fangolitas/margas, a intervalos variables de entre 2,5 y 8 m.

3.2. Distinción entre fangolita, marga y caliza en el laboratorio en función del contenido de carbonato

Existen numerosas clasificaciones y criterios para la distinción entre margas y calizas, que se basan tanto en el contenido de carbonato como en el contenido de CaO. En líneas generales, el límite entre ambas litologías suele ubicarse entre el 50 y 85 wt.% de carbonato, existiendo también litologías intermedias entre ambos extremos, tales como las margas calcáreas y calizas margosas (Seibold, 1952; Rodgers, 1954; Flügel, 2004).

En la Fm. Vaca Muerta, Scasso et al. (2002) indicaron para el Mb. Los Catutos que la composición química de las margas y calizas es variable en función de la posición del perfil, aunque sin excepción las margas siempre se encuentran enriquecidas en Al₂O₃ respecto a las calizas ubicadas inmediatamente por encima y por debajo de ellas. Por otro lado, Spalletti et al. (2014) utilizaron un valor de corte de 76 % de CaO para discriminar una marga calcárea de una caliza margosa, mientras que Sosa Massaro et al. (2018) establecieron el límite entre una caliza arcillosa y una pelita calcárea en el 50 % de carbonato.

En este trabajo de tesis se adoptó como criterio clasificatorio el contenido de carbonato (calcita + dolomita, wt.%) determinado mediante Difracción de Rayos X (ver Sección 3.4) para distinguir entre fangolitas, margas y calizas muestreadas en el afloramiento. En las fangolitas, el contenido de carbonato oscila entre 0 y 5 wt.% (Tabla 3.1). Por otro lado, la distinción entre margas y calizas presenta mayor complejidad, puesto que el contenido de carbonato de las margas varía en función del perfil estudiado (e.g., Scasso et al., 2002). De esta manera, no se estableció un valor de corte de contenido de carbonato único para distinguir entre marga y caliza, sino que el mismo fue determinado de manera empírica en cada columna. En las secciones de Puerta Curaco, Chacay Melehue, Bardas Blancas y Arroyo Loncoche el contenido de carbonato de las margas suele ser menor que 65 wt.%. De esta manera, las muestras de esos perfiles que presentan un contenido de carbonato mayor a 65 wt.% se clasifican como calizas. Por otro lado, para Mb. Los Catutos en la localidad homónima, donde toda la columna se encuentra enriquecida en carbonato, se observó que las margas presentan hasta un 80 wt.% de carbonato, estableciendo entonces ese valor como límite entre margas y calizas (Tabla 3.1).

Localidades de estudio	Carbonato de las	Carbonato de las	Carbonato de las
	fangolitas (wt.%)	margas (wt.%)	calizas (wt.%)
Los Catutos	<5	5–80	>80
Puerta Curaco y	<5	5-65	>65
Chacay Melehue			
Arroyo Loncoche y	<5	5-65	>65
Bardas Blancas		5 05	205

 Tabla 3.1: Valores de corte del contenido de carbonato (wt.%) para las fangolitas, margas y calizas de las

 Formaciones Vaca Muerta, Quintuco y Picún Leufú en las distintas localidades de estudio de la tesis doctoral.

3.3. Análisis petrográficos sobre secciones delgadas

Se realizaron cortes delgados de muestras representativas de fangolitas y margas de las localidades estudiadas. Los mismos fueron teñidos a partir de la mezcla de dos soluciones: rojo alizarina y ferricianuro de potasio (Dickson, 1965; Ayan, 1965). La solución final se prepara a partir de 3 partes de la solución de rojo alizarina y 2 de la solución de ferricianuro de potasio (Ayan, 1965), sumergiendo el corte en la solución durante 45 ^{''}. Siguiendo esta metodología, la calcita se tiñe a rosa pálido y rojo, la calcita rica en hierro se tiñe de color lila/azul y la dolomita no se tiñe. En la localidad de Los Catutos se estudiaron 12 muestras, 18 en la localidad de Puerta Curaco y 7 en Chacay Melehue. En Bardas Blancas se estudiaron 18 muestras de calizas, mientras que en la localidad de Arroyo Loncoche se estudiaron 20 cortes delgados de calizas en intervalos de interés.

Las clasificaciones utilizadas fueron las de Dunham (1962) para las calizas y margas y la de Lazar et al. (2015) para las fangolitas. La clasificación de Dunham (1962) utiliza como criterios clasificatorios la textura de la roca: grano o fango sostén, el porcentaje de partículas esqueletales y si tiene o no fango (Fig. 3.1A). Adicionalmente, se le agregó un segundo término a la clasificación de Dunham, en función del predominio de partículas en la roca (e.g., peloide, bioclasto, pellets, etc.). De esta forma, una roca fango sostén, compuesta por >10 % de partículas y dominada por bioclastos se clasifica como un Wackestone bioclástico. Por otro lado, la clasificación de Lazar et al. (2015) se basa en la abundancia relativa de la granulometría de los clastos que componen la fangolita: tamaño arena (62,5 a 2000 μ m, 0,063 a 2 mm), tamaño limo grueso (32 a 62,5 μ m), tamaño limo medio y fino (32 a 8 μ m) y tamaño limo muy fino y arcilla (<8 μ m). En esta clasificación, una roca que se encuentra compuesta por menos de 25 % de clastos tamaño arena es una fangolita, que a su vez se subdivide en función de la granulometría relativa de los clastos tamaño fango en: fangolita gruesa (diámetro de los clastos entre 32 y 63 μ m), fangolita mediana (diámetro de los clastos entre 8 a 32 μ m) o fangolita fina (diámetro de los clastos <8 μ m; Fig. 3.1B).



Figura 3.1: A) Diagrama de clasificación utilizado para las margas y calizas (Dunham, 1962). B) Diagrama de clasificación utilizado para las fangolitas (Lazar et al., 2015).

3.4. Difracción de Rayos X (DRX): mineralogía total

La mineralogía total de las rocas fue determinada mediante Difracción de Rayos X (DRX). Las muestras fueron disgregadas manualmente utilizando un mortero de ágata y montadas sin orientar en portamuestras de aluminio. Los barridos se realizaron con dos difractómetros: un *Phillips X-Pert PW3710* (Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica, Argentina; Fig. 3.2A) y un *Thermo Scientific ARL X-TRA* (Instituto de Ciencias de la Tierra, Universidad de Lausana, Suiza). Los barridos en el *Phillips X-Pert PW 3710* (CuK α 1,54060 Å) se realizaron entre 3 y 70 °20, a 40mA y 35 kV, con una distancia de paso de 0,04 °20 y un tiempo de paso de 2 seg/paso. Por otro lado, las muestras analizadas con el equipo *Thermo Scientific ARL X-TRA* (CuK α 1,540562 Å) se realizaron entre 1 y 65 °20, a 40 mA y 45 kV, con una distancia de paso de 0,02 °20 y un tiempo de paso de 1 seg/paso. Las diferencias en las condiciones de barrido reflejan las rutinas de cada laboratorio.

La mineralogía fue determinada con el software *X-Pert HighScore plus*, a partir de la posición de las reflexiones de sus planos principales (Moore y Reynolds, 1997) y comparándola con la base de datos del programa (ICDD). En el caso del feldespato, se utilizó la reflexión cercana a 27,5 °20 para identificar al feldespato potásico y la cercana a 28 °20 para identificar a las plagioclasas (Moore y Reynolds, 1997). Una vez reconocidas todas las fases, se semicuantificó la mineralogía total siguiendo el método de Rietveld (Rietveld, 1969). El método se basa en ajustar un difractograma teórico, compuesto por las fases reconocidas en la muestra, al difractograma real o medido. El software utilizado fue el *Profex 4.0.2*, donde las fases modeladas provienen del programa BGMN (Doebelin y Kleeberg, 2015).

La mineralogía total se determinó en muestras de fangolitas y margas y se analizaron un total de 30 muestras en la localidad de Los Catutos, 68 muestras en la localidad de Puerta Curaco, 85 en la localidad de Chacay Melehue, 38 en la localidad de Bardas Blancas y 59 en Arroyo Loncoche. Adicionalmente, en la localidad de Bardas Blancas se analizaron 16 muestras de calizas.

En la localidad de Los Catutos se calculó la Inversa del índice Detrítico (IID) utilizando la siguiente formula:

(Cuarzo (wt.%) + Minerales de Arcilla (wt.%) + Feldespato Potásico (wt.%) + Plagioclasa (wt.%)

Altos valores del IID indican un aumento en la producción de carbonato o una disminución en la contribución de partículas clásticas, y *viceversa* (e.g., Adatte et al., 2002). Para el cálculo del IID es necesario determinar que el cuarzo presente en la roca es de origen detrítico. Es por ello que en aquellas localidades donde se observó una gran abundancia de cuarzo biogénico (radiolarios) no se calculó el IID. Este fue el caso para las localidades de Puerta Curaco, Chacay Melehue, Bardas Blancas y Arroyo Loncoche.

3.5. Difracción de Rayos X (DRX): mineralogía de arcillas

La mineralogía de arcillas fue estudiada por DRX (Fig. 3.2B) en la fracción <2 μm sobre preparados orientados. Para obtener la misma, la muestra fue previamente disgregada en un mortero de ágata y tratada químicamente para eliminar el carbonato y la materia orgánica (Moore y Reynolds, 1997; Fig. 3.2C). El carbonato fue removido mediante dos técnicas diferentes, siguiendo los protocolos establecidos por los distintos laboratorios en los cuales se trabajó: UBA-CETMIC y Universidad de Lausana (UNIL). En las muestras preparadas en la UBA-CETMIC el carbonato es disuelto agregando una solución buffer de acetato de sodio (C₂H₃NaO₂) y ácido acético (CH₃COOH) a pH = 5 (Solución de Morgan), manteniendo la agitación constante hasta observar un cese de la efervescencia (Jackson, 1985). La solución se prepara con 82 g de acetato de sodio y 27 ml de ácido acético glacial por 1 l de solución. Por otro lado, las muestras preparadas en la Universidad de Lausana siguen el protocolo propuesto por Kübler (1987), en el cual el carbonato es removido mediante la adición de ácido clorhídrico (HCl, 10 %, 1.25 N), con agitación constante y por un total de 20 2 (Adatte et al., 1996; Fig. 3.2C). Una vez removido el carbonato, en ocasiones fue necesario remover también la materia orgánica (MO). La MO se eliminó utilizando hipoclorito de sodio (NaOCI), previamente llevado a pH = 9.5 con HCI (Moore y Reynolds, 1997). Para eliminar la MO se agregaron 30 ml de solución de NaOCl a la muestra, y la misma fue calentada en un baño termostático (100 °C) durante 15 ´. Luego, la solución es Capítulo 3: Metodología

centrifugada y se descarta el sobrenadante. Este paso se repitió al menos 3 veces, hasta que el color de la solución pasó de negro/marrón a amarillo/rojo, indicando la oxidación total de la MO (Moore y Reynolds, 1997). Posteriormente la muestra se colocó en baño de ultrasonido por 3 ´ para maximizar la dispersión de las partículas. La suspensión se lavó 2 veces a 3000 RPM durante 10 ´ en una centrifuga, descartando el sobrenadante entre paso y paso. Se centrifugó la suspensión a 2000 RPM durante 5 ´ descartando el sobrenadante entre paso y paso. Se centrifugó la suspensión a 2000 RPM durante 5 ´ descartando el sobrenadante entre paso y paso. Esto se repitió hasta que la suspensión resultó turbia u opalina, lo que sugiere una máxima dispersión de las partículas. Luego, utilizando la Ley de Stockes, se obtuvo la fracción <2 µm mediante centrifugado (Fig. 3.2D). La muestra se montó sobre un portaobjetos de vidrio y se dejó secar al aire, lo que resultó en los preparados orientados. Finalmente se realizaron tres preparados: muestra secada al aire (natural), muestra sometida a vapores de etilenglicol en una estufa a 60 °C y por 12 hs (glicolada) y muestra calcinada a 550 °C por 2 hs (Moore y Reynolds, 1997). Adicionalmente, cuando la muestra presentó interestratificados clorita/esmectita, se realizó un preparado adicional calentando la muestra a 375 °C durante 2 hs (Moore y Reynolds, 1997).

Los barridos ser realizaron con dos difractómetros: un *Bruker D2 Phaser* (CETMIC; Fig. 3.2B) y un *Thermo Scientific ARL X-TRA* (UNIL). Al utilizar el *Bruker D2 Phaser* (CuK α 1,54060 Å) los barridos se realizaron en un rango de 3 a 30 °20, a 10 mA y 30 kV, con una distancia de paso de 0,04 °20 y un tiempo de paso de 2,5 seg/paso. Por otro lado, el los barridos realizados en el *Thermo Scientific ARL X-TRA* (CuK α 1,540562 Å) se realizaron entre 1 y 30 °20, a 40 mA y 45 kV, con una distancia de paso de 0,02 °20 y un tiempo de paso de 1 seg/paso.

La identificación de los minerales de arcilla se realizó según la posición (°20) de la reflexión de sus planos basales en los distintos preparados (Moore y Reynolds, 1997). Para ello se realizó la deconvolución del difractrograma con el software *Fityk 1.3.1* (Wojdyr, 2010), usando la función Pearson-7. La determinación de clorita y caolinita se obtuvo mediante la deconvolución de los planos 004 de la clorita (25,2 °20) y 002 de la caolinita (24,9 °20) respectivamente (Moore y Reynolds, 1997).

La abundancia de los minerales de arcilla fue semicuantificada según la intensidad relativa del pico principal de cada mineral de arcilla en la muestra glicolada (Adatte et al., 1996, 2002). En este método la abundancia relativa de los minerales de arcilla se presenta en porcentajes relativos, sin factores de corrección, y solo se utilizó para estudiar variaciones verticales en las abundancias relativas de los minerales dentro de cada perfil columnar.

La abundancia relativa de esmectita en los interestratificados illita/esmectita (I/S) se denomina ordenamiento. El ordenamiento de los I/S se subdivide en RO, R1 y R3 en función del contenido relativo de esmectita (Moore y Reynolds, 1997). Los I/S con ordenamiento R0 presentan más del 50 % de esmectita, los I/S con ordenamiento R1 entre el 50 y 10 % y los I/S con ordenamiento

R3 menos del 10 % de esmectita (Moore y Reynolds, 1997). El ordenamiento de los I/S se determinó midiendo la distancia (°2θ) entre los planos 001 y 002 de los I/S en la muestra glicolada (Moore y Reynolds, 1997). Con el mismo método, se calculó el rango de los contenidos relativos de esmectita (e.g., 50–40 %, 40–30 %, 30–20 %, 20–10 %) para las muestras con I/S con ordenamiento R1 (Moore y Reynolds, 1997). El mismo método se utilizó para calcular la abundancia relativa de la esmectita en los interestratificados clorita/esmectita (C/S) (Moore y Reynolds, 1997).

En el presente trabajo de tesis se utiliza el termino illita para referirse al mineral de arcilla cuya reflexión basal del plano 001 es a los 8,7 °2 θ (~ 10 Å) y la del plano 002 a los 17,8 °2 θ (~ 5 Å), tanto en la muestra natural como en la glicolada. Este patrón de difracción es característico tanto de la illita como de la mica (e.g., muscovita) y las mismas solo son distinguibles entre sí a partir de estudios químicos o bien bajo técnicas de difracción más sofisticadas (Moore y Reynolds, 1997; Meunier y Velde, 2004).

Para estimar la cristalinidad de la esmectita, se midió el ancho del pico a la máxima altura del mismo (*full width at half máximum* = FWHM) en la reflexión ubicada entre 5,2–5,5 °20 (~ 16–17 Å) en la muestra glicolada (e.g., Chamley, 1989; Diekmann et al., 1996; Ehrmann, 2000, 2001). Valores bajos de FWHM indican una mayor cristalinidad, y *vice*versa. En las muestras ricas en clorita, se calculó un rango composicional aproximado de las mismas en función de la intensidad relativa de los planos 001, 002 y 003 sobre la muestra natural (Oinuma et al., 1972). Teniendo en cuenta que las intensidades relativas de los planos basales no dependen exclusivamente de la composición de la clorita (e.g., Nieto, 1997), este método no permite determinar de manera precisa el tipo de clorita, aunque si permite diferenciar entre dos grandes grupos: las cloritas ricas en Al (e.g., Bolle et al., 1998; Sangüesa et al., 2000). Como criterio de corte empírico se empleó un valor de 25 % de intensidad relativa de la reflexión 003 (18,7 °20 o 4,7 Å) para discriminar entre ambos grupos. De esta manera, aquellas cloritas cuyas intensidades relativas del plano 003 resultaron mayores al 25 % se clasificaron como cloritas ricas en Al, mientras que aquellas cuyas intensidades relativas del plano 003 fueron menores o iguales a 25 % se clasificaron como cloritas ricas en Fe y Mg.

Para estudiar cambios en la intensidad de la meteorización química en el continente, se calculó la relación caolinita (%)/illita (%) a partir de su contenido relativo en la muestra (Chamley, 1989). Altos contenidos en la relación caolinita/illita sugieren una mayor intensidad de los fenómenos de hidrólisis y por ende una mayor intensidad de la meteorización química en el área fuente, y *viceversa* (e.g., Wignall y Ruffell, 1990; Deconinck et al., 2003; Hesselbo et al., 2009; Fantasia et al., 2018; Schöllhorn et al., 2020).

La mineralogía de arcillas se determinó en muestras de fangolitas y margas, contabilizando un total de 30 muestras en la localidad de Los Catutos, 53 en Puerta Curaco, 85 en Chacay Melehue, 38 en Bardas Blancas y 58 en Arroyo Loncoche. Adicionalmente se determinó la mineralogía de arcillas en 14 muestras de calizas de Bardas Blancas.



Figura 3.2: A) Difractómetro *Phillip X-Pert PW3710* (CETMIC) utilizado para realizar los barridos de mineralogía total.
B) Difractómetro *Bruker D2 Phaser* (CETMIC) empleado para estudiar la mineralogía de arcillas. C) En proceso de remoción del carbonato bajo agitación constante (UNIL), con posterior dispersión en baño de ultrasonido para obtener la fracción <2 μm. D) Centrífuga utilizada para lavar las soluciones y obtener la fracción <2 μm (UNIL).

3.6. Rayos gamma espectral: mediciones en afloramiento

Se realizaron mediciones de rayos gamma espectral sobre los afloramientos de la localidad de Puerta Curaco. Se utilizó un equipo *RS 230 BGO Gamma-Ray Spectrometer* y se obtuvieron 639 mediciones que incluyen: rayos gamma total (nSv/h), K (%), Th (ppm) y U (ppm) y en donde la concentración de cada radioelemento (K, Th y U) viene determinada por la siguiente ecuación:

 $n_i = S_{iK}C_K + S_{iU}C_U + S_{iTh}C_{Th} + n_{iBG}$

n_i representa las cuentas obtenidas, S_i la sensibilidad del equipo para la detección de cada elemento, C la concentración del elemento (% K, ppm U, ppm Th) y n_{iBG} las cuentas del fondo (IAEA, 2003).

Se midió preferentemente sobre superficies bien expuestas, regulares y planas y durante un lapso de 120 ^{''} (Figs. 3.3A y 3.3B). El espaciado entre mediciones fue de 1 metro en los 483 m basales del perfil (Fm. Vaca Muerta y Mb. Puesto Barros de la Fm. Quintuco), a excepción del intervalo comprendido entre los 250 y 305 m (Fm. Vaca Muerta), donde el espaciado se redujo a 0,5 m. Esto se hizo para obtener una mayor resolución vertical en un intervalo de interés para la industria de los hidrocarburos ("segunda cocina" en Desjardins et al., 2016). Por otro lado, entre los 483 y 716 m (Mb. Cerro La Visera de la Fm. Quintuco) las mediciones se realizaron cada 10 m. Posteriormente, y con el fin de ampliar el número de mediciones de rayos gamma en el Mb. Cerro La Visera, se realizaron mediciones adicionales cada 1 m de rayos gamma totales (no espectral) utilizando un radiómetro *Gamma-Ray E076-A0* (prototipo CNEA).

3.7. Fluorescencia de Rayos X (FRX): elementos mayoritarios y traza

La concentración de elementos mayoritarios (EM) y elementos traza (ET) se determinó mediante FRX utilizando un espectrómetro *Phillips PW2400*, con radiación Rh-Kα y un poder de 2400 W en el Instituto de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Lausana, Suiza. Las mediciones de EM y ET se realizaron sobre distintos tipos de discos, partiendo inicialmente de una muestra limpia y pulverizada.

Para la medición de EM, se calculó la perdida por ignición (*Lost on ignition-LOI*, %) mediante gravimetría, luego de calcinar la muestra durante 2 hs a 1050 °C (Figs. 3.3C y 3.3F). Luego se pesaron 1,2 g de muestra calcinada y 6 g de tetraborato de litio (Li₂B₄O₇) y se homogeneizaron ambas fases durante 3 ´. Luego la mezcla fue fundida a altas temperaturas (~ 1200 °C) y se obtuvieron los discos fundidos sobre los cuales se determinaron las concentraciones de EM (Fig. 3.3D). Para realizar las mediciones de ET, se prepararon pastillas prensadas mezclando 12 g de muestra pulverizada con 3 g de cera Hoechst-wax-C, homogeneizando ambas fases durante 3 ´ (Fig. 3.3E). Las mediciones fueron calibradas con estándares internaciones (BHVO2 y TS5-6) y los límites de detección son de 0,01 wt.% para EM y de 1–7 ppm para los ET.

Los EM determinados por FRX son: Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K y P, mientras que dentro de los ET se incluyen al: Sc, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, I, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Yb, Hf, Ta, W, Hg, Tl, Pb, Bi, Th y U. Las mediciones se realizaron sobre un total de 84 muestras de fangolitas y margas de la localidad de Chacay Melehue. Capítulo 3: Metodología

Por otro lado, se realizaron mediciones de FRX utilizando un equipo portátil *Thermo Fischer Scientific Niton XL3t GOLDD+ Ultra Analyzer*, del cual se obtienen las concentraciones de EM y ET. Para ello, se realizaron mediciones sobre muestras de rocas en superficies planas y limpias. Las mediciones duraron 90 ^{''} y cada 10 mediciones se midió un estándar interno cuya composición química es similar a la de las margas y calizas estudiadas (SOB 7, SOB 27 y TAL OST; Scasso et al., 1989). Dentro de los EM se incluyen al: Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, K, P y S, mientras que dentro de los ET al: Mo, Zr, Sr, U, Rb, Th, Pb, Au, Se, As, Hg, Zn, W, Cu, Ni, Co, Cr, V, Sc, Ba, Cs, Te, Sb, Sn, Cd, Ag, Pd, Nb, Bi, Re, Ta, Hf y Cl. Con este dispositivo se analizaron un total de 63 muestras de fangolitas y margas de la localidad de Puerta Curaco.

Teniendo en cuenta el interés en realizar reconstrucciones sobre las condiciones de paleoxigenación del fondo marino y paleoproductividad de la columna de agua, se analizó en detalle la distribución y comportamiento de los elementos traza redox sensitivos: Mo, U, V, Ni, Cu (Tribovillard et al., 2006). En el caso de las muestras medidas con el equipo *Phillips PW2400* los límites de detección fueron: 1 ppm (Mo), 1 ppm (U), 2 ppm (V), 1 ppm (Ni) y 1 ppm (Cu). En el caso de equipo portátil *Thermo Fischer Scientific Niton XL3t GOLDD+ Ultra Analyzer* los límites de detección fueron: 4 ppm (Mo), 2 ppm (V), 47 ppm (Ni) y 19 ppm (Cu).

A la hora de analizar las tendencias verticales, con el fin de minimizar los efectos de dilución causados por la presencia de carbonatos, los EM y ET fueron normalizados por aluminio (Calvert y Pedersen, 1993; Tribovillard et al., 2006). Para estudiar las condiciones de paleoredox del fondo marino y de productividad de la columna de agua, se calcularon los factores de enriquecimiento (FE) de determinados ET de interés, utilizando la siguiente ecuación (Tribovillard et al., 2006):

$X_{FE} = (X/AI)_{muestra} / (X/AI)_{est}$

Donde X_{FE} es el FE de un ET X, X/Al_{muestra} es la concentración de ese elemento (X) dividido por la cantidad de aluminio de la muestra y (X/Al)_{est} es la concentración del elemento (X) en un estándar dividido por la concentración de aluminio en ese estándar (est). En la presente tesis el estándar utilizado en los cálculos del FE fue la Pelita Promedio (*Average Shale*) de Wedepohl (1971). FE mayores a 1 indican que la muestra está enriquecida en el elemento X respecto a la Pelita Promedio, y FE menores a 1 que la misma se encuentra empobrecida en dicho elemento respecto a la Pelita Promedio.

Se calculó también el exceso de sílice (Si_{exceso}) para estimar la contribución no detrítica de la sílice (e.g., Ross y Bustin, 2009; Dong et al., 2018) utilizando la siguiente ecuación:

$$Si_{exceso} = Si_{muestra} - (Al_{muestra}^*(Si/Al_{est}))$$

en donde el Si/Al_{est} = 3.11 (Wedepohl, 1971).

En la localidad de Chacay Melehue, se calculó el indicé de Alteración Química corregido (*Corrected Chemical Index of alteration*, CIA*) sin K₂O (CIA*- K₂O) para evaluar la intensidad de la meteorización en el continente (Nesbitt y Young, 1982, 1989; McLennan et al., 1993). La corrección del K₂O se realizó para minimizar el efecto del proceso de illitización en el cálculo (e.g., Sheldon et al., 2002; Adams et al., 2011; Schöllhorn et al., 2020), empleando la siguiente ecuación:

$$CIA^{*}-K = nAl_2O_3 / [nAl_2O_3 + 2^{*}(nNa_2O)] * 100$$

Como complemento al CIA*- K, se calculó también la relación Al_2O_3/TiO_2 para evaluar cambios en la intensidad de la meteorización química en el continente (McLennan et al., 1993; Xu et al., 2017).

Adicionalmente, utilizando los resultados obtenidos de K (%), Th (ppm) y U (ppm) mediante FRX, se calcularon los valores teóricos de rayos gamma total para la localidad de Chacay Melehue. Para dicho cálculo se utilizó la siguiente ecuación (Ellis, 1987):

3.8. Pirólisis Rock-Eval: contenido, tipo y madurez de la materia orgánica

Se realizaron análisis de Pirólisis Rock-Eval para determinar el carbono orgánico total (COT, wt.%), tipo de materia orgánica (MO) y madurez de la misma (Espitalíe et al., 1985). Las mediciones se realizaron con un equipo Rock-Eval 6 (Behar et al., 2001) en la Universidad de Lausana y se utilizó el estándar IFP 160000. Para las mediciones se colocaron entre 45 y 75 mg de roca molida y se obtuvieron como resultados el COT (wt.%), el índice de hidrogeno (IH, mg HC/g COT, HC = hidrocarburos), el índice de oxígeno (IO, mg CO₂/g COT) y la temperatura de máxima generación de hidrocarburos (T_{max} , °C). El valor obtenido de COT por la técnica de pirólisis corresponde al valor presente en la roca actualmente ($COT_{presente}$) y no al COT original ($COT_{original}$) (e.g., Jarvie et al., 2007; Modica y Lapierre, 2012; Chen y Jiang, 2016; Brisson et al., 2020). El IH, IO y T_{max} solo se analizaron en aquellas muestras con COT ≥0.25 wt.% e hidrocarburos pirolizables con S₂ ≥0.2 mg HC/g COT (e.g., Peters, 1986). El desarrollo de un bajo pico S₂ en los pirogramas suele resultar en valores T_{max} poco confiables (Peters, 1986), lo que suele suceder cuando la MO está oxidada, extremadamente madura o bien compuesta por un querógeno tipo IV (Peters, 1986). Es por ello que aquellas muestras que presentan bajos valores de S₂ son excluidas del análisis.

Las mediciones fueron realizadas sobre un total de 50 muestras de fangolitas y margas en la localidad de Puerta Curaco, 84 muestras de fangolitas y margas en Chacay Melehue, 56 muestras de margas y calizas en Bardas Blancas y 59 muestras de fangolitas y margas en Arroyo Loncoche. Sin embargo, teniendo en cuenta los criterios mencionados, solo se analizaron el IH, IO y T_{max}de 34 muestras de Puerta Curaco, 45 de Chacay Melehue, 36 de Bardas Blancas y 35 de Arroyo Loncoche.

Con el fin de calcular el COT_{original} de la roca, se utilizó la ecuación empírica desarrollada por Brisson et al. (2020) a partir de datos de subsuelo de la Fm. Vaca Muerta:

donde el COT_{original} corresponde al COT original de la roca, el COT_{presente} a los valores de COT medidos por pirólisis, el S1 al valor correspondiente de los estudios de pirólisis y el IH_{presente} al índice de hidrógeno medido por la pirólisis. El IH_{original} corresponde al valor del índice de hidrógeno "original" de la Fm. Vaca Muerta, que fue estimado en 680 mgHC/g COT a partir de datos de laboratorio en muestras provenientes de secciones inmaduras (Brisson et al., 2020).

3.9. Isótopos estables del carbono de la materia orgánica (δ¹³C_{org})

La composición isotópica del carbono de la materia orgánica ($\delta^{13}C_{org}$) se determinó sobre rocas molidas y decarbonatizadas con HCl (10 %) en la Universidad de Lausana (Fig. 3.3G). Para ello se pesaron entre 1000 y 5000 µg de muestra pulverizada y se obtuvo la composición isotópica mediante combustión flash en un analizador elemental (*Carlo Erba 1108 EA*) conectado a un espectrómetro de masas de relaciones isotópicas (*Thermo Fisher Scientific Delta V Plus EMRI*) con una interface *Conflo III* y mediante flujo constante de helio (Spangenberg et al., 2006). La composición isotópica del carbono se denotó en delta (δ) como variaciones molares (R) entre el isótopo pesado y liviano ($^{13}C/^{12}C$) *versus* un estándar internacional: $\delta = (R_{muestra} - R_{est})/R_{est}$, siendo el estándar (est) la caliza de *Vienna Pee Dee Belemnite* (VPDB), quedando expresados los valores de $\delta^{13}C_{org}$ en partes por mil (‰) *versus* VPDB. La repetitividad y precisión intermedia de los análisis EA/EMRI se determinaron con la desviación estándar (DS) sobre análisis replicados en estándares internacionales y sobre estándares propios de la Universidad de Lausana (Spangenberg y Zufferey, 2019), resultando mejores que 0,1 ‰.

Los análisis de $\delta^{13}C_{org}$ se realizaron sobre un total de 84 muestras de fangolitas y margas de Chacay Melehue y sobre 55 muestras de margas y calizas de Bardas Blancas.



Figura 3.3: A) Posición de las estaciones de medición de rayos gamma espectral en la localidad de Puerta Curaco.
B) Detalle de la medición en afloramiento de rayos gamma espectral sobre margas laminadas de la localidad de Puerta Curaco.
C) Muestras pulverizadas y calcinadas empleadas para realizar los discos fundidos para determinar la composición elemental mediante FRX.
D) Detalle del dispositivo de fundición y del disco fundido obtenido para analizar elementos mayoritarios mediante FRX.
E) Disco prensado para realizar las mediciones de elementos traza mediante FRX.
F) Detalle de la muestra calcinada, del tetraborato de litio y de la balanza analítica durante la preparación de las muestras.
G) Muestras en proceso de decarbonatización previo al análisis de isótopos de carbono de la materia orgánica.

4. Región de Zapala – localidad de Los Catutos

4.1. Perfil columnar y microfacies principales

El perfil columnar del sistema Vaca Muerta-Picún Leufú se muestra en la Figura 4.1. El mismo se encuentra constituido por los Mbs. Vaca Muerta Inferior (VM I), Los Catutos (LC), Vaca Muerta Superior (VM S) y por la Fm. Picún Leufú (parcial). La Fm. Vaca Muerta se apoya en concordancia sobre los depósitos de la Fm. Tordillo, cuyo tramo superior se encuentra constituido por una alternancia de fangolitas y areniscas verdes (Fig. 4.1A), con intercalación de niveles centimétricos de conglomerados polimícticos. El límite superior del perfil se ubica en un tramo cubierto dentro de la Fm. Picún Leufú, sin haberse registrado el contacto entre la Fms. Picún Leufú y Quintuco (s.s.).

El Mb. VM I (espesor total 40 m) se compone de fangolitas gruesas verdes en su base, similares a las observadas en la Fm. Tordillo, aunque intercaladas con margas oscuras y calizas grises (de hasta 10 cm de espesor) con fragmentos de amonites. Por encima, la parte media del miembro se encuentra compuesta por fangolitas gruesas grises laminadas, areniscas finas y limolitas.

En la parte alta del Mb. VM I predominan las fangolitas y margas, con ocasionales niveles de calizas (Figs. 4.1B y 4.1C). Las fangolitas son gruesas y presentan una moderada proporción de material detrítico (40 %) y baja proporción de material bioclástico (<1 %), todo inmerso en una matriz micrítico-arcillosa (Fig. 4.2A). Dentro de la fracción clástica, domina el cuarzo monocristalino, muy anguloso y cuyo diámetro promedio es de 50 µm, aunque también se observan clastos tabulares de feldespatos (diámetro promedio de 70 μm), tanto de plagioclasa como de feldespato potásico, y que suelen estar fuertemente remplazados por calcita. Ocasionalmente también se reconocen micas flexuradas dentro de la fracción detrítica. Es muy común la presencia de partículas redondeadas de glauconita y fosfatos. Dentro de las margas dominan los wackestones bioclásticos y packstones peloidales/pelletoidales y ambas litofacies presentan una matriz de micrita. Los wackestones bioclásticos (Fig. 4.2B) presentan hasta un 15 % de bioclastos, con fragmentos de ostras, bivalvos, braquiópodos y equinodermos junto con radiolarios, foraminíferos y calciesferas. La calcita de la matriz suele ser azul (calcita con hierro), lo mismo que el relleno de los bioclastos (e.g., foraminíferos), a excepción de las valvas de braquiópodos u ostras, que se componen de calcita rosada (sin hierro). La fracción detrítica es baja (20 %) y se compone principalmente de cuarzo y feldespato. Por otro lado, los packstones peloidales se componen esencialmente por una matriz peloidal fina, con baja proporción de bioclastos (5-10%) y de material detrítico (1-15%), mientras que los packstones pelletoidales presentan una matriz compuesta esencialmente por pellets subredondeados (20–30 μm) aislados o agrupados en partículas de mayor tamaño.

El Mb. LC (espesor total 97 m) se encuentra constituido por dos paquetes, de ~ 50 m de espesor cada uno, que presentan el siguiente arreglo: la base está compuesta por fangolitas y margas, con intercalaciones poco frecuentes de concreciones carbonáticas (Fig. 4.1D), mientras que el tramo superior se compone de una alternancia de calizas grises, masivas de hasta 2 m de espesor (Fig. 4.1E), en ocasiones intensamente bioturbadas, y margas grises, masivas o laminadas y cuyo espesor es variable (1–10 cm). Las fangolitas son gruesas y se componen de material detrítico (15 %) y muy baja proporción de bioclastos (<1 %), todo inmerso en una matriz predominantemente arcillosa (Fig. 4.2C). La fracción detrítica se compone principalmente de cuarzo monocristalino anguloso de 50 μ m de diámetro promedio y en segundo lugar por plagioclasa, cuyo diámetro promedio es de 90 μ m. Dentro de las fangolitas, se observan peloides carbonáticos y fragmentos puntiagudos de vidrio volcánico, en ocasiones con forma triaxona (Fig. 4.2D). Se observan cristales euhedrales de pirita, en ocasiones oxidados a goethita, tanto en cristales individuales como así también conformando aglomerados de hasta 50 μ m de diámetro. Las margas se clasifican como packstones peloidales y texturalmente son similares a las descriptas para el Mb. VM I.

El Mb. VM S (espesor total 64 m) se encuentra constituido principalmente por margas y fangolitas medianas que presentan color ocre por meteorización (Fig. 4.1F). Como litofacies minoritarias, se reconocen también calizas, areniscas fangosas, concreciones carbonáticas y coquinas (Fig. 4.1). Por encima, el pasaje a la Fm. Picún Leufú es transicional y se adoptó un banco dolomitizado aflorante sobre la Ruta Provincial 3 como criterio objetivo para posicionar la base de la Fm. Picún Leufú (Fig. 4.1G). Las fangolitas son medianas, con baja proporción de material detrítico (<10 %) y muy baja abundancia de bioclastos (<1 %). La matriz es arcillosa, con abundante presencia de materia orgánica y en ocasiones, se observan fracturas abiertas y paralelas a la laminación, lo mismo que estilolitas verticales producto de esfuerzos tectónicos tangenciales (Fig. 4.2F). Al igual que en los otros miembros, la fracción clástica se compone de cuarzo monocristalino y feldespato, ambos con un diámetro promedio de 50 μm. Dentro de los feldespatos domina la plagioclasa por sobre el feldespato potásico y ambos se observan frescos. La fracción clástica se compone también de intraclastos de pelita de hasta 2 mm de diámetro (Fig. 4.2F) y micas. Las areniscas fangosas presentan una composición similar a las fangolitas, aunque con una mayor abundancia de material clástico (50 %) y una mayor variedad de bioclastos (5 %) donde se incluyen los fragmentos de bivalvos, radiolarios, foraminíferos y ostrácodos (Fig. 4.2E). Las areniscas fangosas suelen presentar una gran variedad de productos diagenéticos entre los cuales se destacan glauconita, pirita, zeolitas y romboedros de dolomita sucia, que en ocasiones están calcitizados.

La Fm. Picún Leufú (espesor total 234 m) presenta un tramo inferior compuesto principalmente por margas, fangolitas, dolomitas y concreciones carbonáticas (Fig. 4.1G) y un tramo superior, en el cual también predominan las margas y las fangolitas medianas (Fig. 4.1H), pero con mayor recurrencia de calizas y coquinas que resultan muy ricas en invertebrados marinos, entre los que predominan los bivalvos Pholadomya e Inoceramus. Dentro de las margas dominan los wackestones peloidales (Fig. 4.2G). Las fangolitas son medianas y presentan una gran abundancia de material terrígeno (60 %), peloides carbonáticos y arcillosos (10 %) y bioclastos (5 %), inmersos en una matriz micrítico-arcillosa (Fig. 4.2H). Dentro de la fracción clástica domina el cuarzo monocristalino, la plagioclasa y el feldespato potásico, todos con un diámetro promedio de 60 μm. La fracción bioclástica se compone de fragmentos de bivalvos, braquiópodos y equinodermos (Fig. 4.2H). Los peloides arcillosos son subredondeados, de coloración ocre y tienen un diámetro promedio de entre 50 y 100 μ m. Los estudios mineralógicos sugieren que los mismos se componen de interestratificados clorita/esmectita. Los wackestones peloidales se componen esencialmente de peloides carbonáticos (50 %), terrígenos (20 %) y bioclastos (5 %). Los peloides son subredondeados, compuestos por calcita rica en hierro y tienen un diámetro promedio de 30 µm, mientras que la fracción bioclástica se constituye principalmente de radiolarios (Fig. 4.2G). Dentro de la fracción clástica domina el cuarzo monocristalino, aunque también se observan clastos de plagioclasa y feldespato potásico, comúnmente alterados a calcita. Dentro de los wackestones se observan también partículas carbonáticas (intraclastos o bioclastos?) cuyo tamaño oscila entre los 400 y 500 μm, que se encuentran completamente recristalizados a esparita rica en hierro. Como componentes minoritarios se reconocen partículas fosfáticas, clastos glauconitizados y agregados de pirita.





E) Potentes bancos de calizas separados por niveles centimétricos de margas correspondientes al Mb. LC.
 F) Intervalo margoso en la base del Mb. VM S. G) Detalle de los niveles dolomíticos de coloración ocre intercalados con margas y fangolitas en la base de la Fm. Picún Leufú. La posición de la dolomía inferior se adoptó como criterio para posicionar la base de la Fm. Picún Leufú. H) Niveles margosos con intercalaciones de calizas fosilíferas ubicados en el tope de la Fm. Picún Leufú. VM I = Vaca Muerta Inferior, LC = Los Catutos, VM S = Vaca Muerta Superior



Figura 4.2: Principales aspectos litológicos de las Fms. Vaca Muerta y Picún Leufú en la localidad Los Catutos. La posición estratigráfica de las muestras se ilustra a la izquierda, con las letras A-H. A-B) Microfacies del Mb. VM I. A) Fangolita gruesa con detalle de crecimiento secundario de cuarzo dentro de parches de carbonatos. También se reconocen cementos arcillosos rodeando a los clastos (EM 8). B) Wackestone bioclástico compuesto por fragmentos de valvas de ostréidos y foraminíferos, con abundante participación de material detrítico en la matriz micrítica (EM 54). C-D) Microfacies del Mb. Los Catutos. C) Fangolita gruesa compuesta principalmente por fragmentos detríticos, peloides carbonaticos redondeados y agregados de pirita, inmersos en una matriz arcillosa (EM 110). D) Detalle de C ilustrando la matriz arcillosa con trizas de vidrio volcánico (EM 110). E-F) Microfacies del Mb. VM S. E) Arenisca fangosa cuarzo-feldespática con bioclastos (COV 107). F) Fangolita mediana laminada, con una matriz de color

castaño, rica en materia orgánica y minerales de arcilla. Se observan fracturas paralelas a la laminación, estilolitas perpendiculares a la laminación e intraclastos pelíticos que pueden alcanzar 2 mm de diámetro (COV 110). **G-H**) Microfacies de la Fm. Picún Leufú. **G**) Wackestone peloidal compuesto por partículas detríticas, radiolarios y otros bioclastos (COV 133). **H**) Fangolita mediana compuesta por clastos terrígenos, peloides arcillosos y bioclastos (fragmentos de bivalvos y de equinodermos) (COV 140). A: nicoles cruzados, B-H: nicoles paralelos. VM I = Vaca Muerta Inferior, LC = Los Catutos, VM S = Vaca Muerta Superior, EM 8 = número de muestra.

4.2. Mineralogía total

La mineralogía total de las rocas analizadas se encuentra constituida por cuarzo (5–34 wt.%), calcita (1–79 wt.%), plagioclasa (1–22 wt.%), feldespato potásico (1–12 wt.%) y minerales de arcilla (10–64 wt.%), mientras que en algunas muestras se reconocieron fluorapatita (0–3 wt.%), zeolitas (0–14 wt.%) y dolomita (1–10 wt.%) (Fig. 4.3). Respecto a los feldespatos, suele dominar la plagioclasa (P) por sobre el feldespato potásico (FK), siendo la relación promedio de P/FK ~ 2, aunque variando entre 1 y 7. Dentro del grupo de zeolitas, se reconocieron dos especies minerales: la analcima que resulta la de mayor abundancia y cuyo pico de mayor intensidad se posiciona entre los 25.9–26 °20 y la heulandita/clinoptilolita que resulta menos abundante y cuyo pico de intensidad máxima se ubica entre los 9.8–9.9 °20 (Moore y Reynolds, 1997). Debido a la similitud en sus patrones de difracción, no es posible distinguir entre heulandita y clinoptilolita mediante DRX, siendo necesario para su determinación la realización de análisis térmicos (Bish y Boak, 2001).



Figura 4.3: Difractogramas obtenidos sobre muestra total de las rocas de las Fms. Vaca Muerta y Picún Leufú en la localidad de Los Catutos. EM_41 (fangolita del Mb. VM I), EM_110 (fangolita del Mb. LC) y COV_145 (marga de la Fm. Picún Leufú). Abreviaciones: C = cuarzo, Ca = calcita, FK = feldespato potásico, P = plagioclasa, A = analcima, Ma = minerales de arcilla, Es = esmectita, Cao = caolinita, I/S = interestratificados illita/esmectita.

Respecto a la distribución vertical se aprecian altos valores de cuarzo, feldespatos y minerales de arcilla en el Mb. VM I, y lo opuesto sucede con contenido de calcita (Fig. 4.4). Se observa entonces que el carbonato tiene una correlación negativa con el cuarzo, con los feldespatos totales (P + FK) y con los minerales de arcilla, siendo los $R^2 = 0,61, 0,51$ y 0,68 (n = 30) respectivamente. Dicha tendencia se aprecia con gran claridad en el Inverso del índice detrítico (Fig. 4.4).

El Mb. LC presenta un importante incremento en el contenido de calcita, con un consecuente decaimiento en la abundancia relativa de cuarzo, feldespatos y minerales de arcilla (Fig. 4.4). Dentro del Mb. LC, se reconocen dos ciclos de crecimiento/decrecimiento de calcita, correlacionables con los dos intervalos margosos/carbonáticos observados en el perfil columnar (ver Sección 4.1). El Mb. VM S presenta un nuevo incremento en el contenido de cuarzo, feldespatos y minerales de arcilla, en detrimento de una progresiva disminución en el contenido de cuarzo de carbonatos (Fig. 4.4). Por encima, en la Fm. Picún Leufú se registra una progresiva disminución en el contenido de cuarzo y sutiles aumentos en los contenidos de feldespatos y minerales de arcilla, mientras que el contenido de carbonato permanece relativamente estable (Fig. 4.4).

La zeolitas se distribuyen aleatoriamente en ambas formaciones y en los distintos miembros de la Fm. Vaca Muerta, alcanzando un valor máximo (14 wt.%) en la base de la Fm. Picún Leufú (Fig. 4.4). Por otro lado, la distribución de fluorapatita se acota principalmente al Mb. LC y a la sección superior de la Fm. Picún Leufú (Fig. 4.4), presentando una moderada correlación positiva con el contenido de carbonatos ($R^2 = 0.46$, n = 30).



Figura 4.4: Perfil columnar y mineralogía total de las Fms. Vaca Muerta y Picún Leufú en la localidad de Los Catutos. VM I = Vaca Muerta Inferior, VM S = Vaca Muerta Superior.

4.3. Mineralogía de arcillas: fracción <2 μm

La mineralogía de arcillas se encuentra constituida por esmectita (0-96 %), I/S (0-91 %), illita (0-29 %), clorita (0-38 %), caolinita (0-28 %) y C/S (0-74 %) y dentro de la esmectita se incluyen a los I/S con ordenamiento R0 (e.g., Deconinck et al., 2005; Pellenard y Deconinck, 2006).

La esmectita se caracteriza por una intensa reflexión en 5,2 °20 en la muestra glicolada (Fig. 4.5), mientras que los I/S presentan un ordenamiento R1 y en promedio el porcentaje de capas expandibles dentro de los I/S es entre 70 y 80 %. Los C/S solo se reconocieron en dos muestras, y a partir del movimiento de sus reflexiones basales, donde el plano 001 se mueve de 2,8 °20 en la muestra natural a 2,6 °20 en la muestra glicolada mientras que el 003 de 12,3 °20 en la

muestra natural a 11,6 °2θ en la glicolada (Moore y Reynolds, 1997). Adicionalmente, en la muestra calcinada a 375 °C, los C/S desarrollan reflexiones en 7 y 11,1 °2θ (Fig. 4.5; Moore y Reynolds, 1997). El porcentaje de clorita dentro de los C/S es entre 50–60 %, asemejándose de esta forma a la variedad tipo corrensita (Moore y Reynolds, 1997).

La esmectita predomina en todo el intervalo analizado, aunque se advierte una sutil disminución en la sección superior del Mb. VM I y en la sección basal de la Fm. Picún Leufú (Fig. 4.6). Las máxima abundancia relativa de esmectita se observa tanto en el Mb. LC como así también en la sección superior de la Fm. Picún Leufú, donde la abundancia relativa supera al 80 % (Fig. 4.6). La distribución de los I/S (R1) resulta relativamente constante y generalmente menor al 20 %, a excepción de máximos locales observados en la base del Mb. VM I (Fig. 4.6). Por otro lado, el contenido de illita resulta relativamente alto en el Mb. VM I, disminuyendo en el Mb. LC y aumentando nuevamente tanto en el Mb. VM S como en la parte baja y media de la Fm. Picún Leufú (Fig. 4.6). La abundancia relativa de caolinita es máxima en el la base del Mb. VM I y en la sección basal del Mb. LC, mientras que en el resto del Mb. LC y en el Mb. VM S, el contenido disminuye considerablemente (Fig. 4.6). Luego, aumenta de manera intermitente en la sección basal de la Fm. Picún Leufú, disminuyendo nuevamente en la sección superior de perfil (Fig. 4.6). La clorita no se registra en los Mbs. VM I y LC, observándose un progresivo incremento en el Mb. VM S y en la base de la Fm. Picún Leufú (Fig. 4.6) mientras que en el caso de los C/S, los mismos se encuentra distribuidos en un intervalo discreto en la sección superior de la Fm. Picún Leufú (Fig. 4.6).

4.3.1. Cristalinidad de la esmectita (FWHM)

Los valores de FWHM (*full width at half maximum*) de la esmectita (e.g., Ehrmann, 2000) fluctúan entre 0,69 y 1,91 °20 y no muestran correlación con la abundancia relativa de la esmectita en la roca ni con el contenido de carbonatos ($R^2 = 0,00$ y 0,08 respectivamente, n = 28). Los mayores valores de FWHM (peor cristalinidad) se observan en el Mb. VM I, mientras que existe una progresiva disminución del FWHM (mejor cristalinidad) para los Mbs. Los Catutos y VM S y para la sección basal de la Fm. Picún Leufú (Fig. 4.6). Se reconoce un ligero aumento del FWHM en la parte media de la Fm. Picún Leufú, mientras que los valores disminuyen nuevamente en la parte superior de la formación (Fig. 4.6).



Figura 4.5: Difractogramas representativos de la mineralogía de arcillas (fracción <2 μm) de las Fms. Vaca Muerta (EM_32 y COV_110) y Picún Leufú (COV_110 y COV_140) en la localidad de Los Catutos. EG = Etilenglicol, N = natural, C = calcinada. La muestra EM_32 (fangolita) se encuentra constituida principalmente por esmectita, I/S (R1) y caolinita y en menor medida, por illita. En la muestra COV_110 (fangolita) domina la esmectita, seguido por I/S (R1) e illita, mientras que la muestra COV_122 (fangolita) se encuentra constituida principalmente por esmectita, clorita y caolinita, y en menor proporción por illita e I/S. La muestra COV_140 (marga) se encuentra compuesta esencialmente por C/S y esmectita.





4.4. Pirólisis Rock-Eval: contenido, tipo y madurez de la materia orgánica

Krim et al. (2019) realizaron mediciones de Pirólisis Rock-Eval sobre un total de 38 muestras en la Fm. Vaca Muerta en la localidad de Arroyo Covunco, obteniendo valores de carbono orgánico total (COT), índice de hidrogeno (IH), índice de oxígeno (IO) y T_{max} . Sin embargo, solo 5 muestras son consideradas para su análisis en el presente apartado, puesto que el resto no presenta las características requeridas por esta técnica para el correcto análisis de los datos (COT≥0,25 wt.% y S₂≥0.2 mg HC/g).

El COT varía entre 0,02 y 3,33 wt.% a lo largo del perfil (Krim et al., 2019). El Mb. VM I, presenta valores relativamente bajos y constantes, por debajo de 0,1 wt.%, mientras que en el Mb. LC se registra un ligero aumento, alcanzado valores de 0,8 wt.%. Sin embargo, en el mismo miembro, Scasso et al. (2002) reportaron valores de hasta 1,95 wt.%. Por encima, el Mb. VM S presenta valores bajos, generalmente cercanos al 0,2 wt.% y alcanzando el máximo COT del perfil (3,33 wt.%). Por otro lado, los valores calculados de COT original de la roca (COT_{original}) a partir de los datos de Krim et al. (2019) varían entre 0,04 y 3,85 wt.%, siendo ligeramente mayores al COT presente.

El IH varía entre 78 y 644 mg HC/g COT y el IO entre 20 y 216 mg CO₂/g HC (Fig. 4.7A). Los altos valores de IH indican querógenos del tipo II, mientras que el resto de las muestras presenta una materia orgánica cuyo querógeno es del tipo II/III (Fig. 4.7A). Por otro lado, los resultados de Scasso et al. (2002) pertenecientes al Mb. LC se ubican en los campos del querógeno tipo II (Fig. 4.7A). De esta forma, en la columna analizada predomina un querógeno compuesto por fito-y

zooplancton marino (tipo II; Tissot y Welte, 1984). Por otro lado, las muestras localizadas en el campo del querógeno tipo II/III pueden deberse tanto a una mezcla de querógenos tipo II (marino) y tipo III (terrestre), o bien deberse a un fenómeno de oxidación de la MO durante procesos telogenéticos, que disminuyen el IH y aumentan el IO (Fig. 4.7A).

Los valores de T_{max} reportados por Scasso et al. (2002) para el Mb. LC oscilan entre 422 y 427 °C, indicando que la MO se encuentra en estadios inmaduros, tal como fue indicado a partir de las mediciones de reflectancia de vitrinita por los mismos autores ($R_o = 0,41-0,48$ %). Krim et al. (2019) reportaron valores similares de T_{max} (427–441 °C), indicando también una MO inmadura a ligeramente madura (Fig. 4.7B; Peters, 1986). Se observa a partir de los datos de Krim et al. (2019) que aquellas muestras que presentan una madurez en la ventana de petróleo son las que presentan los menores valores de IH (<200 mg HC/g COT) y S₂ (0,25–0,33 mg HC/g COT). Los mayores valores de T_{max} se asocian probablemente a los bajos valores del pico S₂, que ocasiona un mayor error en la determinación del T_{max} y da lugar a valores poco precisos (Peters, 1986).



Figura 4.7: A) Diagrama de IH vs IO indicando los distintos tipos de querógeno para las muestras reportadas por Scasso et al. (2002, triángulos amarillos) y Krim et al. (2019, círculos azules) pertenecientes a la localidad de Los Catutos. Las mismas indican un querógeno predominante del tipo II, con aportes de querógenos tipo II/ III. El cuadrado amarillo son los valores de IH y IO medidos sobre la superficie meteorizada de la muestra correspondiente (triangulo), que resultó en menores valores del IH y mayores del IO (Scasso et al., 2002), siguiendo la tendencia general de alteración/oxidación de la MO. B) Valores de IH vs T_{max} de las muestras analizadas por Scasso et al. (2002, rectángulo amarillo) y Krim et al. (2019, círculos azules) indicando que la materia orgánica se encuentra generalmente inmadura, y en algunas muestras levemente madura (ventana de petróleo). P = petróleo, GH = gas húmedo, GS = gas seco.

4.5. Contribuciones del estudio mineralógico y geoquímico a la evolución del sistema Vaca Muerta-Picún Leufú

4.5.1. Formación Vaca Muerta

Los depósitos marinos del Mb. VM I desarrollados sobre los sedimentos fluviales de la Fm. Tordillo evidencian la transgresión marina tithoniana. El predominio de fangolitas masivas junto a areniscas con abundante estratificación entrecruzada hummocky permitieron interpretar a los depósitos del Mb. VM I como un ambiente de zona de transición a shoreface inferior de una plataforma silicoclástica, de moderada a alta energía y ubicada por encima del nivel de olas de tormentas y por debajo del de buen tiempo (Kietzmann et al., 2014b). En la base del Mb. VM I se observa una elevada proporción de minerales detríticos, evidenciado en las limolitas calcáreas que lo caracterizan, donde predomina el cuarzo monocristalino, los feldespatos y micas y donde la contribución de carbonato es baja, asociada esencialmente a fragmentos de bioclastos. Los bajos valores de COT reportados para el miembro no sugieren episodios de anoxia significativos, como sí es sugerido para la transgresión inicial en otros sectores de la cuenca. La incipiente glauconitización observada en las limolitas calcáreas del miembro serían indicativas de bajas tasas de sedimentación en ambientes subóxicos (ver Sección 4.8). Hacia la parte media del miembro, las rocas muestran una mayor variedad de partículas bioclásticas entre ellos bivalvos articulados y radiolarios espumeláricos (Spumellaria), sugiriendo así condiciones de menor energía y mayor productividad de las aguas superficiales. Hacia la parte alta del miembro, dominan los packstones peloidales, similares a los que caracterizan al Mb. LC (Scasso et al., 2005). La presencia de peloides carbonáticos resulta indicativo de un cambio hacia condiciones de mayor productividad carbonática, con el consecuente detrimento en la abundancia de partículas detríticas, marcando una transición a los depósitos carbonáticos del Mb. LC.

El Mb. Los Catutos presenta dos secuencias depositacionales de menor orden, cuyos depósitos margosos basales se interpretaron como un ambiente de rampa carbonática externa, mientras que los depósitos carbonaticos superiores corresponden a un ambiente de rampa carbonática interna, donde predominan los packstones/grainstones peloidales masivos o con estratificación entrecruzada y heterolítica de oleaje (Kietzmann et al., 2014b) en concordancia con Scasso et al. (2002) quienes concluyeron a partir de estudios microfaciales, que la sedimentación no fue más profunda que de una plataforma externa. Por otro lado, Rodríguez Blanco et al. (2020) propusieron a partir de estudios y petrográficos que el Mb. Los Catutos es el intervalo carbonático de mayor espesor de una serie de intervalos "enriquecidos en carbonato" (*carbonate-rich intervals*). En este modelo, el sedimento carbonático, principalmente fango, es

transportado y acumulado en sectores distales de la cuenca a partir de flujos hiperpícnicos tipo cascada (cascading currents) durante estadios regresivos de mar alto. Este mecanismo de depositación explicaría las altas tasas de sedimentación carbonática registrada en el Mb. Los Catutos, como así también la forma de cuña de los intervalos enriquecidos en carbonato (Rodríguez Blanco et al., 2020). Ambas secuencias depositacionales del miembro se registran en los cambios relativos de la mineralogía total y en el Inverso del índice detrítico, donde se observan los dos ciclos de incremento en el contenido de carbonato (Fig. 4.4). El carbonato se encuentra principalmente en los peloides, producidos en ambientes más someros de la rampa carbonática y exportados luego a sectores distales de rampa externa a profundidades de entre 30 y 50 m (Leanza y Zeiss, 1990; Scasso et al., 2002). Al mismo tiempo, la presencia de foraminíferos miliólidos y de algas dasycladáceas resultan indicativos de condiciones someras (Kietzmann et al., 2014b). En un contexto de baja energía se produjo la acumulación de MO algal (Fig. 4.7A), donde las condiciones de fondo marino alternaban entre anoxia y disoxia (Scasso et al., 2002), tal como se sugiere a partir de la presencia de Chondrites en las calizas. Las elevadas concentraciones de fluorapatita en el miembro resultan indicativas de elevadas concentraciones de fósforo en la columna de agua, cuya fuente principal suele ser el fitoplancton marino (e.g., Tribovillard et al., 2006). Por otro lado, la preservación del fosfato en la roca es indicativa de que las condiciones de anoxia no fueron muy elevadas, puesto que en ambientes anóxicos, el fósforo se disuelve y retorna a la columna de agua mediante difusión, evitando así su preservación en el registro (e.g., Tribovillard et al., 2006). De esta manera, la abundancia de fluorapatita en las rocas del Mb. LC indica una combinación de condiciones de alta productividad de la columna de agua y suboxia, permitiendo así el enriquecimiento y la posterior preservación de fosfatos en las rocas (ver Sección 4.8).

Por encima, los depósitos margosos del Mb. VM S se encuentran enriquecidos en cuarzo, feldespato y minerales de arcilla indicando un nuevo predominio de sedimentación clástica, similar en magnitud al observado en el Mb. VM I (Fig. 4.4), aunque con mayor intercalación de niveles arenosos (Leanza y Zeiss, 1990).

4.5.2. Formación Picún Leufú

En el Tithoniano tardío las condiciones de sedimentación cambian nuevamente, permitiendo el desarrollo de facies carbonáticas someras de la Fm. Picún Leufú (Leanza, 1973). Las limolitas son las microfacies principales de la Fm. Picún Leufú y presentan un sutil enriquecimiento en el Inverso del índice detrítico, debido al incremento en el contenido de carbonatos. Las limolitas contienen una elevada cantidad de partículas detríticas, peloides carbonáticos y una gran variedad de bioclastos (Figs. 4.2G y 4.2H). La gran variedad de invertebrados fósiles registrados

indica un desarrollo de un ambiente de plataforma carbonática, mientras que los niveles de coquinas observados hacia el tope del perfil sugieren condiciones relativamente someras, por encima del nivel de olas de tormenta, pudiéndose interpretar a la Fm. Picún Leufú como un ambiente de plataforma carbonática externa proximal (Spalletti et al., 2000). Basados en el análisis de microfacies y en el contenido faunístico, Armella et al. (2007) interpretaron que la Fm. Picún Leufú se depositó en aguas templadas, poco profundas y bien oxigenadas de un ambiente de plataforma carbonática de baja pendiente. El tramo basal de la formación aflora en el Cerro Caracoles, ubicado 3 km al sudeste del área de estudio y sus depósitos fueron interpretados como complejo de barras y canales, con facies de bajas energía (*lagoon*) y formación de *patch reefs*, compuestos principalmente por corales, bivalvos y algas (Armella et al., 2008) y otros niveles completamente enriquecidos en ostreidos, siendo las facies de lagoon la fábrica de peloides carbonáticos y arcillosos que suelen registrarse en el perfil estudiado. Tal como fue observado en el Mb. LC, se registra fluorapatita en la parte alta de la formación, probablemente asociado a un incremento en la productividad de la columna de agua.

4.6. Procedencia de los sedimentos

En función de las reconstrucciones paleogeográficas realizadas para el Jurásico Superior-Cretácico Inferior de la cuenca, y los componentes de roca observados en ambas formaciones, es posible establecer cuatro orígenes para los sedimentos del sistema Vaca Muerta-Picún Leufú en la localidad de Los Catutos: 1) intracuencal, 2) el Macizo Nordpatagónico, 3) el arco volcánico y 4) la Dorsal de Huincul (Fig. 4.8).

1) Intracuencal: incluye a las partículas carbonáticas y silíceas generadas en ambientes más someros de la plataforma carbonática (e.g., peloides carbonáticos), a los organismos producidos en la columna de agua (e.g., radiolarios, nanofósiles calcáreos), a los organismos bentónicos y las partículas producidas por los mismos (e.g., pellets fecales). La componente intracuencal es relativamente baja en los Mbs. VM I y VM S, mientras que resulta mayoritaria en el Mb. LC y en la sección superior de la Fm. Picún Leufú. Esto se evidencia con mayor claridad al utilizar el Inverso del Índice Detrítico, donde se observa una mayor abundancia relativa de calcita para el Mb. LC y la sección superior de la Fm. Picún Leufú, sucediendo lo opuesto en los Mbs. VM I, VM S y la sección basal de la Fm. Picún Leufú (Fig. 4.4).

2) El Macizo Nordpatagónico (MNP): era el límite sudoriental de la Cuenca Neuquina y proveyó de sedimentos clásticos al sistema Vaca Muerta-Picún Leufú mediante procesos de meteorización y/o generación de suelos en las rocas expuestas, posteriormente transportados por sistemas fluviales o eólicos (ver Sección 4.7). Las rocas del MNP son ígneo-metamórficas y

abarcan una edad que va desde el Proterozoico al Jurásico Inferior y Medio. Al analizar la geometría de progradación del sistema Vaca Muerta-Quintuco en subsuelo, se observa que el mismo progradaba en dirección sudeste-noroeste (Mitchum y Uliana, 1985; Fig. 4.8). Teniendo en cuenta la paleogeografía de la Cuenca Neuquina y la dirección de progradación general, es probable que el MNP fuera la principal área de aporte clástico del sistema (e.g., minerales de arcilla, cuarzo y feldespatos), siendo su contribución significativa durante la depositación de los Mbs. VM I, S y la sección basal y media de la Fm. Picún Leufú (Fig. 4.4). Recientemente, Naipauer et al. (2020) realizaron un estudio de circones detríticos en las areniscas del Mb. Huncal (Berriasiano superior) de la Fm. Vaca Muerta en secciones ubicadas al norte del área de estudio, concluyendo que aproximadamente el 90 % de los circones de las areniscas proviene del MNP, principalmente de unidades del Pérmico (278 Ma) y del Jurásico Inferior a Medio (173–181 Ma). El intervalo estudiado por Naipauer et al. (2020) correlacionaría temporal y parcialmente con el tramo alto de la Fm. Picún Leufú (*Spiticeras damesi*) en la localidad de Los Catutos.



Figura 4.8: A) Esquema paleogeográfico de la Cuenca Neuquina (Tithoniano-Berriasiano) con las principales áreas de aporte para el sistema Vaca Muerta-Picún Leufú en la localidad de Los Catutos. Las líneas rojas muestran los quiebres de plataforma del sistema Vaca Muerta-Quintuco definidos por Mitchum y Uliana (1985). Origen de los sedimentos: 1 = Origen intracuencal, 2 = Macizo Nordpatagónico, 3 = Arco volcánico y 4 = Dorsal de Huincul (DH).
B) Paleolatitud de la Cuenca Neuquina y posición del Macizo Nordpatagónico (MNP) para el Jurásico Superior (modificado de Iglesia Llanos et al., 2006). Referencias: LC = Los Catutos, CM = Chacay Melehue, PC = Puerta Curaco, BB = Bardas Blancas, AL = Arroyo Loncoche, Zap. = Zapala, MNP = Macizo Nordpatagónico, SSP = Sistema de la Sierra Pintada.

3) El arco volcánico: el mismo se situaba al oeste de la cuenca y proveyó de abundante material piroclástico a la Fm. Vaca Muerta (Meissinger y Lo Forte, 2014; Kietzmann et al., 2016a). El

aporte volcánico se registra en varias localidades de la cuenca por la presencia de niveles piroclásticos, compuestos principalmente por trizas y líticos volcánicos (Kietzmann et al., 2016a; Scasso et al., 2017a; Capelli et al., 2018a). Cabe destacarse que en esta localidad, prácticamente no se observan macroscópicamente niveles piroclásticos tal como sí se registra en otros afloramientos clásicos. La ausencia macroscópica de los mismos puede deberse tanto a un cese de la actividad volcánica para el Tithoniano-Berriasiano en el sur de la cuenca, a un efecto de dilución del material volcánico producto de las altas tasas de sedimentación en la localidad o bien al desarrollo esporádico de bioturbación, generando mezcla del material clástico/carbonatico y piroclástico. La presencia de niveles piroclásticos en la Fm. Vaca Muerta en localidades de subsuelo ubicadas al este del área de estudio (e.g., Lindero Atravesado) indican que en la región austral de la cuenca (e.g., región de Zapala) la actividad volcánica no cesó durante el Tithoniano-Berriasiano (Meissinger y Lo Forte, 2014; González et al., 2016b). Adicionalmente, la presencia ocasional de partículas vítreas y de feldespato potásico fresco, angular (probablemente sanidina), observada en las fangolitas y calizas de los Mbs. VM I y LC indican un aporte volcánico contemporáneo a la sedimentación (Figs. 4.2D y 4.8). De la misma forma, la presencia de zeolitas en todo el intervalo (Fig. 4.6) también es indicativa de aporte volcánico, ya que las mismas suelen ser un clásico producto diagenético de la alteración de vidrio volcánico (Hay y Sheppard, 2001; ver Sección 4.8).

Por otro lado, Spalletti et al. (2014) determinaron mediante estudios de geoquímica inorgánica que la fuente principal de sedimentos para las fangolitas basales de la Fm. Vaca Muerta (Tithoniano) presentaba una composición de roca ígnea cortical ácida a intermedia, indicando que el arco volcánico al oeste de la cuenca fue la principal área fuente, no solo para las partículas volcánicas, sino también para las detríticas.

4) Dorsal de Huincul (DH): la DH es una estructura de extensión regional desarrollada en el sur de la cuenca, con orientación oeste-este y ubicada muy próxima al área de estudio (Fig. 4.8). Los estudios estructurales sugieren que la misma estuvo activa entre el Jurásico Medio y el Cretácico Superior (ver Naipauer et al., 2020 y referencias del texto). Por otro lado, los estudios de circones detríticos realizados por Naipauer et al. (2020) en las areniscas del Mb. Huncal muestran un subgrupo de muestras cuya edad es de 144 Ma, asignables a la Fm. Tordillo. Aunque minoritario en comparación al MNP, la erosión de la Fm. Tordillo exhumada junto al resto de la columna estratigráfica (Grs. Choiyoi, Precuyo y Cuyo) en la DH es propuesta entonces como una área de aporte posible para las areniscas del Mb. Huncal (Naipauer et al., 2012, 2020). En esa línea, Spalletti et al. (2014) indicaron que durante la transgresión marina tithoniana, el tramo basal de la Fm. Vaca Muerta habría incorporado fragmentos por erosión de la subyacente Fm. Tordillo. Si bien los estudios realizados por Naipauer et al. (2020) se focalizaron en las areniscas del Mb.

Huncal, un aporte clástico proveniente de la erosión de la Fm. Tordillo es probable para el sistema Vaca Muerta-Picún Leufú, dado que la DH era un alto estructural en el sur de la cuenca muy próximo a la localidad estudiada en la cual la Fm. Tordillo habría estado expuesta (Fig. 4.8).

4.7. Paleoclima

El estudio de los minerales de arcilla en el registro sedimentario ha sido ampliamente utilizado con fines de establecer las condiciones paleoclimáticas en el continente (Chamley, 1989). Sin embargo, la distribución de los minerales de arcilla en el ambiente marino no depende exclusivamente de las condiciones paleoclimáticas en el continente, sino también de fenómenos tales como las corrientes de fondo y la proximidad a la línea de costa (e.g., Gibbs, 1977; Chamley, 1989; Hillier, 1995). Por ejemplo, el tamaño del mineral de arcilla combinado con el potencial de aglutinación genera que los cristales de caolinita, que son mayores y con mayor capacidad de floculación diferencial, suelan permanecer menos tiempo en suspensión y en consecuencia concentrarse en secciones más litorales, mientras que los sectores distales suelen estar enriquecidos en esmectita, que presenta un menor tamaño y un menor potencial de floculación (Gibbs, 1977; Hillier, 1995). Respecto a esto, Krim et al. (2017) indicaron en la localidad de Picún Leufú que no existe una relación entre la mineralogía arcillosa y las variaciones del nivel del mar, asociando los cambios en la abundancia de minerales de arcilla con cambios en las condiciones paleoclimáticas en el continente. En la localidad Los Catutos, la esmectita resulta el mineral de arcilla principal en todo el sistema y no se observa un enriquecimiento en ella en los sedimentos más profundos o más distales con respecto a la a costa. Más aún, en el caso de la caolinita, se observa un incremento en su abundancia relativa en el cortejo transgresivo basal del sistema, donde un ascenso en el nivel del mar generaría mayor distancia a la línea de costa y no se favorecería la acumulación de caolinita. Esto sugiere que no existe un enriquecimiento/empobrecimiento preferencial de caolinita (u otros minerales de arcilla) en relación a cambios eustáticos (Fig. 4.9), en concordancia con lo observado por Krim et al. (2017). De esta forma y considerando también el bajo grado diagenético alcanzado por la unidad (ver Sección 4.8), el análisis de los minerales de arcilla resulta oportuno para el estudio de las condiciones paleoclimáticas que predominaron sobre el continente durante el Tithoniano-Berriasiano.

Tal como se anticipara anteriormente, el MNP fue el área de procedencia principal para las partículas clásticas del sistema Vaca Muerta-Picún Leufú (Fig. 4.8). Las reconstrucciones paleogeográficas del Jurásico Superior-Cretácico Inferior posicionan a la Cuenca Neuquina cercana a los 32–35 °S (Iglesia Llanos et al., 2006), mientras que el MNP se ubicaba

aproximadamente entre los 35 y 40 °S (Fig. 4.8B; Moulin et al., 2010), es decir en zonas predominantemente templadas.

Estudios sobre los granos de polen de la Fm. Vaca Muerta permitieron reconstruir una paleoflora típica de climas más bien cálidos (e.g., Cycadales, Bennettitales, Ginkgoales) y con fuerte estacionalidad (Olivera et al., 2018), algo que pareciera haber sucedido también en otras regiones de la Patagonia, como en la Cuenca Cañadón Asfalto, ubicada al sur del MNP, donde las reconstrucciones paleoclimáticas sugieren climas templados a cálidos, con alternancia de estaciones secas y húmedas (Volkheimer et al., 2008; Figari et al., 2015 y referencias en el texto). Para la Patagonia, las reconstrucciones paleoclimáticas a partir de la flora precretácica sugieren un clima subtropical, estacional seco (e.g., Escapa et al., 2008), cambiando hacia climas más húmedos a partir del Cretácico (Iglesias et al., 2011; Martínez et al., 2017a). Recientemente, Olivera et al. (2018) reportaron la especie de polen Shanbeipollenites en los sedimentos marinos de la Fm. Vaca Muerta (Berriasiano superior?-Valanginiano inferior). El desarrollo de la plantas parentales de la especie Shanbeipollenites se ve favorecido en condiciones cálidas (Iglesias et al., 2011). Es por ello que esta especie de polen se encuentra ausente en los sedimentos jurásicos de la Patagonia (Olivera et al., 2018). Por el contrario, la presencia de Shanbeipollenites en los sedimentos cretácicos de la Cuenca Neuquina sugiere un cambio hacia condiciones más cálidas que, en combinación con el vulcanismo masivo registrado para este periodo, habría favorecido el desarrollo de las especies parentales de Shanbeipollenites (e.g., Cycadales o bennettitales) en la región (Olivera et al., 2018).

En este contexto, el predominio de esmectita en el sistema es razonable, puesto que su génesis en suelos es favorable en condiciones climáticas templadas y bajo precipitaciones anuales promedio de entre 50 y 100 cm/año, típicas de latitudes medias (Chamley, 1989). En dichas condiciones climáticas, los procesos pedogenéticos suelen dar lugar en primera instancia a la formación de illita y clorita y conforme avanza el desarrollo del suelo, suele formarse interestratificados vermiculita/illita o vermiculita/clorita, luego esmectita poco cristalina (*degraded*) producto de una biasilitización incompleta y finalmente compuestos amorfos como el alofáno (Millot, 1970; Chamley, 1989). En líneas generales, la esmectita poco cristalina domina respecto a la interestratificados de vermiculita cuando el clima es cálido a templado y con alta humedad relativa, mientras que lo opuesto sucede en climas templados a fríos (Chamley 1989). De esta manera, el predominio de esmectita en el perfil de Los Catutos sugiere condiciones climáticas predominantemente templadas y con marcada estacionalidad (Fig. 4.9), lo cual concuerda bien con las reconstrucciones paleoclimáticas realizadas a partir del estudio de la paleoflora. Dentro de ese contexto general templado y de latitudes medias, los cambios en las
abundancias relativas de los minerales de arcilla pueden sugerir condiciones de mayor o menor meteorización química en el área de aporte (Chamley, 1989).

En función de la abundancia relativa de los minerales de arcilla, el perfil de Los Catutos puede ser subdividido en cuatro Intervalos (1 a 4) que sugieren cambios en la intensidad de la meteorización química a lo largo del tiempo, siendo 1 el de mayor intensidad de meteorización química y 4 el de menor intensidad (Fig. 4.9). Los mismos reflejarían cambios relativos en la intensidad de la meteorización química en el continente, por lo cual no son exclusivos de un intervalo estratigráfico del perfil y pueden repetirse en la columna, tal como sucede con los Intervalos 3 y 4.

La caolinita es poco abundante en el perfil y se distribuye principalmente en la base del Mb. VM I, indicando condiciones máximas de meteorización química, es decir los climas más húmedos para el Tithoniano inferior a medio (Intervalo 1 en Fig. 4.9). Por encima, el predominio de esmectita sobre la clorita e illita en el Mb. LC sugiere condiciones paleoclimáticas relativamente estables, templadas y húmedas, pero de menor humedad relativa respecto al Tithoniano inferior (Intervalo 3 en Fig. 4.9). Los incrementos en clorita e illita registrados en el Mb. VM S sugieren una disminución en los procesos de hidrolisis y un aumento en la meteorización física (Intervalo 4 en Fig. 4.9), probablemente asociada a una disminución de la humedad en el continente (Chamley, 1989; Hillier, 1995). Por encima, las margas y limolitas de la Fm. Picún Leufú registran nuevos incrementos en el contenido de caolinita, sugiriendo un nuevo incremento en la intensidad de la meteorización química en el continente (Intervalo 2 en Fig. 4.9), aunque de menor intensidad que el registrado en el Intervalo 1 del Tithoniano inferior. Este intervalo se ve interrumpido por la presencia de C/S (Intervalo 4 en Fig. 4.9), que sugiere condiciones de mayor aridez, siempre dentro de un clima templado (Chamley 1989). Este intervalo de corta duración (Tithoniano superior/Berriasiano inferior) se ve nuevamente interrumpido por condiciones de mayor humedad, evidenciado en el Berriasiano inferior a superior, donde vuelve a predominar la esmectita (Intervalo 3 en Fig. 4.9).

En función de las correlaciones magnetoestratigráficas (Iglesias Llanos et al., 2017; Kohan Martínez et al., 2018) se observa que los Intervalos 3 y 4 (*Aulacosphinctes* y *Windhauseniceras/Corongoceras*; Fig. 4.9) caracterizados por ser periodos de muy baja humedad relativa, correlacionan globalmente con el "Evento Árido" registrado en el área del Tethys en las biozonas de amonites de *Fallauxi* y *Durangites* (Price et al., 2016). Esto será discutido con mayor detalle en el Capítulo 7.

4.7.1. Sobre el uso de la cristalinidad de la esmectita

Los cambios en la cristalinidad de la esmectita han sido asociados a cambios en la intensidad de los procesos de hidrólisis durante la pedogénesis o bien a distintos orígenes para las mismas (Singer, 1984; Ehrmann, 2000; Velde y Meunier, 2008; Spinola et al., 2017). Las esmectitas pedogenéticas suelen ser menos cristalinas (mayor FWHM) en comparación a las de las rocas (Velde y Meunier, 2008; Spinola et al., 2017). En su trabajo, Spinola et al. (2017) compararon la mineralogía de las arcillas de paleosuelos con la de la rocas volcánicas subyacentes a partir de la cual se había desarrollado el paleosuelo, reportando que las esmectitas que componen los paleosuelos son menos cristalinas (mayor FWHM) que las que componen al sustrato rocoso y en donde las esmectitas se habrían formado por fenómenos deutéricos. Adicionalmente, la fracción arcillosa del paleosuelo presenta más interestratificados que la de la roca.

En función del FWHM, es posible discriminar dos poblaciones de esmectita en el sistema Vaca Muerta-Picún Leufú: 1) FWHM<1.21 °2θ y 2) FWHM>1.21 °2θ (Fig. 4.9). Al observar la distribución vertical de la esmectita, de los I/S (R1) y el FWHM se aprecia que los I/S tienden a ser más abundantes cuando mayor resulta el FWHM de la esmectita (menos cristalina), particularmente en los Intervalos 1 y 2, que adicionalmente son los que suelen registrar altas proporciones de caolinita y suponen una mayor meteorización química en el continente (Fig. 4.9). Esto sugiere una conexión entre la cristalinidad de la esmectita y la intensidad de los procesos pedogenéticos en el área fuente, observando una tendencia general de que cuanto menos cristalina es la esmectita (y más I/S hay en la roca) mayor fue el desarrollo del suelo, mientras que las esmectitas con mejor cristalinidad (menor FWHM) responderían a periodos de menor intensidad en el desarrollo del suelo (Fig. 4.9).



Figura 4.9: Distribución vertical de los minerales de arcilla de las Fms. Vaca Muerta y Picún Leufú, las condiciones paleoclimáticas inferidas y el FWHM de la esmectita para la localidad de Los Catutos.

4.8. Diagénesis

4.8.1. Diagénesis de la materia orgánica

Los valores de R_o (0,41–0,48 %) y de T_{max} (422–427 °C) indican que la materia orgánica (MO) se encuentra inmadura (Fig. 4.7B), tal como fuera descripto por Scasso et al. (2002, 2005). El bajo grado diagenético alcanzado por la unidad en la región es consecuencia de la evolución tectónica del área, directamente influenciada por la estructuración de la Dorsal de Huincul. El modelo de soterramiento indicó que el Mb. LC alcanzó una profundidad máxima de 1,4 kms durante el Cretácico Temprano, iniciándose luego una fase de levantamiento rápido durante el Cenomaniano (Cretácico Superior) y una posterior durante el Plioceno, generando así la exposición de la unidad en la región (Scasso et al., 2005).

La MO inmadura sugiere temperaturas de soterramiento para el sistema cercanas a los 65 °C. En función de los valores de R_o y T_{max}, las rocas del sistema se ubican en el campo de la Eogénesis, también referido como "Diagénesis" en las clasificaciones basadas en la madurez de la MO (Tissot y Welte, 1984). Durante este estadio, los componentes reactivos susceptibles a ser transformados son los óxidos y sulfuros de hierro, los fosfatos, los carbonatos, las zeolitas y la MO, en contraposición a lo que ocurre con los minerales de arcilla que suelen ser menos reactivos en estadios diagenéticos tempranos (Chamley, 1989; McIlreath y Morrow, 1990). A continuación, se detallan los principales procesos diagenéticos registrados en el sistema.

4.8.2. Eogénesis: zona disaeróbica

Dentro de esta zona se incluyen los procesos diagenéticos más tempranos que se documentaron en las rocas del sistema Vaca Muerta-Picún Leufú. Los mismos ocurren en los primeros centímetros del contacto agua/sedimento, donde la disponibilidad de oxígeno es limitada (0,1– 1 ml O₂/l H₂O) y la oxidación de la MO se lleva a cabo mediante la reducción de nitratos. En esta zona, sucedió la autigénesis de glauconita y fosfatos, ambos registrados en la Fm. Vaca Muerta y en menor medida en la Fm. Picún Leufú (Figs. 4.10A y 4.10B). Tanto la glauconita como los fosfatos suelen estar asociados y su presencia en el registro sedimentario se ha vinculado clásicamente a ambientes marinos abiertos caracterizados por bajas tasas de sedimentación y resultan muy frecuentes en zonas de surgencia oceánica (Fountain and McClellan, 2000; Hesse y Schacht, 2011).

En el caso de la precipitación de glauconita, la misma se observa en partículas redondeadas, posiblemente peloides y en partículas bioclásticas con estructura interna (Fig. 4.10A). Si bien la precipitación de glauconita suele darse actualmente en ambientes de plataforma externa y pie de talud (Odin y Stephan, 1981; Odin y Fullagar, 1988), su formación es independiente de la profundidad marina y se han propuesto dos condiciones necesarias para su génesis: 1) baja tasa de sedimentación y 2) reducción del hierro, normalmente provisto por los oxihidróxidos.

El principal sustrato en el cual se desarrolla la glauconita son los foraminíferos, pelletes fecales y ostras (Fig. 4.10A; Hesse y Schacht, 2011) que funcionan como microambientes favorables para la glauconitización, aunque la misma se presenta en una gran variedad de morfologías (Chafetz y Reid, 2000). Al igual que la glauconita, la fluorapatita también precipita dentro de los primeros centímetros bajo el contacto agua/sedimento y también en condiciones de baja sedimentación y subóxicas, observándose comúnmente como remplazo parcial o total de partículas esqueletales y peloides (Flügel, 2004). Por otro lado, es probable también que parte del fosfato registrado en el perfil también presente un origen orgánico (escamas de peces) asociado a la productividad de la columna de agua

4.8.3.Eogénesis: zona de reducción de sulfatos

La precipitación de los pequeños agregados de pirita, ciertamente de carácter framboidal, sucede con posterioridad a la etapa anterior, en la zona de reducción de sulfatos. Esta zona da inicio a la diagénesis de tipo anaeróbica, caracterizada por la ausencia de oxígeno (<0,1 ml O₂/l H₂O). Las bacterias sulfato-reductoras continúan oxidando la MO, liberando S²⁻ a las aguas porales que en presencia de Fe²⁺ dará lugar a la precipitación de pirita. En contraste con lo que se observa en general en la Fm. Vaca Muerta (a modo de ejemplo, en estudios de subsuelo se ha reportado hasta 6,8 wt.% de pirita, donde el COT puede alcanzar hasta el 8,9 wt.%, Milliken et al., 2019) en la localidad de Los Catutos la pirita resulta muy poco abundante, imperceptible bajos técnicas de DRX (<1 wt.%) y solo observables bajo petrografía convencional. La baja cantidad de pirita registrada en el sistema es indicativa de proporciones muy bajas de MO metabolizable, siendo el COT promedio de todo el intervalo de 0,2 wt.%.

4.8.4. Calcitización de feldespatos

Tanto la plagioclasa como el feldespato potásico suelen observarse parcialmente a totalmente alterados a calcita (Fig. 4.10C), aunque pueden también, en muy raras ocasiones, frescos (Fig. 4.10D). La calcitización de los feldespatos es un proceso relativamente común, muy frecuente en el feldespato potásico y suele representar un estadio previo a la albitización (Walker, 1984; Brenner et al., 1991), proceso reportado en secciones de la Fm. Vaca Muerta que experimentaron un mayor grado diagenético (Capelli et al., 2018a). La calcitización de los feldespatos involucra la adición de Ca²⁺ y HCO3⁻ y la liberación de K⁺ y H⁺ (Walker, 1984). No es posible determinar con precisión el *timing* de la calcitización de los feldespatos en el sistema. Comúnmente sucede con posterioridad a la etapa de metanogénesis (fermentación), aunque

también puede suceder en estadios más tempranos si la concentración de HCO₃⁻ es importante. Por otro lado, el Ca²⁺ necesario para la calcitización puede ser provisto tanto por la disolución de partículas esqueletales en estadios diagenéticos previos, como así también por la alteración de plagioclasas.



Figura 4.10: Procesos diagenéticos observados en las fangolitas y margas de la Fm. Vaca Muerta en la localidad de Los Catutos. **A**) Detalle de una partícula glauconitizada redondeada, y rodeada de agregados de pirita (COV 107, Mb. VM S). **B**) Packstone peloidal rico en radiolarios, fragmentos de valvas y partículas fosfáticas angulosas (EM 79, Mb. VM I). **C**) Detalle de un clasto de feldespato fuertemente remplazado por calcita (EM 79, Mb. VM I). **D**) Cristal de feldespato potásico fresco, con desarrollo de crecimiento secundario y fracturación/disolución (EM 95, Mb VM I).
E) Detalle de la matriz de una fangolita gruesa caracterizada por disolución y precipitación de zeolitas (EM 110, Mb LC).
F) Fragmento de bivalvo parcialmente disuelto y relleno por esparita, con textura en diente de perro (EM 54, Mb VM I).
G) Bioclasto afectado por disolución y remplazo. Hacia el interior del bioclasto se observa micrita y esparita, mientras que la pared está constituida por micrita, zeolitas y pirita (COV 107, Mb VM S).
H) Arenisca fangosa con detalle de un bioclasto (braquiópodo?) compuesto por micrita inmerso en una matriz carbonática y arcillosa. Hacia el centro del corte se observan romboedros de dolomita sucia, que alcanzan un tamaño de 70 μm (COV 107, Mb. VM S). VM I = Vaca Muerta Inferior, LC = Los Catutos, VM S = Vaca Muerta Superior,

COV 107 = número de muestra.

4.8.5. Diagénesis de los minerales de arcilla

Dentro de los minerales de arcilla, la esmectita es el mineral más susceptible a sufrir cambios durante la diagénesis temprana, en comparación a la illita, clorita, caolinita, vermiculita o interestratificados irregulares, que se consideran estables dentro del primer kilómetro de soterramiento (Chamley, 1989). De esta forma, el dominio de esmectita en todo el perfil es indicativo de que los minerales de arcilla experimentaron un bajo grado de transformaciones diagenéticas.

El proceso de transformación de esmectita, típicamente dioctaédrica, a I/S se denomina illitización y suele iniciarse aproximadamente a los 50–60 °C (Hoffman y Hower, 1979), aunque el mismo no depende exclusivamente de la temperatura, sino también del tiempo, del tipo de esmectita original, de la permeabilidad de la roca y de la disponibilidad de potasio entre otros factores (ver Ola et al., 2017 y referencias en el texto).

La presencia de C/S en las limolitas calcáreas de la Fm. Picún Leufú (Fig. 4.9) puede ser producto de su generación en los suelos del continente bajo un clima templado (ver Sección 4.7) o bien un producto diagenético temprano a partir de la transformación de esmectita, típicamente trioctaédrica (e.g., saponita) a C/S. Esta transformación diagenética se inicia en estadios diagenéticos tempranos y consta de tres estadios discretos: esmectita, interestratificados ordenados (1:1) C/S (denominados corrensita) y clorita. La transformación de esmectita a C/S y luego a clorita fue documentada en una gran variedad de litologías (pelitas, calizas y areniscas volcánicas) como así también en diversos ambientes de sedimentación (Chang et al., 1986; Hillier, 1993; Worden y Morad, 2003, Beaufort et al., 2015). El inicio de la conversión de esmectita a C/S y hasta los 160 °C (lijima y Utada, 1971; Chang et al., 1986; Hillier, 1993; Worden y Morad, 2003).

Si bien la temperatura de soterramiento calculada para la localidad de Los Catutos (65°C, Scasso et al., 2005) es consistente con las temperaturas reportadas para el inicio de la conversión de esmectita a C/S (Chang et al., 1986), el desarrollo de los C/S a partir de procesos pedogenéticos

78

suele asociarse a la paragénesis mineral reportada en el perfil: esmectita, clorita e illita (Chamley 1989; Fig. 4.9). Esto sugiere un origen pedogenético de los C/S por sobre un origen diagenético, aunque estudios adicionales son necesarios para determinar el origen e implicancia de los C/S en el perfil de Los Catutos.

4.8.6. Diagénesis de zeolitas

Las zeolitas pueden generarse a partir de múltiples precursores, entre los que se destacan el vidrio volcánico, geles aluminosilicáticos, arcillas y feldespatos. De todos ellos, el vidrio volcánico resulta el precursor más común (Hay y Sheppard, 2001).

Se han propuesto estadios intermedios en el proceso de alteración del vidrio volcánico a zeolitas, que incluyen tanto el desarrollo de geles como de esmectita (lijima, 1988; Hay y Sheppard, 2001). Por otro lado, análisis experimentales indicaron que la transformación de vidrio a zeolitas incluye una fuerte movilización de elementos desde y hacia el vidrio volcánico, donde la perdida de elementos alcalinos y una elevada concentración de magnesio promueve la formación de esmectita, mientras que si la lixiviación resulta menos efectiva suelen formarse geles precursores de zeolitas (ver Christidis, 1998 y referencias en el texto).

Las zeolitas se registran en todo el sistema Vaca Muerta-Picún Leufú, tanto de manera masiva, como así también rellenando poros o reemplazando parcialmente las paredes de bioclastos (Figs. 4.10E y 4.10G). Los estudios de DRX permitieron diferenciar dos variedades: la analcima y la heulandita/clinoptilolita, siendo la analcima la variedad más abundante (70 % de los casos).

La analcima es una zeolita cuyo catión principal es el sodio, presenta una relación Si/(Si+Al+Fe) entre 0.63 y 0.74 y tiene entre 1 y 1,3 de H₂O por cada aluminio, mientras que la heulandita/clinoptilolita presentan una composición química más variada, cuyos cationes principales suelen ser el sodio, potasio y calcio, la relación Si/(Si+Al+Fe) es entre 0.73 y 0.85 y suele tener entre 2,5 y 4 de H₂O por cada aluminio (lijima, 1988).

La temperatura es la variable principal que regula la ocurrencia de los distintos tipos de zeolitas y, en menor medida, la química de las aguas porales (Iijima y Utada, 1971). El estudio de la transformación de vidrio volcánico a zeolitas dio lugar a la caracterización de diferentes zonas o estadios mineralógicos (Iijima, 1988), donde pueden suceder dos series de transformaciones mineralógicas: la serie cálcica y la alcalina:

Serie 1 (cálcica): vidrio volcánico \rightarrow clinoptilolita \rightarrow heulandita \rightarrow laumontita

y Serie 2 (alcalina) : vidrio volcánico \rightarrow clinoptilolita \rightarrow analcima \rightarrow albita

El predominio de analcima en las rocas del sistema Vaca Muerta-Picún Leufú, en combinación con observaciones realizadas en otras secciones de estudio, sugiere que la serie preferencial de

zeolitización en el sistema es la Serie 2, que involucra la transformación de zeolitas alcalinas a albita, vía analcima.

La transformación de vidrio volcánico a clinoptilolita suele suceder a los 44 °C (lijima, 1995) mientras que la transformación de clinoptilolita a analcima suele iniciarse entre los 81 y 91 °C y R_o de entre 0,75–0,8 % (Shimoyama e lijima 1976, 1978; lijima, 1988). La transformación de clinoptilolita a analcima se puede escribir de la siguiente manera (Utada, 2001):

Ec. 1: $(Na,K)_2(Al_2Si_8O_{20})$ 7 $H_2O + 2Na^+ \rightarrow Na_2(Al_2Si_{14}O_{12})$ 2 $H_2O + 4SiO_2 + 5H_2O + 2(Na^+,K^+)$

El sodio necesario para la transformación de clinoptilolita a analcima suele ser provisto por las aguas porales marinas (Utada y Minato, 1971). Por otro lado, Teruggi (1964) sugirió que el vidrio volcánico puede alterarse directamente a analcima, sin estadios intermedios, si las concentraciones de sodio en la solución son elevadas, algo probable en los sedimentos marinos de la Fm. Vaca Muerta.

Si bien la presencia de analcima en Los Catutos resulta a menores temperaturas y R_o que las registradas clásicamente (65 °C vs 81–91 °C y 0,41–0,48 % vs 0,7–0,8 % respectivamente), una aceleración en el proceso de zeolitación es posible si las concentraciones de álcalis (Na⁺, K⁺) en el sistema son muy importantes. En esos casos, las altas concentraciones de sodio en las aguas porales son proporcionadas por el agua marina y/o por la disolución parcial de feldespatos (Utada y Minato, 1971; lijima, 2001) y la transformación de clinoptilolita a analcima puede incluso registrarse entre los 37 y 51 °C y con un R_o de 0,5 % (lijima, 2001), valores similares a los calculados para la localidad de estudio.

Por otro lado, la imposibilidad de determinar si se trata de heulandita o clinoptilolita plantea una incertidumbre en la historia diagenética. Si se tratara de clinoptilolita, entonces la misma no ha sido trasformada aún a analcima, probablemente por bajas proporciones relativas de álcalis en las aguas porales. Por otro lado, si el mineral es heulandita entonces podría estar registrándose la serie de transformación cálcica (e.g., Utada, 2001), caracterizada por la transformación de clinoptilolita a heulandita y finalmente a laumontita. La transformación de clinoptilolita a heulandita y finalmente a laumontita. La transformación 2 (Utada, 2001), donde el calcio necesario es comúnmente provisto al sistema a partir de la disolución de feldespatos y carbonatos:

Ec. 2: $(Na,K)_2(Al_2Si_8O_{20})$ 7 $H_2O + Ca^{2+} \rightarrow Ca(Al_2Si_7O_{18})$ 6 $H_2O + SiO_2 + H_2O + 2(Na^+,K^+)$

El calcio es muy abundante en las aguas porales del sistema Vaca Muerta-Picún Leufú, tal como se sugiere a partir de las litologías calcáreas que lo componen. Es por ello que la transformación de clinoptilolita a heulandita podría haber sucedido fácilmente. Por otro lado, tal como sucede con la transformación de analcima a albita, la heulandita se transforma a laumontita (zeolita cálcica) durante la diagénesis tardía (Utada, 2001). Sin embargo, la ausencia de laumontita en los depósitos más diagenizados de la Fm. Vaca Muerta sugiere que la transformación de zeolitas de la serie cálcica no habría sucedido en la historia diagenética de la unidad. De esta forma, la hipótesis más probable es que la clinoptilolita se transformó de manera acelerada a analcima cuando la concentración de álcalis era abundante en las aguas porales. Esto sugiere que el mineral no identificado (clinoptilolita/heulandita) es clinoptilolita y que aún no se transformó a analcima por falta de álcalis en el medio. Esta secuencia de aceleración/retraso de las transformaciones mineralógicas de las zeolitas sugieren que las fangolitas y margas de la Fm. Vaca Muerta funcionaron como sistemas cerrados durante la diagénesis.

4.8.7. Otros procesos diagenéticos

- Reemplazo de ópalo en radiolarios: se registra el reemplazo pseudomórfico del ópalo original de los radiolarios por calcita rica en hierro. Es probable que la precipitación de calcita fuera antecedida por la recristalización de ópalo a variedades más estables y luego a chert o calcedonia (Flügel, 2004). El remplazo de radiolarios ha sido documentado en varias oportunidades en localidades sometidas a un mayor grado diagenético (e.g., Scasso y Bausch, 1995; Scasso y Kiessling, 2001; Meissinger y Lo Forte 2014; Kietzmann et al., 2016a; Capelli et al., 2018a), y la presencia de dicho fenómeno en la localidad Los Catutos indica que es un proceso que ocurre durante la eogénesis (<65 °C), posiblemente luego de la reducción de sulfatos, dado que el carbonato que precipita durante la reducción de sulfatos presenta baja concentración de hierro (ver Scasso y Limarino, 1997 y referencias en el texto).

- Recristalización de carbonato en partículas esqueletales: este fenómeno es frecuente en los bioclastos de la Fm. Vaca Muerta. Se aprecia una disolución del material original (Fig. 4.10F), posiblemente aragonita o calcita magnesiana, inestable en las condiciones diagenéticas tempranas que resultó en la posterior recristalización a esparita rica en hierro (Fig. 4.10H). En ocasiones, se observan procesos de micritización tanto dentro del bioclasto como en su pared externa (Fig. 4.10G). La porosidad observada en determinados bioclastos podría ser consecuencia de un proceso de disolución total del carbonato original, seguido por un proceso de recristalización parcial, o bien haberse producido un fenómeno de recristalización total del carbonato dentro del bioclasto.

- Dolomitización: este fenómeno se observó en las areniscas fangosas del Mb. VM S. La dolomita presenta un aspecto sucio y tiene forma romboédrica, donde los cristales pueden alcanzar hasta los 70 μm de diámetro y en ocasiones se encuentra remplazados por calcita. La precipitación de dolomita se encuentra controlada principalmente por la relación de la concentración Mg²⁺/Ca²⁺

81

en las aguas porales. La misma puede suceder en estadios diagenéticos tempranos o tardíos y en constante reequilibrio con la calcita (Tucker y Wright, 1990; Morse y Mackenzie, 1990). Sin embargo, teniendo en cuenta el bajo grado de diagénesis alcanzado por la unidad en la localidad de estudio, la precipitación de dolomita es un fenómeno diagenético temprano. La formación de dolomita se ve inhibida si las aguas porales están enriquecidas en sulfatos (Kastner, 1984), por lo que la precipitación de la misma suele producirse después de la zona de reducción de sulfatos, dentro de la zona de fermentación. La zona de fermentación, también conocida como metanogénesis, es el último estadio dentro de la diagénesis temprana y no se extiende por encima de los 75 °C.

Un origen diagenético temprano para la dolomita también fue propuesto en las concreciones dolomitizadas de la Fm. Quintuco en la localidad de Puerta Curaco (Scasso et al., 2017b). En ese caso, la dolomita puede alcanzar hasta el 90 wt.% de la roca y los estudios isotópicos sugieren que la misma precipitó durante la metanogénesis, similar a lo descripto anteriormente para la localidad de Los Catutos.

4.9. Resumen

En la localidad de Los Catutos, las fangolitas y margas del sistema Vaca Muerta-Picún Leufú (Tithoniano-Berriasiano) se acumularon en un ambiente de rampa carbonática externa, bajo condiciones de baja energía y con variable aporte clástico y productividad carbonática. El fondo marino fue principalmente subóxico, y la variación en el aporte de nutrientes fomentó el desarrollo de fitoplancton marino. La composición heterogénea de las fangolitas y margas reflejan múltiples áreas de aporte, entre las que se destacan el origen intracuencal, el aporte volcánico y el Macizo Nordpatagónico ubicado al sudeste de la cuenca.

Dentro de la mineralogía de arcillas predomina la esmectita, de cristalinidad variable y que sugiere que sobre las áreas de procedencia prevaleció el clima templado y relativamente húmedo, con marcada estacionalidad. Las asociaciones de los minerales de arcilla permiten inferir un periodo de máxima meteorización química en el continente para el Tithoniano inferior a medio, disminuyendo la humedad hacia el Tithoniano superior y aumentando nuevamente hacia la parte alta del Tithoniano superior-Berriasiano. El mínimo nivel de meteorización química reportado en el Tithoniano superior (Mb. Los Catutos y base del Mb. Vaca Muerta Superior) se correlaciona parcialmente con el Evento Árido reportado en el Tethys, sugiriendo que un clima más árido generó el predominio de la sedimentación carbonática que caracteriza al Mb. Los Catutos.

La MO inmadura y la paragénesis de los minerales de arcilla indican que la unidad se encuentra poco diagenizada y que estuvo sometida a temperaturas cercanas a los 65 °C. Las fangolitas y margas registran una gran variedad de procesos diagenéticos tempranos, entre los que se destacan la precipitación de glauconita y fosfatos, la calcitización de feldespatos, la dolomitización y la zeolitización. Respecto a la diagénesis de las zeolitas, el predominio de analcima sugiere que ocurrió la serie de transformación alcalina, probablemente favorecida a partir de una elevada concentración de álcalis en las aguas porales.

5. Región de Chos Malal – localidades de Chacay Melehue y Puerta Curaco

5.1. Perfil columnar y microfacies principales

Ambos perfiles columnares comprenden la totalidad del sistema Vaca Muerta-Quintuco. El mismo tiene un espesor de 883 m en la localidad de Chacay Melehue y 716 m en la localidad de Puerta Curaco (Fig. 5.1). Ambos perfiles se inician en la base de la Fm. Vaca Muerta, que suprayace a la Fm. Tordillo, y finalizan en el contacto entre las Fms. Quintuco y Mulichinco, cuyo contacto es la correlativa conformidad de la discordancia Intravalanginiana (Leanza, 2009; Schwarz et al., 2011). El perfil de Chacay Melehue se compone de tres perfiles individuales relevados al sur de la Ruta Provincial 43 (perfiles 1, 2 y 3 en la Fig. 5.1). Los perfiles 1 y 3 fueron relevados sobre el margen sur de la ruta, mientras que el perfil 2 se realizó 5 km al sur de la misma debido a que ese tramo aflora pobremente sobre la ruta (ver Capítulo 2). Adicionalmente, el perfil columnar de Chacay Melehue incluye a los 147 m basales de la Fm. Mulichinco, que en la localidad de estudio tiene un espesor aproximado de 275 m (Schwarz et al., 2011). Esto se hizo con el fin de caracterizar la mineralogía y geoquímica de la transición entre las Fms. Quintuco y Mulichinco. Por otro lado, el perfil columnar de Puerta Curaco se compone de un solo tramo (Fig. 5.1).

En función de la litología, el color, las estructuras sedimentarias, la relación fangolita/arenisca, la mineralogía y la geoquímica, el sistema Vaca Muerta-Quintuco fue subdividido en cuatro intervalos: Vaca Muerta Inferior y Vaca Muerta Superior para la Fm. Vaca Muerta, y Mb. Puesto Barros y Mb. Cerro La Visera para la Fm. Quintuco (Capelli et al., 2018a, 2020). Tal como se detallará en este Capítulo, el estudio de la mineralogía y geoquímica es de gran utilidad para discriminar las Fms. Vaca Muerta y Quintuco, como así también a los miembros de la Fm. Quintuco. La relativa homogeneidad litológica del sistema ha llevado a muchos autores a incluir a los depósitos de la Fm. Quintuco en los depósitos de la Fm. Vaca Muerta en la región de Chos Malal. Sin embargo, un estudio mineralógico y geoquímico detallado del sistema permite resaltar contrastes litológicos que reflejan cambios en las condiciones paleoambientales del sistema. Esto sugiere que el estudio de la mineralogía y geoquímica es crucial para abordar estudios estratigráficos del sistema Vaca Muerta-Quintuco en sectores distales. A continuación se describen las principales características litológicas de todos los intervalos mencionados:

5.1.1. Formación Vaca Muerta

Vaca Muerta Inferior

Este intervalo se desarrolla entre los 0–145 m en Chacay Melehue y entre los 0–195 m en Puerta Curaco. Se encuentra constituido por margas y fangolitas negras laminadas, calizas, bindstones microbianos, concreciones carbonáticas y tobas (Figs. 5.2A y 5.2B). Las principales litofacies son las fangolitas y margas laminadas (Fig. 5.2C). Las calizas tienen un espesor de hasta 50 cm y son muy comunes en Puerta Curaco (Fig. 5.2B), aunque rara vez se observan en Chacay Melehue (Fig. 5.1). Las concreciones carbonáticas son muy frecuentes en todo el intervalo, son subesféricas a discoidales y presentan un diámetro promedio de 15 cm, aunque pueden alcanzar hasta los 100 cm de diámetro (Fig. 5.2A) y, en ocasiones, las mismas pueden estar remplazadas parcialmente por cristales euhedrales de pirita de hasta 3 cm de diámetro. Las tobas se encuentran tanto argilitizadas como carbonatizadas. Las argilitizadas (1 a 5 cm de espesor) suelen ser delgadas, deleznables al tacto y presentan una coloración amarilla. Las tobas carbonatizadas (3 a 30 cm de espesor) presentan una coloración gris clara a marrón (Fig. 5.2C). Los bindstones microbianos (e.g., Legarreta y Uliana, 1991; Kietzmann et al., 2016a) se observan en todo el intervalo, y su espesor varía entre 1 y 11 cm. Respecto a las venillas de calcita (beefveins) las mismas resultan muy comunes en Puerta Curaco y tienen un espesor promedio de 1 cm (Fig. 5.2D), mientras que Chacay Melehue son raras.

Las fangolitas se clasifican como fangolitas gruesas y se componen principalmente de fragmentos detríticos (50 %) entre los cuales domina el cuarzo monocristalino y la plagioclasa, que tienen un diámetro promedio de 50 μm y se encuentran inmersos en una matriz arcillosa a micrítico-arcillosa, rica en materia orgánica (Fig. 5.3A). Dentro de las fangolitas, la fracción bioclástica es muy baja (<1 %) y se constituye principalmente de fragmentos de bivalvos y amonites. Las margas se clasifican como wackestones/packstones peloidales y wackestones radiolaríticos. Los wackestones peloidales son muy comunes en Chacay Melehue y se encuentran compuestos principalmente por peloides subredondeados de composición micrítico-arcillosa y en menor medida por intraclastos carbonáticos, todo inmerso en una matriz de micrita (Fig. 5.3C). El tamaño de los peloides y de los intraclastos es altamente variable, pudiendo alcanzar los 0,4 mm de diámetro y el eje mayor de ambos componentes se orienta paralelo a la laminación. En los wackestones peloidales, la fracción bioclástica es baja (5–15 %) y se compone de radiolarios remplazados por calcita, calciesferas y fragmentos de braquiópodos y gastrópodos. Por otro lado, la componente detrítica de los wackestones peloidales es moderada (20–30 %) y se encuentra constituida principalmente por clastos de cuarzo y feldespato, y ocasionalmente también por intraclastos de arenisca. Los feldespatos pueden mostrar un sutil maclado polisintético, aunque los mismos están comúnmente alterados a albita, a carbonatos, y en ocasiones también a pirita. Los wackestones radiolaríticos son más comunes en Puerta Curaco y presentan un elevado porcentaje de bioclastos (~ 30 %), donde dominan los radiolarios (Spumellaria>Nassellaria), remplazados por calcita y pirita. Dentro de la fracción bioclástica se observan también foraminíferos bentónicos, crinoideos, amonites y restos de bivalvos. Dentro de esta microfacies, la fracción detrítica es escasa (<10 %) y se compone esencialmente por clastos de cuarzo y plagioclasa. Es común observar al microscopio delgadas intercalaciones de tobas (<3 mm) en las margas y fangolitas. Estas laminas muestran una gradación inversa y están compuestas esencialmente por cristales angulosos de feldespato (plagioclasa>feldespato potásico), de hasta 0,4 mm de diámetro, que suelen estar alterados a calcita y pirita. Estas láminas están cementadas por carbonato y óxidos de hierro.

En la localidad de Puerta Curaco, las calizas se clasifican como packstones intraclásticos, donde el componente principal son los intraclastos micríticos, subangulares y bien seleccionados, cuyo tamaño oscila entre los 0,1 y 0,2 mm de diámetro. Dentro de las partículas esqueletales, se observan radiolarios, foraminíferos bentónicos, amonites, bivalvos y gastrópodos. En las calizas, el porcentaje de material detrítico es bajo (<10 %) y se constituye de cuarzo y feldespato.



Figura 5.1: Perfiles columnares del sistema Vaca Muerta-Quintuco en la localidades de Chacay Melehue y Puerta
Curaco nivelados a la base de la Fm. Mulichinco y marcando la posición de las muestras analizadas. Los perfiles 1–3
de Chacay Melehue representan los distintos perfiles integrados en esta sección. Ed = edad, Div = división,
Am = zonas de amonites, SC = secuencia compuesta, CT = cortejo transgresivo, CR = cortejo regresivo.
Va = Virgatosphinctes andesensis, Pz = Pseudolissoceras zitteli, Ap = Aulacosphinctes proximus,
Wi = Windhauseniceras internispinosum, Ca = Corongoceras alternans, Sk = Substeuroceras koeneni,
An = Argentiniceras noduliferum, Sp = Spiticeras damesi, Nw = Neocomites wichmanni.

Vaca Muerta Superior

Este intervalo se desarrolla entre los 145–350 m en Chacay Melehue y entre los 195–407 m en Puerta Curaco y presenta arreglos litológicos y microfacies similares a los descriptos en Vaca Muerta Inferior para cada una de las respectivas localidades. Las principales diferencias se observan en la concentración de elementos traza y COT, que serán descriptos en los siguientes apartados. En lo que respecta a los arreglos litológicos, en el caso de la localidad de Chacay Melehue, Vaca Muerta Superior se compone principalmente de margas, tobas y *bindstones* microbianos y las fangolitas son relativamente raras. Por el contrario, en Puerta Curaco continua la alternancia de margas y calizas, además de tobas y niveles microbianos. En ambas localidades disminuye el diámetro y la abundancia relativa de concreciones carbonáticas (Fig. 5.1). También es común observar bioturbación en las tobas carbonatizadas (y calizas en el caso de Puerta Curaco) tanto de manera masiva (*Thalassinoides*) como en galerías de 0,5 cm de diámetro (*Planolites y Paleophycus*), como así también moldes de bivalvos.

5.1.2. Formación Quintuco

Mb. Puesto Barros

Se desarrolla entre los 350–596 m del perfil de Chacay Melehue y entre los 407–483 m del perfil de Puerta Curaco. Su parte basal se encuentra compuesta por ciclos de 5–10 m de potencia de margas laminadas y calizas/dolomías tabulares de 30 cm de espesor (Figs. 5.2E y 5.2F), mientras que como litologías menos abundantes se observan *bindstones* microbianos, tobas y concreciones carbonáticas. Adicionalmente, en la localidad de Chacay Melehue, se observan también niveles de areniscas cuyo espesor oscila entre 2 y 90 cm. Las mismas suelen ser masivas y en menor medida pueden presentar gradación normal y estratificación entrecruzada (Fig. 5.1). Las margas se clasifican como son wackestones con terrígenos a wackestones peloidales (Fig. 5.3E) y dentro de la fracción bioclástica se observan ostrácodos, equinodermos y foraminíferos bentónicos. A diferencia de la Fm. Vaca Muerta, los margas presentan un mayor porcentaje de material detrítico (>30 %), que se compone por clastos de cuarzo y plagioclasa de 0,1 a 0,2 mm de diámetro y ocasionalmente se observan también micas como mineral accesorio. Las dolomías se encuentran constituidas por un mosaico equigranular de cristales subhedrales de dolomita (Fig. 5.3F), con escasa presencia de clastos de cuarzo y calciesferas.

Mb. Cerro La Visera

Se desarrolla entre los 596–883 m del perfil de Chacay Melehue y entre los 596–716 m del perfil de Puerta Curaco. La parte basal se caracteriza por un intervalo de entre 50 y 70 m constituido por margas y fangolitas oscuras (Fig. 5.1). Por encima, hacia el tope del intervalo, el contenido de carbonato decrece, y dominan las intercalaciones de fangolitas gruesas verdes y areniscas,

88

siendo la relación arenisca/fangolita mayor que en el Mb. Puesto Barros (Fig. 5.1). Las areniscas tienen un espesor de entre 1 y 50 cm, y tienen estratificación entrecruzada y laminación horizontal (Figs. 5.2G y 5.2H). Las areniscas son más frecuentes que en el Mb. Puesto Barros y pueden tener estratificación entrecruzada o laminación horizontal (Figs. 5.2G y 5.2H). Como litologías menos abundantes se registran también tobas, concreciones dolomitizadas, nódulos de sílice y coquinas. Las coquinas tienen un espesor promedio de 10 cm, y son frecuentes hacia el tope del intervalo. Las mismas suelen estar bien cementadas y se componen esencialmente de fragmentos de ostras, amonites, *Trigonia* y otros bivalvos.

Las fangolitas se clasifican como fangolitas gruesas (Fig. 5.3G) presentan un gran contenido de material detrítico (>30 %) y se componen de cuarzo subangular, feldespatos alterados a carbonatos y micas, y en menor medida, de intraclastos de areniscas. La matriz es arcillosa y en ocasiones se encuentra fuertemente deformada. Ocasionalmente, se registran peloides carbonáticos, aunque los mismos nunca resultan un componente mayoritario como en las margas de la Fm. Vaca Muerta. La fracción bioclástica es baja (en general <1 %) y se compone principalmente de calciesferas y espículas de esponja, que suelen presentar morfología triaxona (Fig. 5.3H). En determinados niveles, la concentración de espículas de esponja puede alcanzar hasta el 20 % de la roca. En la localidad de Puerta Curaco, las areniscas son feldespáticas y líticas y se constituyen principalmente de líticos volcánicos y sedimentarios, clastos de plagioclasa y feldespato potásico, cuarzo y micas. Como productos diagenéticos, se reconocen glauconita y fosfatos. Los fosfatos se observan tanto como cementos como así también en partículas fosfatizadas.

5.1.3. Fm. Mulichinco

La parte basal de la Fm. Mulichinco se desarrolla entre los 883–1030 m del perfil en el perfil de Chacay Melehue y se encuentra compuesta por fangolitas verdes, areniscas y coquinas. En comparación con el Mb. Cerro La Visera, la unidad presenta una mayor relación arenisca/fangolita, un mayor espesor de los bancos de arenisca y una mayor variedad de estructuras sedimentarias en las areniscas. En la arenisca basal (3 m de espesor) se observan intraclastos pelíticos, laminación horizontal y ondulítica de oleaje (Fig. 5.1). Por otro lado, las areniscas a menudo tienen laminación ondulítica ascendente y estratificación entrecruzada hummocky, mientras que las coquinas presentan estratificación entrecruzada de bajo ángulo (Fig. 5.1).



Figura 5.2: Principales litologías del sistema Vaca Muerta-Quintuco en las localidades de Chacay Melehue y Puerta
Curaco. A-D: Fm. Vaca Muerta. A) Concreciones subesféricas de calcita (fechas blancas) intercaladas en margas de la Fm. Vaca Muerta. B) Alternancia marga/caliza en la Fm. Vaca Muerta. C) Tobas argilitizadas (flechas rojas) y carbonatizadas (flechas naranjas) intercaladas con margas y fangolitas laminadas de la Fm. Vaca Muerta. D) Venilla de calcita fibrosa (flecha verde claro) intercalada en margas. E-F: Mb. Puesto Barros (Fm. Quintuco). E) Sucesión de margas (flechas celestes), margas calcáreas (flechas violetas) y calizas (flechas amarillas) del Mb. Puesto Barros.

F) Niveles dolomíticos tabulares (flecha fucsia) intercalados con margas (flecha celeste) y venillas de calcita (flecha

verde claro). **G-H**: Mb. Cero La Visera (Fm. Quintuco). **G**) Arenisca con estratificación entrecruzada (flecha negra) intercalada con fangolitas verdes (flechas verdes). **H**) Sucesión de areniscas finas (flechas negras) y fangolitas calcáreas verdes (fechas verde oscuro). **A-C-E-G**) Chacay Melehue. **B-D-F-H**) Puerta Curaco.



Figura 5.3: Principales microfacies del sistema Vaca Muerta-Quintuco en las localidades de Chacay Melehue y
Puerta Curaco. A-D: Fm. Vaca Muerta. A) Fangolita gruesa constituida principalmente por clastos de cuarzo (flechas amarillas) y feldespatos (flechas rojas), inmersos en una matriz arcillosa y rica en materia orgánica (CM 4).
B) Fangolita gruesa constituida por clastos de cuarzo inmersos en una matriz micrítico-arcillosa (PC 141).
C) Wackestone peloidal compuesto principalmente por peloides micrítico-arcillosos (flechas celestes) y en menor

medida por intraclastos carbonáticos (flechas blancas), fragmentos detríticos (flechas amarillas), radiolarios (flechas

verdes) y calciesferas (flecha naranja) (CM 17). **D**) Wackestone radiolarítico compuesto principalmente por radiolarios remplazados por calcita (flechas verdes) y en menor medida por intraclastos carbonáticos (flechas blancas), inmersos en una matriz peloidal y rica en materia orgánica (PS 580). **E-F**: Mb. Puesto Barros (Fm. Quintuco). **E**) Marga compuesta por material detrítico (flechas amarillas) y peloides subredondeados (flechas azules) (CM 179). **F**) Dolomía constituida por un mosaico equigranular de cristales de dolomita (sin teñir) subhedrales y cristales de calcita (teñido azul) subhedrales. **G-H**: Mb. Cero La Visera (Fm. Quintuco). **G**) Fangolita gruesa compuesta por material detrítico (flechas amarillas) en una matriz arcillosa y peloidal, con baja proporción de bioclastos (flecha naranja). **H**) Fangolita gruesa enriquecida en espículas de esponjas (flechas grises), calciesferas (flecha naranja) y clastos de feldespato (flecha roja), todo inmerso en una matriz arcillosa (CM 171).

A-C-E-H) Chacay Melehue, B-D-F-G) Puerta Curaco. A-H) Nicoles paralelos. CM/PC = Número de muestra.

5.2. Mineralogía total

5.2.1. Chacay Melehue

La mineralogía total de las fangolitas y margas del sistema Vaca Muerta-Quintuco se compone de cuarzo (10–48 wt.%), calcita (0–55 wt.%), plagioclasa (2–48 wt.%), feldespato potásico (0–4 wt.%), minerales de arcilla (13–64 wt.%), pirita (0–2 wt.%) y fluorapatita (0–2 wt.%). En la Figura 5.4 se muestran algunos difractogramas representativos de ambas formaciones.



Figura 5.4: Difractogramas obtenidos sobre muestra total de las fangolitas y margas las Fms. Vaca Muerta y Quintuco en la localidad de Chacay Melehue. CM 3 (fangolita de la Fm. Vaca Muerta), CM 44 (marga del Mb. Puesto Barros de la Fm. Quintuco), CM 158 (fangolita del Mb. Cerro La Visera de la Fm. Quintuco). C = cuarzo, Ca = calcita, P = plagioclasa, Ma = minerales de arcilla, Fa = fluorapatita, Chl = clorita, Cao = caolinita, I/S = interestratificados illita/esmectita, I = Illita.

El cuarzo es muy abundante (~ 40 wt.%) en los 50 m basales de la Fm. Vaca Muerta y luego se registra una tendencia general de decrecimiento hasta la parte basal del Mb. Puesto Barros (~ 400 m; Fig. 5.5). Por encima, el contenido de cuarzo es relativamente estable y cercano al 20

93

wt.% en el resto del Mb. Puesto Barros. La base del Mb. Cerro La Visera se caracteriza por un incremento desde 15 a 36 wt.% de cuarzo, alcanzando los máximos valores a los 774 m del perfil (Fig. 5.5). Por encima, el cuarzo alcanza valores altos (>24 wt.%) en el resto del Mb. Cerro La Visera y en la Fm. Mulichinco, registrándose una sutil disminución en su contenido hacia el tope de la columna (Fig. 5.5). El contenido de calcita es bajo a nulo a en los 100 m basales del perfil. Luego, se registra una tendencia de crecimiento hasta la parte basal del Mb. Puesto Barros, seguido por una tendencia de decrecimiento hasta la parte basal del Mb. Cerro La Visera (Fig. 5.5). Por encima, el resto del Mb. Cerro La Visera y la Fm. Mulichinco presentan valores muy bajos de calcita, generalmente menores al 5 wt.%. El feldespato se compone principalmente de plagioclasa y las mayores concentraciones (~ 20–40 wt.%) se observan en los 200 m basales del perfil (Fig. 5.5). Por encima, se observa una leve tendencia de crecimiento a lo largo del perfil, alcanzando valores máximos locales en la Fm. Mulichinco (Fig. 5.5). La abundancia relativa de minerales de arcilla es relativamente baja en los 200 m basales del perfil (15–30 wt.%) y se observa una tendencia de crecimiento/decrecimiento en ese intervalo (Fig. 5.5). Por encima, la abundancia relativa de minerales de arcilla aumenta, registrándose una tendencia de crecimiento a lo largo del perfil y alcanzando valores máximos (>65 wt.%) en el Mb. Cerro La Visera. Por otro lado, en la Fm. Mulichinco, el contenido de minerales de arcilla disminuye sutilmente (Fig. 5.5).

La relación calcita/minerales de arcilla varía entre 0 y 4 y se observan cuatro intervalos de crecimiento/decrecimiento que se desarrollan en Vaca Muerta Superior (intervalos 3 y 4) y en el Mb. Puesto Barros (intervalos 5 y 6). Los mismos tienen un espesor aproximado de 100 m en Vaca Muerta Superior y de 140 m en el Mb. Puesto Barros (Fig. 5.5).



Figura 5.5: Perfil columnar y tendencias mineralógicas principales del sistema Vaca Muerta-Quintuco en la localidad de Chacay Melehue. I = Inferior, M = Medio, Sup = Superior.

5.2.2. Puerta Curaco

La mineralogía total de las fangolitas y margas se compone de cuarzo (10–46 wt.%), calcita (0– 56 wt.%), plagioclasa (6–39 wt.%), feldespato potásico (0–3 wt.%), minerales de arcilla (17–55 wt.%) y fluorapatita (0–3 wt.%). Ocasionalmente, se registran en algunas muestras pirita (0–1 wt.%) y yeso (0–22 wt.%).

El cuarzo resulta abundante y estable (~40 wt.%) en Vaca Muerta Inferior. Por encima se registra una disminución en su contenido en la base de Vaca Muerta Superior (200–300 m), aumentando nuevamente en el tramo alto de Vaca Muerta Superior y en la base del Mb. Puesto Barros, alcanzado valores entre 20 y 30 wt.%. Luego, en la base del Mb. Cerro La Visera, se registra una nueva tendencia de crecimiento, seguida por una tendencia suave de decrecimiento en la parte alta de miembro (Fig. 5.6). La calcita muestra una tendencia general de crecimiento desde la base y hasta la parte media de Vaca Muerta Superior (~ 300 m). Luego, se registra una tendencia de decrecimiento en la parte alta de Vaca Muerta Superior, seguida por una tendencia de crecimiento a lo largo del Mb. Puesto Barros (Fig. 5.6). Por encima, el contenido de calcita disminuye en el Mb. Cerro La Visera. En la base del miembro se registran valores cercanos al 40 wt.% mientras que en la parte media y alta el contenido de calcita promedia el 15 wt.% (Fig. 5.6). Al igual que en Chacay Melehue, domina la plagioclasa por sobre el feldespato potásico. El contenido de feldespatos totales es relativamente estable a lo largo de todo el sistema, y generalmente oscila entre 10 y 20 wt.% (Fig. 5.6). Se registran perturbaciones puntuales a esta tendencia en intervalos discretos de la Fm. Vaca Muerta, en la base del Mb. Puesto Barros y en el tramo alto del Mb. Cerro La Visera (Fig. 5.6). El contenido de minerales de arcilla es relativamente bajo y estable (~ 20–30 wt.%) en Vaca Muerta Inferior. Luego, se observa una tendencia de crecimiento a lo largo de Vaca Muerta Superior que continua hasta la base del Mb. Puesto Barros, donde se registran valores de hasta 50 wt.%. Por encima, la abundancia relativa de minerales de arcilla disminuye desde la parte media del Mb. Puesto Barros y hasta la parte basal del Mb. Cerro La Visera (Fig. 5.6). En la parte alta del Mb. Cerro La Visera, el contenido relativo de minerales de arcilla aumenta significativamente y se torna estable en valores cercanos al 50 wt.%. El yeso está presente en los 35 m basales de Vaca Muerta Inferior y luego en un intervalo discreto de Vaca Muerta Superior (240–260 m).

La relación calcita/minerales de arcilla varía entre 0 y 3 y se observa una tendencia de crecimiento en Vaca Muerta Inferior (Intervalos 1 y 2 en Fig. 5.6). Luego, se observan cuatro ciclos de decrecimiento/crecimiento dos de ellos desarrollados en Vaca Muerta Superior (Intervalos 3 y 4) y dos en el Mb. Puesto Barros y en la parte basal del Mb. Cerro La Visera

(Intervalos 5 y 6). Los mismos tienen un espesor promedio de 95 m en la Fm. Vaca Muerta y de 70 m en la Fm. Quintuco (Fig. 5.6).



Figura 5.6: Perfil columnar y tendencias mineralógicas principales del sistema Vaca Muerta-Quintuco en la localidad de Puerta Curaco. I = Inferior, M = Medio, Sup = Superior.

5.3. Mineralogía de arcillas: fracción <2 μm

5.3.1. Chacay Melehue

La mineralogía de arcillas se encuentra compuesta por interestratificados illita/esmectita (I/S) (2–89 %), illita (0–78 %), clorita (0–98 %) y caolinita (0–14 %).

Los I/S presentan un ordenamiento R1 a R3, y en promedio el porcentaje de capas expandibles dentro de los I/S es entre 10–20 %. La clorita no presenta capas expandibles y se reconocen dos grupos en función de su patrón de difracción (Oinuma et al., 1972): cloritas ricas en Fe/Mg y cloritas ricas en Al (Figs. 5.7 y 5.8A). El primer grupo es más abundante (84 % de las muestras) y se caracteriza por una fuerte asimetría en su patrón de difracción, donde las reflexiones basales pares (planos 002 y 004) resultan muy intensas en comparación a las impares (planos 001 y 003; Fig. 5.7). Por otro lado, el segundo grupo (16 % de las muestras) presenta una reflexión débil del plano 001 (14.4 Å) y reflexiones más intensas y de intensidad similar en los planos 002 (7.2 Å), 003 (4.7 Å) y 004 (3.5 Å) (Fig. 5.7). Al analizar la distribución vertical, se observa que las cloritas ricas en Al se ubican principalmente en la base de Vaca Muerta Superior, mientras que las cloritas ricas en Fe/Mg dominan en el resto de la columna (Fig. 5.8B).



Figura 5.7: Difractogramas representativos de la mineralogía de arcillas (<2 µm) de las Fms. Vaca Muerta y Quintuco en la localidad de Chacay Melehue. EG = etilenglicol, N = natural. La muestra CM 18 (marga de la Fm. Vaca Muerta) se encuentra compuesta por I/S, illita y clorita rica en aluminio. La muestra CM 36 (marga de la Fm. Vaca Muerta) se compone de I/S, illita y clorita rica en hierro. La muestra CM 171 (fangolita del Mb. Cerro la Visera de la Fm.

Quintuco) se compone de I/S, illita, clorita rica en hierro y caolinita. Asimismo se registra cuarzo y feldespato dentro de la fracción analizada de todas las muestras.

Los I/S son el principal mineral de arcilla, ya que se reconoce en todas las muestras y dominan especialmente en los 50 m basales del perfil, donde no se registra clorita (Fig. 5.9). Un incremento en el contenido de clorita se registra entre los 100 y 400 m del perfil (Fig. 5.9). El contenido de clorita disminuye en la parte basal del Mb. Puesto Barros (400–500 m), asociado a un incremento en la abundancia relativa de illita (Fig. 5.9). Luego, en el resto del perfil, predominan los I/S, a excepción de un intervalo rico en clorita entre los 730 y 800 m (Mb. Cerro La Visera). El contenido de caolinita es muy bajo a lo largo de toda la sección, registrándose en bajas proporciones en el tramo alto de Vaca Muerta Inferior (Fig. 5.9). Luego, se registra caolinita en un intervalo relativamente continuo en la base del Mb. Cerro La Visera (600–700 m) y esporádicamente a lo largo del resto del perfil. La concentración relativa de illita resulta relativamente estable a lo largo de toda la columna, registrándose valores altos en los 50 m

basales de la Fm. Vaca Muerta, en la base del Mb. Puesto Barros y en el tramo alto analizado de la Fm. Mulichinco (Fig. 5.9).



Figura 5.8: A) Intensidades relativas de los planos 001, 002 y 003 de las cloritas de las fangolitas y margas (cuadrados rojos) de las Fms. Vaca Muerta y Quintuco en la localidad de Chacay Melehue. Adicionalmente, se muestra su composición en las tobas carbonatizadas de Chacay Melehue (círculos verdes) y su composición promedio en las tobas carbonatizadas (círculo negro) de Puerta Curaco (PC). La elipse amarilla engloba a las muestras del grupo 1 (ricas en Fe/Mg) y la elipse naranja engloba a las muestras del grupo 2 (ricas en Al). Los campos punteados 1 a 4 son los propuestos por Oinuma et al. (1972). B) Distribución vertical de la intensidad relativa del plano 003 (4,7 Å) de las cloritas de las margas y fangolitas en Chacay Melehue. Escala vertical = 100 m.



Figura 5.9: Perfil columnar y mineralogía de arcillas de las Fms. Vaca Muerta y Quintuco en la localidad de Chacay Melehue. Int I/S = interestratificados illita/esmectita. Escala vertical = 100 m.

5.3.2. Puerta Curaco

La mineralogía de arcillas se encuentra compuesta por I/S (7–68 %), illita (15–70 %) y clorita (0– 78 %), mientras que una sola muestra presenta bajas proporciones de caolinita (4 %).

Los I/S presentan un ordenamiento R1 a R3, y en promedio el porcentaje de capas expandibles es entre 10 y 20 %. Al igual que en Chacay Melehue, la clorita no presenta capas expandibles y se reconocen los mismos grupos descriptos (Oinuma et al., 1972): las cloritas ricas en Fe/Mg y las cloritas ricas en Al (Fig. 5.10A). Respecto a su distribución vertical, las cloritas ricas en Al dominan en los 200 m basales (Vaca Muerta Inferior) y en intervalos discretos del Mb. Puesto Barros, mientras que las cloritas ricas en Fe/Mg se distribuyen en el resto de la columna (Fig. 5.10B).

Los I/S y la illita se reconocieron en todas las muestras analizadas, mientras que la clorita está presente prácticamente en todas las muestras (Fig. 5.11). La concentración relativa de I/S e illita es alta y relativamente estable en Vaca Muerta Inferior. Por encima, en Vaca Muerta Superior, la concentración de I/S disminuye producto de un aumento en el contenido de clorita (Fig. 5.11). Esta tendencia se mantiene hasta la base del Mb. Puesto Barros. Por encima, se observa una disminución en el contenido de clorita y un incremento en el contenido de illita en la parte alta del Mb. Puesto Barros y en la parte baja del Mb. Cerro La Visera (~ 460–530 m). Luego, la mineralogía de arcillas es relativamente estable en el resto de la columna, donde en promedio la abundancia de I/S es 30 %, la de illita 50 % y la de clorita 20 %. En la parte alta del Mb. Cerro La Visera, se observa una muestra con baja abundancia relativa de caolinita (4 %, 687 m), mientras que la muestra ubicada a los 716 m registra una importante incremento de clorita (78 %) y en consecuencia una disminución en la abundancia relativa de I/S e illita (Fig. 5.11).



Figura 5.10: **A**) Intensidades relativas de los planos 001, 002 y 003 de las cloritas de las fangolitas y margas (cuadrados naranjas) de las Fms. Vaca Muerta y Quintuco en la localidad de Puerta Curaco. Adicionalmente, se muestra su composición promedio en las tobas carbonatizadas de Puerta Curaco (círculo negro) y en las tobas

carbonatizadas de Chacay Melehue (círculo verde). La elipse amarilla engloba a las muestras del grupo 1 (ricas en Fe/Mg) y la elipse naranja engloba a las muestras del grupo 2 (ricas en Al). Los campos punteados 1 a 4 son los propuestos por Oinuma et al. (1972). **B**) Distribución vertical de la intensidad relativa del plano 003 (4,7 Å) de las cloritas de las margas y fangolitas en Puerta Curaco. Escala vertical = 100 m.



Figura 5.11: Perfil columnar y mineralogía de arcillas de las Fms. Vaca Muerta y Quintuco en la localidad de Puerta Curaco. Int I/S = interestratificados illita/esmectita. Escala vertical = 100 m.

5.4. Rayos gamma

5.4.1. Chacay Melehue

El rayos gamma total (RGT) calculado varía entre 69 y 208 API (124 ± 26 API) y sus mayores valores se ubican en los 90 m basales de Vaca Muerta Inferior (Fig. 5.12). Por encima, los valores de RGT muestran una tendencia de disminución hasta la base del Mb. Puesto Barros, a excepción de un máximo local de 160 API en Vaca Muerta Superior (~ 240 m; Fig. 5.12). En la base del Mb. Puesto Barros, los valores de RGT son cercanos a 125 API mientras que por encima, en la parte media del Mb. Puesto Barros (400–500 m), se observa una disminución de los valores, donde se alcanzan los 90 API (Fig. 5.12). El RGT se incrementa nuevamente en la parte alta del Mb. Puesto Barros y los valores resultan altos y estables en el resto del perfil, alcanzando valores entre 100 y 150 API (Fig. 5.12). El K varía entre 0,43 y 3,25 (1,86 ± 0,64 wt.%) en el sistema. Se observa una tendencia de crecimiento hasta el final del perfil, alcanzando el máximo valor en el límite entre las Fms. Quintuco y Mulichinco (Fig. 5.12). El Th varía entre 5 y 17 ppm (11 ± 3 ppm) y muestra una tendencia similar a la descripta para el K, y ambos elementos tienen una buena correlación positiva entre sí ($R^2 = 0,83$, n = 84). Se registran valores relativamente bajos y

estables de Th (<10 ppm) en Vaca Muerta Inferior y hasta la parte media de Vaca Muerta Superior (~ 200 m), seguido por una tendencia de crecimiento por el resto del perfil, registrando los máximos valores en el Mb. Cerro La Visera (Fig. 5.12). El U varía entre 2 y 19 ppm (6 ± 4 ppm) y se observa una tendencia de decrecimiento a lo largo del perfil. Los mayores valores se registran en Vaca Muerta Inferior, seguido por una tendencia de disminución hasta la parte media del Mb. Puesto Barros, donde se registran valores cercanos a 5 ppm. Al igual que el RGT, se observa una máximo local de 13 ppm en la parte media de Vaca Muerta Superior (~ 240 m, Fig. 5.12). En la parte alta del Mb. Puesto Barros, se observa un ligero aumento en los contenidos de U, alcanzando hasta los 8 ppm. Luego, en el Mb. Cerro La Visera y en la Fm. Mulichinco los valores son bajos y estables (~ 3 ppm; Fig. 5.12). La relación Th/U varía entre <1 y 7, y muestra una tendencia de crecimiento desde la base de la Fm. Vaca Muerta, hasta el tope de la Fm. Quintuco (Fig. 5.12). En Vaca Muerta Inferior se registran valores menores a 1, mientras que Vaca Muerta Superior los valores oscilan entre 1 y 2. Por otro lado, en el Mb. Puesto Barros la relación Th/U oscila generalmente entre 2 y 3, mientras que aumenta considerablemente en el Mb. Cerro La Visera, registrando el máximo valor a los 850 m (Fig. 5.12). En la Fm. Mulichinco la relación Th/U es relativamente estable y cercana a 4.



Figura 5.12: Rayos gamma total, K, Th, U y relación Th/U de las Fms. Vaca Muerta y Quintuco en la localidad de Chacay Melehue.

5.4.2. Puerta Curaco

El RGT varía entre 22 y 164 nSv/h (87 \pm 20 nSv/h) y presenta altos valores en Vaca Muerta Inferior. Luego, el RGT disminuye en Vaca Muerta Superior, aunque se destaca una zona de 50 m de espesor, donde se alcanzan los 125 nSv/h (Fig. 5.13). Luego, en la base del Mb. Puesto

Barros, se destaca una zona de alto RGT (~ 100 nSv/h), seguida por una tendencia de decrecimiento en el resto del miembro (Fig. 5.13). Por encima, se observa un incremento significativo en el RGT en el Mb. Cerro La Visera, donde los valores superan los 100 nSv/h (Fig. 5.13). El K varía entre 0 y 4 wt.% (1 ± 1 wt.%), mientras que el Th entre 1 y 20 ppm (8 ± 3 ppm) y ambos elementos presentan una buena correlación positiva entre sí ($R^2 = 0,76$, n = 639). Las concentraciones de ambos elementos son relativamente bajas en la Fm. Vaca Muerta, y ambos elementos presentan concentraciones mayores en Vaca Muerta Inferior en comparación a Vaca Muerta Superior (Fig. 5.13). Luego, desde la base de Vaca Muerta Superior y hasta la base del Mb. Puesto Barros, la concentración de ambos elementos aumenta, seguido por una disminución hasta la parte alta del Mb. Puesto Barros. Por encima, la concentración de ambos elementos aumenta bruscamente en la base del Mb. Cerro La Visera, registrándose las mayores concentraciones de toda la columna (Fig. 5.13). El U varía entre 2 y 21 ppm (9 ± 3 ppm). Los mayores valores se registran dentro de los 100 m basales de la Fm. Vaca Muerta (Fig. 5.13). Por encima, los valores son menores que en la base de la formación, y se destaca un intervalo de 50 m de espesor con concentraciones cercanas a los 15 ppm. Por encima el U disminuye, registrando valores de entre 5 y 10 ppm en el Mb. Puesto Barros y valores bajos y estables (<5 ppm) en el Mb. Cerro La Visera (Fig. 5.13). En el caso de la relación Th/U, la misma es relativamente baja y constante (<1) en Vaca Muerta Inferior. Luego, desde la base de Vaca Muerta Superior y hasta la base del Mb. Puesto Barros, la relación Th/U oscila entre 0,8 y 1,8, desarrollando una tendencia de crecimiento hasta la base del Mb. Puesto Barros, donde la relación Th/U se incrementa rápidamente alcanzando valores máximos de 4 (Fig. 5.13). Luego, en el resto del Mb. Puesto Barros, la relación Th/U oscila entre 1 y 2 y vuelve a aumentar en el Mb. Cerro La Visera, alcanzando valores altos y estables, cercanos a 4 (Fig. 5.13).

Dentro de la Fm. Vaca Muerta, el RGT presenta una buena correlación positiva con el U ($R^2 = 0,75$, n = 639), mientras que en la Fm. Quintuco, el RGT total presenta una buena correlación positiva con el K ($R^2 = 0,81$, n = 639).



Figura 5.13: Rayos gamma total, K, Th, U y relación Th/U de las Fms. Vaca Muerta y Quintuco en la localidad de Puerta Curaco.

5.5. Geoquímica de elementos mayoritarios y traza

El análisis de elementos mayoritarios y traza se realizará a partir de la agrupación de los mismos en función de su afinidad geoquímica, agrupando los elementos en: siliciclásticos, carbonáticos, orgánicos y con afinidad al sulfuro (Tribovillard et al., 2006; Calvert y Pedersen, 2007; Montero-Serrano et al., 2015). A continuación se discutirán los valores absolutos, como así también los valores normalizados por aluminio, con el fin de comparar las concentraciones con los de la Pelita Promedio (PP, Wedepohl, 1971).

5.5.1. Chacay Melehue

- *Grupo de elementos de afinidad siliciclástica*: se incluyen dentro de este grupo al Al, K, Si, Na y Mg, que son elementos normalmente asociados a los minerales de arcilla y otras partículas clásticas tamaño limo (Calvert y Pedersen, 2007). El Al varía entre 2,75 y 10,22 wt.% (7,37 ± 1,86 wt.%). Valores relativamente altos de Al se registran en los 150 m basales de la Fm. Vaca Muerta, seguido por una tendencia de disminución entre los 150 y 200 m (Fig. 5.14A). Luego, se observa una tendencia de crecimiento en el resto de la Fm. Vaca Muerta que continua hasta la parte alta del Mb. Puesto Barros (Fig. 5.14A). En el Mb. Cerro La Visera y en la Fm. Mulichinco el Al aumenta y se torna estable, cercano al 10 wt.%. Los valores de Al resultan menores que los de la PP en la Fm. Vaca Muerta y en el Mb. Puesto Barros, mientras que resultan similares a los de la PP en el Mb. Cerro La Visera y en la Fm. Mulichinco (Fig. 5.14A). El K varía entre 0,43 y 3,25 wt.% (1,86 ± 0,64 wt.%) y presenta una buena correlación positiva con el Al (R² = 0,85, *n* = 84), y tanto el K como el K/Al exhiben la misma tendencia que la descripta para el Al (Fig. 5.14A). La Si varía entre 12,31 y 32,94 wt.% (23,19 ± 5,06 wt.%) y presenta una correlación positiva moderada con el Al 103

 $(R^2 = 0.52, n = 84)$. Los valores absolutos son relativamente altos en los 150 m basales del perfil, disminuyendo entre los 150 y 200 m (Fig. 5.14A). Luego, se registra una tendencia de aumento a lo largo de Vaca Muerta Superior y del Mb. Puesto Barros, mientras que en el Mb. Cerro La Visera y en la Fm. Mulichinco, el contenido de Si se torna estable y cercano al 28 wt.% (Fig. 5.14A). La relación Si/Al es mayor que la de la PP en los 250 m basales del perfil y estable y cercana a la misma para el resto de la sección (Fig. 5.14A). El Na varía entre 0,38 y 3,82 wt.% $(1,10 \pm 0,67 \text{ wt.\%})$ y no presenta correlación con el Al (R² = 0,00, n = 84). Los mayores valores absolutos se localizan en los 150 m basales de la Fm. Vaca Muerta, mientras que por encima los valores son bajos (<1 wt.%) y relativamente estables en el resto de la Fm. Vaca Muerta y en el Mb. Puesto Barros, incrementando ligeramente (1–2 wt.%) en el Mb. Cerro La Visera y en la Fm. Mulichinco (Fig. 5.14A). La relación Na/Al muestra un comportamiento similar a la descripta para el Si/Al. En los 150 m basales del perfil la relación Na/Al es mayor que la de la PP, mientras que en el resto de la Fm. Vaca Muerta y en la Fm. Quintuco la relación Na/Al es estable y menor que la de la PP. Por otro lado, en la Fm. Mulichinco, la relación Na/Al es mayor que la de la PP (Fig. 5.14A). El Mg varía entre 0,26 y 2,05 wt.% (0,94 ± 0,31 wt.%), presenta una moderada correlación positiva con el Al ($R^2 = 0,29$, n = 84) y no presenta correlación con el Ca ($R^2 = 0,09$, n = 84). La concentración de Mg aumenta desde base y hasta el final del perfil (Fig. 15.4A). La relación Mg/Al es menor que la de la PP, con la salvedad de niveles discretos en Vaca Muerta Superior y en el Mb. Cerro La Visera (Fig. 5.14A).

- *Grupo de elementos de afinidad carbonática*: se incluyen dentro de este grupo al Ca y al Sr (Fig. 5.14B). El Ca varía entre 0,49 y 23,22 wt.% (7,12 ± 6,47 wt.%) y presenta una tendencia de crecimiento desde la base de la Fm. Vaca Muerta, alcanzando los valores máximos en el Mb. Puesto Barros y disminuyendo hasta la base del Mb. Cerro La Visera (Fig. 5.14B). Luego, en el resto del Mb. Cerro La Visera el contenido de Ca es relativamente bajo y estable (<1 wt.%), aumentando levemente en la Fm. Mulichinco (Fig. 5.14B). La relación Ca/Al sigue la misma tendencia que la descripta para el Ca y en comparación a la relación Ca/Al de la PP, los valores son mayores que los de la PP en la Fm. Vaca Muerta y en el Mb. Puesto Barros, y levemente menores en el Mb. Cerro La Visera y en la Fm. Mulichinco (Fig. 5.14B). El Sr varía entre 66 y 445 ppm (169 ± 84 ppm) y presenta una tendencia vertical similar a la del Ca. La relación Sr/Al sigue la misma tendencia que los valores absolutos. La relación Sr/Al es mayor que la de la PP, mientras que en el Mb. Cerro La Visera la relación Sr/Al es mayor que la de la PP, mientras que en el Mb. Cerro La Visera la relación Sr/Al es mayor que la de la PP, mientras que en el Mb. Cerro La Visera la relación Sr/Al es mayor que la de la PP, mientras que en el Mb. Cerro La Visera la relación Sr/Al es mayor que la de la PP, mientras que en el Mb. Cerro La Visera la relación Sr/Al es mayor que la de la PP, mientras que en el Mb. Cerro La Visera la relación Sr/Al resulta menor que la de la PP (Fig. 5.14B). El Sr y Ca muestra una buena correlación positiva ($R^2 = 0,59, n = 84$). Se observan valores muy altos de la relación Sr/Ca en los 150 m basales de la Fm.

Vaca Muerta, mientras que en el resto de la Fm. Vaca Muerta y en el Mb. Puesto Barros la relación Sr/Ca es relativamente baja y estable. Por otro lado, la relación Sr/Ca aumenta rápidamente en el Mb. Cerro La Visera y en la Fm. Mulichinco, alcanzando los máximos valores del perfil (Fig. 5.14B).

- Grupo de elementos de afinidad orgánica: dentro de este grupo se incluyen al P, Mo, U, Ni y V y se relacionan con las condiciones de oxigenación del fondo marino (Algeo y Maynard, 2004; Tribovillard et al., 2006). El P se relaciona con el aporte de MO y sus concentraciones suelen emplearse como un indicador de productividad de la columna de agua. Sin embargo, bajo condiciones reductoras, la mayoría del P tiende a liberarse a la columna de agua (e.g., Tribovillard et al., 2006), por lo que su concentración en el sedimento también responde a condiciones de oxigenación del fondo marino. Adicionalmente, la relación Th/U también ha sido empleada como indicador de oxigenación del fondo marino, y sus cambios verticales han sido descriptos en la Sección 5.4 (Fig. 5.12). El P varía entre 0,03 y 0,31 wt.% (0,11 ± 0,05 wt.%) y los mayores valores se registran en los 6 m basales de la Fm. Vaca Muerta. Luego, los valores son relativamente bajos y estables, a excepción de dos máximos locales (~ 0,2 wt.%) en la parte media de Vaca Muerta Superior (Fig. 5.14C). Luego, el P vuelve a aumentar en la transición entre el Mb. Puesto Barros y Cerro La Visera (550–600 m) y se tornan bajo y estable (<0,1 wt.%) en el resto del Mb. Cerro La Visera, aumentando levemente en la Fm. Mulichinco (Fig. 5.14C). La relación P/Al presenta una tendencia similar a la descripta para el P, donde los mayores valores de la relación P/Al tienden a ubicarse en los 50 m basales del perfil, aunque el máximo valor se ubica a los 200 m (Vaca Muerta Superior; Fig. 5.14C). Por otro lado, en la Fm. Vaca Muerta y en el Mb. Puesto Barros, la relación P/Al resulta mayor que la de la PP, mientras que en el Mb. Cerro La Visera la relación es similar y ligeramente mayor en la Fm. Mulichinco (Fig. 5.14C). El Mo varía entre <1 y 323 ppm (21 ± 45 ppm) y los mayores valores se registran en Vaca Muerta Inferior, registrándose una tendencia de decrecimiento a lo largo de Vaca Muerta Superior (Fig. 5.14C). Luego, en el Mb. Puesto Barros, los valores son relativamente bajos (<5 ppm) a excepción de máximos locales en la parte media del miembro, mientras que en el Mb. Cerro La Visera y en la Fm. Mulichinco los valores son bajos y estables (<1 ppm). La relación Mo/Al es notoriamente mayor que la de la PP en los 300 m basales de Fm. Vaca Muerta, en especial en Vaca Muerta Inferior (Fig. 5.14C). Por otro lado, en la parte superior de Vaca Muerta Superior y en el resto del perfil, la relación Mo/Al resulta similar a la de la PP, a excepción de un intervalo con valores anormalmente altos en el Mb. Puesto Barros (~ 500 m; Fig. 5.14C). El U varía entre 2 y 19 ppm (6 ± 4 ppm) y presenta una distribución vertical similar a la del Mo y el detalle de su distribución fue descripta en la Sección 5.4 (Fig. 5.12). Con respecto al U/Al, se observa una tendencia de

decrecimiento desde la base y hasta la parte alta del Mb. Puesto Barros, donde los valores resultan siempre mayores que los de la PP. Por otro lado, en el Mb. Cerro La Visera y en la Fm. Mulichinco la relación U/Al es menor que la de la PP (Fig. 5.14C). El Ni varía entre 8 y 565 ppm (45 ± 70 ppm) y presenta una tendencia vertical similar a la del Mo. Los mayores valores se ubican en los 6 m basales del perfil y por encima se registra una disminución marcada (<30 ppm) en el resto de la Fm. Vaca Muerta. Por otro lado, en las Fms. Quintuco y Mulichinco, los valores son bajos y estables (~ 20 ppm; Fig. 5.14C). La relación Ni/Al es mayor que la de la PP en los 200 m basales de la Fm. Vaca Muerta y menor en el resto de la sección. El V varía entre 53 y 1095 ppm (181 ± 208 ppm) y tanto los valores absolutos como los normalizados por Al presentan la misma tendencia que la descripta para el Ni (Fig. 5.14C).

- Grupo de elementos con afinidad al sulfuro: se incluyen en este grupo al Fe, Cu y al Zn y son elementos que, bajo condiciones reductoras, suelen ser captados de las aguas porales e incorporados a la pirita autigénica (e.g., Tribovillard et al., 2006; Montero-Serrano et al., 2015). De esta manera, este grupo se encuentra fuertemente vinculado a los elementos con afinidad orgánica. En el caso del Fe, la concentración del mismo en la roca pudiera deberse tanto a la presencia de pirita (Fe²⁺), como también a óxidos de hierro y minerales de arcilla (Fe³⁺) y entonces presentar un origen clástico. La baja correlación positiva con el Al ($R^2 = 0,25$, n = 84) sugiere que en el sistema, al menos una parte del mismo presenta un origen clástico. El Fe varía entre 1,40 y 8,80 wt.% (3,52 ± 1,17 wt.%) y su contenido es relativamente estable en los 200 m basales del perfil y se incrementa hacia el tope del perfil, especialmente en el Mb. Cerro La Visera, donde la concentración de Fe oscila entre 4 y 7 wt.% (Fig. 5.14D). Por otro lado, la relación Fe/Al es mayor que la de la PP en toda la sección. El Cu varía entre 18 y 105 ppm (37 ± 16 ppm) y el Zn entre 7 y 2383 ppm (151 ± 295 ppm), y ambos elementos describen tendencias similares (Fig. 5.14D). Los dos elementos tienen sus mayores concentraciones en los 200 m basales de la Fm. Vaca Muerta, disminuyendo su contenido y tornándose estable hacia el tope del perfil (Fig. 5.14D). La relación Cu/Al es mayor que la de la PP en los 250 m basales del perfil, mientras que para el resto de la Fm. Vaca Muerta y para el Mb. Puesto Barros la relación es similar a la de la PP (Fig. 5.14D). Por otro lado, en el Mb. Cerro La Visera y en la Fm. Mulichinco, la relación Cu/Al es menor que la de la PP. En el caso del Zn, la relación Zn/Al es mayor que la de la PP dentro de los 200 m basales del perfil, mientras que para el resto de la sección, la relación Zn/Al es similar o menor que la de la PP (Fig. 5.14D).

- *El CIA*-K y la relación Al*₂O₃/*TiO*₂: el CIA*-K varía entre 40 y 65 en los 200 m basales de la Fm. Vaca Muerta (Fig. 5.14E). Luego, entre los 200 y 300 m el CIA*-K aumenta hasta valores cercanos a 80. Por encima, los valores resultan relativamente estables por el resto del perfil, alcanzando los máximos valores (~ 90) en el tramo superior del Mb. Cerro La Visera, y disminuyendo levemente en la Fm. Mulichinco (Fig. 5.14E). La relación Al₂O₃/TiO₂ muestra una tendencia de crecimiento similar a la descripta para el CIA*-K. Los valores oscilan entre 20 y 25 en los 200 m basales del perfil, seguido por una tendencia general de crecimiento entre los 200 y 300 m (Fig. 5.14E). Luego, en el resto del perfil, los valores oscilan entre 25 y 35 (Fig. 5.14E).


Figura 5.14: Elementos mayoritarios y traza de las Fms. Vaca Muerta y Quintuco en la localidad de Chacay Melehue. Los mismos están agrupados en función de su afinidad geoquímica en: **A**) Elementos de afinidad

siliciclástica, **B**) Elementos con afinidad carbonática, **C**) Elementos con afinidad orgánica y **D**) Elementos con afinidad al sulfuro. **E**) CIA*-K y Al₂O₃/TiO₂ de las Fms. Vaca Muerta y Quintuco en la localidad de Chacay Melehue

5.5.2. Puerta Curaco

- Grupo de elementos de afinidad siliciclástica: se incluyen al Si, Al, y al K, mientras que el Na y el Mg no se incluyen ya que no son detectados por el equipo de FRX portátil. El Al varía entre 2,5 y 8,4 wt.% (5,2 ± 1,5 wt.%). Se observan valores relativamente bajos y estables en los 180 m basales de la Fm. Vaca Muerta, seguido por una tendencia de aumento hasta la base del Mb. Puesto Barros, donde se alcanzan valores máximos de hasta 8,4 wt.%. Por encima, se registra una disminución en los valores de Al a lo largo del Mb. Puesto Barros, seguido por un incremento significativo en el Mb. Cerro La Visera, alcanzando máximos locales de 8,3 wt.%. Los valores de Al de las fangolitas y margas del sistema son menores a los de la PP. El K varía entre 0,5 y 3,1 wt.% (1,6 \pm 0,6 wt.%) y tiene una buena correlación positiva con el Al (R² = 0,81, n = 65). Los valores de K muestran una tendencia similar a la descripta para el Al, donde se destaca una tendencia de crecimiento a partir de los 180 m y hasta el tope del perfil. La relación K/Al muestra una tendencia similar de crecimiento a la descripta para el K. Dicha relación K/Al es menor que la de la PP en la Fm. Vaca Muerta y en el Mb. Puesto Barros, y es igual o mayor en el Mb. Cerro La Visera. La Si varía entre 14,3 y 32,4 wt.% (23,4 ± 4,1 wt.%) y presenta una pobre correlación positiva con el Al ($R^2 = 0,34$, n = 65). Los valores absolutos son relativamente altos (20–30 wt.%) en los 200 m basales del perfil, disminuyendo por encima hasta la base del Mb. Puesto Barros. En el Mb. Puesto Barros, se observa un aumento en los valores absolutos donde se alcanzan valores de hasta 28 wt.%. Por encima, en la parte alta del Mb. Puesto Barros los valores disminuyen, mientras que un nuevo aumento se registra en el Mb. Cerro La Visera, donde la Si alcanza valores altos y estables, cercanos al 30 wt.%. La relación Si/Al es mayor que la de la PP en todo el perfil, aunque la mayor diferencia se registra en los 200 m basales de la Fm. Vaca Muerta. Por encima, se observa una tendencia general de decrecimiento en la relación Si/Al.

- Grupo de elementos de afinidad carbonática: se incluyen en este grupo al Ca y al Sr. El Ca varía entre 0,7 y 24, 6 (10,6 ± 6,6 wt.%) y su distribución vertical se caracteriza por una gran variación. Se observan valores relativamente altos en los 100 m basales de la Fm. Vaca Muerta. Por encima, se registran valores relativamente bajos entre los 100 y 200 m de la formación, que muestra una tendencia progresiva de incremento hasta los 300 m, donde se alcanzan valores máximos de 23,7 wt.%. Esto es seguido por una tendencia de disminución hacia la base del Mb. Puesto Barros (~ 400 m). Luego, se registra una tendencia general de crecimiento a lo largo del Mb. Puesto Barros y hasta la base del Mb. Cerro La Visera, seguida por una tendencia general de decrecimiento. Hacia el tope del perfil, los valores absolutos de Ca son bajos y cercanos a 0,6

wt.%. Al igual que los valores absolutos, la relación Ca/Al muestra una gran variación vertical. En líneas generales se observa un progresivo incremento en la relación desde la base y hacia la parte media de la Fm. Vaca Muerta (~ 250 m), seguida por una tendencia general de disminución hasta el tope del Mb. Cerro La Visera. Dentro de esta tendencia general de disminución, se observa una tendencia de incremento de menor orden que se desarrolla desde la base del Mb. Puesto Barros y hasta la base del Mb. Cerro La Visera. La relación Ca/Al es mayor que la de la PP en todo el sistema. En la Fm. Vaca Muerta y en el Mb. Puesto Barros los valores tienden a ser ampliamente mayores que los de la PP, aunque esta diferencia es menor en el Mb. Cerro La Visera. El Sr varía entre 41 y 494 ppm (210 ± 105 ppm) y verticalmente describe una tendencia general de incremento desde la base de la Fm. Vaca Muerta y hasta la base del Mb. Cerro La Visera, donde alcanza el valor máximo del perfil. Por encima, en el resto del Mb. Cerro La Visera los valores absolutos de Sr disminuyen progresivamente. La relación Sr/Al sigue una tendencia similar a la descripta para los valores absolutos. La relación Sr/Al varía mucho en los 100 m basales de la Fm. Vaca Muerta, siendo mayor y menor que la de la PP. Por encima, en el resto de la Fm. Vaca Muerta, la relación Sr/Al es mayor que la de la PP, mientras que la base del Mb. Puesto Barros los valores de la relación Sr/Al son menores que los de la PP, seguido por un aumento de los mismos que se extiende hasta la base del Mb. Cerro La Visera. Por encima, en el resto del Mb. Cerro La Visera, los valores de la relación Sr/Al son menores que los de la PP. El Sr y el Ca tienen una buena correlación positiva ($R^2 = 0,59$, n = 65). Verticalmente, la relación Sr/Ca presenta una tendencia progresiva de incremento, desde la base de la Fm. Vaca Muerta y hasta la parte alta del Mb. Cerro La Visera, donde alcanza los valores máximos del perfil.

- Grupo de elementos de afinidad orgánica: dentro de este grupo se incluyen al P, Mo, U, Ni y V. El P varía entre 0 y 0,3 wt.% (0,1 ± 0,1 wt.%) y no se observa una tendencia definida en el perfil. El valor máximo se observa a los 200 m de la base de la Fm. Vaca Muerta, mientras que máximos secundarios (0,2 wt.%) se registran en la base del Mb. Puesto Barros. En el resto de la Fm. Quintuco, los valores son relativamente bajos y estables, cercanos a 0,1 wt.%. La relación P/Al muestra una tendencia general de incremento desde la base de la Fm. Vaca Muerta y hasta los 260 m. Por encima, la relación disminuye en el resto de la Fm. Vaca Muerta, incrementándose nuevamente en el Mb. Puesto Barros. En el Mb. Cerro La Visera, la relación P/Al disminuye nuevamente y se torna estable en valores cercanos a 0. La relación P/Al es mayor a la de la PP para todo el sistema. Los mayores enriquecimientos de la relación P/Al respecto a la PP se observan en la parte media de la Fm. Vaca Muerta (150–260 m) y en la parte media del Mb. Puesto Barros (435–448 m). El Mo varía entre 4 y 363 ppm (46 ± 67 ppm) y los mayores valores se registran en los 10 m basales de la Fm. Vaca Muerta, seguido por una tendencia de

decrecimiento hacia el tope del perfil, destacándose máximos secundarios (155 ppm) entre los 200 y 300 m de la Fm. Vaca Muerta. En el Mb. Cerro La Visera, los valores de Mo están por debajo del límite de detección, sugiriendo concentraciones menores a las 4 ppm. La relación Mo/Al presenta la misma tendencia vertical que los valores absolutos, donde los mayores valores de la relación se observan en los 100 m basales de la Fm. Vaca Muerta y a los 250 m, siguiendo una tendencia general de decrecimiento en la Fm. Vaca Muerta. Por encima, los valores de la relación Mo/Al son bajos y estables a lo largo de toda la Fm. Quintuco. Los valores de la relación Mo/Al son mucho mayores que los de la PP en la Fm. Vaca Muerta, ligeramente mayores en el Mb. Puesto Barros y similares o menores en el Mb. Cerro La Visera. El U determinado por FRX varía entre 5 y 29 ppm (13 ± 5 ppm), mientras que el determinado por RG espectral entre 2 y 21 ppm (9 \pm 3 ppm) y la tendencia vertical de los valores absolutos se describió en la sección 5.4.2. La relación U/Al muestra una tendencia general de decrecimiento desde la base de la Fm. Vaca Muerta y hasta el tope de la Fm. Quintuco. Los valores de la relación U/Al son mayores que los de la PP en la Fm. Vaca Muerta y en el Mb. Puesto Barros, mientras que en el Mb. Cerro La Visera los valores son de magnitud similar y en ocasiones se encuentran por debajo de los de la PP, ya que al igual que con el Mo, es común que las muestras del Mb. Cerro La Visera presentan concentraciones de U por debajo del límite de detección (<2 ppm). El Ni varía entre 47 y 334 ppm (126 ± 70 ppm). Los mayores valores se registran entre los 100 m basales de la Fm. Vaca Muerta, mientras que en el resto de la formación se observa una tendencia general de decrecimiento. En los Mbs. Puesto Barros y Cerro La Visera los valores son relativamente bajos, normalmente menores a los 100 ppm. La relación Ni/Al presenta la misma distribución que los valores absolutos. Por otro lado, la relación Ni/Al es mayor que la de la PP en todo el sistema, aunque los valores resultan mucho mayores que los de la PP en la Fm. Vaca Muerta. El V varía entre 59 y 1047 (282 ± 239 ppm) y presenta una tendencia general de decrecimiento a lo largo del sistema. En líneas generales, los valores absolutos varían entre 200 y 800 ppm en los 300 m basales de la Fm. Vaca Muerta. Por encima, en el resto de la Fm. Vaca Muerta y en la Fm. Quintuco, las concentraciones de V son relativamente bajas, en general cercanas a los 150 ppm y estables. La relación V/Al es mayor a la de la PP en todo el sistema, aunque es mucho mayor en los 300 m basales de la Fm. Vaca Muerta que lo que resulta en la Fm. Quintuco, donde los valores de la relación V/Al son similares o sutilmente mayores a los de la PP.

- *Grupo de elementos con afinidad al sulfuro*: se incluyen en este grupo al Fe, Cu y al Zn. El Fe varía entre 1,3 y 4,6 (2,6 ± 0,8 wt.%) y tiene una moderada correlación positiva con el Al ($R^2 = 0,47$, n = 65), sugiriendo que al menos parte del mismo tiene un origen detrítico. El Fe es

relativamente alto y estable (2–3 wt.%) en los 200 m basales de la Fm. Vaca Muerta. Luego, se desde los 250 y hasta el tope del perfil se observa una tendencia general de crecimiento, alcanzando los máximos valores en el Mb. Cerro La Visera de la Fm. Quintuco. La relación Fe/Al muestra una distribución vertical con mucha variación. En líneas generales, sigue una distribución creciente/decreciente, donde la base de la Fm. Vaca Muerta presenta valores máximos, seguido por un descenso en la relación a lo largo de la Fm. Vaca Muerta, alcanzando valores mínimos en la parte superior de la Fm. Vaca Muerta y seguida por un incremento en los valores en el Mb. Cerro La Visera, alcanzando valores similares a los de la base de la Fm. Vaca Muerta (~ 0,8). La relación Fe/Al es mayor que la de la PP para todas las muestras del perfil. El Cu varía entre 19 y 106 ppm (50 ± 18 ppm). Se observan valores relativamente altos en la Fm. Vaca Muerta (~60–80 ppm), disminuyendo rápidamente en la Fm. Quintuco hacia valores de entre 40 y 60 ppm en el Mb. Puesto Barros y de entre 20 y 40 ppm en el Mb. Cerro La Visera. La relación Cu/Al muestra el mismo comportamiento que los valores absolutos. En general, la relación Cu/Al es mucho mayor que la de la PP en la Fm. Vaca Muerta, mientras que es ligeramente mayor a en el Mb. Puesto Barros y similar en el Mb. Cerro La Visera. El Zn varía entre 12 y 1551 ppm (146 \pm 274 ppm). Se aprecia una tendencia de decrecimiento desde la base de la Fm. Vaca Muerta y hasta los 350 m de la misma, con valores máximos, mayores a los 1400 ppm, a los 77 y a los 200 m. En la Fm. Quintuco los valores son relativamente bajos y estables y se ubican normalmente entre 50 y 100 ppm. La relación Zn/Al sigue la misma tendencia que los valores absolutos. En líneas generales, la relación Zn/Al es mucho mayor que la de la PP en la Fm. Vaca Muerta, suele ser menor en el Mb. Puesto Barros y similar a la PP en el Mb. Cerro La Visera.

- *El CIA*-K y la relación Al₂O₃/TiO₂*: debido a que el dispositivo portátil no estima el Na en la muestra, no fue posible determinar el CIA*-K en la localidad de Puerta Curaco. La relación Al₂O₃/TiO₂ varía entre 13 y 33. En los 100 m basales de la Fm. Vaca Muerta los valores son relativamente bajos y oscilan entre 15 y 25, alcanzando en una ocasión 30. Luego, se observa un sutil aumento en el resto de la Fm. Vaca Muerta, donde es común que los valores sean mayores a 25. Luego, la relación Al₂O₃/TiO₂ disminuye en la base del Mb. Puesto Barros, donde los valores son cercanos a 20. Por encima, en el resto del Mb. Puesto Barros y en el Mb. Cerro La Visera se observa otro incremento en la relación Al₂O₃/TiO₂ donde los valores son casi siempre mayores a 20, registrándose un máximo de 33.

5.6. Pirólisis Rock-Eval: contenido, tipo y madurez de la materia orgánica

5.6.1. Chacay Melehue

El carbono orgánico total (COT) varía entre 0,12 y 3,85 wt.% (0,95 ± 0,62 wt.%) y los mayores valores se registran en los 100 m basales de la Fm. Vaca Muerta (Fig. 5.15A). Luego, entre los 100 y 200 m, el COT es relativamente estable y cercano al 1,20 wt.%, seguido por un suave incremento en la parte superior de Vaca Muerta Superior (~ 250 m; Fig. 5.15A). Por encima, los valores de COT son bajos en la parte basal del Mb. Puesto Barros y luego aumentan en la transición con el Mb. Cerro La Visera (Fig. 5.15A). En el resto del Mb. Cerro La Visera y en la Fm. Mulichinco los valores son bajos (<1 wt.%) y relativamente estables.

El COT_{original} calculado varía entre 0,26 y 8,79 wt.% (2,13 ± 1,41 wt.%) y presenta la misma tendencia vertical que los valores de $COT_{presente}$. Se observa entonces que tanto el promedio como el valor máximo de $COT_{original}$ resultan más del doble que el valor promedio y el máximo del $COT_{presente}$.

Los valores T_{max} son generalmente mayores a 470 °C (516 ± 49 °C, Fig. 5.15B) y los valores del IH oscilan entre 5 y 47 mg HC/g COT (27 ± 9 mg HC/g COT). Los bajos valores del IH no permiten discriminar entre los distintos tipos de querógenos (Fig. 5.15C).

5.6.2. Puerta Curaco

El COT varía entre 1 y 6 wt.% a lo largo del sistema (Rodríguez Blanco, 2016). Los mayores valores se registran en Vaca Muerta Inferior, donde los valores de COT suelen ser mayores al 3 wt.% (Fig. 5.16A). Luego, en Vaca Muerta Superior, los valores son generalmente menores a 2 wt.%, a excepción de un intervalo de 50 m de espesor (~ 250–300 m), donde el COT puede superar el 4 wt.% (Fig. 5.16A). Luego, en el Mb. Puesto Barros, el COT es relativamente bajo (1-2 wt.%), mientras que en el tramo analizado del Mb. Cerro La Visera, el mismo es <1 wt.% (Fig. 5.16A). Las muestras analizadas mediante Pirólisis Rock-Eval se localizan en el intervalo rico en MO de Vaca Muerta Superior (250–300 m, n = 34), ilustrado en rojo en la Fig. 5.16A. En dicho intervalo, los valores de COT varían entre 0,01 y 6,42 (2,94 ± 1,69 wt.%). Los valores T_{max} son mayores a 470 °C (511 ± 19 °C; Fig. 5.16B), mientras que los valores del IH varían entre 7 y 36 mg HC/g COT (19 ± 9 mg HC/g COT). Al igual que en la localidad de Chacay Melehue, los bajos valores del IH no permiten discernir entre los distintos tipos de querógenos (Fig. 5.16C). Respecto al COT_{original} del intervalo rico en MO, los valores calculados varían entre 0,02 y 14,40 wt.% ($5,80 \pm 3,6$ wt.%). Al igual que en la localidad de Chacay Melehue, los valores de COT_{original} siguen la misma tendencia vertical que los valores de COT_{presente}, siendo el promedio y el valor máximo de COT_{original} aproximadamente el doble que los respectivos valores del COT_{presente}.

5.7. Composición isotópica del carbono de la materia orgánica ($\delta^{13}C_{org}$)

5.7.1. Chacay Melehue

El $\delta^{13}C_{org}$ del sistema Vaca Muerta-Quintuco varía entre –30,0 y –23,4 ‰ (–26,9 ± 1,7 ‰). Los 30 m basales de Vaca Muerta Inferior presentan altos valores del $\delta^{13}C_{org}$ (~ –23,4 ‰), seguido por un cambio de gran amplitud (3.9 ‰) hacia valores más negativos (~ –27,3 ‰). Luego, en el resto de la Fm. Vaca Muerta y en el Mb. Puesto Barros, los valores de $\delta^{13}C_{org}$ oscilan entre –30,0 y – 26,5 ‰, exhibiendo tendencias de crecimiento/decrecimiento similares a la descriptas en la relación Calcita/Min. de Arcilla (ver Sección 5.2). En estos ciclos internos, la amplitud de los cambios del $\delta^{13}C_{org}$ es hasta 2,3 ‰ (Fig. 5.15A). Por encima, en la parte basal del Mb. Cerro La Visera, se registra un cambio de hasta 4,2 ‰ de amplitud hacia valores mayores de $\delta^{13}C_{org}$ (Fig. 5.15A). Por encima, en la Fm. Mulichinco los valores de $\delta^{13}C_{org}$ se tornan estables y cercanos a –25,0 ‰ (Fig. 5.15A)



Figura 5.15: Resultados de la Pirólisis Rock-Eval y del $\delta^{13}C_{org}$ de las Fms. Vaca Muerta y Quintuco en la localidad de Chacay Melehue. **A**) Distribución vertical del carbono orgánico total (COT) y del $\delta^{13}C_{org}$, donde se indican los intervalos crecientes/decrecientes del $\delta^{13}C_{org}$. **B**) IH *vs* T_{max} de las fangolitas y margas. Los valores del IH resultan muy bajos (<47 mg HC/g COT), mientras que los valores de T_{max} resultan relativamente altos (>470 °C). **C**) IH *vs* IO de las fangolitas y margas. Los valores de IH resultan muy bajos, ubicándose dentro del querógeno tipo IV. Tithon. = Tithoniano, I-M = Inferior-Medio, Sup. = Superior, I = Inferior, P = Petróleo, GH = Gas húmedo, GS = Gas seco.



Figura 5.16: A) Distribución del COT de las Fms. Vaca Muerta y Quintuco en la localidad de Puerta Curaco (Rodríguez Blanco, 2016). B) IH vs T_{max} de las fangolitas y margas de la Fm. Vaca Muerta del intervalo comprendido entre los 250 y 300 m (n = 34, recuadro rojo en A). Los valores del IH resultan muy bajos (<37 mg HC/g COT), mientras que los valores de T_{max} altos (>470 °C). C) IH vs IO de las margas analizadas en la Fm. Vaca Muerta (250–300 m). Los valores de IH resultan muy bajos y se ubican dentro del querógeno tipo IV.

5.8. Intervalos estratigráficos del sistema Vaca Muerta-Quintuco

En función de los arreglos litológicos, la mineralogía y la geoquímica, el sistema Vaca Muerta-Quintuco en la región de Chos Malal se subdivide en los cuatro intervalos estratigráficos descriptos anteriormente (ver Sección 5.1): Vaca Muerta Inferior, Vaca Muerta Superior, Mb. Puesto Barros (Fm. Quintuco) y Mb. Cerro La Visera (Fm. Quintuco). Estos intervalos se correlacionan con relativa facilidad entre ambas localidades utilizando la relación Th/U (Fig. 5.17).



Figura 5.17: Correlación del sistema Vaca Muerta-Quintuco entre las localidades de Chacay Melehue y Puerta Curaco, junto a los cuatro intervalos estratigráficos definidos en el presente Capítulo. La relación Th/U que se grafica es la media móvil (3). En la localidad de Chacay Melehue el Th/U fue calculado a partir de FRX, mientras que en la localidad de Puerta Curaco el mismo proviene de las mediciones de rayos gamma espectral (Modificado de Capelli et al., 2018a).

A continuación se presentan sus principales características litológicas, mineralógicas y geoquímicas, que se ilustran en la Fig. 5.18 a partir de los resultados obtenidos en Chacay Melehue, correlacionado los intervalos identificados con el esquema general de correlación del sistema Vaca Muerta-Quintuco propuesto por Desjardins et al. (2016):

- Vaca Muerta Inferior (Tithoniano, *Virgatosphinctes andesensis* a *Substeuroceras koeneni*): este intervalo se encuentra compuesto por fangolitas y margas con baja proporción de calcita. La mineralogía de arcillas se constituye esencialmente por I/S e illita y los valores de CIA*-K y los de la relación Al₂O₃/TiO₂ son relativamente bajos en comparación al resto de la sección. El intervalo se caracteriza por los mayores enriquecimientos de elementos traza redox sensitivos (ETRS) de toda la columna y la relación Th/U es muy baja (~ 0.5). Presenta también los mayores valores de COT (~ 4 wt.%) y de Si_{exceso} de toda la columna. Adicionalmente, la base del intervalo presenta un cambio hacia menores del $\delta^{13}C_{org}$, pasando de –25 ‰ a –29 ‰ (Fig. 5.18). Este intervalo corresponde estratigráficamente con los intervalos T1–T5 (Desjardins et al., 2016).

- Vaca Muerta Superior (Berriasiano, Substeuroceras koeneni a Spiticeras damesi): este intervalo se compone de wackestones/packstones peloidales, que resultan en un incremento en el contenido de calcita en el sistema. La mineralogía de arcillas se constituye por I/S, illita y ambos tipos de clorita y la base del intervalo presenta un cambio hacia mayores valores de CIA*-K y de la relación Al₂O₃/TiO₂. La concentración de ETRS es alta, pero menor que en Vaca Muerta Inferior, y el intervalo registra un aumento en la relación Th/U (~ 0,5–1,5). Los valores de COT suelen ser >1 wt.% y menores que en Vaca Muerta Inferior, al igual que los valores de Si_{exceso}. El $\delta^{13}C_{org}$ oscila entre –29 ‰ y –27 ‰ (Fig. 5.18). Este intervalo correspondería estratigráficamente al comprendido entre las superficies T5 y V1/V2 (Desjardins et al., 2016).

- Mb. Puesto Barros (Valanginiano inferior bajo, *Neocomites wichmanni* a la parte basal de *Lissonia riveroi*): la mineralogía total de este intervalo resulta similar a la descripta para Vaca Muerta Superior, aunque se advierte un incremento progresivo en feldespatos y minerales de arcilla hacia el tope del intervalo. La mineralogía de arcillas se compone de I/S, illita y clorita y los valores CIA*-K y de la relación Al₂O₃/TiO₂ resultan relativamente estables. La relación Th/U aumenta, alcanzando valores cercanos a 2, mientras que el COT es bajo y estable (<1 wt.%) y no se registra Si_{exceso}. Al igual que en Vaca Muerta Superior, el $\delta^{13}C_{org}$ oscila entre –29 ‰ y –27 ‰ (Fig. 5.18). Este intervalo estratigráfico correspondería al comprendido entre las superficies V1/V2 y V3 de Desjardins et al. (2016).

- Mb. Cerro La Visera y Fm. Mulichinco (Valanginiano inferior alto, parte alta de *Lissonia riveroi* a *Olcostephanus atherstoni*): este intervalo se compone de cuarzo, feldespatos y minerales de arcilla, y registra una tendencia en la disminución de calcita. La base del intervalo presenta caolinita, mientras que el resto de la mineralogía de arcillas se compone por I/S, illita, clorita y caolinita. Los valores de CIA*-K son estables y la relación Th/U presenta los máximos valores del sistema (~ 4), mientras que la concentración de ETRS es muy baja. Los valores de COT son bajos (<0.5 wt.%) y se registra Si_{exceso} solo en intervalos discretos. El intervalo se caracteriza por un cambio hacia mayores valores del $\delta^{13}C_{org}$, pasando de -29 % a -25 % (Fig. 5.18). El Mb. Cerro La Visera se extiende estratigráficamente entre las superficies V3 y V4 del modelo de correlación regional (Desjardins et al., 2016).



Figura 5.18: Mineralogía total, de arcillas, CIA*-K, Th/U, COT, Si_{exceso} y $\delta^{13}C_{org}$ de las Fms. Vaca Muerta y Quintuco en la localidad de Chacay Melehue. Tithon. = Tithoniano, I-M = Inferior-Medio, Inf. = Inferior, Sup. = Superior.

En la Figura 5.19 se muestra la correlación del sistema Vaca Muerta-Quintuco a partir de los valores de Rayos Gamma Total entre las localidades de Puerta Curaco y el bloque El Trapial (Vallejo et al., 2016; González Tomassini et al., 2016), que se ubica 60 km al este del afloramiento (Fig. 5.19). En la misma se marcan las superficies de correlación regional detalladas en Desjardins et al. (2016). Se observa como para ambas localidades los valores de Rayos Gamma Total son máximos en la base de la Fm. Vaca Muerta (superficies T1 a T5). Tal como se advierte en los valores de Rayos Gamma Espectral, los altos valores de Rayos Gamma Total se corresponden con altos valores de uranio, asociados a elevadas concentraciones de materia orgánica. Este intervalo estratigráfico comprende a los denominados "cocina" y "orgánico" en subsuelo, que son consideradas como las principales zonas de producción de hidrocarburos (landing zones). Por otro lado, el enriquecimiento de Rayos Gamma Total y uranio observado en el Berriasiano (superficie B4) en la localidad de Puerta Curaco no se observa con claridad en el bloque El Trapial. Esta intervalo estratigráfico presenta un nuevo enriquecimiento en materia orgánica, denominado en subsuelo como "segunda cocina" (Desjardins et al., 2016). En lo que respecta a la Fm. Quintuco, se observa una correlación excepcional a partir de los valores de Rayos Gamma Total entre ambas localidades para el Mb. Cerro La Visera (superficie V3), donde los altos valores de Rayos Gamma Total se asocian a elevadas concentraciones de potasio y torio (Fig. 5.19).



Figura 5.19: Correlación del sistema Vaca Muerta-Quintuco entre las localidades de Puerta Curaco y El Trapial realizada a partir del análisis estratigráfico-secuencial (modificado de González Tomassini et al., 2016) y los valores de Rayos Gamma. Los valores de Puerta Curaco corresponden a los de Rayos Gamma Total y uranio espectral (esta tesis) y los de El Trapial a los de Rayos Gamma Total (González Tomassini et al., 2016).

5.9. Contribuciones del estudio mineralógico y geoquímico a la evolución del sistema Vaca Muerta-Quintuco

5.9.1. Sedimentología y ambientes sedimentarios

El predominio de fangolitas y margas, ricas en MO de la Fm. Vaca Muerta sugiere un ambiente distal de baja energía. La ausencia de estructuras sedimentarias de tormenta y de niveles de arenisca sugiere que la sedimentación en Chacay Melehue sucedió mayoritariamente por debajo del nivel de olas de tormenta, en un ambiente de rampa externa a cuenca (Burchette y Wright, 1992; Kietzmann et al., 2016a). En estos ambientes, la acumulación de los sedimentos ocurre mediante una combinación de procesos, que involucran tanto la sedimentación pelágica como la hemipelágica, donde el material se acumuló a partir de la combinación de los procesos de suspensión y flujos turbidíticos generados por tormentas (Kietzmann et al., 2016a). Ocasionales incrementos en la descarga de los sistemas fluviales pueden haber resultado en el

desarrollo de flujos hiperpícnicos, los cuales fueron descriptos como un mecanismo de sedimentación probable para la Fm. Vaca Muerta (Otharán et al., 2020). La descarga de flujos hiperpícnicos en el mar suele verse favorecida durante los cortejos transgresivos (e.g., Wilson y Schieber, 2017), y esto podría ser un mecanismo de sedimentación posible para la base de Vaca Muerta Inferior (ver Sección 5.9.4).

La buena laminación de las margas y la escasa a nula bioturbación descripta en la Fm. Vaca Muerta sugieren que las condiciones de fondo fueron restringidas, especialmente en Vaca Muerta Inferior. La baja tasa de sedimentación, en un contexto de aguas estratificadas, produjo el desarrollo de concreciones carbonáticas en estadios diagenéticos tempranos (Coleman y Raiswell, 1995). La pausas en la sedimentación disminuyen la velocidad de soterramiento, permitiendo la estabilidad y el desarrollo de la zona de oxidación anaeróbica (Raiswell, 1988). Además de las bajas tasas de sedimentación, la alta tortuosidad de los poros de los sedimentos fangosos de la Fm. Vaca Muerta inhibe la circulación de otros solutos, dando lugar al incremento en la concentración de HCO3⁻, fomentando así la precipitación de calcita (e.g., Yoshida et al., 2018). Las concreciones se forman luego cuando las concentraciones de HCO3⁻ en el medio poral son elevadas. El mismo es provisto al sistema partir de la oxidación de la MO (e.g., Irwin, 1980) tanto en la zona anaeróbica (reducción de sulfatos) como en la zona de metanogénesis (zona de fermentación; Raiswell, 1988). Estudios isotópicos sobre las concreciones carbonáticas de Puerta Curaco sugieren que el carbonato de las mismas se generó principalmente en la zona de metanogénesis (Catalano et al., 2018). En ambas localidades, se registra una disminución en la abundancia de concreciones carbonáticas desde Vaca Muerta Inferior a Superior y esto se asocia a un incremento en la tasa de sedimentación que inhibió el crecimiento y desarrollo de cementación carbonática temprana (e.g., Lash y Blood, 2004; Mavotchy et al., 2016). El incremento en las tasas de sedimentación para el Berriasiano se aprecia a partir del aumento progresivo en la concentración de K y Th (Figs. 5.12 y 5.13), como así también en el aumento de la abundancia relativa de minerales de arcilla (Figs. 5.5 y 5.6). El incremento de ambas variables se inicia en el tope de Vaca Muerta Inferior, continuando progresivamente a través de Vaca Muerta Superior y de la Fm. Quintuco.

La presencia de delgados y continuos niveles piroclásticos, tanto masivos como con laminación gradada, sugieren que los mismos se formaron a partir de la sedimentación distal de plumas generadas en erupciones del tipo plinianas (e.g., Walker, 1981). El contraste que guardan los niveles de tobas con las margas y fangolitas de fondo indican que las tobas son el producto de eventos sedimentarios puntuales, preservados como eventos discretos producto de las condiciones generales de anoxia del fondo marino, donde la ausencia generalizada de organismos bentónicos inhibió la mezcla con el sedimento subyacente. Al mismo tiempo, la

121

intercalación de depósitos volcánicos también se observa microscópicamente mediante la presencia de láminas delgadas intercaladas en las fangolitas y margas, sugiriendo que la actividad del arco volcánico no se limita exclusivamente a la presencia de niveles macroscópicos. En esa línea, la presencia de clorita rica en aluminio (sudoita) en las margas y fangolitas de ambas localidades es otro indicio del aporte volcánico durante la sedimentación "normal" (ver Sección 5.12.2). Esto se infiere ya que la sudoita se observó en todas las tobas (argilitizadas y carbonatizadas) de la Fm. Vaca Muerta en la región de Chos Malal y se interpreta como un producto diagenético formado a partir de las disolución del vidrio volcánico (Capelli et al., 2021). Respecto a los procesos de sedimentación de las tobas, autores previos indicaron que las mismas se depositaron en ambientes más someros y posteriormente fueron redepositadas en ambientes más distales mediante varios mecanismos posibles que incluyen a las corrientes o flujos de turbidez, tempestitas o mediante balsas de pómez flotante (González Tomassini et al., 2014; Kietzmann et al., 2016a). En el caso de los niveles piroclásticos carbonatizados, los mismos se acumularon a partir de uno o varios de los siguientes procesos: 1) lenta decantación del mismo a través de la columna de agua en un ambiente de baja energía (Whitham, 1993; Scasso, 2001), 2) flujos turbidíticos, underflows o plumas de suspensión formadas a partir de la descarga fluvial de los ríos en el mar (Cuitiño y Scasso, 2013) o 3) a través de flujos gravitatorios repentinos de material depositado en ambientes proximales. La falta de material retrabajado en las tobas carbonatizadas de Puerta Curaco y Chacay Melehue sugiere que los procesos de sedimentación más probables fueron a partir de mecanismos de suspensión, es decir, procesos 1 y 2 (Capelli et al., 2021).

La transición al Mb. Puesto Barros en la localidad de Chacay Melehue es gradual y no se advierte un cambio litológico claro como en la localidad de Puerta Curaco (Capelli et al., 2018a, 2018b). El predominio de litologías margosas, de cantidad variable de carbonato (Fig. 5.2E) sugiere que la sedimentación estuvo influenciada por cambios en el nivel del mar (e.g., Kietzmann et al., 2016a). El predominio de litologías finas sugiere condiciones de baja energía, con predominio de fenómenos de decantación, mientras que los depósitos arenosos que se observan hacia el tope del Mb. Puesto Barros y más frecuentemente en el Mb. Cerro La Visera sugiere un origen a partir de corrientes de turbidez (e.g., Bhattacharya, 2006). El predominio de margas y fangolitas, junto a la intercalación de areniscas finas, en un contexto estratigráfico general progradante (Carrozzi et al., 1993; Kietzmann et al., 2016a) sugiere que la Fm. Quintuco representa un ambiente de prodelta. La escasa a nula presencia de concreciones carbonáticas en el Mb. Puesto Barros, junto al aumento en la concentración relativa de minerales de arcilla y feldespato, indica altas tasas de sedimentación relativa. Por otro lado, la mayor abundancia de areniscas masivas y gradadas del Mb. Cerro La Visera junto a las acumulaciones bioclásticas con estructuras tractivas sugieren un ambiente más somero y de mayor energía que el subyacente Mb. Puesto Barros, posiblemente dentro de un prodelta proximal (Bhattacharya, 2006). Las areniscas con HCS y las acumulaciones bioclásticas de ostras indican episodios de tormenta recurrentes dentro del miembro.

De esta manera, los depósitos del sistema Vaca Muerta-Quintuco en la región de Chos Malal registran el cambio paleoambiental en sectores distales de una rampa carbonática (Fm. Vaca Muerta) a un sistema progradante, probablemente deltaico, mixto carbonático/siliciclástico (Mb. Puesto Barros) a siliciclástico (Mb. Cerro La Visera). El cambio paleoambiental involucra la transición de un ambiente distal de rampa carbonática externa a cuenca, caracterizada por un bajo aporte de sedimento clástico, concomitante con alta acumulación y preservación de la MO (Fm. Vaca Muerta) a un progresivo incremento en el material clástico y disminución de la MO, que dio lugar a la progresiva instauración de la Fm. Quintuco.

5.9.2. Condiciones paleoredox y de productividad del sistema Vaca Muerta-

Quintuco

El estudio de las concentraciones y variaciones de elementos traza redox sensitivos (ETRS) ha sido ampliamente utilizado como indicadores de las condiciones de oxigenación del fondo marino y de la productividad de la columna de agua (Wignall y Myers, 1988; Tribovillard et al., 2006; Algeo y Tribovillard, 2009). Al mismo tiempo, la relación Th/U también se ha utilizado como indicador de condiciones de oxigenación del fondo marino y múltiples valores de corte (cut-off) han sido propuestos para distinguir entre condiciones de anoxia y suboxia (Lash y Blood, 2014 y referencias en el texto). Sin embargo, para estudiar cambios en las condiciones de oxigenación del fondo marino, es recomendable utilizar cambios relativos por sobre valores absolutos (Rimmer, 2004), donde los mayores valores de Th/U reflejan mayor oxigenación del fondo marino y vice versa (Wignall y Myers, 1988; Jones y Manning, 1994; Wignall y Twitchett, 1996). Adicionalmente a la relación Th/U, el análisis de ETRS ha sido utilizado para inferir condiciones de oxigenación del fondo marino, entre los cuales suelen emplearse el Mo, U y V (e.g., Tribovillard et al., 2006). Estos elementos resultan menos solubles bajo condiciones reductoras, por lo cual suelen enriquecerse en el sedimento en condiciones de anoxia. Por otro lado, el Ni y el Cu suelen ser provistos al fondo marino en la MO y suelen preservarse y enriquecerse en los sedimentos bajo condiciones de anoxia (e.g., Tribovillard et al., 2006). Es por ello que el Ni y el Cu suelen utilizarse comúnmente como indicadores de productividad de la columna de agua (Tribovillard et al., 2006).

En la sección de Chacay Melehue, la relación Th/U muestra un incremento progresivo a lo largo de la columna (Fig. 5.12). Los valores muy bajos de Th/U en Vaca Muerta Inferior sugieren

condiciones anóxicas del fondo marino, incrementando gradualmente la oxigenación del fondo en Vaca Muerta Superior (Figs. 5.20 y 5.21). Luego, la relación Th/U aumenta levemente en el Mb. Puesto Barros, indicando un nuevo incremento en la oxigenación del fondo marino. Por otro lado, en el Mb. Cerro La Visera, la relación Th/U aumenta rápidamente y sugiriendo de esta manera un mayor aumento en la oxigenación del fondo marino (Fig. 5.20).

Los cambios en los factores de enriquecimiento (FE) del Mo, U y V también sugieren condiciones de anoxia para Vaca Muerta Inferior y Superior, cambiando a condiciones subóxicas para el Mb. Puesto Barros y pasando a un fondo marino oxigenado para el momento de depositación del Mb. Cerro La Visera (Figs. 5.20 y 5.22B). Los cambios en la oxigenación se discriminan con claridad en los diagramas de Algeo y Tribovillard (2009) y Piper y Calvert (2009), donde ambos muestran un cambio en las condiciones de oxigenación del fondo marino, aunque difieren en la intensidad de la anoxia/euxinia de la Fm. Vaca Muerta (Figs. 5.22B y 5.22C).

La Figura 5.22B muestra que las fangolitas y margas de la Fm. Vaca Muerta (Inferior y Superior) caen principalmente entre los campos de anoxia y de "efecto lanzadera" (particulate shuttle) de Algeo y Tribovillard (2009). La existencia de muestras que caen en el último campo sugiere que parte del enriquecimiento en Mo en las rocas analizadas se asocia a la presencia de oxihidróxidos de Fe y Mn que incorporan el Mo disuelto en el agua de mar, y lo liberan al medio unas vez reducidos (Algeo y Tribovillard, 2009). Luego, el Mo disponible puede incorporarse dentro de fases diagenéticas (e.g., pirita) dando lugar a un enriquecimiento de Mo en el sedimento, pero que no se vincula directamente a condiciones reductoras (Algeo y Tribovillard, 2009 y referencias en el texto). El "efecto lanzadera" fue propuesto como un mecanismo efectivo para explicar el enriquecimiento de Mo en localidades del sur de la cuenca (Krim et al., 2019). En su trabajo, Krim et al. (2019) concluyeron que el enriguecimiento en Mo de las rocas se asociaba principalmente al "efecto lanzadera", puesto que no se observan enriquecimiento significativo de V en ellas, lo cual indicaría que las condiciones del fondo marino no fueron reductoras. En la localidades de Chacay Melehue y Puerta Curaco, el "efecto lanzadera" puede haber sido un mecanismo eficiente para elevar las concentraciones de Mo en el sedimento, pero el enriquecimiento en V y U, junto a la relación Th/U sugiere que las condiciones del fondo marino fueron predominantemente reductoras (Figs. 5.20 y 5.22A).

En la localidad de Puerta Curaco, se observan las mismas tendencias verticales de Th/U, Mo, V, Ni y Cu que las descriptas para Chacay Melehue (Fig. 5.21). Los factores de enriquecimiento de los ETRS son similares en magnitud a los registrados en Chacay Melehue, aunque difirieren en el grado de empobrecimiento/enriquecimiento respecto a la PP. En la Fm. Quintuco los ETRS se encuentran enriquecidos respecto a la PP, a diferencia de la localidad de Chacay Melehue donde esos elementos están empobrecidos respecto a los de la PP (Figs. 5.20 y 5.21). En el caso del Si_{exceso} de Puerta Curaco, se observa una tendencia general de decrecimiento como la descripta para Chacay Melehue, pero con la diferencia de que los valores en Puerta Curaco resultan siempre positivos (Fig. 5.21). La diferencias registradas en los ETRS entre ambas localidades, particularmente en lo que respecta al enriquecimiento/empobrecimiento respecto a la PP en la Fm. Quintuco puede asociarse a los mayores límites de detección que caracterizan a las mediciones de FRX portátil utilizadas en Puerta Curaco, en comparación con las mediciones de FRX convencional realizadas en Chacay Melehue (ver Capítulo 3). Otra posibilidad es que efectivamente hubiera existido un menor grado de oxigenación en el fondo marino de Puerta Curaco durante la depositación de la Fm. Quintuco, favoreciendo así las mayores concentraciones de los ETRS en esa localidad.

Mas allá de un escenario general de condiciones reductoras del fondo marino durante la depositación de la Fm. Vaca Muerta, al menos parte del enriquecimiento de los ETRS puede asociarse a un aporte volcánico, el cual fue incesante durante la acumulación de la Fm. Vaca Muerta, tal como se advierte a partir de la presencia de niveles milimétricos de tobas intercalados en las margas como así también a partir de la presencia de sudoita. En la subyacente Fm. Tordillo, los depósitos piroclásticos primarios presentan un enriquecimiento relativo en V y Cu (promedio de 100 y 35 ppm respectivamente, Spalletti et al., 2008a). Teniendo en cuenta la presencia constante de material volcánico en la Fm. Vaca Muerta, es probable que al menos parte del enriquecimiento de V y Cu en las fangolitas y margas (Fig. 5.20) se asocie a la presencia de material volcánico "diluido", es decir, mezclado con el sedimento "normal" de modo que es megascópicamente imperceptible. Este fenómeno puede apreciarse en el diagrama de V vs COT, donde algunas fangolitas y margas de la Fm. Vaca Muerta en Chacay Melehue, que se caracterizan por una abundancia significativa de sudoita, también presentan altos valores de V (~ 400-600 ppm) y una concentración de COT moderada a baja (~ 1-1,5 wt.% Fig. 5.22D). Por otro lado, la composición promedio de las rocas piroclásticas de la Fm. Tordillo no presenta altos valores de Ni (17 ppm promedio, Spalletti et al., 2008a), sugiriendo entonces que el enriquecimiento en Ni registrado para la Fm. Vaca Muerta se vincula esencialmente a elevadas tasas de productividad primaria.

La buena laminación observada en las fangolitas y margas de la Fm. Vaca Muerta, el alto contenido de COT y los enriquecimientos en las concentraciones de ETRS confirman la existencia de un fondo marino anóxico en el norte de la cuenca para el Tithoniano y Berriasiano. Sin embargo, existen al menos tres evidencias para proponer que existieron periodos de mayor oxigenación del fondo marino en el área de estudio: 1) la presencia de coprolitos de *Lumbricaria* descriptos en las calizas de la Fm. Vaca Muerta en Puerta Curaco (Kietzmann y Bressan, 2019), 2) la presencia de niveles bioturbados en las tobas carbonatizadas de Puerta Curaco y Chacay

125

Melehue y 3) el enriquecimiento en fósforo en las fangolitas y margas de ambas localidades ya que, bajo condiciones anóxicas, el fósforo se escapa del sedimento y retorna nuevamente a la columna de agua (Tribovillard et al., 2006 y referencias en el texto).

El Ni y Cu se encuentran enriquecidos notablemente en Vaca Muerta Inferior y en la sección basal del Vaca Muerta Superior (Tithoniano-Berriasiano inferior) en la localidad de Chacay Melehue. Por encima, en el Mb. Puesto Barros, el factor de enriquecimiento (FE) del Cu es cercano a 1, mientras que resulta <1 en el Mb. Cerro La Visera (Fig. 5.20). Las margas del tramo superior de Vaca Muerta Superior y las de la Fm. Quintuco se encuentran empobrecidas en Ni. Por otro lado, el Si_{exceso} muestra una tendencia general de decrecimiento, similar a la registrada en el FE del Ni y Cu, donde los mayores valores de Si_{exceso} se registran en Vaca Muerta Inferior y luego disminuyen en Vaca Muerta Superior, mientras que no se observa Siexceso en el Mb. Puesto Barros y solo en intervalos discretos en el Mb. Cerro La Visera en la localidad de Chacay Melehue (Fig. 5.20). La pobre correlación registrada entre el Si y el Al ($R^2 = 0.52$, n = 84) sugiere que gran parte de la sílice presenta un origen no detrítico (e.g., Ross y Bustin, 2009) en la Fm. Vaca Muerta en la localidad de Chacay Melehue, y lo mismo fue concluido para la localidad de Puerta Curaco (Capelli et al., 2018a). Más allá de la clara tendencia de decrecimiento que se registra en el Si_{exceso}, no se observa correlación entre el Si_{exceso} y el COT ($R^2 = 0$, n = 25). Esto se puede deber al carácter lábil que presenta la MO durante la diagénesis, en comparación a la sílice que resulta más estable. En otras partes de la cuenca, una parte significativa del cuarzo de la Fm. Vaca Muerta presenta un origen no detrítico (Capelli et al., 2018a, Spalletti et al., 2019) y lo mismo se observa en la localidad de Chacay Melehue. El origen del cuarzo en la Fm. Vaca Muerta se asocia principalmente a etapas de alta productividad, documentado con claridad en las facies ricas en radiolarios (Fig. 5.3D), que luego son remplazados por carbonato durante la diagénesis (e.g., Kietzmann et al., 2016a, esta tesis). La liberación de sílice durante el proceso de remplazo de los radiolarios da lugar, probablemente, a la precipitación de cuarzo microcristalino en la matriz de las margas y fangolitas de la Fm. Vaca Muerta. Por otro lado, en el caso de las concentraciones de Siexceso del Mb. Cerro La Visera, las mismas no pueden asociarse a una elevada productividad, ya que este intervalo no registra enriquecimiento de Ni ni de Cu, además de tener bajos niveles de COT (Fig. 5.18). Es probable entonces, que el Si_{exceso} del Mb. Cerro La Visera se vincule a la acumulación mecánica de espículas de esponjas (Fig. 5.3H) redepositadas por tormentas en un ambiente progradante, probablemente deltaico.

De esta manera, los enriquecimientos de Ni y Cu, y probablemente también la tendencia descripta para el Si_{exceso} registrados en la Fm. Vaca Muerta sugieren etapas de elevada productividad primaria en la zona fótica de la columna de agua (e.g., Tribovillard et al., 2006; Ross y Bustin, 2009). Esta observación concuerda con el estudio de querógenos realizados al

126

este del área de estudio, que indicaron que la MO tiene un origen algal/bacterial y de fitoplancton (Legarreta y Villar, 2015). Adicionalmente, el $\delta^{13}C_{org}$ promedio de la Fm. Vaca Muerta en Chacay Melehue (~ –28.1 ‰; Fig. 5.15A) concuerda con la impronta isotópica del carbono de la MO marina (Davies et al., 2012; Wilson y Schieber, 2017; Deconinck et al., 2020). Sin embargo, como será discutido en la Sección 5.9.4., la firma isotópica del $\delta^{13}C_{org}$ no depende exclusivamente del tipo de MO (Lini et al., 1992; Suan et al., 2013; Jelby et al., 2020).



Figura 5.20: Relación Th/U, COT y factores de enriquecimiento de los ETRS de las Fms. Vaca Muerta y Quintuco en la localidad de Chacay Melehue. La línea roja vertical = 1 se usa para definir enriquecimiento o empobrecimiento del elemento en comparación con la PP (Pelita promedio). Factores de enriquecimiento (FE) mayores a 1 indican un enriquecimiento y FE menores a 1 indican empobrecimiento en comparación a la PP. VM Inf = Vaca Muerta Inferior, VM Sup = Vaca Muerta Superior, Mb. PB = Miembro Puesto Barros, Mb. CV = Miembro Cerro La Visera. Escala vertical = 100 m.



Figura 5.21: Relación Th/U y factores de enriquecimiento de los ETRS del sistema Vaca Muerta-Quintuco en la localidad de Puerta Curaco. La línea roja vertical = 1 se usa para definir enriquecimiento o empobrecimiento del elemento en comparación con la PP (Pelita promedio). Factores de enriquecimiento (FE) mayores a 1 indican un enriquecimiento y FE menores a 1 indican empobrecimiento en comparación a la PP. VM Inf = Vaca Muerta Inferior, VM Sup = Vaca Muerta Superior, Mb. PB = Miembro Puesto Barros, Mb. CV = Miembro Cerro La Visera. Escala

vertical = 100 m.



Figura 5.22: Análisis de ETRS de las fangolitas y margas de las Fms. Vaca Muerta y Quintuco en la localidad de Chacay Melehue. A) Factores de enriquecimiento (FE) de los ETRS comparados con la pelita promedio (PP) (Wedepohl, 1971). B) Diagrama de Mo FE vs U FE de Algeo y Tribovillard (2009). C) Diagrama de V/Mo vs Mo de Piper y Calvert (2009). D) V vs COT (wt.%) de las muestras del sistema Vaca Muerta-Quintuco. Los triángulos rojos muestras las margas y fangolitas con contribución de clorita rica en Al (sudoita), sugiriendo así un aporte volcánico en las margas y fangolitas.

5.9.3. Anoxia *vs* productividad: mecanismos de acumulación y preservación de la materia orgánica en la Fm. Vaca Muerta

No resulta sencillo determinar si las acumulaciones de MO de la Fm. Vaca Muerta son consecuencia de una mejor preservación de la MO original por condiciones de anoxia en el fondo marino, o bien si son el resultado de una elevada productividad de la columna de agua (e.g., Pedersen y Calvert, 1990; Tribovillard et al., 2006). El desarrollo de aguas estratificadas, que inhiben la circulación de oxígeno y dan lugar a condiciones anóxicas en el fondo marino concuerda con los resultados obtenidos por autores previos, quienes incluso propusieron la existencia de periodos de euxinia durante la acumulación de la Fm. Vaca Muerta en varias

localidades de la cuenca (Spalletti et al., 2014, 2019, Krim et al., 2017, 2019; Capelli et al., 2018a). El desarrollo de condiciones de euxinia soporta la teoría de las aguas estratificadas, probablemente en respuesta a una configuración semirrestringida de la cuenca durante el Tithoniano-Berriasiano (e.g., Legarreta y Villar, 2015).

Otra posible causa para explicar las elevadas concentraciones de MO en la Fm. Vaca Muerta es una elevada tasa de productividad de la columna de agua, tal como se advierte de los enriquecimientos de Ni y Cu. En ese caso, una vez que la MO muere, la misma alcanza el fondo marino oxigenado, y el oxígeno disponible es consumido por las bacterias durante el proceso de degradación de la MO, dando lugar finalmente a un fondo marino anóxico (Calvert, 1987; Pedersen y Calvert, 1990; Tribovillard et al., 2006). La producción de MO está controlada por la disponibilidad de nutrientes provistos a la zona fótica, que suele enriquecerse en zonas que experimentan corrientes de surgencia o *upwelling* (e.g., Parrish y Curtis, 1982; Pedersen y Calvert, 1990). Teniendo en cuenta que la Cuenca Neuquina estaba lejos de la corriente Pacífica durante el Jurásico Superior, el desarrollo de corrientes de surgencia en la cuenca podrían haber sucedido a partir de giros secundarios de la corriente Pacífica principal (Scasso et al., 2002, 2005).

El cambio relativamente rápido en el enriquecimiento de Ni observado en la parte alta de Vaca Muerta Superior (Fig. 5.20) sugiere que se pasó de condiciones de alta a baja productividad relativamente rápido. Por otro lado, el cambio observado en las condiciones de paleoredox entre la parte alta de Vaca Muerta Superior y el Mb. Puesto Barros no es tan marcado como el registrado en los indicadores de productividad (Fig. 5.20), sugiriendo que el cambio en las condiciones de anoxia del fondo marino hacia condiciones de mayor oxigenación fue transicional, y probablemente relacionado al cese de la productividad primaria en la columna de agua.

5.9.4. Variaciones verticales del $\delta^{13}C_{org}$ y sus implicancias paleoambientales

Los valores de $\delta^{13}C_{org}$ no se ven afectados sustancialmente por los procesos diagenéticos, como si suele ocurrir con el $\delta^{13}C$ del carbonato (e.g., Jiang et al., 2012; Wendler, 2013). Si bien pueden ocurrir cambios en los valores absolutos del $\delta^{13}C_{org}$ durante el soterramiento, las tendencias verticales tienden a permanecer invariables hasta las facies metamórficas de esquistos verdes (e.g., Maynard, 1981; Des Marais et al., 1992). De esta manera, a pesar del alto grado diagenético que experimentó la unidad en el área de estudio (ver Sección 5.12), los valores del $\delta^{13}C_{org}$ pueden ser utilizados para reconstruir cambios en las condiciones paleoambientales o para realizar correlaciones quimioestratigráficas globales. Dos excursiones positivas de isótopos de carbono (EPIC), caracterizadas por amplitudes similares (3.9–4.2 ‰) se destacan en la curva de $\delta^{13}C_{org}$ del sistema Vaca Muerta-Quintuco en la localidad de Chacay Melehue: EPIC A y EPIC B (Fig. 5.23). La EPIC A se desarrolla en la parte basal de Vaca Muerta Inferior (Tithoniano inferior, *Virgatosphinctes andesensis* a *Aulacosphinctes proximus*), mientras que la EPIC B en el tramo alto del Mb. Cerro La Visera y en la Fm. Mulichinco (Valanginiano inferior alto, *Lissonia riveroi* a *Olcostephanus atherstoni*).

A nivel global, no se registran excursiones del δ^{13} C en el Tithoniano inferior. El registro sedimentario del Tethys no presenta excursión significativa (e.g., Price et al., 2016), mientras que la excursión positiva de los isótopos de carbono del Volgiano (VOICE por sus siglas en inglés) solo se restringe a las cuencas boreales (e.g., Galloway et al., 2019). El hecho de que el VOICE no esté registrado en los sedimentos del Tethys supone un marcada restricción paleooceanográfica entre las cuencas boreales con el resto de las cuencas del hemisferio norte (Galloway et al., 2019; Jelby et al., 2020). De esta manera, la EPIC A en la localidad de Chacay Melehue no respondería a fenómenos globales, sino más bien a fenómenos particulares de la trasgresión tithoniana inicial de la Cuenca Neuquina. Si bien existen numerosos fenómenos que regulan los valores del $\delta^{13}C_{org}$ (e.g., Lini et al., 1992; Wortmann y Weissert, 2000; Suan et al., 2013, 2015), es probable que la EPIC A se vincule a un incremento en la MO terrestre, que en comparación a la MO marina presenta un enriquecimiento en ¹³C. El enriquecimiento de MO terrestre en la transgresión tithoniana basal puede vincularse a la descarga de flujos hiperpícnicos (Otharán et al., 2020), en respuesta a eventos de inundación, donde las tormentas y el ascenso del nivel del mar erosionan los suelos y favorecen la posterior descarga de flujos hiperpícnicos en ambientes marinos distales (Wilson y Schieber, 2017). En esa línea, el aporte significativo de material detrítico que se registra en las fangolitas de este intervalo soporta la idea de un incremento de MO terrestre (Fig. 5.23). Por otro lado, un aumento de flujos hiperpícnicos podría resultar de un aumento de la descarga fluvial en consecuencia de un cambio hacia climas más húmedos en el continente. Sin embargo, no se advierten indicios de climas húmedos en los indicadores geoquímicos y mineralógicos en la región de Chos Malal para el Tithoniano inferior por lo que el cambio isotópico registrado en la EPIC A se asocia a la transgresión marina inicial. Un incremento en el aporte de MO terrestre durante la EPIC A debería verse reflejado también en un aumento del querógeno tipo III. Sin embargo, el alto grado de diagénesis alcanzado por la unidad en la localidad de estudio no permite la discriminación precisa del tipo de querógeno (Fig. 5.15C). Adicionalmente, un efecto de meteorización diferencial sobre los distintos tipos de MO podría dar lugar a la preservación diferencial de la MO (e.g., Suan et al., 2013; Charbonnier et al., 2020b). Sin embargo, en comparación al resto de la columna, no se aprecian fenómenos de

meteorización preferencial en las rocas del intervalo correspondiente a la EPIC A, descartando

entonces cualquier efecto de meteorización diferencial sobre la MO. Mas aún, en subsuelo, donde las rocas no experimentaron meteorización, también se aprecia una excursión positiva del $\delta^{13}C_{org}$ en la base de la Fm. Vaca Muerta (Eberli et al., 2017), similar a la registrada en la EPIC A de Chacay Melehue.

Los ciclos crecientes/decrecientes en el resto de la columna (3, 4, 5 y 6 en Fig. 5.23) registrados en Vaca Muerta Superior y en el Mb. Puesto Barros muestran una tendencia similar a la registrada en la relación calcita/minerales de arcilla. En líneas generales, cuanto más negativo es el $\delta^{13}C_{org}$ (~ –29,0 ‰), mayor es la relación calcita/minerales de arcilla, y *viceversa* (Fig. 5.23). Durante los cortejos transgresivos, las facies suelen enriquecerse en minerales de arcilla (Kietzmann et al., 2016a) y exhiben también un incremento en el $\delta^{13}C_{org}$ hacia valores mayores, sugiriendo un aumento en la proporción de MO terrestre (Uličný et al., 1997, Eberli et al., 2017). Por otro lado, en los cortejos regresivos aumenta la relación calcita/minerales de arcilla (Kietzmann et al., 2016a) y los valores del $\delta^{13}C_{org}$ tienden a ser más negativos, sugiriendo un aumento en la proporción de MO marina (Fig. 5.23).

La EPIC B (Valanginiano inferior) puede correlacionarse con una excursión isotópica del carbono global (Weissert et al., 1988; Erba et al., 2004; Price et al., 2016; Jelby et al., 2020), que ya fue documentada en los sedimentos de la Cuenca Neuquina (Aguirre Urreta et al., 2008; Gómez Dacal et al., 2018). Esto último será discutido en el Capítulo 7.



Figura 5.23: Tendencias verticales de la relación calcita/minerales de arcilla, δ¹³C_{org} y COT de las Fms. Vaca Muerta y Quintuco en la localidad de Chacay Melehue. En la columna derecha se señalan los intervalos estratigráficos

descriptos en el texto. Tithon = Tithoniano, Berr. = Berriasiano, I-M = Inferior-Medio, Sup. = Superior, MO M = Materia orgánica marina, MO T = Materia orgánica terrestre.

5.10. Procedencia de los sedimentos

En función de las reconstrucciones paleogeográficas, la estratigrafía y los componentes de las rocas, es posible discriminar tres orígenes para el sedimento del sistema Vaca Muerta-Quintuco en la localidades de estudio: 1) intracuencal, 2) el Macizo Nordpatagónico/sistema de la Sierra Pintada y 3) el Arco volcánico.

 Origen intracuencal: comprende a los componentes carbonáticos y silíceos de las margas y fangolitas del sistema, incluyendo tanto a las partículas que se generaron en ambientes más someros de la rampa carbonática como también a las generadas en la columna de agua. El principal componente intracuencal son los peloides micríticos y arcillosos (Figs. 5.3B y 5.3C), generados en ambientes de rampa interna y posteriormente exportados hacia ambiente distales mediante tormentas (e.g., Kietzmann et al., 2016a). El resto de la contribución de partículas intracuencales son bioclastos de organismos bentónicos y planctónicos, tales como fragmentos de bivalvos, braquiópodos, gasterópodos y calciesferas. Algunos de ellos (e.g., foraminíferos y bivalvos bentónicos) se formaron in situ y otros (e.g., radiolarios, calciesferas) se acumularon por decantación. Todos ellos eventualmente pudieron ser exportados desde la rampa interna de la misma manera que los peloides. El origen intracuencal es relativamente bajo en los estadios iniciales de la sedimentación de Vaca Muerta Inferior (Fig. 5.3A), donde predominan las fangolitas con gran abundancia de terrígenos, evidenciado también por el bajo aporte de calcita en los análisis DRX (Figs. 5.5 y 5.6), en respuesta a la transgresión inicial del sistema. Luego, el origen intracuencal predomina en Vaca Muerta Superior y en el Mb. Puesto Barros, en respuesta a una progradación general de la rampa carbonática. Por encima, en el Mb. Cerro La Visera, disminuye sustancialmente el aporte de material intracuencal carbonático y solo se limita a intraclastos pelíticos y fragmentos de espículas de esponjas (Fig. 5.3H).

2) El Macizo Nordpatagónico y sistema de la Sierra Pintada: ambos macizos flanqueaban el borde oriental de la cuenca Neuquina (Fig. 5.24) y representan las principales áreas de aporte clástico del sistema, proveyéndolo de cuarzo, feldespato y minerales de arcilla. El aporte clástico fue relativamente bajo durante la sedimentación de la Fm. Vaca Muerta, a excepción de la transgresión inicial, que se constituye de fangolitas gruesas y cuya MO tiene una impronta isotópica que sugiere un elevado aporte de material terrestre (Fig. 5.23). Luego, el aporte clástico fue significativamente bajo en el resto de Vaca Muerta Inferior, y comenzó a aumentar progresivamente en Vaca Muerta Superior y más marcadamente en el Mb. Puesto Barros, tal como se advierte de los incrementos de feldespato y minerales de arcilla (Fig. 5.18). Finalmente,

en el Mb. Cerro La Visera, el aporte clástico fue el principal tipo de aporte del sistema, dando lugar a la instalación final de los sistemas progradantes.

Las líneas sísmicas obtenidas al sureste del área de estudio (C-C´ en Fig. 5.24), indican que el intervalo comprendido entre el Tithoniano-Valanginiano tenía un sentido de progradación general este-oeste (Sattler et al., 2016). Esto es similar a lo descripto a las reconstrucciones paleogeográficas realizadas por Carozzi et al. (1993) hacia el este de la cuenca, lo que sugeriría que el aporte clástico principal provino de la erosión de las rocas del sistema de la Sierra Pintada (Fig. 5.24). Por otro lado, también es bien conocida la progradación general del sistema Vaca Muerta-Quintuco en sentido sudeste-noroeste (Mitchum y Uliana, 1985), donde el Macizo Nordpatagónico fue el principal área de aporte clástico para las localidades ubicadas al sur (Ver Capítulo 4).

Los análisis de DRX indican que la mineralogía de arcillas, tanto en Chacay Melehue como en Puerta Curaco se encuentra constituida principalmente por I/S, que resultaron de la transformación de cristales de esmectita (ver Sección 5.12.2). En la localidad de Los Catutos, la mineralogía de arcillas se compone casi exclusivamente de esmectita (ver Capítulo 4), mientras que en las localidades estudiadas en Mendoza (ver Capítulo 6) la mineralogía de arcillas se compone de illita, I/S y caolinita. De esta manera, teniendo en cuenta el predominio de I/S en Chacay Melehue y Puerta Curaco, producto de la diagénesis de la esmectita, y el predominio de esmectita en Los Catutos, es razonable pensar que ambas localidades presentaron la misma área de aporte clástico, sugiriendo entonces que el principal área de aporte clástico del sistema Vaca Muerta-Quintuco para la región de Chos Malal fue el Macizo Nordpatagónico. Estudios de las modas detríticas y de circones en las areniscas de la Fm. Quintuco permitirán a futuro validar esta interpretación.

De esta manera, es difícil determinar el aporte real en la sedimentación del sistema del Cinturón Mendocino-Pampeano, que junto al Bloque de San Rafael, conforman el Sistema de la Sierra Pintada (Roque, 1972). El sistema flanqueaba el sector oriental de la cuenca, y la geometría sísmica en subsuelo sugiere que al menos parte del sedimento clástico provino de la erosión del Sistema de la Sierra Pintada, particularmente del Cinturón Mendocino-Pampeano (Fig. 5.24A). Sin embargo, teniendo en cuenta que la geología del Cinturón Mendocino-Pampeano resulta similar a la del Bloque de San Rafael (Roque, 1972), sería esperable que si la misma funcionó como un área de aporte significativa para las localidades de Chos Malal entonces las asociaciones de arcillas fueran similares a las registradas en el área de Malargüe, pero esto no sucede (ver Capítulo 6). El predominio de I/S con alto ordenamiento formados a partir de la transformación de cristales de esmectita sugiere que los minerales de arcilla presentan la misma



génesis que en las regiones de Zapala y por ende, habrían provenido a partir de la meteorización del Macizo Nordpatagónico. Estas ideas serán discutidas con mayor detalle en el Capítulo 7.

Figura 5.24: A) Esquema paleogeográfico de la Cuenca Neuquina (Jurásico Superior-Cretácico Inferior) con las principales áreas de aporte para la localidades de Chacay Melehue y Puerta Curaco. Las líneas rojas solidas marcan los quiebres de plataforma del sistema Vaca Muerta-Quintuco, con el sentido de progradación general (Mitchum y Uliana, 1985). Las líneas rojas punteadas muestran el sentido principal de progradación de la rampa carbonática desarrollada en el sector mendocino (Kietzmann et al., 2014a, ver Capítulo 6). La línea punteada C-C' marca la posición de la línea sísmica, donde se registra una progradación general del sistema en sentido este-oeste (Sattler et al., 2016). En amarillo, los lóbulos de fan delta mapeados por Carozzi et al. (1993) para la Fm. Quintuco. Áreas de procedencia: 1: Origen intracuencal, 2: sistema de la Sierra Pintada y Macizo Nordpatagónico y 3: Arco volcánico.
PC = Puerta Curaco, CM = Chacay Melehue, LC = Los Catutos, AL = Arroyo Loncoche, BB = Bardas Blancas, Mal = Malargüe, Zap. = Zapala, DH = Dorsal de Huincul. B) Paleolatitud de la Cuenca Neuquina (modificado de Iglesia Llanos et al., 2006) para el Jurásico Superior con la posición del sistema de la Sierra Pintada (SSP) y Macizo Nordpatagónico (MNP).

3) Arco volcánico: el aporte de material volcánico fue incesante durante la depositación de las Fms. Vaca Muerta y Quintuco (e.g., Meissinger y Lo Forte, 2014; Kietzmann et al., 2016a; Scasso et al., 2017a). Esto se infiere a partir de la gran cantidad de niveles de tobas intercalados tanto como niveles discretos, como así también como capas milimétricas preservadas en las margas y fangolitas. La presencia sudoita en las fangolitas y margas es otra evidencia del aporte volcánico (ver Sección 5.12.2). Para ambas localidades, el predominio de sudoita se da principalmente en Vaca Muerta Inferior (Figs. 5.8B y 5.10B). El predominio de sudoita por sobre otras variedades de clorita podría vincularse con una menor tasa de sedimentación registrada en Vaca Muerta Inferior, que permite una menor dilución del material volcánico, tal como fuera descripto para el desarrollo de las concreciones. Adicionalmente, y tal como se discutiera en la Sección 5.9.2,

es probable que al menos parte de las concentraciones de V y Cu registradas en ambas formaciones se vincule no solo a un efecto de enriquecimiento producto de condiciones reductoras del fondo marino y elevada productividad, sino también a la sedimentación de material piroclástico, que en la Cuenca Neuquina presenta elevada concentración de V y Cu.

5.11. Paleoclima

La geoquímica inorgánica y los minerales de arcilla han sido clásicamente utilizados como indicadores paleoclimáticos del área de aporte (Nesbitt y Young, 1982; Chamley, 1989; Hesselbo et al., 2009; Morales et al., 2013; Xu et al., 2017; Charbonnier et al., 2020a). Tanto el CIA*-K como la relación Al₂O₃/TiO₂ reflejan la intensidad de meteorización química en el continente, donde altos valores de ambas variables sugieren climas más húmedos y *viceversa* (e.g., Nesbitt y Young, 1982; Xu et al., 2017). En el caso de la relación Al₂O₃/TiO₂, esto sucede porque el aluminio es más soluble frente a la meteorización en comparación al titanio, que presenta mayor estabilidad (e.g., Xu et al., 2017).

El predominio de I/S a lo largo del sistema sugiere que los mismos se formaron a partir de la transformación de esmectita (ver sección 5.12.2). La génesis de esmectita se asocia al desarrollo de suelos sobre materiales volcánicos bajo condiciones templadas y de marcada estacionalidad (Chamley, 1989). Por otro lado, en Chacay Melehue, los valores de CIA*-K resultan relativamente bajos durante el Tithoniano, indicando una baja intensidad de la meteorización química en el continente (Fig. 5.14E), en concordancia con el desarrollo de esmectita en el área fuente. Estas condiciones climáticas habrían prevalecido durante el Tithoniano, quizás también con mejoramientos climáticos de corta duración, tal como se registra a partir de la mineralogía de arcillas en la localidad de Los Catutos y en las localidades de Malargüe (ver Capítulo 4 y 6). Estos periodos de mejoramiento climático de menor duración no se advierten en Chacay Melehue y en Puerta Curaco, probablemente relacionado con una menor tasa de sedimentación en estas localidades que se ubicaban en sectores distales de la cuenca, aunque la ausencia de los mismos podría deberse también al elevado nivel de la diagénesis y a la menor densidad de muestreo.

En la localidad de Chacay Melehue, se observa un incremento en el CIA*-K y en la relación Al₂O₃/TiO₂ en Vaca Muerta Superior (Berriasiano inferior alto), indicando un cambio hacia condiciones más húmedas en el continente (Fig. 5.25). Por otro lado, es necesario destacar que un aumento en la relación Al₂O₃/TiO₂ podría también asociarse a un cambio en el área de aporte (e.g., Xu et al., 2017) para las rocas de la Fm. Vaca Muerta. La falta de niveles de areniscas en estas localidades no permite aplicar estudios complementarios como los de procedencia con modas detríticas. Por otro lado, la estrecha relación que guarda la relación Al₂O₃/TiO₂ con el

135

CIA*-K y la mineralogía de arcillas analizada en distintas localidades es consistente con un mejoramiento climático en el continente para el Berriasiano inferior alto (Fig. 5.25).

La clorita rica en hierro es abundante en Vaca Muerta Superior (Figs. 5.9 y 5.11). Si bien la misma es un producto diagenético, las variedades ricas en hierro suelen formarse a partir de la transformación de berthierina (Ver Sección 5.12.2). La berthierina tiende a formarse en ambientes transicionales, en sectores sometidos a la descarga fluvial de ríos que proveen grandes concentraciones de hierro (Ehrenberg, 1993; Baker et al., 2000). De esta manera, la presencia de clorita rica en hierro en la Fm. Vaca Muerta se vincularía con un aumento en el desarrollo de los sistemas fluviales, posiblemente en respuesta a un mejoramiento climático en el continente, tal como se aprecia en el incremento en los valores de CIA*-K y en la relación Al₂O₃/TiO₂ para el Berriasiano inferior (Fig. 5.25). El predominio de peloides en las facies carbonáticas de la Fm. Vaca Muerta sugiere que la berthierina precipitó como peloides, y que los mismos fueron posteriormente transportados a ambientes de cuenca y rampa externa mediante flujos turbidíticos generados por tormentas (e.g., Kietzmann et al., 2016a).

En el Valanginiano inferior bajo (Mb. Puesto Barros), no se observan cambios en el CIA*-K, ni en la relación Al₂O₃/TiO₂ (Fig. 5.25). Por otro lado, se aprecia una disminución en los contenidos de clorita, al mismo tiempo que se observa un aumento en la abundancia de illita (Fig. 5.25). El aumento en la abundancia relativa de illita sugiere un aumento en la meteorización física en el continente, ya sea producto de un cambio hacia condiciones más áridas o bien producto de actividad tectónica (Chamley, 1989; Hillier, 1995). En la literatura, no existen referencias actuales de condiciones climáticas más áridas para el Valanginiano inferior bajo (*Neocomites wichmanni*). Por otro lado, diversos autores han propuesto que la actividad de la Dorsal de Huincul fue máxima para el Valanginiano inferior (e.g., Massaferro et al., 2014; Domínguez et al., 2017) y de esta manera, el enriquecimiento relativo de illita en el la base del Mb. Puesto Barros podría estar vinculado a un aumento de la erosión concordante con un pulso de levantamiento tectónico de la Dorsal de Huincul.

La presencia de caolinita en el Valanginiano inferior alto (base del Mb. Cerro La Visera) sugiere un nuevo cambio hacia condiciones climáticas aún más húmedas en el continente (e.g., Chamley, 1989). Un aumento en los procesos de hidrólisis en el continente resultaron en un aumento del escurrimiento continental, incrementando la proporción de material clástico (cuarzo, feldespato y minerales de arcilla), cambiando de un ambiente de sedimentación mixta carbonática/silicoclástica (Mb. Puesto Barros) a un ambiente constituido esencialmente por sedimentación clástica (Mb. Cerro La Visera).



Figura 5.25: Mineralogía total, de arcillas, CIA*-K y relación Al₂O₃/TiO₂ de las margas y fangolitas de las Fms. Vaca Muerta y Quintuco en la localidad de Chacay Melehue.

5.12. Diagénesis

5.12.1. Diagénesis de la materia orgánica

Los valores de T_{max} (>470 °C) indican que la MO en ambas localidades se encuentra sobremadura (Figs. 5.15B y 5.16B), en el estadio de metagénesis y en la ventana de gas seco (Espitalié et al., 1985; Peters y Cassa, 1994). Para dichos estadios, el R₀ estimado resulta >2 %, mientras que las temperaturas de soterramiento rondarían entre los 150 y 200 °C (Tissot y Welte, 1984; Pollastro, 1993). Estas temperaturas concuerdan con la presencia de sudoita, tanto en las tobas carbonatizadas como en las margas de fondo, ya que la elevada cristalinidad de la misma sugiere temperaturas de formación de entre 180 y 200 °C (Capelli et al., 2021), en concordancia con la sobremadurez de la MO. Estas temperaturas coinciden parcialmente con las calculadas por Weger et al. (2019) para la formación de las venillas de calcita (140–195 °C) en la localidad de Puerta Curaco.

Lamentablemente, los bajos valores del IH registrados en ambas localidades impiden discriminar el tipo de querógeno original, como así también cualquier cambio en el aporte de MO. Adicionalmente, en comparación a otras localidades de estudio, los valores de COT de Chacay Melehue resultan menores que los observados en la literatura, especialmente para la Fm. Vaca Muerta, donde el COT suele oscilar entre 8–12 wt.% (Stinco y Barredo, 2014; Legarreta y Villar, 2015). Dicha disminución de COT se asocia a una combinación de procesos entre los cuales se destacan la gran transformación de la MO original a CO₂, dando lugar a la precipitación de carbonato temprano (e.g, Scasso et al., 2002; Catalano et al., 2018), la generación de hidrocarburos durante el proceso de transformación de la MO (Tissot y Welte, 1984) y la meteorización superficial (e.g., Charbonnier et al., 2020b).

5.12.2. Diagénesis de los minerales de arcilla

Teniendo en cuenta el alto grado diagenético que experimentaron la columnas en las localidades de estudio, es altamente probable que los minerales de arcilla originales se hayan transformado a otros más estables a altas temperaturas (Dunoyer de Segonzac, 1970; Hower et al., 1976; Chamley, 1989; Pollastro, 1993). Sin embargo, es posible reconstruir la mineralogía de arcillas original, analizando las transformaciones diagenéticas más probables durante el soterramiento y a partir de la comparación con las asociaciones de arcillas de la Fm. Vaca Muerta en regiones con menor nivel de diagénesis como Zapala o Malargüe.

La mineralogía de arcillas de las localidades de Chacay Melehue y Puerta Curaco se compone de I/S, clorita, caolinita e illita (Fig. 5.25). Dicha paragénesis mineral constituye una asociación clásica de minerales de arcilla de estadios diagenéticos tardíos, donde la illitización y la cloritización son las dos principales reacciones de transformación de los precursores originales (Dunoyer de Segonzac, 1970; Hower et al., 1976).

Illitización

El predominio de I/S con alto ordenamiento a lo largo de la columna es probablemente consecuencia de la transformación de esmectita a I/S (Hower et al., 1976; Pollastro, 1993). Esta transformación se conoce como illitización y es la reacción más común de los minerales de arcilla (Pollastro, 1993). La transformación de esmectita a I/S normalmente comienza entre los 50 y 60 °C (Hoffman y Hower, 1979) e incluye la incorporación de K⁺ y Al³⁺ a la estructura de la esmectita y la liberación a las aguas porales de Si⁴⁺, entre otros cationes (e.g., Worden y Morad, 2003). Tanto el K⁺ como el Al³⁺ son provistos de las soluciones porales, comúnmente a partir de la disolución de feldespato potásico o micas (Hower et al., 1976).

En la localidades ubicadas al sur de la Cuenca Neuquina, las Fms. Vaca Muerta y Picún Leufú se encuentran constituidas por esmectita y la MO se encuentra inmadura (Scasso et al., 2002, 2005; Krim et al., 2017, 2019; esta tesis), sugiriendo entonces que los I/S en Puerta Curaco y Chacay Melehue son ciertamente un producto de la transformación diagenética de esmectita a illita. Adicionalmente, el alto ordenamiento registrado (R1 a R3) en los I/S (80–90 % a >90 % de illita dentro de los I/S) sugiere temperaturas de soterramiento de entre 170–180 °C (Hoffman y Hower, 1979; Pollastro, 1993), en concordancia con lo documentado a partir de la madurez de la MO y la cristalinidad de la sudoita (ver Sección 5.12.1). Por otro lado, las bajas concentraciones de feldespato potásico (promedio entre 1 y 2 wt.%) sugieren que la disolución del mismo proveyó probablemente del K⁺ necesario para la illitización (Hower et al., 1976). Al mismo tiempo, las elevadas concentraciones de plagioclasa (promedio entre 14 y 16 wt.%) sugieren que el feldespato potásico se transformó mayormente a albita (e.g., Walker, 1984).

Cloritización

La clorita es un producto clásico de la diagénesis tardía y su presencia ha sido reportada tanto en fangolitas como en areniscas (Dunoyer de Segonzac, 1970; Scasso et al., 1989; Chamley, 1989; Beaufort et al., 2015). En las localidades de estudio, se registraron dos tipos de cloritas: las ricas en Fe/Mg y las ricas en Al (Fig. 5.8). Las del primer grupo son las más abundantes, y el alto grado de asimetría en su patrón de difracción sugiere un enriquecimiento en Fe (Moore y Reynolds, 1997). Las cloritas ricas en Al son menos abundantes que las otras, y las intensidades relativas de sus reflexiones basales sugieren una composición química similar a la de la sudoita (Fig. 5.7; Capelli et al., 2021). La sudoita ha sido descripta en la fracción <2 µm de las tobas carbonatizadas en ambas localidades y su origen está vinculado a la precipitación *in situ* a partir de soluciones porales ricas en Al, Mg y Si (Capelli et al., 2021).

Las cloritas ricas en hierro son un clásico producto de transformación diagenética de minerales de arcilla ricos en hierro, comúnmente agrupadas dentro de las facies de verdín (verdine facies) o arcillas verdes (Ehrenberg, 1993; Aagaard et al., 2000; Dowey et al., 2012; Beaufort et al., 2015). Los precursores más comunes de la clorita rica en hierro son la odinita y la berthierina, minerales eogenéticos que suelen formarse en la transición entre ambientes fluvio-deltaicos y marinos (Ehrenberg, 1993; Dowey et al., 2012). La berthierina, es un mineral autigénico que precipita cerca de la superficie en ambientes anóxicos y ricos en hierro, a partir de la interacción de minerales aluminoferrosos y las soluciones porales (Velde, 1985), mientras que algunos autores han propuesto que previo al desarrollo de berthierina, es necesaria la precipitación de odinita (Beaufort et al., 2015 y referencias en el texto). La transformación de berthierina a clorita sucede mediante interestratificados berthierina/clorita, posiblemente en estado sólido (Beaufort et al., 2015). Esta transformación se lleva a cabo en un rango variable de temperaturas que va desde los 40–60 °C y suele completarse a los 120 °C (e.g., Aagaard et al., 2000; Beaufort et al., 2015). Es decir, la transformación completa de berthierina a clorita sucede a temperaturas considerablemente menores a las calculadas para ambas localidades de estudio. Por otro lado, la clorita rica en hierro ha sido documentada como un subproducto de la conversión de esmectita a illita (Hower et al., 1976; Meunier, 2005). Sin embargo, la génesis de clorita a partir de la illitización de la esmectita no resulta un mecanismo eficaz para explicar la presencia de clorita en las fangolitas y margas de Chacay Melehue, ya que la clorita rica en hierro se encuentra prácticamente ausente en Vaca Muerta Inferior, donde los I/S representan el principal mineral de arcilla (Fig. 5.9), siendo entonces la berthierina el precursor más probable para la génesis de la clorita rica en hierro de las Fms. Vaca Muerta y Quintuco.

Sobre la presencia de caolinita en estadios sobremaduros

En estadios diagenéticos tardíos, la caolinita se transforma comúnmente a clorita o illita (e.g., Dunoyer de Segonzac, 1969; Chamley, 1989). Esta transformación ocurre comúnmente entre los 100 y 130 °C (e.g., Chamley, 1989) aunque también puede tener lugar a mayores temperaturas (170–230 °C), especialmente en aquellas litologías de baja permeabilidad (Boles y Franks, 1979; Kisch, 1983; Arostegui et al., 2006). El umbral de temperatura a partir del cual sucede la transformación depende de la litología, pH y disponibilidad de cationes en el medio poral (Dunoyer de Segonzac, 1969; Boles y Franks, 1979; Kisch, 1983; Arostegui et al., 2006). Un origen autigénico de la caolinita a partir de la transformación de feldespatos durante la telogénesis ha sido propuesto en areniscas del Mar del Norte (Ketzer et al., 2003). En ese caso, Ketzer et al. (2003) propusieron que la caolinita se generaba durante una etapa de levantamiento, remplazando a los feldespatos, micas, a la matriz y a los intraclastos de las areniscas. Sin embargo, en el caso de la Fm. Vaca Muerta, un origen telogenético para la caolinita no parece razonable, ya que la misma se ubica esencialmente en un intervalo discreto del perfil de Chacay Melehue (~ 600–700 m) y prácticamente ausente en Vaca Muerta Inferior, donde el feldespato es abundante (Fig. 5.18). Más aún, la fracción <2 μm (que fue la utilizada en este trabajo de tesis) debería excluir a la mayor parte de la caolinita diagenética, ya que la misma suele formar agregados de entre 5–10 μm cuando está reemplazando al feldespato y entre 50–100 μm cuando está remplazando a micas (e.g., Hesselbo et al., 2009). De esta manera, la presencia de caolinita en las fangolitas del sistema Vaca Muerta-Quintuco se asocia a un retardo en la transformación de caolinita pedogenética a otros minerales de arcilla, seguramente asociado a la baja permeabilidad de las rocas que limitó la circulación de los fluidos porales (e.g., Kisch, 1983; Arostegui et al., 2006), y no a procesos diagenéticos particulares como los descriptos en Ketzer et al. (2003).

5.13. Resumen

El sistema Vaca Muerta-Quintuco representa en el área de Chos Malal la transición de un ambiente de rampa carbonática externa (Fm. Vaca Muerta) a un sistema progradante mixto siliciclástico/carbonático (Fm. Quintuco). En las localidades de estudio, la MO se encuentra sobremadura y los valores de T_{max} sugieren un nivel de madurez de ventana de gas seco. La Fm. Vaca Muerta (Tithoniano-Berriasiano) se compone de fangolitas y margas ricas en MO, mientras que en la Fm. Quintuco (Valanginiano inferior) dominan las margas, las fangolitas

verdes y las areniscas finas. En función de la litología, mineralogía y geoquímica, la Fm. Vaca Muerta se subdivide en: Vaca Muerta Inferior (Tithoniano) y Vaca Muerta Superior (Berriasiano) y la Fm. Quintuco en: Mb. Puesto Barros (Valanginiano inferior bajo) y Mb. Cerro La Visera (Valanginiano inferior alto). Vaca Muerta Inferior presenta los mayores valores de COT y su acumulación se produjo a partir de una elevada productividad en la columna de agua y fuerte anoxia en el fondo marino. La mineralogía de arcillas de este intervalo sugiere condiciones paleoclimáticas relativamente áridas. La base de este intervalo se caracteriza por una excursión positiva del $\delta^{13}C_{org}$, sugiriendo un aumento en la proporción de MO terrestre. Luego, en el resto de Vaca Muerta Inferior, Vaca Muerta Superior y en el Mb. Puesto Barros, los valores del $\delta^{13}C_{org}$ sugieren un predominio de MO marina, con fluctuaciones de mayor aporte de MO terrestre, posiblemente controladas por variaciones eustáticas. Luego, en Vaca Muerta Superior (Berriasiano) se registra una disminución en el COT, probablemente asociado a una disminución de la productividad de la columna de agua, que a su vez generó un cambio hacia condiciones de mayor oxigenación en el fondo marino. Durante el Berriasiano inferior, se registra un cambio hacia condiciones de mayor humedad en el continente (S. koeneni a A. noduliferum) que habría propiciado un incremento en el desarrollo de los sistemas fluviales y generando la formación de los precursores de la clorita rica en hierro. El Mb. Puesto Barros muestra una disminución en el COT y los indicadores de la condiciones paleoredox sugieren baja productividad en la columna de agua y un incremento en la oxigenación del fondo, que probablemente se encontraba en condiciones subóxicas. Hacia el tope del intervalo se observa un aumento en el contenido de minerales de arcillas y feldespato, indicando un incremento en el aporte de material detrítico. Luego, el Mb. Cerro La Visera se compone esencialmente de material clástico, no se registra alta productividad en la columna de agua y el fondo marino fue oxigenado. El miembro evidencia el establecimiento final del sistema progradante siliciclástico, posiblemente deltaico. En Chacay Melehue, la presencia de caolinita en las fangolitas y margas del perfil en la base del Mb. Cerro La Visera sugiere un cambio hacia condiciones de mayor humedad en el continente para el Valanginiano inferior alto. La base del miembro se caracteriza por un cambio abrupto (de hasta 4,2 ‰) hacia mayores valores del $\delta^{13}C_{org}$, que en un contexto de mayor humedad marcan el inicio de la perturbación global del δ^{13} C (Evento Weissert). El inicio de esta perturbación global se registra por primera vez en la Cuenca Neuquina, en la base del Mb. Cerro La Visera y en la parte basal de la biozona de L. riveroi.

6. Región de Malargüe – localidades de Bardas Blancas y Arroyo Loncoche

6.1. Perfiles columnares

Los perfiles columnares analizados en el presente apartado fueron realizados por Kietzmann (2011). A continuación, se presenta una breve síntesis de los principales rasgos litológicos, sedimentarios y bioestratigráficos de ambas secciones. Para mayor información sobre los aspectos litológicos, microfaciales y bioestratigráficos se remite al lector a los siguientes trabajos: Kietzmann et al. (2014a, 2015) e Iglesia Llanos et al. (2017).

6.1.1. Bardas Blancas

En el perfil de Bardas Blancas (BB) la Fm. Vaca Muerta presenta un espesor de 205 m. La base de la misma es concordante con la Fm. Tordillo, mientras que el límite superior es transicional a la Fm. Agrio. El perfil se compone esencialmente de pelitas, margas y calizas (wackestones y mudstones laminados). Como facies menos abundantes, se observan concreciones carbonáticas, tobas (de hasta 20 cm de espesor) y areniscas calcáreas (de hasta 3 cm de espesor). El perfil presenta dos cuerpos intrusivos que se denominan BB1 y BB2. El Intrusivo BB1 se ubica a los 50 m del perfil y tiene un espesor de 10 m, mientras que el Intrusivo BB2 se localiza a los 165 m del perfil y presenta un espesor de 2 metros (Fig. 6.1).

6.1.2. Arroyo Loncoche

En el perfil columnar de Arroyo Loncoche (AL) la Fm. Vaca Muerta aflora con un espesor de 275 m. La misma suprayace a la Fm. Tordillo y es cubierta por las calizas de la Fm. Chachao, aunque el contacto entre ambas formaciones se encuentra cubierto (Fig. 6.1). El perfil está constituido por una alternancia de margas negras laminadas y calizas. Las calizas son principalmente packstones y wackestones y en menor medida floatstones y rudstones. Presentan laminación horizontal y laminación ondulítica, y en ocasiones bioturbación. El perfil presenta dos cuerpos intrusivos: AL1 y AL2. El Intrusivo AL1 se sitúa a los 30 m de la base del perfil y presenta un espesor de 12 m, mientras que el Intrusivo AL2 se ubica a los 90 m del perfil y presenta un espesor de 0,5 m (Fig. 6.1).

Paleoambiente sedimentario

Kietzmann et al. (2014a, 2015) reconocieron cinco asociaciones de facies: rampa externa distal a cuenca, rampa externa bioclástica, rampa media a externa proximal bioclástica, rampa media dominada por tormentas y rampa media dominada por biostromas, e interpretaron el ambiente depositacional como una rampa carbonática distal a media en ambas localidades, siendo en comparación la localidad de BB más distal respecto de la línea de costa que AL. En la Figura 6.1 se destacan los arreglos litológicos, las asociaciones de facies, la bioestratigrafía, las secuencias depositacionales (CS 1 a 5) y la posición de las muestras analizadas de ambos perfiles.



Figura 6.1: Perfiles litológicos y secuencias depositacionales de la Fm. Vaca Muerta en las localidades de Bardas Blancas y Arroyo Loncoche, junto a la posición de las muestras analizadas. AF = Asociaciones de facies (1–5) de Kietzmann et al. (2014a, 2015).
6.2. Mineralogía total

6.2.1. Bardas Blancas

Las fangolitas y margas, que de aquí en adelante se referirán como margas, se encuentran constituidas por cuarzo (10–55 wt.%), calcita (0–62 wt.%), plagioclasa (5–32 wt.%), feldespato potásico (0–9 wt.%), fluorapatita (0–10 wt.%) y minerales de arcilla (16–57 wt.%). Cuatro muestras presentan dolomita (0–6 wt.%), mientras que una muestra presenta yeso (5 wt.%) y jarosita (5 wt.%). Las calizas presentan la misma mineralogía que las margas, pero con distinta abundancia relativa, registrándose cuarzo (0–19 wt.%), calcita (65–88 wt.%), plagioclasa (1–9 wt.%), feldespato potásico (0–1 wt.%), fluorapatita (0–4 wt.%) y minerales de arcilla (1–24 wt.%). En ocasiones se registra también dolomita (0–1 wt.%) y pirita (0–2 wt.%). La composición mineralógica promedio de ambas litologías se muestran en la Figura 6.2, mientras que los difractogramas representativos en la Figura 6.3.



Figura 6.2: A) Composición mineralógica promedio de las margas y calizas de la Fm. Vaca Muerta en la localidad de Bardas Blancas. C = Cuarzo, Ca = Calcita, P = Plagioclasa, FK = Feldespato potásico, Fa = Fluorapatita, Ma = Minerales de arcilla.



Figura 6.3: Difractogramas obtenidos sobre muestra total de las margas (BB 78 y 91) y calizas (BB 9) de la Fm. Vaca

Muerta en la localidad de Bardas Blancas. C = Cuarzo, Ca = Calcita, FK = Feldespato potásico, P = Plagioclasa, Ma = Minerales de arcilla, Cao = Caolinita, Fa = fluorapatita.

La mineralogía total de las margas resulta relativamente estable a largo del perfil (Fig. 6.4). Se aprecia una suave de disminución en el contenido de cuarzo desde la base de la formación y hasta los 200 m. Luego, se observa un incremento en el contenido hasta el final del perfil, alcanzando los mayores valores (55 wt.%). El contenido de carbonato resulta muy variable y se registra una tendencia sutil de crecimiento hasta los 100 m del perfil, seguida por una tendencia general de decrecimiento hasta los 180 m (Fig. 6.4). Por encima, el contenido de carbonato se incrementa hasta los 200 m, seguido por una disminución hacia el final de perfil (Fig. 6.4). El contenido de feldespato es relativamente estable en los 90 m basales del perfil, oscilando entre 10 y 20 wt.% (Fig. 6.4). Por encima, se observa un aumento progresivo en el contenido hasta los 180 m, donde se alcanzan los máximos valores (~ 40 wt.%). Por encima, el contenido de feldespato disminuye hasta el tope del perfil (Fig. 6.4). La abundancia relativa de minerales de arcilla es similar a lo largo del perfil, oscilando generalmente entre 30 y 50 wt.% y se observan máximos locales en la base y a los 140 m (Fig. 6.4). El contenido de fluorapatita es bajo y estable (<1 wt.%) en los 75 m basales del perfil. Luego, se observa una tendencia de crecimiento hasta los 163 m del perfil, alcanzando valores máximos de 10 wt.% (Fig. 6.4). Por encima, el contenido de fluorapatita disminuye progresivamente hacia el tope del perfil.



Figura 6.4: Perfil columnar y mineralogía total de las margas de la Fm. Vaca Muerta en la localidad de Bardas Blancas. La línea negra es la media móvil (3).

6.2.2. Arroyo Loncoche

Las margas se encuentran constituidas por cuarzo (5–42 wt.%), calcita (0–62 wt.%), plagioclasa (5–32 wt.%), feldespato potásico (1–22 wt.%), fluorapatita (0–17 wt.%) y minerales de arcilla (16–69 wt.%). Adicionalmente se registró yeso en 4 muestras, cuya máxima concentración alcanzó el 8 wt.%. La composición promedio de la mineralogía total de las margas se muestra en la Figura 6.5A.



Figura 6.5: A) Composición mineralógica promedio de las margas de la Fm. Vaca Muerta en la localidad de Arroyo Loncoche. C = Cuarzo, Ca = Calcita, P = Plagioclasa, FK = Feldespato Potásico, Fa = Fluorapatita,
Ma = Minerales de arcilla. B) Composición promedio de la mineralogía de arcillas de las margas de la Fm. Vaca Muerta en la localidad de Arroyo Loncoche. Es = Esmectita, C/S = Interestratificados clorita/esmectita, I/S = Interestratificados illita/esmectita, I = Illita, ChI = Clorita, Cao = Caolinita.

Respecto a las tendencias verticales, la abundancia de cuarzo es estable y cercana al 20 wt.% en los 60 m basales del perfil. Por encima y hasta el tope del perfil, los valores son relativamente menores (cercanos a 15 wt.%) y el contenido relativo varía siguiendo ciclos de crecimiento/decrecimiento, cuyos espesores oscilan entre 30 y 60 m (Fig. 6.6). Se observa un incremento en el contenido de cuarzo entre los 135 y 155 m y otro entre los 185 y 220 m, alcanzando los máximos valores del perfil: 38 y 42 wt.% respectivamente (Fig. 6.6). Respecto al carbonato, se observa una tendencia general de incremento desde la base y hasta los 115 m del perfil. Por encima, se observan al menos 3 ciclos de crecimiento/decrecimiento, asociados a los decrecimientos/incrementos descriptos para el cuarzo (Fig. 6.6). Tanto los feldespatos (~ 15–20 wt.%) como los minerales de arcilla (~ 20–40 wt.%) presentan una tendencia relativamente estable hasta los 115 m del perfil. Por encima, y hasta el final de perfil, se observan dos ciclos de crecimiento y decrecimiento para ambos grupos minerales, cuyos espesores son 70 y 90 m respectivamente (Fig. 6.6). Respecto al contenido de feldespatos, se observan tres niveles de concentraciones anómalas (~ 40 wt.%): a los 29 y 44 m del perfil (muestras L5 y L6) y a los 90 m (muestra L30), ubicadas próximas a los intrusivos (Fig. 6.6). En líneas generales, el contenido de

fluorapatita aumenta desde la base y hasta los 75 m del perfil donde se registran valores por encima del 4 wt.% (Fig. 6.6). Luego, entre los 75 y 120 m, el contenido es relativamente estable y cercano al 2 wt.%. Por encima, y hasta el final del perfil, se observan ciclos de crecimiento y decrecimiento de hasta 75 m de espesor, cuyo contenido oscila entre 1 y 7 wt.%. Dentro de estas tendencias, se registran dos niveles con concentraciones anómalas: el primero se ubica a los 45 m y presenta un contenido de 17 wt.% mientras que el segundo se registra a los 251 m y presenta un contenido de 12 wt.% (Fig. 6.6).



Figura 6.6: Perfil columnar y mineralogía total de las margas de la Fm. Vaca Muerta en la localidad de Arroyo Loncoche. La línea negra es la media móvil (3), la línea gruesa punteada marca tendencias generales, mientras que la roja marca tendencias secundarias. Se destacan dos muestras cuyos contenidos de fluorapatita están fuera de escala (17 wt.% a los 45 m y 12 wt.% a los 251 m).

6.3. Mineralogía de arcillas: fracción <2 μm

6.3.1. Bardas Blancas

La mineralogía de arcillas se encuentra constituida por I/S (2–77 %), illita (3–64 %), caolinita (0– 87 %), clorita (0–17 %), C/S (0–64 %) y esmectita (0–19 %).

Los I/S tienen un ordenamiento R1 y en promedio el porcentaje de capas expandibles dentro de los I/S es entre 10 y 20 %. Por otro lado, los C/S se encuentran constituidos principalmente por clorita, cuya abundancia relativa es entre 60 y 90 % (Fig. 6.7).



Figura 6.7: Difractogramas representativos de la mineralogía de arcillas (fracción <2 μm) de la Fm. Vaca Muerta en las localidades de Bardas Blancas y Arroyo Loncoche. La muestra BB 82 (marga) se encuentra constituida por C/S, I/S e illita, mientras que la BB 71 (caliza) se encuentra compuesta principalmente por caolinita, I/S e illita, y en menor medida por clorita y esmectita. La muestra L 64 (marga) se encuentra constituida esencialmente por esmectita y muy bajas proporciones de illita, mientras que la CL 32 (caliza) se encuentra compuesta esencialmente por caolinita y por muy bajas proporciones de I/S, illita y clorita. EG = Etilenglicol, N = natural, C = calcinada. CL 32, BB 71 y BB 82 = muestras de la localidad de Bardas Blancas, L 64 = muestra de la localidad de Arroyo Loncoche.

Comparación entre la mineralogía de arcillas en margas y calizas

Antes de estudiar las variaciones verticales de los minerales de arcilla en la columna, se comparó la mineralogía de arcillas de las calizas con la de las margas. Esto se hizo con la finalidad de evitar la introducción de sesgos mineralógicos asociados a los cambios litológicos. Por ejemplo, estudios mineralógicos realizados en pares marga/caliza muestran que en ocasiones las margas se enriquecen en caolinita e illita mientras que las calizas tienden a enriquecerse en esmectita (Chamley, 1989). Este fenómeno se debe a que la ciclicidad de los pares marga/caliza suele deberse a ciclicidades climáticas, donde la sedimentación de margas sucede en climas con mayor humedad, mayor meteorización química en el continente, enriqueciéndose así en caolinita. Por otro lado, lo opuesto sucede durante la sedimentación de las calizas, que tienden a enriquecerse en esmectita (e.g., Chamley, 1989; Martinez, 2018).

La composición promedio de la mineralogía de arcillas de ambas litologías se muestra en la Figura 6.8. En la misma se aprecia un incremento de 10 % de I/S en las margas respecto a la composición promedio de las calizas, que en comparación a las margas se enriquecen en illita (9 %). La abundancia promedio del resto de los minerales de arcilla (caolinita, esmectita, clorita e C/S) no varía significativamente en función de la litología (Fig. 6.8). Si bien se reconocen variaciones en la composición promedio de los minerales de arcilla de las margas y calizas, las variaciones son pequeñas y se ubican dentro del error de determinación del método. Esto sugiere que la litología (marga *vs* caliza) no ejerce un fuerte control sobre las asociaciones de arcillas finales. Debido a que la litología de arcillas de las calizas puede analizarse en conjunto a la de las margas a la hora de estudiar las variaciones verticales de las mismas, descartando sesgos asociados a la litología. El sutil incremento en I/S en las margas respecto a las calizas (y el respectivo incremento de illita en las calizas) podría asociarse a una leve señal climática de los pares marga/caliza asociada a ciclos de Milankovitch (Chamley, 1989; Martinez, 2018), pero que no interfiere en la tendencia vertical de los minerales de arcilla en el perfil.



Fig. 6.8: Composición mineralógica promedio de la mineralogía de arcillas de las margas y calizas en la localidad de Bardas Blancas. Es = Esmectita, C/S = Interestratificados clorita/esmectita, I/S = Interestratificados illita/esmectita, I = Illita, ChI = Clorita, Cao = Caolinita.

Respecto a la distribución vertical, se observa un predominio de I/S, caolinita e illita a lo largo de todo el perfil (Fig. 6.9). Los 40 m basales del perfil se caracterizan por una gran variación mineralógica, destacándose valores máximos de caolinita, asociado a una disminución de I/S y 149

(Fig. 6.9). Luego, desde los 40 m y hasta los 160 m el contenido de caolinita se mantiene relativamente alto y estable, disminuyendo en consecuencia el contenido de illita y de I/S. Por encima, desde los 160 m y hasta el final del perfil, aumenta la proporción de I/S e illita y disminuye la abundancia de caolinita (Fig. 6.9).

La clorita se encuentra presente en casi todo el perfil y en muy bajas concentraciones, mientras que la esmectita se distribuye de manera aislada a lo largo del perfil y en bajas proporciones (Fig. 6.9). Por otro lado, los C/S se observan exclusivamente por encima y debajo del Intrusivo BB1 y también por encima del Intrusivo BB2 (Fig. 6.9).

Los cambios en la abundancia relativa de los minerales de arcilla se ilustran con claridad en la relación caolinita/illita (C/I) que varía entre 0 y 28 (promedio 14) y permite discriminar cuatro intervalos (1 a 4) en el perfil (Fig. 6.9). El Intervalo 1 (0–40 m) presenta valores de C/I altamente variables, observándose los máximos valores del perfil. El Intervalo 2 (40–75 m) presenta valores de C/I bajos y estables, mientras que el Intervalo 3 (75–170 m) presenta un incremento gradual, alcanzando un valor máximo local a los 140 m. El Intervalo 4 (170–205 m) se caracteriza por una relación C/I muy baja y estable (Fig. 6.9).

6.3.2. Arroyo Loncoche

La mineralogía de arcillas se encuentra constituida por I/S (0–53 %), illita (0–72 %), caolinita (0– 56 %), clorita (0–8 %), C/S (0–100 %) y esmectita (0–84 %) y la mineralogía promedio se ilustra en la Figura 6.5B.

Los I/S presentan un ordenamiento R1 y en promedio el porcentaje de capas expandibles dentro de los I/S es entre 20 y 30 %. Los C/S se reconocen solo en tres muestras que se caracterizan por presentar un patrón de difracción muy pobre, donde solo se advierte la difracción correspondiente al plano 002, que en la muestra natural se encuentra en 6,2 °20, migrando hacia 5,7 °20 en la glicolada. El mal desarrollo del patrón de difracción no permite estimar la abundancia relativa de esmectita dentro de los C/S.

Respecto a la distribución vertical, se observa un predominio de I/S, illita y caolinita a lo largo del perfil, mientras que los C/S, la esmectita y la clorita se observan en intervalos discretos del mismo (Fig. 6.9). Los 30 m basales se caracterizan por una gran variación mineralógica, donde predominan los I/S y la illita, alternando con altas concentraciones de esmectita y C/S. Luego, desde los 30 m y hasta los 90 m aumenta el contenido relativo de caolinita, y la mineralogía se torna relativamente estable (Fig. 6.9). Por encima y hasta los 195 m, se observa una tendencia general de aumento del contenido de caolinita. Luego, desde los 195 m y hasta el final del perfil, aumenta notoriamente el contenido de esmectita, disminuyendo principalmente la abundancia relativa de illita (Fig. 6.9).

La relación C/I varía entre 0 y 5 (promedio 1), reconociéndose los mismos cuatro intervalos que en la localidad de Bardas Blancas. El Intervalo 1 (0–75 m) se caracteriza por una relación C/I oscilante entre 0 y 1,5, mientras que el Intervalo 2 (75–130 m) se caracteriza por una relación C/I relativamente baja (<1). El Intervalo 3 (130–262 m) presenta una tendencia progresiva de incremento en la relación C/I, alcanzando un máximo de 5 a los 262 m. El Intervalo 4 se desarrolla en la parte alta del perfil (262–275 m) y se caracteriza por una disminución abrupta en la relación C/I (<1).



Figura 6.9: Distribución vertical de los minerales de arcilla (<2 μm) y los Intervalos obtenidos a partir de la relación caolinita/illita de la Fm. Vaca Muerta en las localidades de Bardas Blancas y Arroyo Loncoche. Ambos perfiles presentan la misma escala vertical y se encuentran nivelados a la base del Berriasiano. Val = Valanginiano,
 Inf = Inferior, M = Medio, Int. = Intervalos, I/S = Interestratificados illita/esmectita,
 C/S = Interestratificados clorita/esmectita.

6.4. Pirólisis Rock-Eval: contenido, tipo y madurez de la materia orgánica

6.4.1. Bardas Blancas

El COT varía entre 0,14 y 3,66 wt.% (promedio 0,85 wt.%) en las calizas y entre 0,14 y 9,38 wt.% (promedio 1,64 wt.%) en las margas. Si bien las margas se enriquecen en COT respecto a las

calizas, la tendencia vertical de COT resulta poco dependiente de la litología, observándose valores bajos y altos para ambas litologías en la misma posición estratigráfica (Fig. 6.10). En función del COT, se distinguen cuatro zonas del perfil con alto COT (COT>2 wt.%). La primera zona se desarrolla entre los 0 y 14 m y presenta el máximo valor de COT de la columna: 9,38 wt.% (Fig. 6.10). Luego, entre los 14 y 50 m del perfil, los valores se tornan estables y cercanos a 0,50 wt.%. La segunda zona con alto COT se ubica entre los 62 y 73 m y se alcanzan valores de hasta 6,19 wt.% (Fig. 6.10). Por encima, entre los 73 y los 125 m los valores son relativamente estables y cercanos a 1 wt.%. Luego, se desarrolla la tercera zona de alto COT entre los 125 y 150 m, donde el COT alcanza el 4,34 wt.%. Por encima, entre los 150 y 195 m los valores de COT bajan hasta 0,5 wt.%, mientras que una cuarta zona de alto COT se desarrolla entre los 195 y 205 m, donde se registran valores de hasta 5,40 wt.% (Fig. 6.10).

Los valores de $COT_{original}$ varían entre 0,28 y 15,31 wt.% (2,69 ± 2,96 wt.%) y verticalmente desarrollan la misma tendencia que los valores de $COT_{presente}$. En comparación a estos últimos, el valor promedio y el máximo de $COT_{original}$ son 1,9–1,6 veces mayor respectivamente que los valores de $COT_{presente}$.

El IH varía entre 29 y 367 mg HC/g COT en las calizas (promedio 204 mg HC/g COT), mientras que en las margas varía entre 28 y 317 mg HC/g COT (promedio 142 mg HC/g COT). Por otro lado, el IO de las calizas varía entre 7 y 271 mg CO₂/g COT (promedio 86 mg CO₂/g COT) mientras que el de las margas entre 12 y 411 mg CO₂/g COT (promedio 89 mg CO₂/g COT). Se observa una moderada correlación positiva entre el IH y el COT en las calizas ($R^2 = 0,28$, n = 13) y una buena correlación positiva de dichos valores para las margas ($R^2 = 0,56$, n = 23), donde los mayores valores de IH se corresponden con los mayores valores de COT. Esto se observa con claridad en la Figura 6.10, donde se aprecia que las zonas con alto COT suelen presentar altos valores de IH. Respecto a las muestras ubicadas en las proximidades a los cuerpos intrusivos, algunas mediciones fueron descartadas de los análisis producto de los bajos valores de S₂ obtenidos en la pirólisis. La caliza ubicada inmediatamente por debajo del Intrusivo BB1 (49,6 m) presenta valores apropiados para el análisis, mientras que las margas ubicadas por debajo de dicha caliza (45,5 y 34,8 m respectivamente) fueron descartadas producto de los bajos valores de S₂. Por otro lado, la marga ubicada inmediatamente por encima del Intrusivo BB1 (62,3 m) también fue descartada de los análisis, mientras que la marga y la caliza ubicadas por encima de esta (67,4 y 71,5 m respectivamente) presentaron valores apropiados para el análisis. En el caso del Intrusivo BB2, las muestras situadas por debajo del cuerpo (150 y 163,5 m) presentan valores apropiados para el análisis. Por el contrario, las dos muestras de margas ubicadas por encima del Intrusivo BB2 (171,2 y 179,3 m respectivamente) fueron descartadas.



Figura 6.10: Distribución vertical de COT, IH y δ¹³C_{org} en la Fm. Vaca Muerta en la localidad Bardas Blancas y de COT e IH en la localidad de Arroyo Loncoche. Obsérvese que para ambas localidades no se han graficado valores de IH en aquellas muestras que presentaron valores bajos del pico S₂ (ver Capítulo 3). Los valores de corte del tipo de querógeno (IH = 200 mg HC/g COT e IH = 400 mg HC/g COT) para los querógenos II, II-III y III surgen del diagrama tipo Van Krevelen (Fig. 6.11; Frimmel et al., 2004).

Al graficar el IH vs IO se observa que el querógeno de las muestras de margas y calizas se ubica en tres campos de querógenos del diagrama de Van Krevelen: tipo II/III, tipo III y tipo IV (Fig. 6.11A). El querógeno tipo II/III se compone de una mezcla de querógenos tipo II (fito- y zooplancton marino) y tipo III (plantas terrestres) y suele presentar valores de IH entre 200 y 300 mg HC/g COT, mientras que el querógeno tipo III presenta valores de IH entre 50 y 200 mg HC/g COT (Peters y Cassa, 1994). Por otro lado, el querógeno tipo IV presenta valores de IH

Los valores T_{max} varían entre 431 y 446 °C (promedio 439 °C), indicando que la MO se encuentra madura y en ventana de generación de petróleo (Fig. 6.12A; Peters, 1986; Peters y Cassa, 1994).



Figura 6.11: **A**) Diagrama IH *vs* IO indicando los distintos tipos de querógenos para las margas (triángulos verdes) y calizas (círculos azules) de la localidad de Bardas Blancas. **B**) Similar a A, pero indicando el contenido de carbono orgánico total (COT) de las margas (círculos verdes) y de las calizas (círculos azules). **C**) IH *vs* IO de las margas de la Fm. Vaca Muerta de la localidad de Loncoche. **D**) Similar a C, pero indicando el contenido de COT de las muestras.

6.4.2. Arroyo Loncoche

El COT varía entre 0,05 y 8,76 wt.% (promedio 1,25 wt.%) y se destacan dos zonas con altos valores de COT (Fig. 6.10). Desde la base y hasta los 45 m del perfil se observan bajos valores de COT (0–2 wt.%). Luego, entre los 49 y 63 m se desarrolla la primera zona de alto COT del perfil, donde se alcanzan valores de hasta 6,16 wt.% (Fig. 6.10). Por encima, entre los 63 y 120 m el COT es bajo y estable y cercano al 0,8 wt.%, y aumentando a 1 wt.% entre los 120 y 150 m. Luego, entre los 150 y 190 m se desarrolla la segunda zona de alto COT, registrando el máximo valor de la columna: 8,76 wt.% (Fig. 6.10). Por encima de esta zona y hasta el tope del perfil, se observa una disminución abrupta del COT, con valores estables y cercanos al 0,1 wt.% (Fig. 6.10). El IH varía entre 21 y 619 mg HC/g COT (promedio 269 mg HC/g TOC), mientras que el IO varía entre 19 y 419 mg CO₂/g COT (promedio 119 mg CO₂/g COT), y se observa una moderada

correlación positiva entre el IH y el COT ($R^2 = 0,55$, n = 35) que se aprecia con claridad al observar la tendencia vertical de ambas variables (Fig. 6.10). El análisis del IH excluyó a la mayoría de las muestras ubicadas entre los 0 y 50 m del perfil y entre los 200 y 270 m (Fig. 6.10), debido a los bajos valores del pico S₂ (ver Capítulo 3). Las muestras ubicadas en contacto con el Intrusivo AL1 se ubican dentro de intervalo basal no analizado (Fig. 6.10). En el caso de las muestras ubicadas próximas al Intrusivo AL2, no se observan cambios significativos en la tendencia general del IH por debajo del mismo, mientras que las muestras ubicadas por encima fueron descartadas del análisis y presentaron valores del IH menores a 100 mg HC/g COT. La muestra ubicada inmediatamente por encima del Intrusivo AL2 presentó un valor de IH de 7 mg HC/g COT y también fue excluida del análisis debido al bajo valor del pico S₂.

Los valores de $COT_{original}$ varían entre 0,11 y 10,33 wt.% (2,07 ± 2,12 wt.%) y verticalmente desarrollan la misma tendencia que los valores de $COT_{presente}$. En comparación a estos últimos, el valor promedio y el máximo de $COT_{original}$ son entre 1,6 y 1,1 veces mayor que los respectivos valores de $COT_{presente}$.

Al observar el diagrama de IH *vs* IO se aprecia que la mayoría de las muestras se ubican en tres campos de querógeno: II, II/III y III (Fig. 6.11C), mientras que dos muestran se ubican en el campo IV y otras cuatro muestras, que presentan valores muy altos del IO (>300 mg CO₂/g COT), quedan por fuera de los campos habituales.

Los valores de T_{max} varían entre 420 y 445 (promedio 435 °C) indicando que la MO se encuentra en el límite entre el estadio inmaduro y la ventana de petróleo (Fig. 6.12B; Peters, 1986; Peters y Cassa, 1994). Al graficar el IH *vs* T_{max} se observa que en general las muestras que presentan un querógeno del tipo II/III a III presentan mayores valores de T_{max} , mientras que las muestras con querógenos del tipo II presentan T_{max} menores (Fig. 6.12B).



Figura 6.12: A) Valores de IH vs T_{max} de las margas (triángulos verdes) y de las calizas (círculos azules) de la Fm. Vaca
 Muerta en la localidad de Bardas Blancas, indicando que la materia orgánica se encuentra madura, en la ventana de generación de petróleo. B) IH vs T_{max} de las margas de la Fm. Vaca Muerta en la localidad de Arroyo Loncoche

indicando que la materia orgánica se encuentra en el límite entre el estadio inmaduro y la generación de petróleo. Campos del querógeno de Hakimi et al., 2018, P = Petróleo, GH = Gas húmedo, GS = Gas seco.

6.5. Composición isotópica del carbono de la materia orgánica (δ¹³C_{org})

6.5.1. Bardas Blancas

El $\delta^{13}C_{org}$ de las margas varía entre -24,1 y -31,0 ‰ VPDB (promedio -28,0 ‰ VPDB) mientras que en las calizas varía entre -22,8 y -34,1 ‰ VPDB (promedio -27,8 ‰ VPDB). Se observan dos excursiones positivas de los isótopos de carbono (EPIC): EPIC A y EPIC B (Fig. 6.10). La EPIC A es una excursión positiva de hasta 4,3 ‰ que se desarrolla en los 6 m basales de la unidad y en donde los valores del $\delta^{13}C_{org}$ se ubican entre los 23 y -25 ‰ (Fig. 6.10). Por encima, los valores oscilan entre -27,6 y -29,5 ‰ en el resto de la columna. La EPIC B se desarrolla en la sección superior del perfil (~ 200 m) y se caracteriza por una excursión de 4,3 ‰ de magnitud y en donde el $\delta^{13}C_{org}$ alcanza los -24,1 ‰ (Fig. 6.10).

Se observa una muy baja correlación positiva entre el IH y el $\delta^{13}C_{org}$ para las margas (R² = 0,19, *n* = 23) y para las calizas (R² = 0,33, *n* = 13), donde los mayores valores de IH suelen presentar mayores valores del $\delta^{13}C_{org}$. Al mismo tiempo, dada la correlación positiva entre el IH y el COT, los mayores valores de COT suelen estar asociados a valores más altos de $\delta^{13}C_{org}$.

6.6. Contribuciones del estudio mineralógico y geoquímico a la reconstrucción paleoambiental de la Fm. Vaca Muerta

En las localidades de estudio, los depósitos de la Fm. Vaca Muerta fueron interpretados como un ambiente de rampa carbonática homoclinal distal a media, cuyo sentido principal de progradación fue desde el este y hacia el oeste (Kietzmann et al., 2014a). La ritmicidad que se observa en los ciclos marga/caliza responde a ciclos orbitales de precesión (20 ky) y de excentricidad (90–120 y 400 ky), donde el origen de la ciclicidad se vincula probablemente a variaciones en la tasa de exportación del carbonato (Kietzmann et al., 2015). En la localidad de Bardas Blancas, los análisis de facies permitieron subdividir a la unidad en cuatro asociaciones de facies: rampa externa distal a cuenca, rampa externa proximal, rampa media dominada por HCS y rampa media a externa proximal bioclástica. Por otro lado, la localidad de Arroyo Loncoche se constituye principalmente de depósitos de rampa externa proximal, rampa externa distal a cuenca y en menor medida de depósitos de rampa media a externa proximal bioclástica (Kietzmann et al., 2014a). De esta manera, en un contexto paleogeográfico general de la plataforma mendocina para el Tithoniano-Berriasiano inferior, los depósitos de la localidad de Arroyo Loncoche resultan más someros (rampa media a externa proximal bioclástica), que los de Bardas Blancas (rampa externa proximal; Fig. 6.13).



Figura 6.13: Reconstrucción paleoambiental del sector mendocino de la Cuenca Neuquina para el Tithoniano superior-Berriasiano inferior (Kietzmann et al., 2014a). Se observa que el sentido general de profundización de la rampa es hacia el oeste. Los depósitos de Arroyo Loncoche se ubican dentro de un ambiente de rampa media a externa proximal bioclástica y los de Bardas Blancas en la transición hacia un ambiente de rampa carbonática externa proximal. Los triángulos blancos representan otras localidades estudiadas en Kietzmann et al. (2014). AL = Arroyo Loncoche, BB = Bardas Blancas.

6.6.1. Cambios en la mineralogía total y sus implicancias paleoambientales

Las margas de ambas localidades presentan una mineralogía total relativamente homogénea a lo largo del perfil, donde no se observan cambios verticales abruptos. Por otro lado, las margas de ambas localidades presentan una composición mineralógica muy similar, donde ambas localidades tienen la misma contribución promedio de minerales de arcilla (33–34 wt.%) y similares contenidos de feldespatos totales (17 wt.% en Arroyo Loncoche y 12 wt.% en Bardas Blancas). La diferencia en la abundancia de feldespatos totales se debe a la mayor abundancia relativa de feldespato potásico en Arroyo Loncoche, donde el promedio es 5 wt.%, mientras que el promedio de feldespato potásico es 1 wt.% en Bardas Blancas. Esta diferencia en el contenido de feldespato potásico entre ambas localidades puede deberse a fenómenos diagenéticos que serán discutidos en el Capítulo 7.

Por otro lado, las margas de Arroyo Loncoche presentan un promedio mayor de carbonato (27 wt.%) respecto a las margas de Bardas Blancas (24 wt.%), mientras que la tendencia opuesta se registra en el contenido de cuarzo (21 wt.% en Arroyo Loncoche y 28 wt.% en Bardas Blancas). De esta manera, se observa un enriquecimiento de carbonato en sectores más proximales de la rampa, y una disminución del mismo hacia sectores más distales a la línea de costa (e.g., Flügel,

2004). Esta tendencia se opone a lo descripto en trabajos de subsuelo realizados por Domínguez et al. (2014), donde los sectores de *bottomset* de la clinoforma tienden a enriquecerse en carbonato en comparación a los sectores de *foreset*, que se enriquecen en minerales de arcillas. Domínguez et al. (2014) sugieren que una importante parte del carbonato de los sectores de *bottomset* podría ser de origen autigénico. Por otro lado, Marchal et al. (2016a) observaron una tendencia opuesta a lo de Domínguez et al. (2014), donde los *bottomsets* se enriquecen en sílice (cuarzo + feldespatos), mientras que hacia los *foresets* las rocas se enriquecen en carbonatos, al igual que Desjardins y Aguirre (2016) quienes también observaron un incremento en la abundancia de carbonato hacia sectores más proximales de la rampa, en concordancia con lo observado en las localidades de estudio (Fig. 6.14).

La diferencia observada entre el contenido de carbonato y cuarzo entre sectores de rampa media a externa suele explicarse por un aumento en la abundancia relativa de partículas intracuencales calcáreas hacia sectores proximales o de rampa media (Burchette y Wright, 1992). Por otro lado, un aumento de cuarzo en los sectores distales de la rampa (rampa externa a cuenca) se asocia a un aumento en la abundancia relativa de partículas terrígenas (Burchette y Wright, 1992). En este caso, resulta curioso que en ambas localidades, no se observan cambios significativos en la abundancia de feldespatos y minerales de arcilla. De esta manera, es posible que los cambios observados en las abundancias relativas de cuarzo y de carbonato no se expliquen producto de un efecto dilutorio del carbonato sobre las partículas (Bardas Blancas). Esto podría ser producto de un incremento de la productividad marina en sectores distales, por ejemplo a partir de un incremento en la abundancia relativa de los radiolarios. El mayor COT promedio medido en Bardas Blancas (1,64 wt.% *vs* el 1,25 wt.% de Arroyo Loncoche) también sugiere un incremento en la productividad de la columna de agua en los sectores más distales de la rampa.



Figura 6.14: Diagrama ternario cuarzo + feldespato, minerales de arcilla y carbonato de las margas de la Fm. Vaca Muerta en las localidades de Bardas Blancas (triángulos verdes) y Arroyo Loncoche (triángulos rojos). Los triángulos grandes muestran la composición promedio para ambas localidades, observándose un pequeño enriquecimiento en cuarzo + feldespatos en la localidad de Bardas Blancas, mientras que la localidad de Arroyo Loncoche presenta un incremento en carbonatos.

Al observar la mineralogía total de ambas localidades, se observa un enriquecimiento en minerales de arcilla en la transgresión inicial (Tithoniano inferior), registrándose las mayores abundancias de minerales de arcilla en ambos perfiles (~ 50–70 wt.%; Figs. 6.4 y 6.6). El enriquecimiento de minerales de arcilla en un contexto transgresivo es producto de una disminución en el contenido de calcita (Kietzmann et al., 2016a). Luego, desde el Tithoniano medio al Berriasiano inferior (*P. zitteli* a parte media de *S. koeneni*) el contenido de calcita aumenta en respuesta a una progradación general del sistema carbonático, similar a lo observado en sectores distales de la cuenca (e.g., Chacay Melehue).

En el Berriasiano inferior (*S. koeneni*) se observa un incremento de cuarzo y feldespato y una disminución de calcita en ambas localidades, siendo este cambio más evidente en Arroyo Loncoche (Figs. 6.17 y 6.18). Este incremento en el contenido de cuarzo, feldespato y minerales de arcilla también se asocia a un incremento en fluorapatita y en COT. Luego, en el Berriasiano superior (*S. damesi*) se observan altos valores de minerales de arcilla y feldespatos y una disminución en el contenido calcita en Arroyo Loncoche. Sin embargo, este intervalo presenta un pequeño espesor en Bardas Blancas, además de que la mineralogía original se encuentra afectada por el Intrusivo BB2 (Fig. 6.18).

En el tramo alto del perfil de Bardas Blancas (Valanginiano inferior) se observa un incremento en el contenido de cuarzo y una disminución de carbonato, asociado a una nueva transgresión marina (CS 5). El intervalo temporal equivalente se encuentra cubierto en Arroyo Loncoche, probablemente debido al bajo porcentaje de carbonato, que le confiere a las rocas una mayor susceptibilidad a la erosión.

6.6.2. Diferencias en la relación caolinita/illita entre ambas localidades: posibles orígenes e implicancias

En sedimentos marinos poco diagenizados, la caolinita y la illita suelen generarse partir de procesos de meteorización en el continente. La illita suele formarse a partir de la meteorización física de rocas cristalinas de basamento, mientras que la caolinita a partir de meteorización física o de generación de suelos (Chamley, 1989; Hillier, 1995; Deconinck et al., 2003). De esta manera, los mayores valores en la relación caolinita/illita (C/I), para una misma zona de procedencia, se

vincularían a un incremento en los procesos de meteorización química en el continente, que favorecieron el desarrollo de suelos y el posterior enriquecimiento de caolinita en los sedimentos.

La relación C/I presenta una tendencia vertical muy similar en ambas localidades, pudiéndose correlacionar los cuatro intervalos descriptos (Fig. 6.9). El Intervalo 1 presenta una edad Tithoniano inferior a superior (*V. andesensis* a parte alta de *W. internispinosum* en Bardas Blancas, *V. andesensis* a parte media de *W. internispinosum* en Arroyo Loncoche), el 2 una edad Tithoniano superior (parte alta de *W. internispinosum* a parte alta de *C. alternans* en Bardas Blancas, parte baja de *W. internispinosum* a parte media de *C. alternans* en Bardas Blancas, parte baja de *W. internispinosum* a parte media de *C. alternans* en Bardas Blancas, parte baja de *W. internispinosum* a parte media de *C. alternans* en Arroyo Loncoche), el 3 se desarrolla en el Berriasiano inferior a superior (parte alta de *C. alternans* a parte media de *S. damesi* en Bardas Blancas, parte media de *C. alternans* a parte media de *S. damesi* en Arroyo Loncoche) y el 4 se desarrolla en el Berriasiano superior (*S. damesi* en Arroyo Loncoche) y extendiéndose hasta el Valanginiano inferior en Bardas Blancas (parte media de *S. damesi* a *L. riveroi*).

Pese a que ambas columnas presentan los mismos intervalos, se advierte que la magnitud de la relación C/I varía considerablemente entre ambas localidades. En Bardas Blancas, la relación C/I fluctúa entre 0 y 28 (promedio 4) mientras que en Arroyo Loncoche entre 0 y 5 (promedio 1). Los cambios en la magnitud de la relación C/I entre ambas secciones pueden deberse a: 1) un enriquecimiento diagenético de caolinita en la localidad de Bardas Blancas, 2) efectos de segregación diferencial de los minerales de arcilla o 3) efectos del preparado de la muestra y/o condiciones de barrido del difractómetro.

Un enriquecimiento diagenético de caolinita en los sedimentos de Bardas Blancas podría deberse al aporte de material volcánico diluido en el sedimento del fondo, tal como se discutió en el caso de la clorita para la región de Chos Malal (ver Capítulo 5). En ese caso, la alteración de trizas volcánicas a caolinita puede resultar en incrementos significativos de la relación C/I en las muestras, tal como se advierte a partir de las observaciones petrográficas en las tobas carbonatizadas del perfil, donde la relación C/I es 28 (Fig. 6.15A y 6.15B). También puede registrarse un aumento en la relación C/I cuando el material volcánico está diluido en el sedimento de fondo, dando lugar a incrementos autigénicos de caolinita, pero no tan notorios como en los niveles puramente tobáceos (Figs. 6.15C y 6.15D). Por otro lado, existen muestras que no presentan intercalaciones de material volcánico, donde la relación C/I es 4, similar a los máximos valores registrados de la relación C/I en Arroyo Loncoche (Figs. 6.15E y 6.15F). De esta manera, la presencia de material volcánico intercalado en los sedimentos de Bardas Blancas

puede generar enriquecimientos autigénicos de caolinita (Fisher y Schmincke, 1984; Pollastro, 1993; Hesselbo et al., 2009), aumentando en consecuencia la relación C/I.

Por otro lado, los efectos de segregación diferencial producto de las distintas granulometrías de los distintos minerales de arcilla es un proceso común, ya abordado en capítulos anteriores (Gibbs, 1967; Singer, 1984). Dentro de la fracción <2 µm, los minerales de arcilla suelen presentar distintas granulometría, donde la esmectita suele tener los cristales más pequeños, mientras que la caolinita y la illita suelen tener cristales más grandes (Fig. 6.16). Mas aún, respecto a la caolinita, la illita (o mica) suele tener un mayor tamaño de grano (Gibbs, 1967, 1977). De esta manera, un aumento en la relación C/I en sectores más distales a la línea de costa (Bardas Blancas) podría ser deberse también a un aumento relativo de caolinita en comparación a la illita, mientras que en sectores más proximales a la línea de costa (Arroyo Loncoche) observaríamos un enriquecimiento relativo en illita.

Por otro lado, también podría existir algún efecto de preparación de la muestra y de las condiciones de barrido de la difracción de rayos X que generaron un enriquecimiento en la abundancia relativa de caolinita en la localidad de Bardas Blancas. Tal como se detalla en el Capítulo 3, la preparación de la fracción <2 µm fue realizada siguiendo la misma metodología para ambas localidades pero en laboratorios distintos. Diferencias sutiles tales como la configuración de la centrífuga podrían haber generado una concentración diferencial de determinada granulometría. Adicionalmente, las condiciones de barrido durante la difracción de rayos X (e.g., intensidad, voltaje, goniómetro) podrían causar cambios en las intensidades de los picos basales (Nieto, 1997) y en consecuencia, semicuantificar distintas abundancias relativas de los minerales de arcilla.

De esta manera, una combinación de los tres procesos descriptos podrían explicar los cambios observados en la relación C/I entre ambas localidades, siendo el enriquecimiento autigénico de caolinita el más probable.



Figura 6.15: Detalle de las microfacies de la Fm. Vaca Muerta en la localidad de Bardas Blancas. A) Toba carbonatizada con calcita poikilotópica con elevada relación caolinita/illita (CL 32). B) Detalle de trizas volcánicas biaxonas y argilitizadas que representan el principal componente de la roca (CL 32). C) Wackestone bioclástico compuesto por foraminíferos, bivalvos y abundantes restos de microcrinoideos saccocoma, con alta relación caolinita/illita (BB 9). D) Detalle de la matriz carbonática con presencia de trizas volcánicas argilitizadas, probablemente a caolinita (BB 9). E) Wackestone bioclástico compuesto esencialmente por radiolarios remplazados por carbonato y restos de crinoideos, en una matriz peloidal micrítico-arcillosa. La relación caolinita/illita es moderada (BB 71). F) Detalle de la matriz peloidal micrítico-arcillosa (BB 71). Tr = triza volcánica, B = bivalvo, F = foraminífero, Sc = microcrinoideo saccocoma, Cr = crinoideos, R = radiolario, Cao = Caolinita. A, B, C) Nicoles cruzados. B, E, F) Nicoles paralelos.



Figura 6.16: Distribución de la abundancia relativa de los minerales de arcilla en función del tamaño de la partícula (Meunier, 2005 a partir de Gibbs, 1967).

6.6.3. Sobre la presencia de esmectita en el Berriasiano superior de Arroyo

Loncoche

En la localidad de Arroyo Loncoche, se observa un súbito aumento en el contenido de esmectita en el Berriasiano superior (*S. damesi*), pasando de valores relativos cercanos a 0 % a valores promedio de 60 % y registrando un máximo de hasta 84 % (Fig. 6.17). En este intervalo, también se observa un aumento en el contenido de minerales de arcilla (de ~ 25 wt.% a ~ 40 wt.%) y una disminución de calcita (de ~ 40 wt.% a ~ 10 wt.%; Fig. 6.17). Al mismo tiempo, el mismo intervalo presenta un descenso brusco del COT (Fig. 6.10) y el IH no fue analizado debido a los bajos valores del pico S₂.

Este aumento en esmectita no se observa en la localidad de Bardas Blancas, donde el intervalo temporal equivalente presenta un espesor menor y se encuentra compuesto por I/S, illita, caolinita, clorita y C/S, solo registrándose esmectita a los 179 m, en la biozona de *N. wichmanni*, un intervalo temporal no presente en Arroyo Loncoche (Figs. 6.17 y 6.18). El brusco cambio en la mineralogía de arcillas de Arroyo Loncoche podría vincularse con varias causas, incluyendo cambios en las áreas de procedencia, cambios climáticos en el continente y fenómenos diagenéticos particulares. Por otro lado, el desarrollo de esmectita, en combinación con los bajos valores de COT y el pobre desarrollo de los pirogramas podrían sugerir condiciones de meteorización superficial de las rocas (Peters, 1986).

Si la presencia de esmectita es consecuencia de una señal primaria, entonces un cambio tan abrupto en la mineralogía de arcillas podría deberse a un aporte de sedimentos de procedencia local (e.g., Pellenard y Deconinck, 2006). Al mismo tiempo, sería necesario explicar la presencia de esmectita en estadios de catagénesis, ya que la misma suele transformarse a I/S, como sucede en el resto de las secciones estudiadas. Un retraso en el proceso de transformación de esmectita a I/S podría ser consecuencia de una esmectita de origen volcánico, cuya transformación a I/S suele ser más lenta que aquellas esmectitas pedogenéticas o bien ser consecuencia de un aumento en la impermeabilidad de los bancos, que inhibe la circulación de fluidos (Uysal et al., 2000; Ola et al., 2017).

El impacto que podría tener la presencia de un intervalo esmectítico de 70 m en la Fm. Vaca Muerta es considerable, ya que el mismo podría afectar seriamente las maniobras de perforación (e.g., Wilson y Wilson, 2014). A pesar del real interés que presenta su estudio, la diversidad de posibles explicaciones, incluyendo la meteorización superficial, hacen que sean necesarios estudios adicionales para concluir su origen, y por ende, su implicancia en el registro.



Figura 6.17: Mineralogía total, minerales de arcillas, relación caolinita/illita, COT e IH de la Fm. Vaca Muerta en la localidad de Arroyo Loncoche, con las dos zonas de alto COT marcadas en gris.



Figura 6.18: Mineralogía total, minerales de arcillas, relación caolinita/illita, COT, IH y $\delta^{13}C_{org}$ de la Fm. Vaca Muerta en la localidad de Bardas Blancas, con las cuatro zonas de alto COT (1 a 4) marcadas en gris.

6.6.4. Distribución temporal de los intervalos ricos en materia orgánica y sus implicancias paleoambientales

Se reconocieron cuatro zonas con alto COT en Bardas Blancas (Fig. 6.18) y dos en Arroyo Loncoche (Fig. 6.17), aunque la correlación entre las zonas no resulta directa. Esto se debe probablemente a las presencia de cuerpos intrusivos en ambas localidades, cuyos efectos térmicos generan una disminución del COT en las rocas ubicadas próximas a ellos (Spacapan et al., 2018, 2020; ver Secciones 6.10.1 y 6.10.2).

Es posible que la Zona 1 en Bardas Blancas (*V. mendozanus* a *A. proximus*, Tithoniano inferior) se corresponda con la Zona 1 en Arroyo Loncoche (*P. zitelli* a *A. proximus*) y que los bajos valores de COT en las biozonas de *V. andesensis* de Arroyo Loncoche sean consecuencia de la intrusión del cuerpo hipabisal AL1. Por otro lado, la Zona 2 presente en Bardas Blancas (*C. alternans*, Tithoniano superior) no se reconoció en Arroyo Loncoche. La Zona 3 de Bardas Blancas (sección superior de *S. koeneni a* sección basal de *S. damesi*, Berriasiano inferior alto) correlaciona parcialmente con la Zona 2 de Arroyo Loncoche, desarrollada esencialmente en *S. koeneni* (Fig. 6.18). Por otro lado, la Zona 4 de Bardas Blancas (*L. riveroi*) no presenta un equivalente temporal en Arroyo Loncoche, ya que el intervalo equivalente se encuentra cubierto.

El incremento de COT correlaciona con un aumento en el IH en ambas secciones. Particularmente en las zonas con alto COT, los valores del IH se sitúan por encima de los 200 mg HC/g COT en Bardas Blancas y por encima de los 400 mg HC/g COT en Arroyo Loncoche (Figs. 6.17 y 6.18). En el caso de Arroyo Loncoche, las dos zonas con alto COT presentan un querógeno tipo II (marino) a tipo II/III (mezcla), mientras que en el resto de la columna la MO presenta generalmente un querógeno tipo III (terrestre; Fig. 6.18). De esta manera, el aumento en el COT en la columna implica un pasaje de un querógeno tipo III, a II/III a II, es decir, de MO terrestre a MO marina. Por otro lado, en el caso de Bardas Blancas, el IH no alcanza valores de querógeno tipo II (Figs. 6.11A y 6.18), aunque se observa la misma tendencia que en Arroyo Loncoche: cuando aumenta el COT, también aumenta el IH. La mayor madurez de la MO registrada en Bardas Blancas sugiere que los bajos valores del IH que se registran en esa localidad (<400 mg HC/g COT), en comparación a los de Arroyo Loncoche, son un producto de la transformación de la MO, que generó una disminución en el IH desde un querógeno tipo II (impronta original) a un querógeno tipo II/III.

El aumento de MO marina en las zonas de alto COT es consecuencia de periodos de mayor productividad de la columna de agua, donde un incremento en la disponibilidad de nutrientes fomenta una alta productividad en la zona fótica (mayor fotosíntesis), lo que resulta en un aumento en la acumulación de biomasa en el fondo marino. Los altos valores de fluorapatita (hasta 7 wt.%) registrados especialmente en la Zona 2 de Arroyo Loncoche (Fig. 6.17) sustentan un incremento en la productividad de la columna de agua, donde las altas concentraciones de fósforo en el sedimento provienen de la degradación de la MO (e.g., Tribovillard et al., 2006). El aumento en la productividad de la columna de agua se explica por una fertilización del mar, donde cantidades significativas de nutrientes son provistas a la zona fótica mediante dos mecanismos posibles: 1) corrientes de surgencia (e.g., Suess y Thiede, 1983; Summerhayes et al., 1992) o 2) un incremento en el escurrimiento continental producto de un aumento de la meteorización en el continente (e.g., Hallock y Schlager, 1986). Tanto la Zona 2 de Arroyo Loncoche como la Zona 3 de Bardas Blancas se desarrollan en el Intervalo 3 definidos a partir de la relación C/I (Figs. 6.17 y 6.18). Un aumento en la relación C/I sugiere un cambio hacia condiciones de mayor humedad en el continente para el Berriasiano inferior (ver Sección 6.8), lo que habría favorecido el aporte de nutrientes en el mar, dando lugar a un aumento en la productividad de la columna de agua.

6.6.5. Significado de las excursiones de $\delta^{13}C_{org}$ en Bardas Blancas: tendencias locales vs globales

A diferencia de la firma isotópica del carbono del carbonato, la firma isotópica del carbono de la MO ($\delta^{13}C_{org}$) se ve influenciada por una gran variedad de factores, dificultando así su interpretación (e.g., Jenkyns et al., 2002). En sedimentos marinos, el $\delta^{13}C_{org}$ dependerá principalmente de: el tipo de materia orgánica (terrestre *vs* marina), el tipo de productores primarios de la MO, puesto que los mismos presentan distintos grados de selección de ¹³C, la disponibilidad de CO₂ en el sistema océano-atmósfera y del grado de sulfurización de los compuestos orgánicos (Lini et al., 1992; Kump y Arthur, 1999; Wortmann y Weissert, 2000; Sælen et al., 2000; Jenkyns et al., 2002).

La materia orgánica terrestre se encuentra enriquecida en el ¹³C respecto a la marina y de esta manera, valores de $\delta^{13}C_{org}$ más negativos suelen indicar un aumento en la relación MO marina/MO terrestre, mientras que valores de $\delta^{13}C_{org}$ menos negativos sugieren lo contrario (e.g., Kuypers et al., 2004; Wylson y Schieber, 2017).

La excursión positiva de los isótopos del carbono (EPIC) basal se denomina EPIC A. La misma se extiende desde la base y hasta los 20 m del perfil (Tithoniano inferior) y se caracteriza por un cambio de hasta 6.8 ‰. Al graficar el IH vs el $\delta^{13}C_{org}$ de las muestras ubicadas en dicha excursión positiva se observa una moderada correlación negativa (R² = 0,65, *n* = 6), donde los mayores valores de IH (~ 250–300 mg HC/g COT) presentan valores más negativos del $\delta^{13}C_{org}$ (~ -26.5 ‰), mientras que aquellas muestras con menor IH (150–200 mg/HC g COT) presentan valores menos negativos del $\delta^{13}C_{org}$ (~ -25 ‰) (Fig. 6.19). Dentro de este análisis se excluyeron a las muestras 166

que presentaban valores muy bajos del IH (<50 mg HC/g COT) ya que si bien cumplen con los requisitos propuestos en la metodología para su análisis, es probable que valores tan bajos del IH sean producto de fenómenos de meteorización, obliterando la señal original de la MO (Suan et al., 2013; Charbonnier et al., 2020b). Esta correlación es consistente con un incremento en la proporción de MO terrestre para los intervalos con mayor δ¹³C_{org} de la Fm. Vaca Muerta (e.g., Kuypers et al., 2004; Wilson y Schieber, 2017), tal como es sugerido para la región de Chos Malal. Una excepción a esta tendencia es la muestra más basal del perfil, ubicada a los 0,14 m (CL 7; Fig. 6.19). La misma presenta los valores menos negativos de δ^{13} Corg de todo el perfil (-22,8 ‰) y muy altos valores del IH (367 mg HC/g COT). Dichos valores de $\delta^{13}C_{org}$ sugieren condiciones ambientales particulares, por ejemplo las que se producen por un fraccionamiento isotópico a partir de cianobacterias, comúnmente desarrolladas en aguas estratificadas. El $\delta^{13}C_{org}$ producto de las cianobacterias es mayor que el $\delta^{13}C_{org}$ del resto del fitoplancton (Carpenter et al., 1997; Sælen et al., 2000). El desarrollo de aguas estratificadas durante la transgresión tithoniana inicial es coincidente con lo que se determina en esta tesis y con lo reportado por varios autores en toda la cuenca, quienes concluyeron condiciones de euxinia para la transgresión tithoniana inicial (Legarreta y Villar, 2015; Capelli et al., 2018a; Krim et al., 2019).

El resto de las muestras del perfil se incluyen dentro del grupo de "muestras con firma isotópica normal" en la Figura 6.19. Las mismas se caracterizan por valores más negativos del $\delta^{13}C_{org}$ (~ -29 a -27 ‰), aunque presentan valores relativamente similares del IH (100–250 mg HC/g COT), registrándose una moderada correlación negativa entre ambas variables (R² = 0,24, *n* = 14), si se excluye del análisis a tres muestras que presentan una tendencia opuesta que se marcan con rombos en la Fig. 6.19. De esta manera, excluyendo a las muestras con valores anómalos, se observa que las muestras del perfil con "impronta isotópica normal" presentan un comportamiento similar a lo descripto anteriormente para la transgresión tithoniana basal, aunque con menor amplitud del $\delta^{13}C_{org}$, sugiriendo condiciones paleoambientes relativamente estables.

La segunda excursión positiva del $\delta^{13}C_{org}$ se denomina EPIC B y se observa desde los 195 y hasta el final del perfil (Valanginiano inferior) y presenta un cambio de hasta 4,3 ‰. La misma presenta valores del $\delta^{13}C_{org}$ similares a los de la EPIC A, pero con valores del IH relativamente mayores (~ 200–300 mg HC/g COT). En este caso, valores menos negativos del $\delta^{13}C_{org}$ no presentan los menores valores del IH como si se observa en la excursión basal (Fig. 6.19). Esto podría deberse a que la EPIC B no estaría vinculada a un cambio en el tipo de MO (terrestre *vs* marina), sino a un cambio global en el fraccionamiento isotópico del carbono (e.g., Lini et al., 1992).

En el caso de la EPIC A (Tithoniano inferior), no se registran cambios globales en la composición isotópica del carbono en el Tethys (Price et al., 2016). Sin embargo, si se observa una perturbación en el δ^{13} C en las cuencas boreales denominado VOICE (Volgian Isotopic Carbon Excursion). La misma consiste en una excursión negativa de gran magnitud entre el Kimmerdigiano superior y el Volgiano medio (Tithoniano inferior) y el hecho de que no se encuentre representada en el Tethys supone que el fenómeno ocurrió solo en las cuencas boreales, posiblemente asociado al aislamiento de las mismas durante un estadio de mar bajo (Galloway et al., 2019). La perturbación negativa registrada en el VOICE puede asociarse a una disminución del ¹³C producto de la oxidación de la MO terrestre o bien a un incremento del ¹²C producto de la respiración de organismos marinos (e.g., Jelby et al., 2020 y referencias en el texto). De esta manera, teniendo en cuenta que durante el Tithoniano-Berriasiano la cuenca presentó un alto grado de restricción con el paleopacífico, es esperable encontrar perturbaciones locales que no se vean reflejadas en el Tethys, como es el caso de las cuencas boreales (Galloway et al., 2019; Jelby et al., 2020, ver Capítulo 5). La MO empobrecida en ¹³C se ha asociado típicamente a concentraciones elevadas de CO_2 acuoso que dan lugar a un fuerte fraccionamiento isotópico durante la fotosíntesis algal, donde la fotosíntesis fija preferencialmente al ¹²C, incorporándolo así en la MO (e.g., Jenkyns et al., 2002). Este mecanismo podría haber sucedido también durante el Tithoniano superior a Valanginiano inferior ("muestras con firma isotópica normal"), dando lugar a MO enriquecida en ¹²C. La gran productividad marina observada en la Fm. Vaca Muerta (ver Capítulo 5), se corresponde bien con un aumento del CO₂ liviano producido por los organismos marinos. En este caso, los bajos valores del IH (querógeno tipo II/III) podrían explicarse por la disminución del IH durante la maduración de la MO o bien por un "efecto matriz" generado por la mineralogía (ver sección 6.9.1). Los estudios realizados sobre la MO por Brisson et al. (2020) en toda la Cuenca Neuquina indican que la MO predominante fue marina amorfa, del tipo II, en concordancia con lo propuesto anteriormente.

La EPIC B registrada en el Valanginiano inferior podría estar correlacionada con otras anomalías observadas en la cuenca y relacionada con un cambio global del δ^{13} C, traducida en una excursión positiva del δ^{13} C en rocas del Valanginiano inferior de todo el mundo (Lini et al., 1992; Wortmann y Weissert, 2000). Parte de esta excursión positiva, denominada "Evento Weissert", fue recientemente documentada en la Cuenca Neuquina a partir de estudios isotópicos del δ^{13} C en ostras de la Fm. Chachao (Gómez Dacal, 2017; Gómez Dacal et al., 2018) y descripta también en otras secciones de la cuenca en el presente trabajo de tesis. Esa anomalía fue reportada en la biozona de *Olcostephanus atherstoni* (Gómez Dacal et al., 2018), aunque el comienzo de la perturbación podría estar registrado en intervalos estratigráficos más antiguos (*L. riveroi*) tal como se observa en el perfil de Bardas Blancas y en el perfil de Chacay Melehue. Esta anomalía se encuentra representada en Bardas Blancas por solo tres muestras que presentan una impronta isotópica relativamente pesada (~ -25 ‰) y valores relativamente altos del IH (~ 200– 300 mg HC/g COT). El hecho de que el Evento Weissert se encuentre documentado en la Cuenca Neuquina presupone una muy buena conexión oceanográfica global para el Valanginiano inferior (e.g., Galloway et al., 2019).



Figura 6.19: δ¹³C_{org} vs IH de las margas (símbolos verdes) y calizas (símbolos azules) de la Fm. Vaca Muerta en la localidad de Bardas Blancas. En el mismo se marcan cuatro grupos de muestras con impronta isotópica e IH particular: Muestra basal, Anomalía isotópica basal (EPIC A), Firma isotópica "normal" y Anomalía isotópica superior (EPIC B). La muestra basal presenta los mayores valores del δ¹³C_{org} y altos valores del IH, sugiriendo un querógeno marino y un fraccionamiento isotópico del carbono a partir de cianobacterias. La Anomalía isotópica basal

comprende a aquellas muestras que presentan un $\delta^{13}C_{org}$ relativamente alto (~ -24 a -26 ‰) e IH relativamente bajos (100-300 mg HC/g TOC) sugiriendo que la MO es principalmente terrestre, registrando una buena correlación de ambas variables. La firma isotópica normal comprende a la mayoría de las muestras de la Fm. Vaca Muerta y se caracteriza por valores de $\delta^{13}C_{org}$ relativamente bajos (~ -27 a -31 ‰), una gran variación del IH (100 y 300 mg HC/g COT) y una baja correlación de ambas variables. Los valores del $\delta^{13}C_{org}$ sugieren un predominio de MO marina. La Anomalía isotópica superior consta de tres muestras cuyos valores de $\delta^{13}C_{org}$ son relativamente altos (~ -24 a -25,5

‰), al igual que los valores de IH (200-300 mg HC/g COT), que sugieren MO predominantemente marina y enriquecida en el ¹³C. Esta anomalía sería una consecuencia de un cambio global en el fraccionamiento del carbono ("Evento Weissert").

6.7. Procedencia de los sedimentos

En función de los componentes de las margas y calizas de la Fm. Vaca Muerta y de las reconstrucciones paleogeográficas para el Tithoniano-Berriasiano del sector mendocino, existen

tres posibles orígenes para los sedimentos: 1) intracuencal, 2) el sistema de la Sierra Pintada y 3) el Arco Volcánico (Fig. 6.20A):

1) Intracuencal: incluye a todas las partículas, originalmente carbonáticas o silíceas que se generaron dentro del ambiente de rampa carbonática, tanto en la columna de agua como en ambientes someros de la rampa interna.

2) El sistema de la Sierra Pintada: fue la principal área de aporte clástico (cuarzo, feldespato y minerales de arcilla) para la Fm. Vaca Muerta, ya que los estudios regionales muestran una progradación en sentido este-oeste (Mitchum y Uliana, 1985; Kietzmann et al., 2014a). El sistema de la Sierra Pintada se compone del Bloque de San Rafael al norte y del Cinturón Móvil Mendocino-Pampeano al sur (Roque, 1972, Fig. 6.20A). Sin embargo, dada la cercanía a las áreas de estudio, es probable que la mayor contribución del material clástico de la Fm. Vaca Muerta fuera provisto por el Bloque de San Rafael. El mismo se compone de rocas metamórficas y sedimentarias (Precámbrico-Carbonífero), rocas magmáticas del Gr. Choiyoi (Pérmico a Triásico) y de rocas volcánicas cenozoicas (Roque, 1972; Azcuy et al., 1999; Kleiman y Japas, 2009), siendo las rocas del Gr. Choiyoi (dacitas y riolitas) las más voluminosas dentro del Bloque de San Rafael (e.g., Kleiman, 1993).

El predominio de caolinita e illita en la fracción arcillosa de ambas localidades sugiere un origen por meteorización de rocas ígneas ácidas, ricas en feldespatos y micas, como lo son las rocas del Gr. Choiyoi. La esmectita, que se habría transformado a I/S durante el soterramiento, resulta un producto de meteorización clásico de rocas volcánicas básicas (e.g., Chamley, 1989) y podría vincularse a la meteorización de rocas básicas presentes en Bloque de San Rafael, como los basaltos triásicos de la Fm. Puesto Viejo (e.g., Kleiman y Japas, 2009) o bien también haberse formado por meteorización de feldespatos alcalinos (Meunier, 2005), sugiriendo en ese caso la misma procedencia que la illita y caolinita.

3) El Arco volcánico: proporcionó material volcánico al sistema durante todo el Tithoniano-Valanginiano. Su aporte se evidencia a partir de la presencia de tobas intercaladas en el registro y a partir de la observación de partículas volcánicas diluidas con la sedimentación marina normal (Fig. 6.15D).



Figura 6.20: A) Esquema paleogeográfico de la Cuenca Neuquina (Tithoniano-Berriasiano) con las principales áreas de aporte para la localidades de Bardas Blancas y Arroyo Loncoche. Las líneas rojas punteadas muestran el sentido principal de progradación de la rampa carbonática (Kietzmann et al., 2014a). Áreas de procedencia: 1: Origen intracuencal, 2: sistema de la Sierra Pintada (Bloque de San Rafael + Cinturón Mendocino-Pampeano) y 3: Arco volcánico. PC = Puerta Curaco, CM = Chacay Melehue, LC = Los Catutos, Zap. = Zapala, DH = Dorsal de Huincul.0
B) Paleolatitud de la Cuenca Neuquina (modificado de Iglesia Llanos et al., 2006) con la posición del sistema de la Sierra Pintada (SSP) y Macizo Nordpatagónico (MNP).

6.8. Paleoclima

Los estudios paleomagnéticos realizados en la Fm. Vaca Muerta en la localidad de Arroyo Loncoche sitúan a la unidad cercana a los 30 °S para el Jurásico Superior (Iglesia Llanos et al., 2017; Fig. 6.20B), similar a la posición obtenida a partir de estudios paleomagnéticos de las sedimentitas del Paleozoico Superior del Bloque San Rafael (Tomezzoli y Japas, 2006). De esta manera, la principal área de procedencia se ubicaba a latitudes medias, comúnmente caracterizadas por climas subtropicales a templados, en concordancia con las investigaciones realizadas por Gómez Dacal et al. (2018) quienes calcularon paleotemperaturas del agua marina cercanas a los 25 °C para las Fms. Vaca Muerta y Chachao, similares a las sugeridas para el Jurásico Medio-Tardío a partir de la presencia de restos de cocodrilos marinos (Volkheimer et al., 2008).

Dentro de la fracción arcillosa, la illita y caolinita resultan junto a los I/S las fases predominantes de la Fm. Vaca Muerta (Figs. 6.17 y 6.18). Es probable que la illita se haya generado a partir de

la meteorización de muscovita y feldespatos potásicos, al igual que la caolinita, que suele ser un producto de meteorización de los feldespatos (Tardy, 1969). El ordenamiento variable de los I/S observado en varias localidades de la cuenca presupone un origen de los mismos a partir de la transformación de cristales de esmectita (ver Sección 6.9.2). La génesis de caolinita (estructura 1:1) requiere de un mayor grado de meteorización química que las de otros minerales de arcilla caracterizados por una estructura 2:1, como la illita (Pédro, 1979; Chamley, 1989). De esta manera, una mayor abundancia relativa de caolinita respecto a illita supone un incremento en las condiciones de lixiviación en el área de aporte.

El Intervalo 1 (Tithoniano inferior a superior bajo) se caracteriza por una relación C/I muy variada, sugiriendo condiciones paleoclimáticas variables (Fig. 6.21), con alternancia de periodos de alta humedad (alta relación C/I) y periodos de mayor aridez (baja relación C/I). Por otro lado, el Intervalo 2 (Tithoniano superior), presenta valores muy bajos de la relación C/I y sugiere una reducción en la intensidad de la meteorización química en el continente (Fig. 6.21). Luego, el Intervalo 3 (Berriasiano inferior a superior bajo) sugiere un nuevo cambio climático hacia condiciones de mayor humedad en el continente, pero de mayor estabilidad climática que el Intervalo 1. El Intervalo 3 representa posiblemente el periodo de mayor humedad en el continente durante el Tithoniano-Berriasiano, en los perfiles columnares se encuentra asociado a los mayores valores de COT (CS 3). Estudios isótopos del δ^{18} O (Gómez Dacal et al., 2018, muestras PL72 a PL88) realizados sobre fragmentos de ostras indican un sutil aumento en la temperatura del océano para el intervalo Berriasiano inferior (C. alternans a A. noduliferum), pasando de valores de entre 20-25°C a valores entre 25-30 °C, sugiriendo que el cambio climático fue hacia condiciones más húmedas y cálidas. Finalmente, en el Intervalo 4 (Berriasiano superior a Valanginiano inferior) se observa una disminución marcada en la relación C/I, dando lugar a valores bajos y estables. Este intervalo representa una nueva disminución en la humedad relativa en el continente (Fig. 6.21).



Figura 6.21: Relación caolinita/illita (C/I) y los intervalos reconocidos en funcion de la misma para las localidades de Bardas Blancas y Arroyo Loncoche. A la derecha se grafica el grado de meteorización química interpretado a partir de la relación C/I. Las columnas están niveladas a la base del Berriasiano.

6.9. Diagénesis

6.9.1. Diagénesis de la materia orgánica

Los valores de T_{max} indican que la MO en Arroyo Loncoche se ubica en el límite entre el estadio inmaduro y el inicio de generación de petróleo (T_{max} promedio 435 °C), mientras que en Bardas Blancas (T_{max} promedio 439 °C) la madurez de la MO sugiere estadios tempranos de generación de petróleo (Fig. 6.12; Peters y Cassa, 1994). Los valores estimados de R_o oscilarían entre 0,6 y 0,7 % para Arroyo Loncoche y cercanos a 1 % para Bardas Blancas (e.g., Peters y Cassa, 1994). De esta manera, las localidades se encuentran dentro del campo de la catagénesis (Tissot y Welte, 1984), que abarca un rango de temperaturas que se extiende entre los 50 y 150 °C, aunque la baja madurez de la MO sugiere temperaturas de soterramiento cercanas a los 70–90 °C (e.g., Barnes et al., 1990; Pollastro, 1993; Merriman y Frey, 1999; Fig. 6.22).

En la localidad de Arroyo Lonche se aprecia un subgrupo de muestras cuyos IH e IO sugieren un querógeno tipo II, algo no observado con claridad en Bardas Blancas, donde los máximos valores del IH sugieren querógenos tipo II/III (Figs. 6.11A y 6.11C). Los menores valores del IH en Bardas Blancas respecto a Arroyo Loncoche se explican por una mayor madurez de la MO, causando la

173

disminución del IH (Tissot y Welte, 1984). Esto resulta de interés, puesto que entre ambas localidades de estudio se encontraría el límite de madurez en el cual los querógenos aún guardan su impronta original (Fig. 6.11C).

Si bien el querógeno predominante en la Fm. Vaca Muerta en toda la cuenca es del tipo marino amorfo (e.g., Brisson et al., 2020), el diagrama de Van Krevelen sugiere al menos dos tipos de querógenos para la localidad de Arroyo Loncoche: II (fito- y zooplancton marino), III (MO terrestre), como así también la mezcla de ambos (Fig. 6.11C). La diferencia en el tipo de querógeno puede explicarse por dos razones: 1) que la MO original de la Fm. Vaca Muerta se componía de dos tipos de MO (marina y terrestre y su respectiva mezcla) o 2) que toda la MO original fuera marina (Tipo II) y que los valores que se observan en el diagrama de Van Krevelen como querógeno tipo III son en realidad una consecuencia de la disminución del IH, ya sea producto de la diagénesis o del efecto matriz de la mineralogía durante la pirólisis (Tissot y Welte, 1984; Spiro, 1991; Peters y Cassa, 1994; Jarvie et al., 2007).

La opción 1 sugiere que la sedimentación de la MO estuvo controlada por MO marina, con estadios de mayor aporte de MO terrestre. La estrecha relación entre el COT, la fluorapatita y la mineralogía de arcillas sugiere que existieron pulsos de productividad de la columna de agua, posiblemente asociados a aportes de nutrientes extraordinarios, dando lugar a un enriquecimiento de la producción de MO marina. Por otro lado, la opción 2 implica que la contribución de MO terrestre fue despreciable a lo largo del Tithoniano-Berriasiano (Brisson et al., 2020). En este caso, restaría explicar porque en determinadas ocasiones la MO presenta valores más bajos de IH (alterando la geoquímica original) respecto a las otras muestras, que preservarían el IH original. Respecto a esto, un aumento en la porosidad de las rocas puede explicar un mayor/menor grado de susceptibilidad de la MO a ser meteorizada durante la telogénesis (e.g., Charbonnier et al., 2020b). En ese caso, sería esperable que las margas (más porosas) experimentaran un mayor grado de meteorización de la MO que las calizas (menos porosas). Sin embargo, no se registró una correlación entre el contenido de carbonato y el IH en ninguna de las dos localidades (R^2 = 0,02/0,03), sugiriendo que la variación de la mineralogía (y porosidad) no resulta en efectos de oxidación diferencial de la MO. Por otro lado, un "efecto matriz" de la illita durante el proceso de pirólisis fue descrito por Spiro (1991), quien concluyó que la illita u esmectita puede generar disminuciones notables del IH, en especial del querógeno tipo II. Sin embargo, no se observó correlación entre el IH y la abundancia relativa de illita (R² = 0,04), descartando un "efecto matriz" significativo sobre las mediciones del IH.

De esta manera, un cambio en el tipo de la MO original (Opción 1) resulta más apropiada para explicar los cambios observados en el IH de la Fm. Vaca Muerta. Un aporte de MO terrestre al

174

sistema se sustenta con los valores del $\delta^{13}C_{org}$ medidos en la base de la Fm. Vaca Muerta en la localidad de Bardas Blancas, tal como se discutió en la Sección 6.6.5. Futuros análisis adicionales, como la determinación visual del querógeno, son necesarios para poder concluir cambios en el aporte del tipo de materia orgánica.

6.9.2. Diagénesis de los minerales de arcilla: transformación de esmectita a interestratificados illita/esmectita

Los I/S en rocas marinas han sido clásicamente interpretados como un producto diagenético formado a partir de la transformación de esmectita (e.g., Perry y Hower, 1970; Hower et al. 1976; Pollastro, 1993). Sin embargo, Wilson et al. (2016) propusieron un origen novedoso para los I/S: la precipitación in situ en los poros a partir de las aguas porales. Este mecanismo fue observado en areniscas (Wilson et al., 2014) y fue propuesto también para varias unidades tipo shale de los Estados Unidos (Wilson et al., 2016). La teoría se fundamenta principalmente en que los I/S son los principales constituyentes de la mineralogía de arcillas de todas las unidades estadounidenses estudiadas en su trabajo, a pesar de que en muchos casos, las unidades no presentan intercalaciones volcánicas que pudieran justificar un origen para los I/S a partir de la transformación de esmectita (Wilson et al., 2016). En el caso de la Fm. Vaca Muerta, la presencia de esmectita en secuencias inmaduras como la región de Zapala (Scasso et al., 2002, 2005; Krim et al., 2017, 2019) y de I/S de alto ordenamiento (R1 a R3) en secuencias sobremaduras como la región de Chos Malal (Capelli et al., 2018a, 2020) sugiere que en secciones maduras, como lo es la región de Malargüe, los I/S son un producto diagenético formado a partir de la transformación de esmectita (Perry y Hower, 1979; Hower et al., 1976). Más aún, la diferencia observada en la abundancia relativa de esmectita en los I/S sustenta esta hipótesis, ya que en Arroyo Loncoche el promedio de capas de esmectita en los I/S es entre 20 y 30 %, mientras que en Bardas Blancas es entre 10 y 20 %, en concordancia con la diferencia de madurez de la MO registrada por el T_{max} en las dos localidades (Fig. 6.22).

Clásicamente, se ha propuesto que la transformación de esmectita a R0 se inicia aproximadamente a los 50–60 °C (Hoffman y Hower, 1979), mientras que la conversión de R0 a R1 sucede entre los 100 y 140 °C (Hoffman y Hower, 1979; Pollastro, 1993). Sin embargo, la velocidad de transformación no depende exclusivamente de la temperatura, sino también del tiempo de calentamiento, del tipo de esmectita original, de la disponibilidad de K⁺ y del gradiente geotérmico (Heling, 1978; Braide y Huff, 1986; Hillier et al., 1995; Gier et al., 1998). En las localidades de estudio, los I/S presentan un ordenamiento tipo R1, mientras que las temperaturas calculadas a partir de la madurez de la MO serían cercanas a los 80 °C. Se observa entonces que la transformación de R0 a R1 se produjo a temperaturas menores de las

observadas clásicamente (Hoffman y Hower, 1979; Pollastro, 1993). La aceleración del proceso de illitización se vincula probablemente con el alto gradiente geotérmico que caracteriza a la Cuenca Neuquina. En función de la mineralogía de arcillas de las tobas, se calculó un gradiente geotérmico de 57 °C/Km (Capelli et al., 2021), similar al observado en la Cuenca de los Transcarpatianos (55 °C/Km), donde el porcentaje de esmectita en los I/S es cercano al 20 % cuando el R_o es 1 (Hillier et al., 1995).

La coexistencia de esmectita y de I/S (R1) en la ventana de petróleo podría deberse a que la sedimentación original presentaba dos tipos de esmectitas: una de origen detrítico y otra de origen volcánico (Hoffman y Hower, 1979; Środoń, 1979; Sucha et al., 1993). La esmectita de origen detrítico evolucionó a I/S durante la diagénesis y alcanzó un ordenamiento R1 en la ventana de petróleo, donde el porcentaje de capas expandibles es entre 10 y 20 %. Por otro lado, la esmectita generada a partir de la transformación de vidrio volcánico presenta un retardo en el proceso de illitización, vinculado esencialmente a la menor capacidad de fijación del K⁺ en comparación a la esmectita detrítica (Sucha et al., 1993; Meunier, 2005).

De esta manera, la sedimentación "normal" de la Fm. Vaca Muerta habría consistido en illita, caolinita y esmectita detrítica, que fue transformada a I/S durante el soterramiento, reduciendo hasta 10–20 % el porcentaje de capas expandibles de los I/S (Fig. 6.22). Por otro lado, la presencia de esmectita en ambas localidades, tanto de manera esporádica como en intervalos potentes (Berriasiano superior de Arroyo Loncoche) podría vincularse, entre otras causas, a un aporte de material volcánico, que se transformó a esmectita durante estadios iniciales de la diagénesis, y cuya transformación a I/S se ve retardada (e.g., Sucha et al., 1993).



Figura 6.22: Diagrama de eventos diagenéticos de la materia orgánica en función de la temperatura de Pirólisis (T_{max}) y de las transformaciones de minerales de arcilla reconocidas en la Fm. Vaca Muerta a partir de la integración de los análisis realizados en varias localidades de estudio. Las temperaturas (°C) y la reflectancia de vitrinita (R_o) son estimadas a partir de la literatura. Las líneas punteadas representan incertidumbres en las transformaciones

diagenéticas. I = Inmaduro, P = Petróleo, GH = Gas Húmedo, GS = Gas Seco, Zeolit. = Zeolitas, Es = Esmectita, Cao = Caolinita, Sud = Sudoita, Analc = Analcima, FK = Feldespato potásico, P = Plagioclasa, LC = Los Catutos, AL = Arroyo Loncoche, BB = Bardas Blancas, CM = Chacay Melehue, PC = Puerta Curaco.

6.10. Efectos hidrotermales de los intrusivos hipabisales

6.10.1. Impacto sobre la materia orgánica

Las intrusiones magmáticas en rocas sedimentarias presentan un impacto en la madurez de la MO (e.g., Clayton y Bostick, 1986). En localidades ubicadas al sur de Mendoza, Spacapan et al. (2018) indicaron que la MO de la Fm. Vaca Muerta adquirió la madurez necesaria para producir hidrocarburos a partir de la intrusión de los cuerpos ígneos cenozoicos. Adicionalmente, los autores observaron una disminución del COT y del IH en las rocas ubicadas próximas a los cuerpos.

Los efectos de los Intrusivos BB1 y BB2 sobre la MO en la localidad de Bardas Blancas se ilustran en la Figura 6.23. La muestra ubicada inmediatamente por debajo del contacto BB1/roca de caja presenta valores muy bajos de IH (29 mg HC/g COT), mientras que 15 m por debajo del contacto los valores del IH resultan relativamente altos (134 mg HC/g COT). Por otro lado, la muestra ubicada 2 m por encima del contacto BB1/roca de caja se caracteriza por valores muy bajos del IH (2 mg HC/g COT) mientras que a los 7 m por encima del contacto los valores del IH resultan relativamente altos (163 y 316 mg HC/g COT). De esta manera, el espesor de la roca de caja cuya MO se ve afectada por el Intrusivo BB1 puede determinarse en forma aproximada (Fig. 6.23).

Por otro lado, para el Intrusivo BB2, las muestras ubicadas 4 m por debajo del contacto BB2/roca de caja presentan valores del IH altos (137–295 mg HC/g COT), sugiriendo que las mismas no sufrieron efectos térmicos. Por otro lado, las muestras ubicadas al metro y a los 9 metros del contacto superior BB2/roca de caja presentan valores muy bajos del IH (11-13 mg HC/g COT), mientras que a los 17 m por encima del contacto las muestras presentan altos valores del IH (150–162 mg HC/g COT), sugiriendo que a esa distancia la MO no sufrió efectos térmicos asociados a la intrusión (Fig. 6.23).

Estas observaciones no pueden realizarse en el perfil de Arroyo Loncoche ya que la posición exactas de las muestras no está referida a la posición de lo intrusivos.



Figura 6.23: Distribución vertical del COT e IH de la Fm. Vaca Muerta en la localidad de Bardas Blancas. A la derecha, detalle de las variaciones verticales del IH y la mineralogía de arcillas en la proximidad a los intrusivos, marcando los espesores afectados por la intrusión de los cuerpos hipabisales.

6.10.2. Impacto sobre los minerales de arcilla

El hecho de que la presencia de los C/S en el perfil se limite exclusivamente a las muestras ubicadas próximas a los intrusivos sugiere que los mismos son un producto de alteración hidrotermal (Fig. 6.23). En estos casos, el mecanismo de alteración surge de una combinación entre los efectos térmicos de la intrusión y la circulación de fluidos hidrotermales, donde la transferencia de calor suele darse a partir de celdas convectivas en los fluidos porales (Chamley, 1989).

Dentro de los productos de alteración hidrotermal, los C/S, la clorita y la esmectita resultan los minerales de arcilla más comunes (Rangin et al., 1983; Chamley, 1989; Inoue, 1995; Abad et al., 2003; Santos et al., 2009; Beaufort et al., 2015; Kurnosov et al., 2016, 2019) y las variables principales que regulan el espesor de la zona afectada por el intrusivo (aureola) son: la temperatura del magma, el espesor del cuerpo intrusivo, la distancia al cuerpo, la difusividad térmica y el tiempo (Meunier, 2005 y referencias en el texto). En subsuelo, Spacapan et al. (2018) estimaron una temperatura de emplazamiento de los intrusivos cercana a los 1200 °C, mientras que la aureola térmica resultante presentaría temperaturas de entre 112 y 480 °C, dependiendo

de la cantidad de cuerpos intrusivos, el distanciamiento de los mismos y de la temperatura de la roca de caja al momento de la intrusión.

Tanto en Bardas Blandas como en Arroyo Loncoche, la presencia de C/S se limita exclusivamente a las rocas situadas próximas a los intrusivos hipabisales: AL1, AL2, BB1 y BB2. En el caso de la mineralogía de arcillas del perfil de Bardas Blancas, se observa que los C/S solo se reconocen inmediatamente por encima y por debajo del Intrusivo BB1. Sin embargo, por debajo del Intrusivo BB1, se observa que la MO se ve afectada a los 45 m, mientras que la mineralogía de arcillas de esa muestra no presenta C/S, sugiriendo que el impacto de la intrusión sobre la mineralogía de arcillas es más acotado que sobre la MO (Fig. 6.23). Por otro lado, en el Intrusivo BB2, la muestra ubicada inmediatamente por encima del mismo se encuentra enriquecida en C/S ("Intervalo afectado"), donde la MO también se vio afectada (Fig. 6.23). Sin embargo, la muestra ubicada inmediatamente por encima de esta no presenta C/S, aunque la MO si se vio afectada, indicando nuevamente que el impacto del intrusivo sobre la mineralogía de arcillas presenta un alcance menor que sobre la MO (Fig. 6.23). Estas observaciones no pueden realizarse en el perfil de Arroyo Loncoche ya que la posición exactas de las muestras no está referida a la posición de lo intrusivos.

La formación hidrotermal de los C/S se registra en un amplio rango de temperaturas, que va desde los 150 y hasta los 270 °C (Morrison y Parry, 1986; Stackes y O'Neil, 1982; Beaufort et al., 2015). Aunque generalmente, por encima de los 200 °C, suele formarse clorita como fase discreta (Beaufort et al., 2015). A temperaturas menores de los 200 °C, la clorita suele estar interestratificada con esmectita, aumentando progresivamente la cantidad de clorita a medida que aumenta la temperatura (Pouteau et al., 1985; Beaufort et al., 2015). De esta manera, la temperatura máxima de la aureola térmica podría estimarse cercana a los 200 °C, en concordancia con los bajos IH de las rocas aledañas, que indican una MO sobremadura y sometida a temperaturas cercanas a los 150–200 °C, dentro del rango de temperaturas calculadas por Spacapan et al. (2018).

Es posible que la alteración hidrotermal producida en la roca de caja diera lugar a una primera fase de precipitación de esmectita magnesiana (saponita), que posteriormente evolucionó a C/S. Independientemente del estadio previo, el desarrollo de C/S a partir de la actividad hidrotermal implica una adición de Fe²⁺ y Mg²⁺ a las soluciones porales, provista por el cuerpo intrusivo (e.g., Kurnosov et al, 2019). Por otro lado, el Al³⁺ y Si⁴⁺ necesarios para la génesis de los C/S habría sido provisto por la disolución de los minerales de arcillas originales (I/S, illita, caolinita).

179
6.11. Resumen

En la región de Malargüe la Fm. Vaca Muerta fue depositada en un ambiente de rampa carbonática, cuyo patrón de progradación principal era en sentido este-oeste, siendo los depósitos de Bardas Blancas más distales que los de Arroyo Loncoche. A pesar de eso, la mineralogía de las margas y fangolitas resulta similar en ambas localidades, más allá de un leve aumento del carbonato en Arroyo Loncoche, posiblemente relacionado con la mayor proximidad de los depósitos. Se destacan cuatro zonas con alto COT en Bardas Blancas y dos en Arroyo Loncoche y en ambos perfiles se destaca un intervalo rico en MO en el Berriasiano inferior (S. koeneni). En Arroyo Loncoche, la MO se encuentra en la transición entre los campos de inmadurez y ventana de petróleo, mientras que en Bardas Blancas la MO se encuentra en ventana de petróleo. Dicha diferencia en la madurez, afectó la determinación de los tipos de querógeno, pese a que en ambas localidades las zonas de mayor COT se asocian a un incremento en el IH. Se observa un predominio de MO marina para toda la columna, a excepción de la transgresión tithoniana basal en la cual se registra un aumento en la proporción de MO terrestre. En el perfil de Bardas Blancas se observan dos excursiones positivas del $\delta^{13}C_{org}$: EPIC A y EPIC B. La EPIC A ($\delta^{13}C_{org} \sim -25 \%$) se desarrolla en el Tithoniano inferior y se vincula a un incremento en la abundancia de MO terrestre. La EPIC B ($\delta^{13}C_{org} \sim -25 \%$) se desarrolla en el Valanginiano inferior y es consecuencia del cambio global en el ciclo del carbono, también conocido como "Evento Weissert".

El predominio de caolinita e illita en ambas localidades sugiere un aporte proveniente de la meteorización de los granitoides del Bloque de San Rafael, ubicado al este del área de estudio. La relación caolinita/illita permite discriminar cuatro intervalos en la Fm. Vaca Muerta que sugieren condiciones climáticas alternantes (húmedo/árido) en el Tithoniano inferior, condiciones más áridas para el Tithoniano superior, condiciones muy húmedas para el Berriasiano inferior y condiciones más áridas para el Berriasiano superior. El aumento en la humedad en el continente habría favorecido el aporte de nutrientes en el mar, impulsando así la productividad de la columna de agua y dando lugar a un correspondiente incremento en la acumulación de MO en los sedimentos para el Berriasiano inferior.

La intrusión de cuerpos hipabisales generó el desarrollo de interestratificados clorita/esmectita en las rocas ubicadas en las proximidades de los intrusivos. El efecto de la intrusión hipabisal sobre la mineralogía de arcillas es local y de menor alcance que el producido sobre la madurez de la MO.

7. Integración y discusión

Origen de la mineralogía de arcillas en la Fm. Vaca Muerta

La mineralogía de arcillas de las Fms. Vaca Muerta, Quintuco y Picún Leufú varía tanto geográficamente como temporalmente (Capítulos 4, 5 y 6; Fig. 7.1). Las diferentes asociaciones de minerales de arcilla de las fangolitas y margas en las distintas localidades de estudio son consecuencia de la interacción de varios factores de control entre los cuales se destacan el área de procedencia, la diagénesis y el clima (Fig. 7.2). Tanto el área de procedencia como el grado diagenético ejercen un control de primer orden sobre la mineralogía de arcillas final, mientras que las variaciones paleoclimáticas en el continente ejercen un control de segundo orden, regulando las abundancias relativas de los minerales de arcilla a lo largo de la columna (e.g., relación caolinita/illita). Por otro lado, el aporte de vidrio volcánico y el hidrotermalismo generado por la intrusión de los cuerpos hipabisales también afectan a la mineralogía de arcillas, aunque su grado de influencia es más local que el de los otros factores (Fig. 7.2).

Debido a la gran cantidad de variables que inciden en la configuración final de las asociaciones de minerales de arcilla, no es posible realizar correlaciones a nivel cuenca basándose exclusivamente en la mineralogía de arcillas de secciones con distinto nivel de diagénesis y con diferentes áreas de procedencia. Sin embargo, sí es posible utilizar la mineralogía de arcillas para realizar correlaciones del sistema Vaca Muerta-Quintuco a escala regional (e.g., Puerta Curaco y Chacay Melehue) cuando los niveles diagenéticos son similares.

A continuación se discuten e integran de manera regional los cuatro aspectos fundamentales estudiados en este trabajo de tesis: paleoambientes de sedimentación, procedencia, paleoclima y diagénesis. Se discutirá como afecta cada uno de ellos a la mineralogía y a la geoquímica del sistema. La integración de todos los datos obtenidos permite obtener una visión evolutiva regional de la cuenca, y comprender y predecir la mineralogía de la Fm. Vaca Muerta en distintos bloques de la cuenca y en distintas ventanas de fluidos.



Figura 7.1: Distribución temporal y geográfica de los minerales de arcilla de las Fms. Vaca Muerta, Quintuco y Picún Leufú. A) Posición geográfica de las localidades de estudio. B) Distribución vertical de la mineralogía de arcillas de las localidades de estudio del presente trabajo de tesis. C) Distribución vertical promedio de la mineralogía de arcillas para las localidades de Zapala, Chos Malal y Malargüe. En el caso de Chos Malal y Malargüe, la composición promedio se realizó a partir de la mineralogía de ambas localidades (Chacay Melehue/Puerta Curaco y Bardas Blancas/Arroyo Loncoche). I/S = interestratificados illita/esmectita, C/S = interestratificados clorita/esmectita, LC = Los Catutos, PC = Puerta Curaco, CM = Chacay Melehue, BB = Bardas Blancas, AL = Arroyo Loncoche. VM I = Vaca Muerta Inferior, VM S = Vaca Muerta Superior, Mb PB = Miembro Puesto Barros, Mb CV = Miembro Cerro La Visera, Fm Mul. = Formación Mulichinco. I-M = Inferior y Medio, Inf. = Inferior, Sup. = Superior, Inf B = Inferior bajo, Inf A = Inferior alto.



Figura 7.2: Variables de control sobre la mineralogía de arcillas de las fangolitas y margas de la Fm. Vaca Muerta (y unidades estudiadas). El tamaño de la flecha simboliza el grado de control de cada variable en la asociación final de minerales de arcilla.

7.1. Contribuciones del estudio mineralógico y geoquímico a las reconstrucciones paleoambientales

La sedimentología y el ambiente depositacional de la Fm. Vaca Muerta en las localidades de estudio fue estudiada por otros autores previamente (Leanza y Hugo, 1977; Leanza y Zeiss, 1990; Spalletti et al., 2000; Scasso et al., 2002, 2005; Legarreta, 2009; D´odorico, 2009; Kietzmann et al., 2014a, 2015, 2016a). Estos autores centraron sus estudios en análisis de facies y microfacies, mientras que los estudios realizados en este trabajo de tesis revelaron fuertes variaciones verticales de la mineralógica y geoquímica. Estas variaciones son consecuencia de cambios en los ambientes de sedimentación tales como la oxigenación del fondo marino, la productividad de la columna de agua, el nivel del mar y la tasa de sedimentación, y serán discutidos en este apartado.

Se discutirán los resultados obtenidos en este trabajo de tesis para el Tithoniano-Berriasiano de la Fm. Vaca Muerta. Para el Valanginiano inferior se analizarán los resultados obtenidos en la Fm. Quintuco en la región de Chos Malal, ya que en las regiones de Zapala y Malargüe no se estudió el periodo correspondiente.

7.1.1. Características generales del ambiente depositacional

En las localidades de estudio la Fm. Vaca Muerta se acumuló en un ambiente distal de una rampa carbonática homoclinal que progradaba principalmente en dirección sudeste-noroeste y esteoeste (Mitchum y Uliana, 1985; Kietzmann et al., 2014a). La sedimentación ocurrió por debajo del nivel de base de olas de tormenta, en un subambiente de rampa externa distal a cuenca (e.g., Spalletti et al., 2000; Scasso et al., 2002; Kietzmann et al., 2014a, 2016a). Históricamente, el transporte de los sedimentos en estos ambientes distales se interpretó como a partir de sedimentación hemipelágica (Burchette y Wright, 1992). Sin embargo, durante los últimos años se avanzó mucho en el conocimiento del transporte y depositación de rocas de grano fino (Schieber et al., 2007) y se ha propuesto que gran parte del sedimento de la Fm. Vaca Muerta es provisto a sectores distales a partir de tempestitas, flujos turbidíticos o flujos hiperpícnicos (Kietzmann et al., 2014a, 2016a; Otharán et al., 2020; Rodríguez Blanco et al., 2020; Minisini et al., 2020b). De esta forma, es probable que los sedimentos de la Fm. Vaca Muerta, excluyendo a los generados en la columna de agua, se hayan producido a partir de la combinación de decantación hemipelágica y flujos tractivos distales (Fig. 7.3). En las localidades de estudio predomina el fango carbonático peloidal que es exportado desde sectores internos de la rampa carbonática junto a contribuciones menores de intraclastos carbonáticos, fragmentos de bioclastos y material detrítico. Adicionalmente, se destacan una gran variedad de productos originados en la columna de agua tales como radiolarios, nanofósiles y MO que reflejan elevada productividad en la misma.

La sedimentación de la Fm. Vaca Muerta estuvo principalmente controlada por ciclos orbitales, variaciones en el nivel del mar y cambios paleoclimáticos (Mitchum y Uliana, 1985; Scasso et al., 2002; Kietzmann et al., 2014a, 2016; Ravier et al., 2020). Los ciclos orbitales dieron lugar a la ritmicidad de los pares marga/caliza (o variantes tipo fangolita/marga o marga/marga calcárea) en respuesta a ciclos de precesión terrestre y cuya frecuencia es entre 18 y 21 kyr (Scasso et al., 2002; Kietzmann et al., 2015, 2020a). Estos ciclos se observan mejor en localidades relativamente más someras como Puerta Curaco o Los Catutos y no se aprecian, al menos a partir de la litología en sectores distales como Chacay Melehue. Sobreimpuesto a los ciclos de Milankovitch (Kietzmann et al., 2015), la sedimentación de la Fm. Vaca Muerta estuvo controlada por ascensos y descensos del nivel del mar (Mitchum y Uliana, 1985; Kietzmann et al., 2014a) y por cambios en las condiciones climáticas en el continente (humedad *vs* aridez). Estos últimos serán discutidos en la Sección 7.3.

Para el sistema Vaca Muerta-Quintuco se definieron 5 secuencias depositacionales en las cuales los cortejos transgresivos (TSTs) se caracterizan por un enriquecimiento en la abundancia relativa de litologías poco calcáreas (fangolitas y margas) y un incremento en el COT (Kietzmann et al., 2015). Por otro lado, en los cortejos regresivos (HSTs) predominan las calizas o margas calcáreas con menores valores de COT (Kietzmann et al., 2016a; Rodríguez Blanco et al., 2020). El aumento de COT durante los cortejos transgresivos se debe a que el ascenso del nivel del mar genera la migración en la producción de carbonato costa adentro, disminuyendo en consecuencia la tasa de sedimentación y la consecuente dilución de la MO en sectores distales (Kietzmann et al., 2016a).

7.1.2. Transporte y depositación de los minerales de arcilla

Existen múltiples ideas sobre cómo se produce la sedimentación de los minerales de arcilla en sectores marino distales. El modelo histórico contempla la decantación de los filosilicatos a partir de la suspensión hemipelágica en un ambiente de baja energía (Hillier, 1995; Fig. 7.3). Esto se debe al pequeño tamaño de los minerales de arcilla que permite que los mismos continúen en suspensión por miles de kilómetros una vez que los sistemas fluviales depositan su carga más gruesa en el mar (Gibbs, 1977). Por otro lado, la gran mayoría del material transportado por los sistemas fluviales se deposita en la plataforma (10–100 mg/l), mientras que hacia el interior de cuenca la concentración disminuye exponencialmente (0.1–1 mg/l; Hillier, 1995). Esto supone que si bien parte de los minerales de arcilla de la Fm. Vaca Muerta se habrían depositado a partir de decantación hemipelágica, la gran mayoría se habría depositado en ambientes de rampa interna, siendo redepositados posteriormente a sectores distales mediante tempestitas o corrientes de turbidez (e.g., Stow, 1994; Hillier, 1995; Lamb et al., 2004; Comerio et al., 2017). Durante el transporte a partir de corrientes tractivas los minerales de arcilla viajan como flóculos (*floccule* o *flocs*) y se comportan hidrodinámicamente como clastos de mayores granulometrías (Schieber et al., 2007).

Existe segregación diferencial de los minerales de arcilla en función de su tamaño promedio y su potencial de floculación (Hillier, 1995). Entre los minerales de arcilla más comunes la caolinita suele ser el de mayor tamaño y el de mayor capacidad de floculación, por lo cual tiende a concentrarse en posiciones litorales (Gibbs, 1977; Chamley, 1989; Hillier, 1995). Esto era esperable para la región de Malargüe, ya que las rocas contienen abundante caolinita y la línea de costa es recta. Sin embargo, el perfil de Bardas Blancas presenta una mayor abundancia relativa de caolinita que el de Arroyo Loncoche, cuyos depósitos son más someros y cercanos a la costa. Tampoco se observa un impacto en la mineralogía de arcillas en función de las variaciones eustáticas. En la localidad de Los Catutos, los cortejos TSTs (Vaca Muerta Inferior) presentan un enriquecimiento relativo en caolinita que, de haberse desarrollado segregación diferencial, debería haberse acumulado preferencialmente en los cortejos regresivos. Es probable, entonces, que el pequeño tamaño de la cuenca no haya dado lugar a una segregación diferencial notoria del tipo de mineral de arcilla en la sedimentación de la Fm. Vaca Muerta.

7.1.3. Contribución del estudio mineralógico y geoquímico a la evolución paleoambiental del sistema Vaca Muerta-Quintuco

En función de los cambios mineralógicos y geoquímicos, es posible subdividir a la Fm. Vaca Muerta en Vaca Muerta Inferior (Tithoniano) y Vaca Muerta Superior (Berriasiano) y a la Fm. Quintuco en el Mb. Puesto Barros (Valanginiano inferior bajo) y en el Mb. Cerro La Visera (Valanginiano inferior alto) (Capelli et al., 2018a, 2020):

Vaca Muerta Inferior (Tithoniano)

Este intervalo es el que mayor MO presenta, particularmente en el tramo basal correspondiente al intervalo T1-T2 en subsuelo (Desjardins et al., 2016). El perfil de rayos gamma presenta valores altos asociados a las altas concentraciones de uranio en las rocas que indica la alta contribución orgánica de las mismas. Los elevados valores de COT y de uranio se encuentran típicamente en los TSTs (Kietzmann et al., 2016a; Capelli et al., 2018a; Rodríguez Blanco et al., 2018). Los TSTs de Puerta Curaco también presentan abundante yeso en respuesta a la oxidación telogenética de la pirita (ver Sección 7.4). A diferencia de lo que sucede en Puerta Curaco, en la localidad de Chacay Melehue es difícil discernir en el afloramiento los distintos cortejos sedimentarios. Esto es producto de la relativa homogeneidad litológica que caracteriza a los sectores distales de la formación. Sin embargo, el análisis mineralógico de las rocas de grano fino permitió calcular la relación carbonato/minerales de arcilla, permitiendo definir los distintos cortejos y secuencias, en donde altas relaciones de carbonato/minerales de arcilla se asocian a los HSTs, y viceversa.



Figura 7.3: Reconstrucción paleoambiental para el Tithoniano de la Fm. Vaca Muerta realizada a partir de los estudios de mineralogía y geoquímica. El recuadro rosa en el diagrama de Rayos Gamma muestra la posición

estratigráfica correspondiente para la localidad de Puerta Curaco. Para mayores referencias ver el texto. GR = Gamma Ray, COT = carbono orgánico total.

Los estudios de pirólisis revelaron un predominio de MO marina (querógeno tipo II) en concordancia con los valores del $\delta^{13}C_{org}$ (~ -30 ‰ VPDB) y lo descripto en subsuelo en la cuenca (Brisson et al., 2020). Los grandes volúmenes de MO son producto de una gran productividad de la columna de agua, tal como es inferido a partir del enriquecimiento en Ni, Cu y Si_{exceso} en la región de Chos Malal (Fig. 7.3). La preservación de la MO indica un predominio de condiciones de anoxia del fondo marino, en concordancia con el enriquecimiento en U, Mo y V registrado en las margas de Chos Malal (Fig. 7.3). Durante estos estadios, la redoxclina se encontraba por encima del contacto agua/sedimento. Respecto al origen de la anoxia del fondo, es probable que la morfología restringida de la Cuenca Neuquina hubiera dado lugar a escasa circulación de aguas que resultaron en fondos poco oxigenados. Por otro lado, la enorme productividad de MO también retroalimentó el consumo de oxígeno en el fondo marino, a partir de la descomposición de la misma por bacterias. Respecto a las condiciones de anoxia, algunos autores han propuesto incluso condiciones de euxinia (H₂S libre) para el fondo marino neuquino durante el Tithoniano (Spalletti et al., 2014, 2019; Legarreta y Villar, 2015; Krim et al., 2017; Capelli et al., 2018a). Las condiciones euxínicas habrían favorecido el desarrollo de pirita framboidal en la columna de agua además de la pirita que se generó en la diagénesis (Fig. 7.3). En este intervalo también es común la presencia de grandes concreciones carbonáticas (ver Capítulo 5). Su desarrollo evidencia que durante el Tithoniano predominaron las bajas tasas de sedimentación relativas, favoreciendo la circulación de los fluidos y el crecimiento de la concreción (Fig. 7.3).

Pese al predominio de MO marina, la base de la Fm. Vaca Muerta presenta una anomalía isotópica (EPIC A) del $\delta^{13}C_{org}$ cuyos valores (~ 25 ‰ VPDB), sugieren un aporte de material orgánico terrestre durante el Tithoniano inferior a medio (*V. andesensis* a *P. zitteli*; Fig. 7.3). Un incremento en la cantidad de MO terrestre en un contexto transgresivo podría deberse al desarrollo de sedimentación a partir de flujos hiperpícnicos (e.g., Otharán et al., 2020). Durante las transgresiones, el aumento en el nivel del mar favorece la erosión de suelos costeros, facilitando su posterior descarga en ambientes distales mediante flujos hiperpícnicos (e.g., Wilson y Schieber, 2017). El aporte de MO terrestre en la base de la Fm. Vaca Muerta debería ser corroborado con observaciones petrográficas sobre el tipo de macerales, ya que un aporte terrestre contradice las observaciones realizadas por otros autores en toda la cuenca, quienes sugieren que no hubo un aporte significativo de MO terrestre durante la depositación de la Fm. Vaca Muerta (Brisson et al., 2020).

En la región de Malargüe, el alto COT de este intervalo está bien preservado en Bardas Blancas pero no así en Arroyo Loncoche. Los bajos valores del IH en dicho intervalo de Arroyo Loncoche sugieren que la MO se oxidó en superficie, dando lugar a una disminución del COT y del IH. Por otro lado, la localidad de Los Catutos no registra acumulaciones significativas de MO para este intervalo, donde el COT en promedio es del 0,1 wt.% (Krim et al., 2019) y pudiendo alcanzar como mucho el 1,95 wt.% (Scasso et al., 2002). Esto es llamativo, ya que la localidad de Los Catutos se encuentra inmadura y debería presentar los mayores valores de COT. Es probable que los bajos valores de COT en Los Catutos sean consecuencia de dos fenómenos: una elevada tasa de sedimentación carbonática y condiciones de buena oxigenación del fondo marino. La tasa de sedimentación para todo el intervalo Tithoniano-Berriasiano en Los Catutos puede estimarse en 6 cm/kyr, considerablemente mayor a las tasas calculadas para el resto de las localidades para ese lapso (Tabla 7.1). Si bien un moderada tasa de sedimentación ayuda a la preservación de la MO, excesos de la misma puede generar un efecto dilutorio del contenido orgánico, resultando en una disminución del COT (e.g., Gautier, 1985). Por otro lado, los estudios geoquímicos realizados en el sur de la cuenca restringen las condiciones anóxicas/euxínicas al nivel transgresivo basal (primera muestra por encima del contacto Tordillo-Vaca Muerta), mientras que el fondo marino habría cambiado rápidamente hacia condiciones de mayor oxigenación para el resto del Tithoniano (Krim et al., 2017, 2019). De esta forma, una elevada tasa de sedimentación y fondos marinos oxigenados inhibieron grandes acumulaciones de MO en la localidad de Los Catutos.

Vaca Muerta Superior (Berriasiano)

Las condiciones paleoambientales cambian hacia el Berriasiano, donde comienza a registrarse un aumento en el contenido de minerales de arcilla en la región de Chos Malal (Fig. 7.4). El aumento en minerales de arcilla en las margas resulta en un incremento del potasio en las rocas. Una tendencia de aumento en el potasio se mantendrá hasta el tope de la Fm. Quintuco (Fig. 7.4). El potasio está incorporado en los I/S e illita, que constituyen el principal mineral de arcillas en la región de Chos Malal (ver Capítulo 5). Tal como se advierte a partir de la relación Al₂O₃/TiO₂ y CIA*-K en Chacay Melehue, un cambio hacia condiciones de mayor humedad en el continente habría favorecido la meteorización y depositación de sedimentación clástica (minerales de arcilla). Un aumento en la tasa de sedimentación habría generado que, en comparación al Tithoniano, las concreciones carbonáticas durante el Berriasiano fueran menos abundantes y de menor tamaño (Fig. 7.4). Por otro lado, un incremento en el desarrollo de los sistemas fluviales habría aumentado el contenido de hierro en sectores distales, favoreciendo así el precursor de la clorita rica en hierro, que es común en el Berriasiano (ver Secciones 7.3 y 7.4; Fig. 7.4). Por

otro lado, en la región de Malargüe, no se observa un aumento significativo en el contenido de minerales de arcilla, posiblemente en respuesta a un menor desarrollo de los sistemas fluviales en las áreas litorales de Mendoza en comparación a las de Neuquén.

Durante el Berriasiano la sedimentación también estuvo controlada por variaciones eustáticas que se infieren a partir de la relación minerales de arcilla/carbonatos en las localidades de Chos Malal. La firma isotópica del $\delta^{13}C_{org}$ de Chacay Melehue y Bardas Blancas oscila entre -29 y -27 ‰ VPDB e indica esencialmente MO marina (Fig. 7.3). Sin embargo, el incremento hacia valores menos negativos (~ -27 ‰ VPDB), coincidente con un aumento en la relación minerales de arcilla/carbonato, sugiere un incremento en el aporte de material orgánico terrestre durante los cortejos transgresivos. Este proceso es similar al descripto para la transgresión tithoniana basal, aunque con una menor variación relativa.

El enriquecimiento en ETRS que se observa en Chos Malal sugiere nuevamente condiciones predominantes de anoxia, aunque la disminución en el enriquecimiento de Mo, U y V respecto a los valores del Tithoniano sugieren que el grado de anoxia habría sido menos importante. En la misma línea, se torna más frecuente la bioturbación, sugiriendo condiciones alternantes de anoxia y suboxia (Fig. 7.4). Por otro lado, los indicadores de productividad en la columna de agua (Ni, Cu y Si_{exceso}) indican una disminución de la misma, en concordancia con una disminución en los valores de COT en comparación al Tithoniano. De esta manera, es probable que la disminución en la productividad de la columna de agua favoreciera el desarrollo de condiciones de mayor oxigenación del fondo marino neuquino (e.g., Calvert, 1987; Pedersen y Calvert, 1990).



Figura 7.4: Reconstrucción paleoambiental para el Berriasiano de la Fm. Vaca Muerta realizada a partir de los estudios de mineralogía y geoquímica. El recuadro rosa en el diagrama de Rayos Gamma muestra la posición estratigráfica correspondiente para la localidad de Puerta Curaco. Para referencias ver el texto. GR = Gamma Ray, COT = carbono orgánico total.

Berriasiano inferior a superior: la "segunda cocina"

Dentro del Berriasiano se destaca un intervalo con alta cantidad de MO, que en subsuelo corresponde al intervalo B4-V1 (Desjardins et al., 2016) y al transgresivo de la cuarta secuencia depositacional de Kietzmann et al. (2016a) y representa una transgresión marina de escala regional (Domínguez et al., 2014). Este intervalo con alto COT se denomina en la industria como "segunda cocina". Los altos valores de COT hacen que sea un objetivo petrolero en sectores distales de la cuenca (Desjardins et al., 2016). La segunda cocina está bien representada en la localidad de Puerta Curaco, donde se observa un intervalo de 25 m con altos valores de Rayos Gamma total y de uranio (Capelli et al., 2018a; Fig. 7.5). En Chacay Melehue, se observa un intervalo dentro del Berriasiano caracterizado por un incremento en el COT, correlacionable con la segunda cocina. La edad del intervalo es Berriasiano inferior a superior (S. damesi). Sin embargo, en la zona de Malargüe, no se observa un incremento significativo de COT en la base de la secuencia depositacional 4, tal como sucede en la zona de Chos Malal (ver Capítulos 5 y 6). Sí se registra, por el contrario, una zona de alto COT en la secuencia depositacional 3 (Kietzmann et al., 2014a; este trabajo de tesis) que se desarrolla entre las biozonas S. koeneni a A. noduliferum (Berriasiano inferior). La discrepancia registrada en la distribución temporal del COT entre Chos Malal y Malargüe podría sugerir que la transgresión correspondiente a la secuencia depositacional 4 no fue tan importante en Malargüe como si lo fue en Chos Malal. Estudios adicionales sobre la bio- y magnetoestratigrafía permitirán refinar la correlación de ambos intervalos en ambas regiones. Sin embargo, tanto en Malargüe como en Chos Malal, los estudios mineralógicos y geoquímicos sugieren un cambio en el Berriasiano inferior hacia condiciones climáticas más húmedas (ver sección 7.3). Un aumento en la humedad en el continente, habría favorecido el aporte de nutrientes en el mar (fosfatos, nitratos y elementos traza), lo que habría generado un auge en el desarrollo del fito- y zooplancton marino, dando lugar a las grandes acumulaciones de MO (e.g., Hallock y Schlager, 1986; Föllmi, 1995; Ravier et al., 2020; Fig. 7.5). Los máximos valores del IH (IH>500 mg HC/g COT) registrados en Malargüe indican MO marina, en concordancia con los valores del $\delta^{13}C_{org}$ del intervalo temporalmente equivalente en la localidad de Bardas Blancas (-30 a -28 ‰) que también sugieren un predominio neto de MO marina. De esta forma, un incremento en el aporte de nutrientes en el mar, sobreimpuesto a una transgresión marina, explicarían la gran concentración de MO en la segunda cocina (Fig.

7.5).



Figura 7.5: Reconstrucción paleoambiental para el Berriasiano inferior alto a superior bajo (segunda cocina) de la Fm. Vaca Muerta realizada a partir de los estudios de mineralogía y geoquímica. El recuadro rosa en el diagrama de Rayos Gamma muestra la posición estratigráfica correspondiente para la localidad de Puerta Curaco. Para mayores referencias ver el texto. GR = Gamma Ray, COT = carbono orgánico total.

Mb. Puesto Barros de la Fm. Quintuco (Valanginiano inferior bajo)

En el Valanginiano inferior bajo (*N. wichmanni*) se produce un cambio hacia sedimentación mixta carbonática/siliciclástica (Mb. Puesto Barros, Fm. Quintuco), concordante con la progradación regional del sistema (Mitchum y Uliana, 1985; Zeller et al., 2015; Olivo et al., 2016; Kietzmann et al., 2016a; Capelli et al., 2018a, 2020). Si bien no se observan cambios abruptos en la mineralogía total y de arcillas de las rocas, sí comienzan a observarse la presencia de niveles turbidíticos arenosos. Un aumento en el aporte clástico, en particular de los minerales de arcilla, se evidencia en el incremento de K y Th del perfil de Rayos Gamma (Fig. 7.6). Un incremento en el aporte clástico para el Valanginiano inferior explicaría la ausencia significativa de concreciones carbonáticas como así también de niveles piroclásticos macroscópicos, que se diluyen notoriamente en condiciones de alta sedimentación.

Es interesante destacar que la respuesta del perfil de Rayos Gamma para este intervalo no es la misma en Puerta Curaco que en Chacay Melehue. En Puerta Curaco se destaca un incremento notorio en K y Th en la base del Mb. Puesto Barros, mientras que en Chacay Melehue el incremento de ambos elementos es menos perceptible. Esto genera que la correlación de este miembro entre ambas localidades no sea tan directa como para los otros intervalos (Capelli et

al., 2020). La ausencia/presencia de elevadas cantidades de K y Th (minerales de arcilla) en las distintas secciones puede explicarse por la geometría general de progradación del sistema mixto, que habría progradado en forma de lóbulos deltaicos, tal como sucede en la región austral de la cuenca (Olivo et al., 2016). Esta geometría, caracterizada por una escasa continuidad lateral, explicaría porque en la localidad de Puerta Curaco se registra un pico en la relación minerales de arcilla/carbonato, ausente en la localidad de Chacay Melehue.

En la región de Chos Malal se produce un declive notorio en la productividad de la columna de agua, mientras que el fondo marino es más oxigenado en comparación con las etapas anteriores (Fig. 7.6). Durante este intervalo, la redoxclina se ubicaría cercana al contacto agua/sedimento o por debajo de este (Fig. 7.6). La nula o muy baja productividad en la columna, el incremento en la oxigenación del fondo marino y el incremento en la tasa de sedimentación explican los bajos valores de COT de este intervalo. Respecto a la MO, la impronta isotópica del carbono sugiere un origen marino (Fig. 7.6).



Figura 7.6: Reconstrucción paleoambiental para el Valanginiano inferior bajo de la Fm. Quintuco (Mb. Puesto Barros) realizada a partir de los estudios de mineralogía y geoquímica. El recuadro rosa en el diagrama de Rayos Gamma muestra la posición estratigráfica correspondiente para la localidad de Puerta Curaco. Para mayores referencias ver el texto. GR = Gamma Ray, COT = carbono orgánico total.

Mb. Cerro La Visera de la Fm. Quintuco (Valanginiano inferior alto)

En este estadio la sedimentación es esencialmente clástica y en Chos Malal corresponde al Mb. Cerro La Visera de la Fm. Quintuco (Fig. 7.7). Estratigráficamente este intervalo corresponde a un estadio general de progradación del sistema (V3-V4 en Sattler et al., 2016; Desjardins et al.,

2016). Los estudios mineralógicos indican una contribución significativa de minerales de arcilla, cuarzo y feldespato, mientras que el carbonato se reduce notablemente. El incremento en la sedimentación clástica genera valores muy altos de Rayos Gamma total, atribuibles a las elevadas concentraciones de potasio y torio (Fig. 7.7). En este intervalo, resulta común la presencia de areniscas con estructuras tractivas.

Las concentraciones de COT son mínimas (0,5 wt.%). El estudio de ERST sugiere que no existió productividad en la columna de agua y que las condiciones oxigenadas del fondo marino habrían inhibido la preservación de cantidades significativas de MO (Fig. 7.7). Los estudios isotópicos realizados sobre la MO sugieren un predominio de MO marina en la base del intervalo mientras que hacia el tope la impronta isotópica del $\delta^{13}C_{org}$ aumenta desde -29 a -25 ‰. Este aumento podría sugerir un incremento en el aporte de MO terrestre, lo cual resulta razonable con una progradación regional de los sistemas clásticos. Sin embargo, a nivel global el Valanginiano inferior se caracteriza por cambios en la impronta isotópica del $\delta^{13}C_{org}$ podrían no estar asociados a un incremento en la proporción de MO terrestre sino más bien a cambios globales en el ciclo del carbono (ver Sección 7.3).



Valanginiano inferior alto (Mb Cerro La Visera, Fm Quintuco)

Figura 7.7: Reconstrucción paleoambiental para el Valanginiano inferior alto de la Fm. Quintuco (Mb. Cerro La Visera) realizada a partir de los estudios de mineralogía y geoquímica. El recuadro rosa en el diagrama de Rayos Gamma muestra la posición estratigráfica correspondiente para la localidad de Puerta Curaco. Para mayores referencias ver el texto. GR = Gamma Ray, COT = carbono orgánico total.

7.2. Procedencia de los sedimentos

Las margas y fangolitas de la Fm. Vaca Muerta se componen de una mezcla de partículas, cementos y materia orgánica. Dentro de las partículas se incluyen a las terrígenas (e.g., cuarzo, feldespato, minerales de arcilla), a las bioclásticas (e.g., radiolarios, foraminíferos, bivalvos), a las no esqueletales (e.g., peloides, intraclastos) y a las volcánicas (trizas y fragmentos pumíceos). El tipo y abundancia relativa de las partículas refleja las condiciones ambientales que ocurrieron durante la depositación dentro de las cuales se incluyen a la productividad en la columna de agua, la distancia a la línea de costa, el clima en el continente y el área de procedencia. En este apartado se discutirán las posibles áreas de aporte de sedimento clástico para la Fm. Vaca Muerta.



Figura 7.8: Esquema paleogeográfico de la Cuenca Neuquina con la posición de las localidades de estudio y las áreas principales de aporte clástico. Las líneas rojas llenas marcan los quiebres de plataforma del sistema Vaca Muerta-Quintuco (Mitchum y Uliana, 1985) para la provincia de Neuquén. En Mendoza, las líneas rojas punteadas marcan un sentido general de progradación a partir de las reconstrucciones paleoambientales de la rampa carbonática (Kietzmann et al. 2014a). Las flechas amarillas muestras las áreas de procedencia principales en las cuales se incluyen al Macizo Nordpatagónico y al Bloque de San Rafael, y probablemente también la Fm. Tordillo a partir del levantamiento de la Dorsal de Huincul. DH = Dorsal de Huincul, Zap = Zapala, Mal = Malargüe, LC = Los Catutos, CM = Chacay Melehue, PC = Puerta Curaco, BB = Bardas Blancas, AL = Arroyo Loncoche. *APL = Arroyo Picún Leufú (Krim et al., 2017).

Más allá del gran número de investigaciones realizadas en la Fm. Vaca Muerta, no existe un gran conocimiento sobre cuáles fueron las áreas de procedencia de la formación. Los niveles de areniscas son muy poco frecuentes en la unidad, lo que ha inhibido históricamente los estudios de procedencia basados en la abundancia relativa de los litotipos (e.g., Dickinson, 1985). Como excepción puede mencionarse el estudio realizo recientemente por Naipauer et al. (2020). Por otro lado, la distribución del sistema Vaca Muerta-Quintuco se ha mapeado en detalle en subsuelo, lo que permitió realizar una acabada caracterización de la arquitectura sísmica, definiéndose así las principales direcciones de progradación del sistema (Mitchum y Uliana, 1985). Se observa una dirección principal de progradación desde el sudeste y hacia el noroeste en la Provincia de Neuquén, mientras que para la Provincia de Mendoza, el sistema progradó desde el este y hacia el oeste (Mitchum y Uliana, 1985; Kietzmann et al., 2014a; Desjardins et al., 2016; Sattler et al., 2016; Fig. 7.8).

Por otro lado, opuesto a la tendencia general de progradación registrada en subsuelo, Spalletti et al. (2008b) sugirieron a partir del estudio de paleocorrientes en areniscas turbidíticas del Berriasiano superior-Valanginiano inferior un sentido de transporte hacia el norte y el este, presumiblemente en respuesta al desarrollo de un alto gradiente en el margen occidental de la cuenca. Dichos intervalos arenosos se corresponderían con el Mb. Huncal de la Fm. Vaca Muerta (Leanza et al., 2003).

Otra área de aporte clástico para la Fm. Vaca Muerta habría sido la subyacente Fm. Tordillo, ya sea a partir de la erosión de sus sedimentos durante la transgresión marina inicial (Spalletti et al., 2014) o bien a partir de la exhumación de la unidad durante el Cretácico Temprano en la zona de la Dorsal de Huincul en respuesta a la actividad tectónica (Naipauer et al., 2020).

7.2.1. Origen de los minerales de arcilla en suelos

Los minerales de arcilla se generan principalmente en respuesta a la meteorización física y química que ocurre sobre las rocas en el área de procedencia, y el tipo de mineral de arcilla que se genere dependerá del tipo de roca y del clima (Chamley, 1989; Hillier, 1995; Fig. 7.2). Estudios petrográficos realizados en suelos actuales indican que los minerales de arcilla formados por la meteorización de la roca suelen tener un diámetro menor a los 2 µm y es por ello que la mineralogía de arcillas suele estudiarse en esa fracción (Velde y Meunier, 2008).

Una vez generados, los minerales de arcilla son transportados por distintos agentes hasta que se depositan en los diversos ambientes sedimentarios. Luego, una vez depositados, los minerales de arcilla son susceptibles a ser transformados durante la diagénesis, obliterándose parcial o totalmente su composición inicial (ver Sección 7.3).

Capítulo 7: Integración y discusión

La transformación de minerales precursores a minerales de arcilla es progresiva y se inicia en las superficies de las rocas más vulnerables a la lixiviación. Estas pueden ser intra o intercristalinas e incluyen típicamente a los contactos entre los cristales, el clivaje y las microfisuras cristalinas (Chamley, 1989; Meunier, 2005). En estos planos existen microambientes particulares con tres componentes: minerales originales (e.g., feldespatos, micas, anfiboles, piroxenos, vidrio volcánico), nuevos minerales formados *in situ* (minerales de arcilla, óxidos de hierro) y soluciones. Estos componentes se relacionan mediante la siguiente ecuación (Chamley, 1989):

minerales originales + agua subsaturada en iones \rightarrow

nuevos minerales + agua enriquecida en iones

El estudio de la mineralogía de arcillas en las secuencias menos diagenizadas (regiones de Zapala y Malargüe) realizado en este trabajo de tesis reveló dos asociaciones mineralógicas distintas. La primera está constituida principalmente por esmectita y se encuentra presente en la región de Zapala (Capítulo 4). La segunda se compone de I/S, caolinita e illita y se reconoce en la región de Malargüe (Capítulo 6). Esta variación regional de la mineralogía de arcillas sugiere que las dos regiones tuvieron una distinta área de aporte (e.g., Meunier, 2005), lo que concuerda con las reconstrucciones paleogeográficas (Fig. 7.8).

Teniendo en cuenta el patrón general de progradación de los sistemas sedimentarios, se sugieren dos áreas de procedencia: el Macizo Nordpatagónico para la región de Zapala y Chos Malal y el Bloque de San Rafael para la región de Malargüe (Fig. 7.8).

7.2.3. El Macizo Nordpatagónico como área de procedencia

En la región de Zapala, las fangolitas y margas de las Fms. Vaca Muerta y Picún Leufú se componen principalmente de esmectita (66 % de esmectita en promedio; Fig. 7.1A). En la región de Arroyo Picún Leufú, 45 Km al sur de la localidad de Los Catutos (Fig. 7.8), Krim et al. (2017, 2019) también indicaron un predominio claro de esmectita en la mineralogía de arcillas.

La esmectita se genera por excelencia a partir de la alteración superficial del vidrio en suelos volcánicos tales como las tefras, tobas o basaltos (Chamley, 1989; Spinola et al., 2017; Figs. 7.9A y 7.9B). El vidrio es altamente inestable en condiciones superficiales lo cual, sumado a la elevada porosidad de las cenizas, acelera los procesos de hidrólisis, lixiviación y drenaje (Fisher y Schmincke, 1984; Chamley, 1989; Velde y Meunier, 2008). La meteorización del vidrio se caracteriza por la lixiviación de Si⁴⁺, Mg²⁺, Na⁺ y K⁺ y la progresiva concentración de Al³⁺ (Velde y Meunier, 2008). La esmectita se forma en etapas tempranas de la alteración del vidrio, pero con posterioridad a la formación de otros compuestos amorfos (Chamley, 1989). En condiciones climáticas muy húmedas, la formación de esmectita se ve inhibida y se favorece la formación de caolinita (Chamley, 1989; ver Sección 7.3). Otras fuentes de generación de esmectita

pedogenética es a partir de la meteorización de silicatos ferromagnesianos como los anfíboles u olivinas (Meunier, 2005; Fig. 7.9B). Por otro lado, la esmectita también podría ser un producto diagenético temprano formado a partir de la transformación del vidrio volcánico proveniente del vulcanismo activo durante la depositación de la unidad. Sin embargo, la abundancia relativa de material volcánico intercalado en las margas y fangolitas de la Fm. Vaca Muerta en la localidad de Los Catutos es baja, descartándose así un origen significativo a partir del aporte de vidrio volcánico para la esmectita.

En la región de Zapala, predominan también los I/S y la illita, que en conjunto conforman el 22 % de las fangolitas (Fig. 7.1C). El origen de los I/S es difícil de determinar. Los mismos podrían ser un producto diagenético formado a partir de la incipiente transformación de esmectita a illita, ser un mineral heredado en la roca madre formado por alteración deutérica dentro de mismo aparato volcánico (Fiore, 1993), o bien ser un producto pedogenético de la meteorización de las rocas volcánicas, al igual que la esmectita (Hower et al., 1976; Fiore, 1993; Berkgaut et al., 1994) y no es posible confirmar ni descartar ninguno de los mecanismos propuestos.

El Macizo Nordpatagónico cuenta con un extenso registro de secuencias volcánicas y piroclásticas tales como los Complejos Los Menucos, Treneta o Marifil y cuyos registros se extienden desde el Triásico Superior al Jurásico Inferior/Medio (Pankhurst et al., 1998). La gran extensión regional de los depósitos volcánicos del Macizo Nordpatagónico habría proporcionado el vidrio volcánico necesario para la formación pedogenética de esmectita (Fig. 7.11). Recientemente, Naipauer et al. (2020) sugirieron al Complejo Volcánico Marifil (~ 181 Ma, Jurásico Inferior) como la unidad de procedencia más probable para las areniscas del Mb. Huncal de la Fm. Vaca Muerta. Sus estudios se basaron en la determinación de edades U/Pb en circones detríticos en las areniscas de la localidad homónima. Un aporte desde el sudeste es concordante con la dirección general de progradación del sistema, mientras que el predominio de esmectita sugiere la meteorización de rocas volcánicas y piroclásticas, posiblemente de edad Triásico Superior a Jurásico Medio (Fig. 7.11).

La presencia de C/S en el Berriasiano inferior de Zapala podría reflejar áreas de aporte locales. Los C/S son abundantes en las areniscas de la subyacente Fm. Tordillo y en la región de Loncopué pueden alcanzar hasta el 70 % de la mineralogía de arcillas (Spalletti et al., 2008a). El aporte de sedimento proveniente de la Fm. Tordillo para la Fm. Vaca Muerta fue propuesto por Spalletti et al. (2014) y recientemente por Naipauer et al. (2020) a partir de las edades de circones detríticos de las areniscas del Mb. Huncal. De esta forma la presencia acotada de C/S en el registro podría ser consecuencia del aporte local de la Fm. Tordillo, expuesta a partir de la actividad tectónica de la Dorsal de Huincul (Naipauer et al., 2020).



Figura 7.9: Esquema simplificado ilustrando la génesis de esmectita a partir de la meteorización de rocas volcánicas del Macizo Nordpatagónico (e.g., Complejo Los Menucos, Marifil).
 A) Toba ácida a intermedia sometida a meteorización química. La alteración meteórica de vidrio volcánico da lugar a la formación de esmectita.
 B) Detalle de la alteración de vidrio volcánico y anfiboles a esmectita (Procesos 1 a 2).

7.2.4. El Bloque de San Rafel como área de procedencia

La presencia de illita, caolinita e I/S en la región de Malargüe sugiere un área de aporte distinta a la descripta para la región de Zapala. La suma de estos tres minerales de arcilla promedian el 84 % de la mineralogía de arcillas en Arroyo Loncoche y el 91 % en Bardas Blancas (Fig. 7.1C). Esta asociación de minerales es un producto típico de la meteorización de rocas volcánicas ácidas a intermedias como los granitoides o riolitas (Fig. 7.10A). La illita es un mineral común en suelos, que se forma a expensas de la descomposición de minerales inestables ricos en K⁺ (Meunier y Velde, 2004). La misma tiende a formarse en los contactos entre los cristales de micas y feldespatos potásicos (Fig. 7.10B), aunque también puede formarse en la microfracturas del feldespato potásico durante estadios meteóricos tempranos (Meunier, 1980, 2005; Fig. 7.10B). El feldespato potásico, típicamente ortosa, provee el K⁺ necesario para la génesis de la illita mediante la siguiente reacción (Meunier y Velde, 2004):

Feldespato potásico + H^+ + $Mg^{2+} \rightarrow illita + K^+ + Si^{4+}$

La illita también se forma partir de la ruptura física de las micas, típicamente de las muscovita, dando lugar a flecos cuyo diámetro resulta menor a los 2 µm (Velde y Meunier, 2008; Fig. 7.10B). Un origen diagenético para la illita a partir de la transformación de esmectita (vía I/S) queda descartado, puesto que los estudios de madurez de la MO sugieren temperaturas por debajo de la necesaria para la formación de illita diagenética (ver Sección 7.4). Por otro lado, a diferencia de otros minerales de arcilla, la illita no precipita en la diagénesis temprana (e.g., Meunier y Velde, 2004), descartando una contribución diagenética de illita para las fangolitas y margas de la Fm. Vaca Muerta en la región de Malargüe. A diferencia de la illita, la caolinita es estable en espacios abiertos y suele precipitar en las fracturas en las cuales circula agua (Velde y Meunier, 2008; Fig. 7.10B). También puede formarse por precipitación directa en los clivajes o en los bordes de los feldespatos alcalinos junto a la esmectita, con posterioridad a la formación de illita y siguiendo la siguiente ecuación (Meunier, 2005):

Feldespato potásico → (illita) + caolinita + esmectita



Figura 7.10: Esquema simplificado de la génesis de los minerales de arcilla a partir de la meteorización de rocas ácidas del Gr. Choiyoi. A) Roca ácida (granitoide/riolita) sometida a meteorización química. B) Detalle de los procesos principales que dan lugar a la formación de illita y (1 a 3) y caolinita (1 a 3) a partir de la meteorización de rocas ácidas.

Otro origen posible para la caolinita es a partir de la meteorización de la plagioclasa (Fig. 7.10B) que, debido a la ausencia de K⁺ en su estructura, la meteorización de la misma no produce illita (Meunier, 2005).

Si bien parte de los I/S en las fangolitas y margas de Malargüe podría tener un origen pedogenético (e.g., Velde y Meunier, 2008), el ordenamiento que presentan (R1) se encuentra en concordancia con la madurez de la MO. Esto sugiere un origen diagenético para los I/S, a partir de la transformación de esmectita (ver Sección 7.4). Tal como se describe para la región de Zapala, la esmectita suele generarse a partir de la meteorización del vidrio en suelos volcánicos, aunque parte podría provenir también de la meteorización de los feldespatos, tal como sucede con la caolinita (Velde y Meunier, 2008).

Las asociación mineralógica caolinita/illita es un producto clásico de la meteorización de rocas ígneas ácidas a intermedias, ricas en feldespatos potásicos, micas y plagioclasas. Las riolitas y dacitas son muy comunes dentro de los depósitos voluminosos del Gr. Choiyoi (Pérmico-Triásico) del Bloque de San Rafael (Roque, 1972; Kleiman, 1993; Llambías et al., 2005) sugiriendo entonces a las riolitas y dacitas del Gr. Choiyoi como el área de aporte más probable de material detrítico para la región de Malargüe (Fig. 7.11). Capítulo 7: Integración y discusión

En la Figura 7.11 se muestra un esquema simplificado con las áreas de aporte más probables de los minerales de arcilla de la Fm. Vaca Muerta (y unidades estudiadas). En ella se destacan los suelos volcánicos del Macizo Nordpatagónico al sureste y las riolitas del Bloque de San Rafael al noreste. De manera secundaria, la Dorsal de Huincul habría contribuido en el aporte de sedimento para las región austral (Fig. 7.8).

La mineralogía de arcillas presente en las secciones menos diagenizadas de la Fm. Vaca Muerta puede explicarse con un modelo simple a partir de la meteorización en ambiente terrestre de dos unidades principales distintas tales como el Complejo Volcánico Marifil y el Gr. Choiyoi en la parte sur y norte de la cuenca respectivamente. La implementación de estudios complementarios seguramente revelaría la mayor complejidad que efectivamente existe en las áreas de procedencia.

7.2.5. Área de aporte para la región de Chos Malal

En la región de Chos Malal el predominio de los I/S con alto ordenamiento, en concordancia con la madurez de la MO, supone su origen diagenético a partir de la transformación de esmectita a illita (ver Sección 7.4). El predominio de esmectita en las localidades australes menos diagenizadas, sugieren que en la región de Chos Malal se depositó originalmente esmectita como principal mineral de arcilla y, por ende, que esta zona habría presentado la misma área de aporte que la región de Zapala (Fig. 7.11).

Por otro lado, debido el escaso conocimiento sobre la geología de Cinturón Móvil Mendocino-Pampeano (e.g., Roque, 1972) no es posible asegurar si el mismo funcionó como un área de aporte clástico para el sistema (Fig. 7.11). Sin embargo, teniendo en cuenta que la geología y la historia geológica del Cinturón Móvil Mendocino-Pampeano es similar a la descripta para el Bloque de San Rafael (Roque, 1972), es probable que los productos pedogenéticos que se generaran en él fueran similares a los descriptos para el Bloque de San Rafael.

En conclusión la existencia de una asociación original de arcillas rica en esmectita en el norte de Neuquén indica que la principal fuente de aporte sería la progradación de sistemas sedimentarios procedentes desde el sur y sureste (Mitchum y Uliana, 1985) como principal fuente de aporte de materiales clásticos a la cuenca.



Figura 7.11: Reconstrucción paleogeográfica de la Cuenca Neuquina para el Jurásico Superior-Cretácico Inferior con las dos áreas de aporte principales: el Macizo Nordpatagónico al sur/sureste y el Bloque de San Rafael al noreste.
Las líneas rojas marcan el sentido de progradación de la rampa carbonática de la Fm. Vaca Muerta y los gráficos de torta la composición promedio de la mineralogía de arcillas para el Tithoniano inferior-medio. 1 = composición mineralógica promedio de la localidad de Los Catutos, 2 = composición mineralógica promedio de la región de Chos Malal (Puerta Curaco y Chacay Melehue), 3 = composición mineralógica promedio de la región de Malargüe (Bardas Blancas y Arroyo Loncoche). * = composición mineralógica promedio del Perfil 1 de la localidad de Arroyo Picún Leufú (Krim et al., 2019). MNP = Macizo Nordpatagónico, CMP = Cinturón Mendocino Pampeano, BSR = Bloque de San Rafael, DH = Dorsal de Huincul.

7.3. Paleoclima

La combinación del análisis de la mineralogía de arcillas, la mineralogía total, la geoquímica $(CIA^*-K \ y \ relación \ Al_2O_3/TiO_2) \ y$ las asociaciones litológicas permiten inferir cambios en las condiciones paleoclimáticas en el continente durante el Tithoniano-Valanginiano temprano para la Cuenca Neuquina. Durante ese periodo, la cuenca se ubicaba entre los 32° y 35° de latitud sur (Iglesia Llanos et al., 2006), cercana al cinturón de alta presión subtropical (Parrish y Curtis, 1982; Rees et al., 2000).

En comparación a la región del Tethys, el conocimiento sobre las condiciones paleoclimáticas del Tithoniano-Valanginiano de la Cuenca Neuquina es relativamente pobre. En esta temática se destacan los trabajos de Volkheimer et al. (2008) y Scasso et al. (2002, 2005), y más

recientemente los de Krim et al. (2017, 2019), Gómez Dacal (2017), Gómez Dacal et al. (2018) y Olivera et al. (2018). Por otro lado, la región de la Patagonia ha sido estudiada con mayor detalle y los estudios sobre la paleoflora sugieren condiciones generales de climas subtropicales estacionales y secos para el Jurásico Superior (*"winterwet"*) (Escapa et al., 2008; Olivera et al., 2018), en concordancia con las reconstrucciones globales realizadas por Rees et al. (2000). Por otro, las temperaturas del agua de la Cuenca Neuquina eran relativamente cálidas y se estimaron entre los 20 y 25 °C (Volkheimer et al., 2008; Gómez Dacal et al., 2018).

Los resultados obtenidos en el presente trabajo de tesis sugieren que las condiciones climáticas en las áreas circundantes a la Cuenca Neuquina no fueron constantes a lo largo del Tithoniano-Valanginiano (Capítulos 4, 5 y 6). A continuación se describen las condiciones climáticas inferidas, las perturbaciones registradas y sus posibles causas, organizando la discusión en cinco intervalos discretos: Tithoniano inferior a medio, Tithoniano medio a superior, Berriasiano inferior, Berriasiano superior a Valanginiano inferior bajo y Valanginiano inferior alto (Fig. 7.12).

7.3.1. Tithoniano inferior a medio (V. andesensis a A. proximus)

La elevada proporción de caolinita en el área de Zapala y la alta relación C/I en el área de Malargüe sugieren condiciones de elevada humedad en el continente para este periodo (Fig. 7.12). En Zapala, la esmectita es relativamente poco cristalina (FWHM>1.4 °20), en concordancia con una elevada tasa de meteorización química en el continente para este intervalo, ya que las esmectitas poco cristalinas sugieren una mayor meteorización química que aquellas de mayor cristalinidad (e.g., Spinola et al., 2017). Las condiciones de alta humedad relativa no habrían sido constantes a lo largo de todo el intervalo, tal como se deduce a partir de las variaciones en la relación C/I en el área de Malargüe, sugiriendo condiciones intermitentes de mayor y menor humedad relativa (Fig. 7.12). Estas variaciones en la relación C/I podrían deberse a variaciones climáticas de alta frecuencia (e.g., Wignall y Ruffell, 1990; Rameil, 2005). En Arroyo Loncoche se observan al menos 5 picos en la relación C/I, que en un periodo aproximado de 2 Ma (Kietzmann et al., 2020a), sugieren un posible vínculo entre la mineralogía de arcillas y los cambios en la forma de la órbita terrestre (excentricidad, ~ 400 kyr). Los ciclos de excentricidad fueron propuestos como mecanismo de control de la sedimentación de la Fm. Vaca Muerta (Kietzmann et al., 2015), lo que podría haber inferido en el desarrollo de la mineralogía de arcillas en los suelos del continente, favoreciendo el desarrollo de caolinita durante los periodos de mayor humedad e insolación terrestre, y viceversa. Varios autores han vinculado cambios en la mineralogía de arcillas de sedimentos marinos con variaciones en la órbita terrestre (e.g., Chamley, 1989; Moiroud et al., 2012; Martinez, 2018), tanto para ciclos de excentricidad (~ 405 Kyr) como para ciclos de precesión en pares marga/caliza (~ 20 kyr). Esta Capítulo 7: Integración y discusión

idea se opone a lo propuesto por Thiry (2000), quien sostiene que no es posible percibir cambios climáticos de alta frecuencia a partir del estudio de los minerales de arcilla, ya que el tiempo entre la generación del suelo en respuesta al clima y su posterior transferencia al registro sedimentario requiere entre 1 y 2 millones de años. Futuras investigaciones son necesarias para dilucidar el origen de las variaciones en la relación C/I en este intervalo, aunque el desarrollo del mismo patrón en Arroyo Loncoche y en Bardas Blancas sugiere una relación con cambios climáticos de alta frecuencia (e.g., Rameil, 2005).

En la región de Chos Malal, la mineralogía de arcillas se compone esencialmente de I/S (Fig. 7.1B), y no es posible apreciar cambios paleoclimáticos significativos durante el Tithoniano. Sin embargo, la excursión positiva isotópica del carbono (EPIC) A registrada tanto en Chos Malal como en Malargüe muestra una rápida transición en los valores de $\delta^{13}C_{org}$, pasando de valores cercanos a -23 ‰ en el Tithoniano inferior a medio a valores cercanos a -27 ‰ en el Tithoniano superior (Capítulos 5 y 6). En Bardas Blancas, la pirólisis Rock-Eval sugiere un incremento en la proporción de MO terrestre para este intervalo, en concordancia con los valores registrados del $\delta^{13}C_{org}$. Un aumento en la proporción de MO terrestre podría deberse a dos fenómenos particulares: la transgresión tithoniana inicial que favorece la erosión costera y la posterior descarga fluvial de MO terrestre en el mar (Wilson y Schieber, 2017), o un aumento de la meteorización en el continente en respuesta a un clima húmedo, que también resulta en un incremento en la descarga fluvial la cuenca. Una combinación de ambos procesos también es posible, tal como se sugiere a partir de la estratigrafía y de las reconstrucciones paleoclimáticas realizadas en ese trabajo de tesis. Es decir, el incremento en la abundancia de MO terrestre asociado a la EPIC A sería consecuencia de la combinación de la transgresión tithoniana inicial, que favorece la erosión de suelos costeros, en un contexto climático húmedo, que habría favorecido el aumento de la descarga fluvial de los ríos en los ambientes marinos.

7.3.2. Tithoniano medio a superior (A. proximus a tramo basal de S. koeneni)

Las asociaciones de arcillas sugieren una disminución en la intensidad de la meteorización química para este intervalo, donde la aridez habría sido aún más intensa en el Tithoniano medio a superior basal (*A. proximus a W. internispinosum*) que en el resto de Tithoniano superior (*C. alternans* a la parte basal de *S. koeneni*; Fig. 7.12). En Zapala, este intervalo comprende a los Mbs. Los Catutos y VM Superior y a la parte basal de la Fm. Picún Leufú, donde predomina la esmectita (>80 %) y hay nula presencia de caolinita (Fig. 7.1B). La cristalinidad de la esmectita es relativamente alta (FWHM ~ 1 °2 Θ) en comparación a las de las esmectitas del Tithoniano inferior a medio, en concordancia con una disminución en la intensidad de la meteorización química. En el intervalo temporalmente equivalente de Malargüe, se observa una disminución

en la relación C/I, en concordancia con una disminución en la intensidad de la meteorización química en el continente (Fig. 7.12).

Es probable entonces que el desarrollo de los depósitos carbonáticos del Mb. Los Catutos, donde se registran los máximos valores del Inverso del índice Detrítico, sea una consecuencia directa del cambio climático hacia condiciones de menor humedad, donde el bajo aporte clástico dio lugar a una muy baja tasa de dilución del carbonato intracuencal. Teniendo en cuenta la correlación entre las biozonas de amonites de Neuquén y del Tethys, el desarrollo del Mb. Los Catutos correlaciona temporalmente con una disminución global en la humedad relativa, denominada "Evento Árido del Jurásico Tardío" ("Late Jurassic Dry-event"). El Evento Árido se desarrolla entre las biozonas tethyanas de Fallauxi y Durangites (Price et al., 2016), que en la Cuenca Neuquina equivaldría al intervalo representado entre la parte alta de P. zitteli y el tramo basal del C. alternans, entre las zonas magnéticas M21n y hasta M20n (Iglesia Llanos et al., 2017; Kohan Martínez et al., 2018). En Europa, el Evento Árido fue propuesto partir de un mínimo en el contenido de caolinita en sedimentos del Jurásico Superior, coincidente los estudios palinológicos (e.g., Hallam, 1984; Abbink et al., 2001; Schnyder et al., 2005). Respecto a la duración del Evento Árido, la misma fue estimada en 2,8 Ma (Rameil, 2005), siendo mayor que la calculada para el Mb. Los Catutos que como máximo es de ~ 1,8 Ma (Kietzmann et al., 2015, 2020). Rodríguez Blanco et al. (2020) propusieron que el Mb. Los Catutos es uno de los varios intervalos estratigráficos enriquecidos en carbonato de la Fm. Vaca Muerta. Dichos intervalos se habrían formado durante estadios de mar alto en un ambiente de periplataforma y a partir de flujos hiperpícnicos. El incremento de carbonato en estadios de mar alto, independientemente de la fuente del mismo, reflejaría periodos de máxima productividad carbonática y/o una mínima tasa de aporte clástico (Kietzmann et al., 2016; Rodríguez Blanco et al., 2020). Por otro lado, los resultados obtenidos del estudio de la mineralogía de arcillas de esta tesis doctoral, sugieren que el desarrollo masivo de los depósitos carbonáticos del Mb. Los Catutos se vincularía a un cambio climático en el continente hacia condiciones de mayor aridez, que habrían resultado en una disminución del aporte clástico al sistema. Este fenómeno se habría amplificado en un contexto de mar alto, favoreciendo así la acumulación de material carbonático.

Como causa principal del cambio climático registrado hacia condiciones de mayor aridez en el Jurásico Superior se propuso el inicio de la apertura de un corredor entre Groenlandia y Noruega, que habría favorecido la conexión entre los mares fríos boreales con los mares del Océano Proto Atlántico y del Tethys. Esto habría generado cambios en los patrones de circulación de las corrientes oceánicas (Miller, 1991; Abbink et al., 2001; Rameil, 2005). De hecho, el carácter endémico de los amonites tethyanos, boreales y neuquinos, es en parte 204 consecuencia de la poca conexión oceánica que existió durante el Jurásico Tardío, impidiendo la libre circulación de la fauna. La propuesta de Miller (1991) sugiere un patrón de circulación oceánica de norte a sur, donde las aguas frías boreales circularon en dirección al continente europeo, en concordancia con lo observado en el registro sedimentario, donde se advierte la migración de varias especies de amonites y ostrácodos (Zakharov y Rogov, 2003). La circulación de aguas frías desde altas a bajas latitudes generó un cambio en las características atmosféricas, originando vientos fríos con poca humedad relativa y/o procesos de inversión térmica, que generaron como consecuencia condiciones de mayor aridez (Abbink et al., 2001).

Teniendo en cuenta la distancia existente entre la Cuenca Neuquina y el área del Tethys, es probable que la interconexión boreal y tethyana no tuvieran una fuerte incidencia en el clima del hemisferio sur. Sin embargo, es posible pensar en un escenario similar de cambios en los patrones de circulación oceánica para Gondwana, que durante el Jurásico Tardío experimentó un gran desmembramiento, dando lugar al inicio de múltiples conexiones entre Sud América, África y la Antártida (Riccardi, 1991). De hecho, la apertura del océano Proto Atlántico, iniciada a finales del Pérmico y que continuó durante el Jurásico Tardío-Cretácico Temprano, permitió la conexión entre las masas continentales mediante el Corredor Hispánico (e.g., Gasparini y Iturralde-Vinent, 2006), lo que podría haber generado un cambio en las corrientes oceánicas (Fig. 7.13). Otro ejemplo es el corredor de Mozambique (Trans-Erythraean), desarrollado durante el Kimmerdigiano en el margen sudoriental de Gondwana (Arratia y Hikuroa, 2010; Fig. 7.13). Este corredor habría favorecido la conexión oceánica entre la Península Antártica y el sector oriental de Gondwana con el margen occidental de Gondwana (e.g., López-Martínez et al., 2017; Kietzmann y Scasso, 2019; Fig. 7.13). La similitud entre la fauna de amonites de Sud América y Madagascar sugieren para el Tithoniano tardío una conexión directa (Riccardi, 1991). Esta última conexión podría haber generado un efecto similar al propuesto para el área de Tethys, donde la circulación de corrientes frías de altas latitudes (Península Antártica) hacia sectores de latitudes medias (Cuenca Neuquina) habrían resultado en un cambio hacia condiciones climáticas más áridas en el Tithoniano medio a superior (e.g., Abbink, 2001).





7.3.3. Berriasiano inferior (S. koeneni a A. noduliferum)

Las asociaciones de arcillas muestran un incremento en la relación C/I en el área de Malargüe, aunque en Arroyo Loncoche, el inicio del incremento de la relación C/I se advierte en el Tithoniano superior alto, en la parte superior de *C. alternans*. La alta relación C/I indica un cambio hacia condiciones de mayor humedad en el continente para el Berriasiano inferior (Fig. 7.12). En el intervalo temporalmente equivalente de Chacay Melehue, se observa un incremento en los valores de CIA*-K y Al₂O₃/TiO₂, en concordancia con un aumento en la meteorización química en el continente (Fig. 7.12). En la región de Chos Malal se aprecia un incremento en el contenido de minerales de arcilla y de potasio en el perfil de Rayos Gamma, en respuesta a un incremento en el aporte de material clástico en el sistema, en concordancia también con un mayor escurrimiento continental.

El registro de clorita rica en hierro en el área de Chos Malal, ausente en los intervalo subyacentes (Fig. 7.1B), sugiere un cambio en las condiciones paleoambientales de la Fm. Vaca Muerta (ver Sección 7.1). Para el desarrollo de la misma es necesario un incremento de hierro en el sistema, que un contexto marino, suele ser provisto a partir del incremento en las descargas fluviales (e.g., Ehrenberg, 1993). De esta manera, el incremento en el desarrollo de los sistemas fluviales, probablemente en respuesta a un mejoramiento climático en el continente, habría aumentado la concentración de hierro necesaria para desarrollar los precursores metaestables de la clorita rica en hierro. En la región de Zapala, el intervalo en cuestión se encuentra pobremente representado en la Fm. Picún Leufú, donde se destaca la presencia de dos niveles con elevada abundancia relativa de C/S y cuyo origen es difícil de determinar (ver Capítulo 4). La distribución acotada de los C/S en Zapala, podrían sugerir la presencia de un aporte local en la sedimentación, como por ejemplo la Dorsal de Huincul, ubicada inmediatamente al sur del área de estudio. La exhumación de la Fm. Tordillo durante el Cretácico Temprano podría haber sido una fuente de sedimento secundaria durante la sedimentación de la Fm. Picún Leufú, tal como se sugiere para las areniscas del Berriasiano inferior del Mb. Huncal de la Fm. Vaca Muerta (Naipauer et al., 2012, 2020). Más aún, en el norte de la cuenca, los C/S son un mineral común en los depósitos de la Fm. Tordillo (Spalletti et al., 2008a). De esta manera, la presencia de C/S en un intervalo discreto de la Fm. Picún Leufú en el Berriasiano inferior podría vincularse a la meteorización de la Fm. Tordillo, producto de la exhumación de la unidad durante el levantamiento de la Dorsal de Huincul.

En Malargüe, se observa que conforme se incrementa la relación C/I en el Berriasiano inferior también se incrementa el COT y el IH y cuyos valores sugieren un predominio neto de MO marina (ver Capítulo 6). Un incremento en la producción de MO en la columna de agua se ve favorecida por un aporte de nutrientes en el mar, que normalmente sucede a partir de un mejoramiento climático producto de un mayor escurrimiento en el continente (Hallock y Schlager, 1986; Föllmi, 1995). Los wackestones radiolaríticos y los elevados contenidos de fluorapatita en el Berriasiano inferior de Malargüe también soportan una etapa de elevada productividad de la columna de agua. Por otro lado, en el área de Chos Malal se aprecia un pico en la relación P/Al para el Berriasiano inferior alto, que también se advierte en subsuelo en la zona superior de la Fm. Vaca Muerta (Brisson et al., 2020).

A nivel global, en el Berriasiano se registra un cambio hacia condiciones de mayor humedad. Este cambio está registrado en el área del Tethys, en el Océano Atlántico y en la Plataforma Rusa (Hallam, 1984; Allen, 1998; Abbink et al., 2001; Ruffell et al., 2002; Schnyder et al., 2005), aunque pareciera no advertirse en altas latitudes como Groenlandia (Lindgreen y Surlyk, 2000). Esta perturbación se inicia entre el Berriasiano inferior alto y el superior y varios autores han propuesto este mejoramiento climático como la causa principal de los cambios del tipo de sedimentación (carbonática vs siliciclástica) que se observa desde el Jurásico al Cretácico (Hallam et al., 1991; Weissert, 1989; Schnyder et al., 2005; Morales et al., 2013). Entre las principales evidencias que sustentan este cambio climático se aprecia un incremento en los contenidos de caolinita y de cuarzo detrítico (Schnyder et al., 2005; Morales et al., 2013). En el caso de la Fm. Vaca Muerta, dado la contribución significativa de cuarzo biogénico, el cuarzo no puede utilizarse como un indicador confiable de contribución clástica, como sí lo son la

abundancia relativa de minerales de arcilla o feldespato, aumentando ambos en el Berriasiano inferior en la región de Chos Malal.

Las causas del mejoramiento climático documentado en el Cretácico (iniciado en el Berriasiano y continuado durante el Valanginiano) resultaría de una combinación de varios procesos entre los cuales se destaca la progresiva apertura del Océano Atlántico y el incremento en el vulcanismo (e.g., Hallam 1984; Hallam et al., 1991; Morales et al., 2013; Martinez et al., 2015).

7.3.4. Berriasiano superior a Valanginiano inferior bajo (S. damesi a N. wichmanni) La disminución en la relación C/I en el Berriasiano superior en el área de Malargüe sugiere un nuevo cambio hacia condiciones climáticas de menor humedad relativa en el continente (Fig. 7.12). En Bardas Blancas, este cambio se extiende hasta al menos la parte baja de L. riveroi, donde se advierte un pequeño aumento en contenido de caolinita hacia el tope del perfil (Fig. 7.1B). Por otro lado, en Chos Malal, no se observan cambios significativos para el Berriasiano superior en los minerales de arcilla, a excepción de una intervalo que registra un menor contenido de clorita rica en hierro. Por lo contrario, continua la tendencia general de incremento en el contenido de minerales de arcilla y feldespatos, descripta para el Berriasiano inferior. En el Valanginiano inferior bajo (zona de N. wichmanni) se desarrolla el Mb. Puesto Barros de la Fm. Quintuco, caracterizado por sedimentación mixta carbonática y siliciclástica, y por el progresivo decrecimiento de carbonatos hacia el tope del miembro. El incremento en la abundancia relativa de illita observado en este intervalo en el área de Chos Malal sugiere un incremento de la meteorización física en el continente (Chamley, 1989; Hillier, 1995). El incremento de la meteorización física podría ser consecuencia de un cambio hacia condiciones de mayor aridez (en concordancia con lo registrado a partir de la relación C/I en Malargüe) o bien de periodos de levantamiento tectónico. Ambos fenómenos inhiben la meteorización química, disminuyen la formación de los suelos y favorecen la meteorización física (e.g., Hillier, 1995). En el caso de Malargüe, la ausencia de las principales discordancias registradas en la Cuenca Neuquina sugieren quietud tectónica para la región (Kietzmann et al., 2014a), por lo que puede descartarse un efecto de este tipo. Por otro lado, para el Berriasiano, estudios regionales revelaron pulsos de levantamiento de la Dorsal de Huincul (Masaferro et al., 2014; Domínguez et al., 2017), lo que explicaría el incremento de la meteorización física y la mayor abundancia de illita para el Berriasiano superior-Valanginiano inferior bajo de Chos Malal (Fig. 7.1B). De esta forma, es probable que la disminución en la relación C/I observada para el Berriasiano superior-Valanginiano inferior de Malargüe se deba a un cambio hacia condiciones de mayor aridez en el continente (Fig. 7.12), que en la región de Chos Malal se combinó con un efecto tectónico del levantamiento de la Dorsal de Huincul.

Existen pocas reconstrucciones a nivel global sobre las condiciones paleoclimáticas del Valanginiano inferior bajo, destacándose el trabajo de Morales et al. (2013) quienes propusieron un cambio hacia condiciones de mayor aridez en el Valanginiano inferior, antecediendo al Evento Weissert. En este trabajo de tesis se registra un cambio similar.



Figura 7.13: Paleogeografía global del Jurásico Superior donde se destaca el Corredor Hispánico, el de Mozambique y la posición de la Cuenca Neuquina (modificado de Price et al., 2016 y López-Martínez et al., 2017). En naranja se marca la posición que ocuparía la Provincia Magmática de Paraná-Etendeka (PM PE) desarrollada durante Cretácico Temprano.

7.3.5. Valanginiano inferior alto (L. riveroi a O. atherstoni)

El Valanginiano inferior alto está bien representado en el área de Chos Malal por el Mb. Cerro La Visera de la Fm. Quintuco. Este miembro se constituye esencialmente de cuarzo, minerales de arcilla y feldespato, y la contribución de carbonato es mínima. De esta manera, se evidencia un cambio paleoambiental claro desde una rampa carbonática (Tithoniano-Berriasiano) de la Fm. Vaca Muerta a un sistema progradante mixto siliclástico-carbonático (Mb. Puesto Barros de la Fm. Quintuco) a un sistema esencialmente siliciclástico (Mb. Cerro La Visera de la Fm. Quintuco). El progresivo predominio clástico sobre el carbonático sugiere un mejoramiento climático hacia condiciones de mayor escurrimiento continental (Hallam et al., 1991; Weissert, 1989), donde se observa un incremento en el contenido de minerales de arcillas, feldespatos y cuarzo detrítico. Al mismo tiempo, en la localidad de Chacay Melehue, se registra un intervalo continuo con caolinita (Fig. 7.1B), que sustenta también un cambio hacia condiciones de mayor humedad en el continente (Figs. 7.12). Por otro lado, en la localidad de Bardas Blancas, se aprecia un sutil incremento en la relación C/I hacia el final del perfil (L. riveroi), aunque lamentablemente el mismo es muy acotado para establecer una correlación precisa con el intervalo temporal equivalente en Chacay Melehue. Sin embargo, de particular interés resulta el desarrollo de la EPIC B, tanto en Chacay Melehue como en Bardas Blancas (Fig. 7.14). Dicha excursión positiva en el δ^{13} C_{org} tiene una amplitud de hasta 4.2 ‰, tanto en Chacay Melehue como en Bardas Blancas, y ambas se inician en la biozona de L. riveroi (Fig. 7.14). En Bardas 209

Blancas, el IH de esa zona no presenta características de querógeno tipo III, lo que indica que la EPIC B no se asocia a un incremento en la MO terrestre. Por otro lado, en Chacay Melehue, el alto grado diagenético que alcanzó la unidad dio lugar a valores muy bajos de IH, imposibilitando así la determinación del tipo de querógeno original.

Recientemente, Gómez Dacal et al. (2018) registraron una anomalía positiva en el δ^{13} C medido sobre fragmentos de ostras de las Fms. Vaca Muerta y Chachao en varias localidades de la plataforma mendocina, concluyendo que la anomalía isotópica positiva registrada del δ^{13} C en la Fm. Chachao (biozona de *O. atherstoni*) se vinculaba a la anomalía global del δ^{13} C del Valanginiano inferior, conocida como Evento Weissert. Anteriormente, Aguirre Urreta et al. (2008) realizaron mediciones de δ^{13} C en ostras de la localidad de Chacay Melehue, también registrando valores positivos en la biozona de *O. atherstoni* (Fig. 7.14). Sin embargo, en el presente trabajo de tesis se aprecia que el inicio de la perturbación global se inicia en la biozona de *L. riveroi*, estratigráficamente por debajo de los reportes previos (Fig. 7.14). Esto se evidencia con mayor claridad en la localidad de Chacay Melehue, donde los valores de $\delta^{13}C_{org}$ en *O. atherstoni* (Fm. Mulichinco) son similares (~ -25 ‰) a los registrados en *L. riveroi* (Mb. Cerro La Visera, Fm. Quintuco).

En el área del Tethys, el Evento Weissert se desarrolla entre el Valanginiano inferior y el Hauteriviano, entre las biozonas de *Campylotoxus* y *Sayni* (Martinez et al., 2013, 2015). En la Cuenca Neuquina, el intervalo temporal equivalente se extiende entre la parte alta de la biozona de *L. riveroi* y hasta W. Vacaense/*S. riccardii* (Aguirre Urreta et al., 2008, 2019). Considerando esto, en el área de Chacay Melehue, la anomalía Weissert se extendería desde la parte alta del Mb. Cerro La Visera de la Fm. Quintuco y hasta la parte alta del Mb. Pilmatué/parte baja del Mb. Agua de la Mula de la Fm. Agrio (e.g., Aguirre Urreta y Rawson, 1997).

El Valanginiano inferior es un periodo caracterizado por el ahogamiento de plataformas carbonáticas en respuesta a un cambio en las condiciones climáticas globales hacia condiciones de mayor temperatura y humedad (Föllmi et al., 1994; Weissert et al., 1998). En el área de Chos Malal, sucede algo similar, donde los depósitos de rampa carbonática de la Fm. Vaca Muerta (Tithoniano-Berriasiano) son progresivamente cubiertos por los depósitos progradantes mixtos carbonáticos/siliciclásticos a siliciclásticos de la Fm. Quintuco (Valanginiano inferior) y en donde también se reconoce la excursión isotópica positiva de δ^{13} C (EPIC B en Fig. 7.14).

Las causas del cambio climático hacia condiciones de mayor temperatura y humedad aún permanecen bajo debate, aunque numerosos autores han vinculado el cambio climático con un incremento en la presión de CO₂ atmosférico en respuesta al vulcanismo de la Provincia Magmática de Paraná-Etendeka (Lini et al., 1992; Föllmi et al., 1994; Wortmann y Weissert, 2000; Erba et al., 2004; Martinez et al., 2015; Charbonnier et al., 2017). El incremento en el CO₂

produjo un calentamiento global, el desarrollo de grandes mesetas basálticas y una mayor tasa de meteorización y escurrimiento en el continente (Lini et al., 1992; Föllmi et al., 1994). La anomalía isotópica positiva del carbono se interpretó como el resultado de un incremento en el soterramiento de la MO que perturbó el ciclo global del carbono, tanto en la atmósfera como en los océanos, generando un enriquecimiento del carbono pesado (¹³C) en la impronta isotópica del δ^{13} C. Dicho cambio en el ciclo del carbono se registra tanto en el carbono del carbonato como en el de la MO (Lini et al., 1992).

El vulcanismo de Paraná-Etendeka se extiende en Sud América y en África y se desarrolló durante el Valanginiano en respuesta al *rifting* vinculado a la formación de la parte norte del Océano Atlántico Sur (Peate, 1997; Fig. 7.13). La extensión del vulcanismo y la gran cantidad de material volcánico producido ha llevado a considerar a la Provincia Magmática de Paraná-Etendeka como una de las mayores Provincias Magmáticas (*LIP*) del mundo (e.g., Peate, 1997). Dada la cercanía a la Cuenca Neuquina, es probable que las consecuencias climáticas asociadas al vulcanismo se vieran amplificadas en el hemisferio sur (Fig. 7.14).



Figura 7.14: Firma isotópica del δ¹³C del registro sedimentario del Jurásico Superior-Cretácico Inferior marcando la anomalía positiva del δ¹³C del Valanginiano inferior (EPIC B). A) Hemisferio norte: de izquierda derecha: δ¹³C_{carb} del intervalo Tithoniano-Hauteriviano en el Océano Atlántico (Bornemann y Mutterlose, 2008), δ¹³C_{carb} y δ¹³C_{org} del intervalo Berriasiano-Valanginiano del área del Tethys (Lini et al., 1992), curva compuesta del δ¹³C_{carb} del Berriasiano-Hauteriviano del Tethys (modificado de Gröcke et al., 2005), composición del δ¹³C de plantas del intervalo Berriasiano-Valanginiano de la región de Crimea (Gröcke et al., 2005) y composición del δ¹³C_{org} del intervalo Tithoniano-Hauteriviano de la Cuenca Central Terciaria (Jelby et al., 2020). Cuenca Neuquina: de izquierda a derecha: composición del δ¹³C_{org} del intervalo Tithoniano-Valanginiano en la localidad de Chacay Melehue (esta tesis), composición del δ¹³C_{carb} del Valanginiano inferior-superior en la localidad de Chacay Melehue (Aguirre Urreta et al., 2008), composición del δ¹³C_{org} del intervalo Tithoniano-Valanginiano en la localidad de Bardas Blancas (esta tesis) y δ¹³C_{carb} del intervalo Tithoniano-Valanginiano en la localidad de Arroyo Loncoche (Gómez Dacal et al., 2018). B). Ubicación paleogeográfica de las secciones analizadas en A. C) Ubicación geográfica de las secciones estudiadas de la Cuenca Neuquina analizadas en A. Tith. = Tithoniano, Berr. = Berriasiano, Val. = Valanginiano, I = Inferior, S = Superior, Am. = zonas de amonites,

NF. = zonas de nanofósiles.

7.4. Diagénesis

Los estudios diagenéticos en fangolitas han sido históricamente menos abundantes que en areniscas o calizas (e.g., Macquaker et al., 2014). Esto se debe al pequeño tamaño de grano de los clastos, cuyo diámetro suele ser menor a 32 μ m, lo que dificulta las observaciones petrográficas mediante microscopia de polarización. Sin embargo, debido al interés que presentan las fangolitas como objetivos de hidrocarburos no convencionales, en los últimos años ha aumentado el interés en comprender los procesos diagenéticos que ocurren en ellas (Macquaker et al., 2014; Milliken et al., 2019).

Estudiar a la Fm. Vaca Muerta en secciones sometidas a distintos grados de madurez permite comprender cual es la secuencia de transformaciones mineralógicas y vincularlas con el incremento en la madurez de la MO. Esto permitirá a futuro predecir la composición mineralógica (total y de arcillas) de las fangolitas y margas de la Fm. Vaca Muerta en las distintas ventanas de madurez. Predecir la mineralogía de las fangolitas de la Fm. Vaca Muerta ayudaría a realizar una caracterización más rápida y completa del comportamiento geomecánico de la unidad (e.g., Macquaker et al., 2014; Wilson y Wilson, 2014).

Los componentes originales de las fangolitas y margas de la Fm. Vaca Muerta (y unidades estudiadas) incluyen partículas clásticas (cuarzo, feldespato y minerales de arcilla), partículas carbonáticas intracuencales (peloides y bioclastos) y partículas generadas en la columna de agua tales como los radiolarios, calciesferas y la MO marina. Tal como se advierte a partir de los estudios geoquímicos, las condiciones de oxigenación del fondo marino no fueron homogéneas en todas las localidades (Krim et al., 2017, 2019; Capelli et al., 2018a). Esto influyó en la preservación de la MO, lo que en conjunto con otras variables tales como la tasa de sedimentación o el área de aporte regularon la composición original de los sedimentos de la Fm. Vaca Muerta.

A continuación se describen los procesos que regularon la diagénesis de la MO en las distintas localidades estudiadas (7.4.1.). Luego se discuten los procesos diagenéticos que involucran transformaciones mineralógicas (7.4.2.), vinculándolas con las distintas ventanas de madurez de los hidrocarburos.

7.4.1. Diagénesis de la materia orgánica

Las gran cantidad MO en la Fm. Vaca Muerta es una de sus cualidades más distintivas (Askenazi et al., 2013; Stinco y Barredo, 2014). En la actualidad, las mediciones de COT realizadas en toda la cuenca muestran que el mismo oscila entre 2 y 15 wt.%, mientras que el COT original (pre diagénesis) promedio habría sido de 6,8 wt.% (Brisson et al., 2020). En las localidades estudiadas en este trabajo de tesis el COT varía entre 0,1 wt.% (Los Catutos) y 9,4 wt.% (Bardas Blancas).

Debido al carácter lábil, la MO juega un rol fundamental durante la diagénesis tanto en estadios diagenéticos tempranos como tardíos (Barnes et al., 1990). En estadios diagenéticos tempranos, la MO se descompone a través de las bacterias, dando lugar a la formación de fases autigénicas como la pirita o calcita (Barnes et al., 1990; Hesse, 1990). En estadios diagenéticos tardíos, las variables que controlan la transformación de la MO son el tiempo y la temperatura y generando hidrocarburos como productos (Tissot y Welte, 1984; Barnes et al., 1990). Además, en el caso de la Fm. Vaca Muerta, la MO juega un rol fundamental ya que no solo condiciona los procesos diagenéticos que ocurren en las fangolitas, sino que también aloja el mayor volumen poral de la formación (Crousse et al., 2015; Cavelan et al., 2019).

La Fm. Vaca Muerta presenta un amplio rango de madurez térmica, que va desde estadios inmaduros a sobremaduros (Askenazi et al., 2014; Brisson et al., 2020). La madurez de la MO se utiliza como criterio para subdividir la diagénesis en tres etapas: diagénesis, catagénesis y metagénesis (Tissot y Welte, 1984; Barnes et al., 1990). En este trabajo de tesis, la Fm. Vaca Muerta ha sido estudiada en los tres estadios mencionados (Tabla 7.1). La región de Zapala se ubica en la etapa de la diagénesis, la de Malargüe en la de catagénesis y la de Chos Malal en la metagénesis.

7.4.1.1. Diagénesis

La diagénesis abarca todos los procesos que ocurren desde que la MO se deposita hasta que es soterrada en los primeros cientos de metros. Durante esta etapa, la MO se encuentra inmadura y no se generan volúmenes significativos de hidrocarburos a excepción del gas biogénico (Tissot y Welte, 1984). El límite superior de esta etapa se extiende hasta un R₀ ~ 0,5 % que corresponde al inicio de la generación de petróleo (Tissot y Welte, 1984; Barnes et al., 1990). La temperatura del límite superior de la diagénesis varía en función del tipo de querógeno, aunque suele ser cercana a los 60 °C (Barnes et al., 1990).

La localidad de Los Catutos se ubica dentro de este estadio diagenético, tal como lo indican los resultados de la pirólisis (Fig. 7.15A). El R_o medido en esta localidad varía entre 0,41 y 0,48 % y las temperaturas de soterramiento calculadas serían cercanas a los 60–65 °C (Scasso et al., 2002, 2005; Tabla 7.1). Los valores de R_o calculados a partir de la ecuación empírica de Brisson et al. (2020) son mayores a los medidos visualmente y se sitúan entre 0,51 y 0,63 % (Tabla 7.1).

La baja madurez de la MO en los Catutos es consecuencia de un soterramiento moderado, menor a 1,5 Kms (Scasso et al. 2005). Lo mismo sucede al sur de las Dorsal de Huincul, en la localidad de Arroyo Picún Leufú, donde la MO también se encuentra inmadura (Krim et al., 2019). La misma tendencia se observa en subsuelo, donde la zona de la Dorsal de Huincul presenta los menores valores de madurez en toda la cuenca (Legarreta y Villar, 2015; Brisson et al., 2020). Esto se asocia probablemente a la actividad tectónica recurrente de la Dorsal que impidió un sepultamiento profundo de esta unidad en la región.

En la localidad de Los Catutos los valores del IH son los más altos en comparación con el resto de las localidades, y predomina el querógeno tipo II a II/III (Scasso et al., 2002; Fig. 7.15B). Visualmente, se reconoce un claro predominio de querógeno amorfo de origen marino (tipo II), aunque se registraron también restos de fusinita y semifusinta, indicando un variado aporte de MO terrestre, en concordancia con lo registrado a partir de los estudios de pirólisis (Scasso et al., 2005).

Localidad	T _{max} (°C) (<i>n</i>)	Estadio diagenético	Ventana de madurez	R _o estimado (%) ^{*1}	R _o estimado (%) ^{*2}	Temperatura estimada (°C)	Tasa de sed (cm/kyr)	Prof (Kms)
Los Catutos	422 427 (7) ^{*3}	Diagénesis	Inmaduro	0,41–0,48*3	0,51–0,63	60–65 ^{*3}	6	1,5
Arroyo Loncoche	434 (34)	Diagénesis/ Catagénesis	Inmaduro/ Petróleo	~ 0,6–0,7	0,80	70–80	2	1.8
Bardas Blancas	439 (35)	Catagénesis	Petróleo	~ 1	0,92	80—90	3	_,_
Puerta Curaco	512 (31)	Metagénesis	Gas seco	>2		150–200	4	3,5
Chacay Melehue	524 (37)						4	

Tabla 7.1: Resumen de los estadios diagenéticos de la MO registrados en las distintas localidades de estudio del trabajo de tesis. *n = número de muestras,* ^{*1} = estimado a partir de la literatura, ^{*2} = estimado a partir de Brisson et al. (2020), ^{*3} = datos de Scasso et al. (2002, 2005). Para las localidades de Puerta Curaco y Chacay Melehue, no es posible determinar el R_o a partir de la ecuación de Brisson et al. (2020) debido a que los valores de T_{max} resultan mayores a 470 °C.

7.4.1.2. Catagénesis

Luego de la diagénesis se desarrolla la catagénesis que se extiende hasta el inicio de la metagénesis (Tissot y Welte, 1984). Durante esta etapa la transformación de la MO da lugar a la formación de hidrocarburos líquidos como petróleo y gas condensado (Fig. 7.15A). Esta etapa se extiende entre un rango de R_o de 0,5 y 2 % y de temperaturas de entre los 60 y 150 °C (e.g., Tissot y Welte, 1984; Barnes et al., 1990; Scasso y Limarino, 1997).

La región de Malargüe se ubica en este estadio diagenético (Tabla 7.1). Si bien no existen mediciones de R_o para las localidades de estudio, los valores de T_{max} sugieren que la Fm. Vaca Muerta en Arroyo Loncoche se encuentra en el límite entre la inmadurez y el inicio de
generación de petróleo, donde los valores de R_o serían cercanos a 0,6–0,7 % (Fig. 7.15A). Estos valores son menores a los calculados a través de la formula empírica de Brisson et al. (2020), que sugieren un R_o promedio de 0,8 % (Tabla 7.1).

Por otro lado, la localidad de Bardas Blancas presenta un mayor grado de madurez que Arroyo Loncoche y la MO se encuentra en ventana de generación de petróleo (Tabla 7.1). El valor estimado de R_o es 1 %, en sintonía con el 0,92 % calculado a partir de Brisson et al. (2020) (Tabla 7.1). Estos valores indican que en Bardas Blancas la MO se encuentra entre el final de la etapa inicial de generación de petróleo (*Early oil*) e inicios del pico de generación (*Peak oil*; Crousse et al., 2015). Al observar la historia tectónica de la región, se observa que el inicio de la generación de petróleo se habría producido durante el Cenozoico (Gómez Omil et al., 2014; Brisson, 2015), momento en el cual la Fm. Vaca Muerta habría alcanzado una profundidad máxima de 1,8 Kms (Brisson et al., 2020).

Los valores del IH son mayores en la localidad de Arroyo Loncoche y disminuyen en Bardas Blancas, siguiendo la clásica tendencia de disminución del IH conforme avanza la madurez (Tissot y Welte, 1984; Fig. 7.15B). Los querógenos reconocidos son del tipo II a II/III, a excepción de la base de la Fm. Vaca Muerta en Bardas Blancas, donde los valores del IH y la impronta isotópica sugieren un querógeno tipo III. Del análisis de la pirólisis se destaca que la madurez alcanzada en Arroyo Loncoche aún preserva los valores de querógeno tipo II (Fig. 7.15B). Esto es de particular interés ya que la madurez alcanzada en Arroyo Loncoche sirve entonces como referencia a la hora de realizar estudios sobre la composición original del querógeno en la Fm. Vaca Muerta. De esta forma, la impronta original del querógeno en la Fm. Vaca Muerta se preservaría hasta valores de T_{max} de 434 °C (Figs. 7.15A y 7.15B).



Figura 7.15: A) IH vs T_{max} de la Fm. Vaca Muerta (y unidades estudiadas) en las localidades de estudio, caracterizadas por distintas ventanas de madurez. Los valores de Los Catutos se representan en un rango de valores

a partir de Scasso et al. (2002). Para el resto de las localidades, los círculos menores representan los valores medidos y los círculos grandes los promedios. Inmad. = Inmaduro, Pet. = Petróleo, GH = Gas húmedo, GS = Gas seco, Diag. = Diagénesis. Los límites de los valores T_{max} y R_o son los propuestos por Barnes et al. (1990) para querógenos tipo II. **B**) IH *vs* IO de la Fm. Vaca Muerta (y unidades estudiadas) en las distintas localidades de estudio. La flecha punteada azul marca la tendencia general del querógeno expuesto a procesos de alteración y oxidación. La flecha roja marca la tendencia a la disminución del IH durante la diagénesis.

En la zona de Malargüe el petróleo producido está enriquecido en sulfuro (hasta 4,2 % de azufre) y esto no ocurre en los petróleos del resto de la cuenca (Brisson et al., 2020). El enriquecimiento de sulfuro en los petróleos de Malargüe podría ser consecuencia de una baja abundancia relativa de minerales de hierro originales en el sedimento (e.g., Scasso y Limarino, 1997). Durante la diagénesis, las bacterias sulfatoreductoras dan lugar a la formación de pirita mediante dos procesos: la reducción de sulfato a sulfhídrico y la oxidación del hierro (ver Sección 7.4.2.1). Sin embargo, si el sistema no cuenta con el hierro necesario para formar sulfuros, el azufre queda retenido en la MO y da lugar a la formación de petróleos enriquecidos en azufre (Barnes et al., 1990; Riediger y Bloch, 1995). Esto es consistente con los bajos porcentajes de pirita registrados en las localidades de Malargüe, donde la misma puede alcanzar como máximo el 2 wt.%.

La segunda etapa de la catagénesis se inicia con la generación de gas y en ella disminuye progresivamente la generación de petróleo. Esta etapa se extiende a partir de valores de R_o de 1,35 % (Tissot y Welte, 1984). Si bien este estadio está descripto en subsuelo (Legarreta y Villar, 2015; Brisson et al., 2020), ninguna de las localidades de estudio de este trabajo de tesis presenta esa madurez (Fig. 7.15A).

7.4.1.3. Metagénesis

Es la última etapa de la diagénesis de la MO y se desarrolla luego de la catagénesis. Se inicia a partir de R_o = 2 % y temperaturas superiores a los 150 °C (e.g., Barnes et al., 1990). Respecto al límite superior, la misma se extiende hasta el inicio del metamorfismo (R_o = 4–5 %; Tissot y Welte, 1984). Durante esta etapa, el crackeo de la MO dará lugar exclusivamente a la generación de gas seco (Barnes et al., 1990). La región de Chos Malal se encuentra en este estadio diagenético (Tabla 7.1). Los valores de T_{max} son superiores a 470 °C, lo que resultaría en valores de R_o mayores a 2 %. En estadios diagenéticos tan avanzados, no se puede utilizar la ecuación propuesta por Brisson et al. (2020) ya el valor de entrada máximo de T_{max} es hasta 470 °C. Las altas temperaturas calculadas a partir de la madurez de la MO (>150 °C) coincide con la alta cristalinidad de la clorita reportadas en las tobas carbonatizadas de Puerta Curaco y Chacay Melehue, que sugiere temperaturas de formación cercanas a los 180 °C (Capelli et al., 2021). En

el mismo orden, los resultados isotópicos de $\delta^{13}C_{carb}$ realizados sobre los *beef-veins* de calcita en Puerta Curaco, indican temperaturas de formación de hasta 195 °C (Weger et al., 2019).

El alto grado de madurez que caracteriza a la región de Chos Malal se explica por el alto nivel de soterramiento que alcanzó la unidad (Gómez Omil et al., 2014; Brisson et al., 2020). Por ejemplo, en la localidad de Puerta Curaco la Fm. Vaca Muerta habría alcanzado hasta los 3,5 km de soterramiento (Catalano et al., 2018).

Los valores del IH son mínimos, a menudo menores a 50 mg HC/g COT y el alto grado de diagénesis alcanzado por la MO inhibe las determinación del tipo de querógeno original (Fig. 7.15B).

7.4.1.4. Correlación entre la madurez de las localidades de estudio y la tendencia regional

En la Figura 7.16 se muestra el mapa regional de madurez de la MO (Brisson et al., 2020) y la ubicación de las localidades de estudio. En líneas generales, se registra un incremento en la madurez de la MO hacia el centro de cuenca. Esta tendencia también se registra de manera general a partir de los datos obtenidos en este trabajo de tesis, aunque con variaciones menores al mapa de Brisson et al. (2020). Para la localidad de Los Catutos los valores regionales del mapa de Ro son mayores a 0,6 %, mientras que los medidos por Scasso et al. (2002) oscilan entre 0,42 y 0,48 %. En la localidad de Chacay Melehue, los resultados obtenidos en este trabajo de tesis van en concordancia con los propuestos a partir del mapa de madurez regional (R_o>2 %). En la localidad de Puerta Curaco, los valores calculados de R_o para esta tesis son mayores a 2 %, mientras que en el mapa regional de R_o la zona presenta valores cercanos a 1,6 % (Fig. 7.16). Para la región de Malargüe, la madurez estimada a partir de los datos de pirólisis de este trabajo de tesis coinciden con los calculados por Brisson et al. (2020), que sugieren valores entre 0,6 y 1 % (Fig. 7.16). Más aún, estos autores observan una tendencia general de aumento de la madurez de la Fm. Vaca Muerta desde el noreste y hacia el suroeste, en concordancia con lo aquí registrado para las localidades de Bardas Blancas (T_{max} promedio = 439 °C) y Arroyo Loncoche $(T_{max} \text{ promedio} = 434 \text{ °C}).$

La mayor diferencia observada entre los valores de este trabajo de tesis y los regionales de Brisson et al. (2020) está en la localidad de Puerta Curaco (Fig. 7.16). Es probable que esto se deba al bajo poder resolutivo que tiene la pirólisis en estadios diagenéticos sobremaduros. Si bien el mapa sugiere una madurez distinta para la localidades de Puerta Curaco y Chacay Melehue, los valores de pirólisis, la mineralogía de arcillas y otros indicadores térmicos sugieren el mismo grado diagenético.



Figura 7.16: Mapa regional de reflectancia de vitrinita (% R_o) (Brisson et al. 2020). Los cuadrados marcan las localidades estudiadas en este trabajo de tesis. PL, HA, Em, NEP, ChL y Ma son las áreas descriptas en Brisson et al. (2020).

7.4.2. Diagénesis inorgánica

El amplio rango de madurez termal que alcanzó la unidad permite distinguir aquellos procesos diagenéticos que ocurrieron en estadios tempranos de aquellos que sucedieron durante la diagénesis tardía. En este apartado se utiliza la propuesta de Choquette y Pray (1970), quienes subdividen a la diagénesis en eogénesis y mesogénesis (Scasso y Limarino, 1997). La eogénesis abarca a todos los procesos fisicoquímicos que suceden en un régimen abierto en el cual existe conexión entre las aguas porales y las superficiales. Esta etapa se extiende desde el momento de la depositación y hasta los 70–75 °C. Por otro lado, la mesogénesis incluye a todos los cambios que suceden con posterioridad y en donde el sistema es cerrado, sin conexión entre las aguas porales y superficiales. La mesogénesis se extiende hasta el inicio del metamorfismo incipiente (200–250 °C). Existe una tercera etapa diagenética denominada telogénesis. En la misma se incluyen a todos los procesos diagenéticos que ocurren una vez que la roca es exhumada y entra en contacto con las aguas meteóricas y la atmósfera (e.g., Choquette y Pray, 1970).

Al compararla con la clasificación utilizada para la MO, se deduce que la eogénesis se extiende desde la diagénesis y hasta el inicio de la catagénesis, mientras que la mesogénesis abarca el

resto de la catagénesis y a la metagénesis (Scasso y Limarino, 1997; Fig. 7.17). Teniendo en cuenta los valores de madurez de la MO, la localidad de Los Catutos se ubica dentro de la eogénesis tardía, mientras que la localidad de Arroyo Loncoche se ubicaría justo en el límite entre la eogénesis y mesogénesis. La localidad de Bardas Blancas al inicio de la mesogénesis y las localidades de Puerta Curaco y Chacay Melehue en la mesogénesis tardía (Fig. 7.17).

A continuación se integran y discuten los fenómenos diagenéticos que ocurrieron en la Fm. Vaca Muerta registrados en este trabajo de tesis junto con otros datos disponibles en la literatura, buscando establecer una correlación temporal entre las secuencias de transformaciones mineralógicas registradas y la madurez de la MO (Fig. 7.17). Teniendo en cuenta la importancia de la mineralogía de arcillas en el presente trabajo de tesis, los procesos diagenéticos de la misma se tratarán aparte (7.4.2.4).



Figura 7.17: Secuencia de transformaciones mineralógicas en la eo- y mesogénesis comparada con la madurez de la materia orgánica. Las líneas verticales muestran la madurez de las localidades estudiadas en este trabajo de tesis.
 Metangén. = metagénesis, Telo/Telog. = telogénesis, Pet = petróleo, GH = gas húmedo, GS = gas seco. Conc Carb = concreción carbonática, An = analcima, Alb = albita.

7.4.2.1. Eogénesis

Glauconita y fosfatos: los primeros fenómenos diagenéticos se inician cuando la MO es descompuesta por bacterias bajo condiciones subóxicas (Hesse, 1990). Estas condiciones sucedieron o bien en el contacto agua/sedimento o bien o en los primeros centímetros debajo del mismo. Durante esta etapa se produce la precipitación de glauconita y fosfatos (e.g., Föllmi, 1996; Hesse y Schacht; 2011). En la Fm. Vaca Muerta, la glauconita es menos abundante que los fosfatos y suele observarse rellenando bioclastos o peloides (Fig. 7.18A). La misma se forma a

expensas de minerales de arcilla precursores y a partir de la reducción de oxihidróxidos de hierro (Hesse y Schacht, 2011). El fenómeno de glauconitización no se extiende más allá de la zona subóxica ya que el mineral de arcilla precursor de la glauconita necesita fijar el potasio disponible del agua de mar, el cual no se difunde más allá de los primeros centímetros (Hesse y Schacht, 2011).

La precipitación de fosfatos también ocurre en estadios tempranos de la eogénesis y bajo condiciones subóxicas, coetáneo con la glauconitización (Fig. 7.17). En la Fm. Vaca Muerta los fosfatos suelen encontrarse dentro de los bioclastos (Figs. 7.18B y 7.18C) y en menor medida también dentro de peloides. Es importante destacar que si bien parte de la fluorapatita es diagenética, también existe una contribución de fosfatos orgánica significativa, como las escamas de peces. Existen dos fuentes principales de fósforo en los sedimentos del fondo marino: el que viene incorporado con la MO y el que viene adsorbido en los hidróxidos de hierro y manganeso y ambos son liberados al sistema durante la oxidación y reducción respectivamente (Föllmi, 1996). Debido a la gran productividad de la columna de agua, la liberación de fósforo a partir del decaimiento de la MO es la fuente más importante en la Fm. Vaca Muerta. Una vez libre, el fósforo se combina con el calcio, flúor y carbonato disponibles en las aguas porales para dar lugar a la precipitación de fosfatos (e.g., Föllmi, 1996), ya sea como cemento o remplazando peloides o bioclastos (Figs. 7.18B y 7.18C). Si bien la cantidad de MO que alcanzó el fondo marino durante la depositación de la Fm. Vaca Muerta era muy elevada, el predominio de condiciones anóxicas inhibió la preservación del fósforo en las aguas porales (Föllmi, 1996 y referencias en el texto), aunque el leve enriquecimiento en fósforo que se observa en la región de Chos Malal evidencia que las condiciones de anóxicas no fueron totales y que alternaron con condiciones de mayor oxigenación (Capelli et al., 2020). Comparado a la región de Chos Malal, la región de Malargüe presenta mayor abundancia de fosfatos en donde fácilmente se alcanza el 4 wt.%. Esto indicaría que en la región de Malargüe las condiciones del fondo marino fueron más oxigenadas que en la zona de Chos Malal, fomentando así la preservación de fósforo en el sistema.

Pirita: la siguiente etapa en la historia diagenética sucede bajo condiciones anóxicas. Estas condiciones prevalecerán durante el resto del soterramiento, a excepción de aquellos procesos que sucedieron durante la telogénesis. En fondos marinos oxigenados, la anoxia sucede por debajo de los primeros centímetros del contacto agua/sedimento. Por el contrario, en fondos marinos de aguas estratificadas las condiciones anóxicas se alcanzan directamente en el fondo marino, es decir, por encima del contacto agua/sedimento. Estas condiciones prevalecieron en la región de Chos Malal, tal como se advierte a partir del enriquecimiento de elementos redox sensitivos. Ya sea por encima o por debajo del contacto agua/sedimento, en condiciones

anóxicas se produce la precipitación de los framboides de pirita (Berner, 1984; Fig. 7.18D). Los framboides se observaron en todas las litologías tanto en afloramiento como en subsuelo (Catalano et al., 2018; Milliken et al., 2019; Capelli et al., 2021). La precipitación de los mismos sucede a partir de dos mecanismos posibles (Berner, 1984; Wignall y Newton, 1998). Una posibilidad es que los framboides precipiten durante la diagénesis temprana en la zona de reducción de sulfatos (Berner, 1984). Esto sucede a partir de las bacterias sulfatoreductoras que liberan sulfhídrico a las aguas porales que, en contacto con el hierro, dan lugar a la formación de pirita. Este proceso es el representado en la Figura 7.17. El otro origen posible para la pirita es sindepositacional, donde la pirita precipita directamente en la columna de agua bajo condiciones euxínicas (Berner, 1984; Wignall y Newton, 1998). En ese caso los framboides de pirita antecederían a la generación de glauconita y fosfatos. Si bien deben hacerse más estudios para determinar el origen de los framboides de pirita en la Fm. Vaca Muerta, es probable que al menos parte de los framboides se hubieran generado en la columna de agua bajo condiciones euxínicas, ya que estudios geoquímicos previos sugieren esas condiciones para el fondo marino durante periodos particulares del Tithoniano y Berriasiano (Legarreta y Uliana, 1991; Krim et al., 2017; Capelli et al., 2018a).

En ocasiones se observa una agrupación de cristales de pirita (*clusters*) rellenando bioclastos (Fig. 7.18E). La agrupación de framboides puede dar lugar a la formación de cristales de mayor tamaño, que se habrían reagrupado durante periodos de recristalización en estadios más avanzados de la eogénesis (Fig. 7.17).

Calcita y dolomita: hacia el final de la zona de reducción de sulfatos, la disminución en la concentración de sulfatos da lugar a un incremento en la concentración del bicarbonato en las aguas porales (Scasso y Limarino, 1997). El aumento de la concentración de bicarbonato produce la precipitación de calcita y dolomita, tanto como cementos como así también remplazando al carbonato original en los bioclastos (e.g., Catalano et al., 2018; Lanz et al., 2021). La impronta isotópica negativa del $\delta^{13}C_{carb}$ de las margas y calizas en Puerta Curaco indica que el carbonato se originó principalmente a partir de la oxidación de la MO durante la eogénesis (Catalano et al., 2018; Rodríguez Blanco et al., 2018). Luego el carbonato recristalizó en varias etapas de la diagénesis, dando lugar a los eventos de recristalización que se observan dentro de los bioclastos, que en ocasiones generan porosidad intraparticular (Fig. 7.18F). Posiblemente coetáneo con dichos estadios de precipitación de calcita ocurrió también la precipitación de calcita cuando la relación magnesio/calcio es alta (Tucker y Wright, 1990). En la Fm. Vaca Muerta, no se observa abundancia significativas de dolomita en ninguna de las localidades estudiadas. En la localidad de Los Catutos, solo se registra un nivel donde la dolomita alcanza el

10 wt.% y se preserva como cristales euhedrales de aspecto sucio (Fig. 7.18G). El hecho de que prácticamente no haya dolomita en Los Catutos y la ausencia de texturas de dolomitización/dedolomitización, sugiere que la precipitación de dolomita durante la eogénesis no fue un proceso generalizado, sino más bien habría respondido a condiciones ambientales particulares caracterizadas por una elevada relación magnesio/calcio.

Calcitización de los radiolarios: el remplazo de la sílice por calcita en los radiolarios es un proceso ampliamente registrado en las fangolitas (e.g., Scasso y Bausch, 1995; Scasso y Kiessling, 2001) y es bien conocido en estadios maduros a sobremaduros de la Fm. Vaca Muerta (Meissinger y Lo Forte 2014; Kietzmann et al., 2016a; Capelli et al., 2018a). Se advierte a partir del estudio petrográfico en la localidad de Los Catutos que los radiolarios son remplazados por calcita durante la eogénesis (Fig. 7.18H). El carbonato que rellena a los radiolarios suele ser rico en hierro, que habría sido liberado al sistema durante la transformación de esmectita a illita (Meunier, 2005).

Feldespatos: suelen estar remplazados parcialmente por calcita, aunque excepcionalmente pueden observarse frescos (Fig. 7.18I). Se observa como la calcitización de los feldespatos, en ocasiones remplazados por calcita rica en hierro, se desarrolla desde los bordes y hacia el centro del clastos (Fig. 7.18J). En la localidad de Los Catutos, tanto la petrografía como los análisis mineralógicos revelaron los dos tipos de feldespatos. En promedio, el feldespato potásico alcanza el 6 wt.% mientras que la plagioclasa el 10 wt.%. De esta forma, la relación plagioclasa/feldespato potásico oscila entre 2 y 3. La calcitización de los feldespatos es un proceso común, aunque más documentado en el feldespato potásico que en la plagioclasa (Walker, 1984; Brenner et al., 1991). El proceso ocurre cuando elevadas concentraciones de bicarbonato y calcio favorecen el remplazo de calcita por feldespato, que a su vez libera potasio al sistema (Walker, 1984). Respecto al *timing* del proceso, suele haber altas concentraciones de bicarbonato luego de la reducción de sulfatos y durante la metanogénesis, por lo que la calcitización de los feldespatos de la Fm. Vaca Muerta sería más común al final de la eogénesis (Fig. 7.17).

Concreciones carbonáticas: luego de la zona de reducción de sulfatos, se desarrolla la zona de fermentación o metanogénesis (Raiswell, 1988). Esta es la última etapa de la eogénesis y se caracteriza por la generación de metano (CH₄) y dióxido de carbono (CO₂) que son producidos a partir de la descomposición de la MO por las bacterias. En esta etapa, la elevada concentración de bicarbonato (HCO₃⁻) se combina con el calcio disponible y forma carbonato de calcio en forma de concreciones de calcita (Irwin, 1980; Fig. 7.17). La calcita de las concreciones formadas en la zona de la metanogénesis tiene la particularidad de estar enriquecida en el ¹³C (e.g., Irwin, 1980), tal como se advierte para las concreciones carbonáticas de la localidad de Puerta Curaco

(Catalano et al., 2018; Fig. 7.18K). Las concreciones carbonáticas en la localidad de Los Catutos no son tan comunes como en las otras localidades. Esto podría deberse a la elevada tasa de sedimentación que se registra en Los Catutos, donde un rápido sepultamiento inhibe la circulación del fluido (e.g., Lash y Blood, 2004). De la misma forma, la disminución en la abundancia y tamaño de las concreciones carbonáticas descripta para la región de Chos Malal respondería a un aumento en la tasa de sedimentación, tal como se deduce a partir del incremento en la abundancia de minerales de arcilla para el Berriasiano (ver Capítulo 5).

Analcima: al igual que la MO, el vidrio volcánico es altamente inestable en condiciones superficiales (Fisher y Schmincke, 1984). Dependiendo del grado de lixiviación, la alteración del vidrio volcánico puede formar minerales de arcilla o zeolitas (Christidis, 1998; Hay y Sheppard, 2001). En la localidad de Los Catutos, las zeolitas se ven remplazando al vidrio volcánico aunque también rellenando cavidades de bioclastos y como cemento (Fig. 7.18L). Suele predominar la analcima y en segundo lugar la clinoptilolita/heulandita, sugiriendo un origen a partir de la secuencia de transformación de la serie alcalina (ver discusiones en el Capítulo 4).

Albitización de zeolitas: la ausencia de zeolitas en la localidad de Arroyo Loncoche indica que la misma se tornó inestable al aumentar la madurez, transformándose a albita a temperaturas mayores a los 60–70 °C (R_o>0.5 %; Fig. 7.17). Si bien la transformación típica de analcima a albita sucede a temperaturas cercanas a los 125 °C, la transformación también dependerá de la química de las aguas porales (e.g., lijima, 1995). Por otro lado, no existe mención alguna sobre la presencia de zeolitas en los bloques productivos de subsuelo que se encuentran en ventana de petróleo (e.g., Coirón Amargo, La Tropilla) o más maduros (González et al., 2016b), lo que sustenta la idea de que la transformación de analcima a albita sucedió antes de la generación de petróleo (Fig. 7.17). La transformación de analcima a albita puede escribirse de la siguiente forma (Utada, 2001):

 $Na_{2}(Al_{2}Si_{4}O_{12}).2H_{2}O + 2SiO_{2} \rightarrow 2Na(AlSi_{3}O_{8}) + 2H_{2}O$

analcima + cuarzo \rightarrow albita + agua

En esta reacción, la génesis de albita requiere de la adición de cuarzo, el cual podría haber sido provisto al sistema a partir de la transformación de esmectita a illita (Hower et al., 1976) o de la disolución de la sílice en los radiolarios.



Figura 7.18: Principales procesos de la eogénesis de la Fm. Vaca Muerta (y unidades estudiadas). **A**) Glauconita en una partícula esqueletal del Mb. Vaca Muerta Superior. Localidad Los Catutos (COV 107). **B**) Partícula fosfatizada del

Mb. Vaca Muerta Inferior. Localidad Los Catutos (EM 79). **C**) Valva parcialmente fosfatizada de un wackestone bioclástico de la Fm. Vaca Muerta. Localidad Bardas Blancas (BB 77). **D**) Detalle de la pirita framboidal compuesta a partir de microcristales euhedrales. Fm. Vaca Muerta. Localidad de Puerta Curaco (PC 5). **E**) Cristales euhedrales de pirita rellenando un bioclasto de un wackestone bioclástico del Mb. Vaca Muerta Inferior. Localidad Los Catutos (EM 54). **F**) Bioclasto parcialmente disuelto y recristalizado a calcita rica en hierro de un wackestone bioclástico del Mb.

Vaca Muerta Inferior. Localidad Los Catos (EM 54). **G**) Cristales romboédricos de dolomita en la matriz de las fangolitas del Mb. Vaca Muera Superior. Localidad Los Catutos (COV 107). **H**) Radiolario remplazado por calcita rica en hierro en un wackestone peloidal de la Fm. Picún Leufú. Localidad Los Catutos (COV 133). **I-J**) Detalle de clastos

de plagioclasa fresca y remplazada parcialmente por calcita en un wackestone bioclástico del Mb. Vaca Muerta Inferior. Localidad de Los Catutos (EM 95). K) Concreción subredondeada de calcita desarrollada dentro de un nivel de margas laminadas. Localidad Puerta Curaco. L) Zeolitas (analcima) como cemento rellenando poros de las fangolitas del Mb. Los Catutos. Localidad Los Catutos (EM 110).

7.4.2.2. Mesogénesis

Pirita II: en la región de Chos Malal, es común observar intensos procesos de piritización en los bioclastos, principalmente radiolarios y foraminíferos que podría reflejar un nuevo estadio de reprecipitación de la pirita formada durante la eogénesis. Por otro lado, se aprecian al menos dos nuevas generaciones de pirita, ambas durante la mesogénesis tardía (Fig. 7.17). El primero se desarrolla en los feldespatos albitizados de la región de Chos Malal (Pirita II en Fig. 7.17). En este caso se desarrollan cristales euhedrales cuyo diámetro promedio es de 30 μm (Fig. 7.19A). La segunda generación de pirita en la mesogénesis se registró exclusivamente en Puerta Curaco y corresponde a las concreciones de pirita formadas por cristales euhedrales cuyo diámetro alcanza los 0,5 cm (Fig. 7.19B). Las concreciones de pirita (Pirita III en Fig. 7.17) se habrían formado de manera localizada y en respuesta a un nuevo estadio de requilibrio químico.

Calcita: es probable que existan múltiples etapas de recristalización de la calcita durante la mesogénesis. Esto se advierte a partir de los estudios isotópicos y de catodoluminiscencia realizados en las margas y calizas (Catalano et al., 2018; Weger et al., 2019; Lanz et al., 2021). Weger et al. (2019) estimaron temperaturas de formación para el carbonato de las margas de Puerta Curaco entre 120 y 150 °C, sugiriendo así una recristalización durante la mesogénesis tardía del carbonato precipitado en la eogénesis (Fig. 7.17). Estos valores de temperaturas son similares a los estimados para la calcita que rellena fracturas (no del tipo *beef vein*) y cuya precipitación habría sucedido entre los 90 y 144 °C (Lanz et al., 2021).

Dolomita II y dedolomitización: estudios en subsuelo indicaron que la dolomita es un mineral común y puede alcanzar hasta el 40 wt.% de las margas (González et al., 2016b; Rosemblat et al., 2016). En esos casos, la Fm. Vaca Muerta se encuentra en ventana de petróleo o gas húmedo/condensado con valores de R_o>0,9 % (González et al., 2016b; Rosemblat et al., 2016). Cuando esto sucede la dolomita se encuentra intercrecida con cristales de esparita tanto dentro de la matriz (Fig. 7.19C) como en los bioclastos, indicando un constante requilibro químico del carbonato durante la mesogénesis temprana a media (Fig. 7.17). El fenómeno de dolomitización no se aprecia en las fangolitas y margas de Arroyo Loncoche ni de Bardas Blancas, sugiriendo que la dolomita se desarrolla en estadios diagenéticos más avanzados que el alcanzado en esas localidades (Fig. 7.17). Por otro lado, tampoco se registró dolomita en las fangolitas y margas de la región de Chos Malal. Esto sugiere la existencia de una etapa de dedolomitización antes de la

mesogénesis tardía (Fig. 7.17). La misma secuencia descripta para las fangolitas y margas se reconoce en las tobas carbonatizadas. En tobas de subsuelo ubicadas en la ventana de petróleo ($R_o = 1,1 a 1,3 \%$) la dolomita promedia el 8 wt.%, mientras que en las localidades de Chos Malal el promedio de dolomita es entre 1 y 2 wt.% (Capelli et al.,2021). La dedolomitización que ocurrió durante la mesogénesis tardía habría provisto del magnesio necesario para la formación de clorita (Capelli et al., 2021).

Feldespatos: en la localidad de Arroyo Loncoche, el promedio de feldespato potásico es 4 wt.% y el de plagioclasa 11 wt.%, valores similares a los registrados en la localidad de Los Catutos. En Arroyo Loncoche, los feldespatos se encuentran moderada a fuertemente remplazados por calcita (Figs. 7.19D y 7.19E), lo que sugiere que el fenómeno de calcitización se extendió hasta el inicio de la mesogénesis. Por otro lado, en Bardas Blancas, los estudios de DRX indicaron que el feldespato más abundante es la plagioclasa (promedio 11 wt.%) mientras que el feldespato potásico es poco abundante (promedio 1 wt.%). Valores similares se registran en subsuelo en bloques que presentan una madurez ligeramente mayor a la de Bardas Blancas (Milliken et al., 2019). En la región de Chos Malal se observa la misma abundancia relativa, donde la relación plagioclasa/feldespato potásico es aproximadamente 10. De esta forma, se observa un incremento en el contenido de plagioclasa respecto al feldespato potásico durante la mesogénesis temprana. El patrón de difracción de las plagioclasas sugiere que las mismas son ricas en sodio, del tipo albita (Capelli et al., 2018a; esta tesis). En la región de Chos Malal, se observa un fuerte proceso de albitización sobre feldespatos tanto calcosódicos (Fig. 7.19A) como alcalinos (Fig. 7.19F). El grado de albitización es fuerte a moderado. En ocasiones puede observarse un tenue maclado (Figs. 7.19A y 7.19D) y en otras la textura original ha sido completamente obliterada. Cuando esto sucede, es común observar la disolución de los bordes del clasto y el posterior relleno de albita entre la matriz y el clasto (Fig. 7.19G). Si bien el proceso de albitización es avanzado, la presencia de bajas cantidades de feldespato potásico en la región de Chos Malal indica que el proceso de albitización aún no está completo en la mesogénesis tardía (Fig. 7.17).

La albitización de los feldespatos es un proceso durante la mesogénesis. La misma suele ocurrir entre los 110 y 120 °C y puede escribirse de la siguiente manera (Land y Milliken, 1981; Boles, 1982; Chowdhury y Noble, 1983):

$KAISi_3O_8 + Na^+ \rightarrow NaAISi_3O_8 + K^+$

La reacción incorpora el sodio disponible de las aguas porales, que puede ser liberado a partir de la transformación de esmectita a illita (Hower et al., 1976; Boles y Franks, 1979; Boles, 1982; Meunier, 2005). Por otro lado, se observa que la reacción de albitización libera potasio, elemento necesario para el proceso de illitización (Hower et al., 1976; Meunier, 2005).

Capítulo 7: Integración y discusión

Además de la transformación de feldespatos a albita, la transformación de zeolitas a albita también contribuye a la gran abundancia relativa de albita registrada en las rocas de la Fm. Vaca Muerta. Este proceso habría sido anterior a la albitización de los feldespatos y fue descripto en el apartado de la eogénesis (ver 7.4.2.1)

Beefs-veins: los beef-veins de calcita son abundantes en la región de Chos Malal (Fig. 7.19I). Los mismos se generan en respuesta a la sobrepresión que se produce en rocas de muy baja permeabilidad cuando el querógeno se transforma en hidrocarburos durante la catagénesis (Rodrigues et al., 2009; Cobbold et al., 2013). La sobrepresión da lugar a fracturas paralelas a la laminación que se rellenan a partir de soluciones sobresaturadas en carbonato (Rodrigues et al., 2009). El relleno involucra varias etapas de precipitación (Rodrigues et al., 2009; Palacio et al., 2018; Larmier, 2020). La primera etapa habría sucedido durante la generación de petróleo, mientras que la segunda durante la generación de gas (Rodrigues et al., 2009; Lanz et al., 2021; Fig. 7.17). En subsuelo, los beefs-veins han sido reportados en bloques en ventana de petróleo a gas condensado, y cuya R_o oscila entre 0,8 y 1,3 % (Desjardins y Aguirre, 2016; Vittore et al., 2016; Palacio et al., 2018). Por otro lado, en la región de Malargüe no se observan beefs-veins, lo que indica que los mismos se habrían generado en estadios diagenéticos más tardíos, con R_o mayores a 0,9–1 % y a temperaturas cercanas a los 100 °C (Fig. 7.17). Por otro lado, estudios isotópicos y de inclusiones fluidas indicaron que una nueva generación de beefs-veins se habrían producido en la mesogénesis tardía entre los 124 y 190 °C (Weger et al., 2019; Larmier, 2020; Fig. 7.17).



Figura 7.19: Principales procesos de la meso y telogénesis en las fangolitas de la Fm. Vaca Muerta (y unidades estudiadas). A) Feldespato caracterizado por un leve maclado (plagioclasa?), fuertemente alterado a albita, y parcialmente a calcita y pirita. Localidad de Puerta Curaco (PC 563). B) Concreción de pirita que hacia los bordes desarrolla un halo de óxidos de hierro. Localidad de Puerta Curaco (60 m de la base de Vaca Muerta).
C) Intercrecimiento de calcita y dolomita esparítica desarrollada en la matriz de las fangolitas de la Fm. Vaca Muerta. Muestra de subsuelo (no incluida en este trabajo de tesis). D-E) Feldespato potásico remplazado parcialmente por calcita en un mudstone detrítico de la Fm. Vaca Muerta. Localidad de Arroyo Loncoche (AL 32).
F) Feldespato potásico alterado a albita en un wackestone detrítico. Se observa también una alteración parcial a calcita y a pirita. Localidad de Puerta Curaco (PC 114). G) Feldespato albitizado cuyos bordes se encuentran disueltos y rellenos también por albita que se extiende hacia la matriz peloidal de la roca. Localidad de Puerta Curaco (PC 2). H) Detalle de un radiolario calcitizado y relleno por sudoita (clorita) en un wackestone radiolarítico.

Localidad de Puerta Curaco (PC 52). I) *Beef-vein* de calcita desarrollado en las margas laminadas de la Fm. Vaca
Muerta. Se destaca la presencia de bitumen hacia el interior de la venilla. Localidad de Puerta Curaco (75 m de la base de Vaca Muerta). J) Tobas argilitizadas de la Fm. Vaca Muerta meteorizadas a sulfatos (yeso y jarosita).
Localidad de Puerta Curaco (10 m de la base de Vaca Muerta). K) Detalle de un packstone peloidal con fracturas rellenadas por yeso. La fractura se desarrolla paralela a la laminación. Localidad de Puerta Curaco (PC 2). L) Detalle de cristales nanométricos de yeso creciendo en el espacio poral de una marga de la Fm. Vaca Muerta. Localidad de Puerta Curaco (PC 571).

7.4.2.3. Telogénesis

Son todos los procesos que sucedieron desde durante la exhumación y exposición de la formación. Ya que muchos de los estudios de interés en la industria petrolera se realizan sobre afloramientos, distinguir aquellos procesos que suceden durante el soterramiento de aquellos que suceden producto de la interacción roca-agua meteórica o atmósfera es importante. En la Fm. Vaca Muerta se distinguieron los siguientes procesos telogéneticos:

Oxidación de la pirita a limonita-goethita: se observa una alteración moderada a fuerte de los cristales de pirita a óxidos de hierro. Esto se aprecia principalmente cuando la pirita está intercrecida en la matriz de las fangolitas y margas, pero también en menor medida dentro de los bioclastos en todas las localidades estudiadas. Este fenómeno también se registra a escala macroscópica, donde la oxidación de los cristales euhedrales de las concreciones piritizadas da lugar a la formación de un halo superficial marrón (Fig. 7.19B).

Sulfatos: el yeso es un mineral común en las rocas de la región de Chos Malal. El mismo se observa a escala macroscópica como alteración de tobas argilitizadas (Fig. 7.19J). Cuando esto sucede, es común observar jarosita (sulfato de potasio) junto al yeso en las muestras. La formación de los sulfatos se produce a partir a la oxidación del sulfuro presente en la pirita a sulfato, que junto al calcio disponible de la calcita y al potasio disponible de los I/S dan lugar a la formación de yeso y jarosita. En comparación a las tobas argilitizadas, las tobas carbonatizadas son menos susceptibles a los procesos telogenéticos (Capelli et al., 2021). Esto se debe a la menor porosidad y permeabilidad que presentan producto del desarrollo de la concreción. Por otro lado, en las fangolitas y margas el yeso suele registrase en los niveles con mayor TOC y posiblemente mayor concentración de pirita (Capelli et al., 2018a). En esos casos, el yeso se distribuye tanto dentro de pequeñas fracturas (Fig. 7.19K) como también rellenando pequeños poros inter- e intraparticulares (Fig. 7.19L).

7.4.2.4. Diagénesis de los minerales de arcilla

En respuesta a cambios en las condiciones fisicoquímicas del medio, los minerales de arcilla se transforman a otras fases más estables (Dunoyer de Segonzac, 1970; Hower et al., 1976;

Chamley, 1989). Esta cualidad le confiere a los minerales de arcilla una gran utilidad a la hora de reconstruir la historia de soterramiento de una columna sedimentaria (e.g., Pollastro, 1993; Hillier et al., 1995; Scasso et al., 2005; Arostegui et al., 2006), en especial cuando no existen otros datos de madurez disponibles como la reflectancia de la vitrinita o las inclusiones fluidas. Sin embargo, es importante notar que si bien las transformaciones mineralógicas desde una fase inestable a otra estable suelen ocurrir en determinados rangos de temperatura, la química de las aguas porales, la permeabilidad de la roca, el gradiente geotérmico y el tiempo también controlan el *timing* de las transformaciones mineralógicas (Hower et al., 1976; Kisch, 1983; Hillier et al., 1995; Ola et al., 2017).

La mineralogía de arcillas de las Fms. Vaca Muerta, Quintuco y Picún Leufú varía regionalmente (Fig. 7.1B y Fig. 7.11). Esto se asocia a las distintas áreas de aporte que proveyeron el material clástico (ver Sección 7.2), pero también a las transformaciones diagenéticas que experimentaron esos minerales de arcilla originales. A continuación se discuten las principales transformaciones mineralógicas, junto a otros fenómenos de interés asociados a la diagénesis de los minerales de arcilla de la Fm. Vaca Muerta (y unidades estudiadas).

Dentro de las transformaciones y fenómenos diagenéticos observados en este trabajo de tesis se incluyen algunas que son corrientes, como la transformación de esmectita a illita o la formación de clorita rica en hierro, y otras poco frecuentes, como la formación de clorita rica en aluminio (sudoita) y la presencia de caolinita en estadios sobremaduros (Chos Malal). Por otro lado, si bien presentan un origen hidrotermal, la génesis de los C/S también se discutirá en esta sección.

Transformación de esmectita a illita (vía I/S): es la transformación de minerales de arcilla mejor descripta en la literatura (e.g., Hower et al., 1976; Pollastro, 1993). La transformación de esmectita (tipo montmorillonita) a illita sucede vía el desarrollo de interestratificados illita/esmectita (I/S). A medida que avanza el grado de diagénesis, la abundancia relativa de illita en los interestratificados aumenta (Foscolos et al., 1976; Hower et al., 1976). La abundancia relativa de illita relativa de esmectita en los I/S es el criterio para subdividir el ordenamiento de los I/S en: RO (<50 % de illita), R1 (50–90 % de illita) y R3 (>90 % illita) (Moore y Reynolds, 1997).

La posibilidad de estudiar a la Fm. Vaca Muerta en distintas ventanas de madurez permitió conocer el *timing* de la transformación de la esmectita a I/S con alto ordenamiento. La transformación de esmectita a I/S suele iniciarse entre los 50 y 60 °C (Hoffman y Hower, 1979). Sin embargo, la distinción entre esmectita e I/S con ordenamiento R0 suele ser un problema complejo de resolver (Moore y Reynolds, 1997), por lo cual ambos minerales suelen agruparse en un único estadio de transformación diagenética. Este estadio se encuentra representado en la localidad de Los Catutos y lo mismo sucede en otras localidades del sur de la cuenca (Krim et

al., 2017). La transformación de esmectita a I/S (RO) incluye la fijación del potasio y aluminio en la esmectita y la liberación de otros elementos (e.g., sodio, sílice, hierro) y puede resumirse de la siguiente manera (Meunier, 2005):

esmectita + K⁺ + Al³⁺ \rightarrow illita + Na⁺ + Ca²⁺ + Si⁴⁺ + Fe²⁺ + Mg²⁺ + H₂O

El aluminio y potasio son esenciales para la transformación de esmectita a I/S y suelen ser provistos a las aguas porales a partir de la disolución del feldespato potásico o micas (Hower et al., 1976). La liberación de potasio al sistema es común cuando se calcitiza el feldespato (Walker, 1984; ver Sección 7.4.2.1) mientras que la liberación de sílice suele dar lugar a la formación de cementos de cuarzo microcristalinos (Worden y Morad, 2003). Por otro lado, la transformación de esmectita a illita libera agua, lo que puede resultar en la sobrepresión de los fluidos de la roca (McKinley et al., 2003).

Es probable que la transformación de esmectita a I/S (RO) fuera la única reacción diagenética de los minerales de arcilla de la Fm. Vaca Muerta durante la eogénesis. Luego, durante la mesogénesis, sucedió la transformación de I/S R0 a R1 (Fig. 7.20). Esta transformación suele suceder entre los 100 y 140 °C (Pollastro, 1993). Sin embargo, la reconstrucción diagenética realizada para la localidad de Arroyo Loncoche (Tabla 7.1), en donde la abundancia relativa de illita es 70 % (R1), sugiere temperaturas de entre 70 y 80 °C. En otras palabras, la transformación de esmectita a illita sucedería en la Fm. Vaca Muerta a menores temperaturas que las convencionales (e.g., Hoffman y Hower, 1979; Pollastro, 1993). En la Fm. Vaca Muerta, la transformación de I/S R0 a R1 habría sucedido entre los estadios finales de la eogénesis y el inicio de la mesogénesis y en un rango de temperaturas aproximado entre 60 y 70 °C (Fig. 7.20). Luego, la abundancia de illita en los I/S continua aumentando durante la mesogénesis, tal como se advierte en la localidad de Bardas Blancas donde el porcentaje relativo de illita promedio es entre 80 y 90 %. Luego, en las localidades de Chos Malal también se observa un aumento en el ordenamiento, donde varias muestras indican una abundancia relativa mayor al 90 % de illita (R3), si bien en promedio el porcentaje de illita es entre 80 y 90 %. Esto sugiere que la transición entre el ordenamiento R1 y el R3 sucede en la Fm. Vaca Muerta durante la mesogénesis tardía a temperaturas mayores a los 150 °C, similares a las descriptas en la literatura (170-180 °C; Pollastro et al., 1993). Más aun, los estudios de la cristalinidad de la sudoita en tobas carbonatizadas de Puerta Curaco y Chacay Melehue y los estudios isotópicos realizados en los beefs-veins de Puerta Curaco (e.g., Weger et al., 2019) sugieren que la Fm. Vaca Muerta estuvo expuestas a temperaturas cercanas a los 180 °C (Capelli et al., 2021).

Una tasa de illitización acelerada en los I/S ha sido descripta en cuencas con alto gradiente geotérmico (Pollastro, 1993; Hillier et al., 1995). Las cuencas con alto gradiente geotérmico (55 °C/km) experimentan una rápida conversión de RO a R1, mientras que en aquellas cuencas de

bajo gradiente geotérmico (35 °C/km) la conversión es más lenta (e.g., Velde y Vasseur, 1992; Pollastro, 1993; Gier et al., 1998). Para la localidad de Puerta Curaco, Capelli et al. (enviado) calcularon un gradiente geotérmico de 57 °C/km en función de la historia geológica del área (Catalano et al., 2018) y de las temperaturas calculadas a partir de la pirólisis y de la mineralogía de arcillas. El alto gradiente geotérmico calculado para la Cuenca Neuquina es concordante con la presencia del arco magmático al oeste y explica la alta tasa de illitización documentada de los I/S en las formaciones estudiadas.

Formación de clorita rica en hierro: la clorita rica en hierro (tipo chamosita) es un mineral de arcilla abundante en la región de Chos Malal, pero ausente en el resto de las localidades. La misma se distribuye desde el Berriasiano en adelante y se encuentra principalmente en la parte superior de la Fm. Vaca Muerta y en la Fm. Quintuco (Fig. 7.1B). La clorita es un mineral común en las fangolitas en estadios diagenéticos avanzados y su formación suele darse a partir de la transformación de otros minerales de arcilla (Dunoyer de Segonzac, 1970; Chamley, 1989; Scasso et al., 1989; Beaufort et al., 2015). Los precursores típicos de la clorita rica en hierro suelen ser minerales de arcilla denominados como "facies de verdín" (Velde, 1985; Ehrenberg, 1993; Aagaard et al., 2000; Beaufort et al., 2015). Dentro de esta facies se incluyen a la berthierina y odinita que son minerales de arcilla ricos en hierro y que suelen ser los precursores de la clorita. La berthierina es un mineral de arcilla rico en aluminio y hierro con arreglo 1:1 y perteneciente al grupo de la serpentina (Beaufort et al., 2015). Estos precursores se forman en estadios diagenéticos tempranos (Fig. 7.20) en ambientes transicionales fluvio-deltaicos a marinos, cercanos a la desembocadura de los sistemas fluviales que proveen del hierro necesario para su formación (Velde, 1985; Ehrenberg, 1993; Dowey et al., 2012). La transformación de berthierina a clorita rica en hierro sucede vía interestratificados berthierina/clorita que comúnmente se inicia a los 40–60 °C, mientras que la cloritización de la interestratificados es completa a los 120 °C (Beaufort et al., 2015; Worden et al., 2020). La ausencia de berthierina en la región de Zapala o de clorita en la región de Malargüe sugiere un fuerte control ambiental para el desarrollo del precursor de la clorita. Es por ello que la clorita rica en hierro, formada durante la diagénesis, no se distribuye de manera regional en la cuenca. En los reservorios clásticos, el desarrollo de clorita autigénica tiene impactos positivos y negativos. Impacta de manera positiva en aquellas ocasiones cuando inhibe el crecimiento de cuarzo lo que ayuda a preservar la porosidad intergranular original. En contraposición, se ha demostrado también que en ocasiones impacta de manera negativa al disminuir la permeabilidad de la matriz (Dowey et al., 2012). El efecto que tendría el desarrollo de la clorita rica en hierro en la Fm. Vaca Muerta debe ser estudiado en detalle, ya que en estadios sobremaduros la clorita se distribuye prácticamente en todo el Berriasiano, afectando zonas que son objetivos como la Segunda Cocina (B4; Desjardins et al., 2016).

Formación de clorita rica en aluminio (sudoita): la sudoita es una clorita di-trioctaédrica rica en aluminio y magnesio (e.g., Beaufort et al., 2015). La misma está presente en las tobas carbonatizadas de la Fm. Vaca Muerta en la región de Chos Malal (Capelli et al., 2021). Ocasionalmente también se encuentra presente en las fangolitas y margas de fondo, tanto en Chacay Melehue como en Puerta Curaco (ver Capítulo 5). La sudoita es menos común que el resto de las cloritas (e.g., Biernacka, 2014; Beaufort et al., 2015). La misma suele formarse a partir de tres mecanismos posibles: a partir de la transformación de esmectita (e.g., Biernacka, 2014), a partir de la transformación de caolinita (e.g., Beaufort et al., 2015) o directamente precipitar in situ de las aguas porales (e.g., Anceau, 1992). En las tobas de la Fm. Vaca Muerta, la ausencia de los precursores clásicos (esmectita o caolinita) en las tobas carbonatizadas de secciones menos diagenizadas en subsuelo junto a la distribución pervasiva de la clorita en la matriz de la toba sugiere que la misma se formó por precipitación directa a partir de las aguas porales (Capelli et al., 2021). Para ello, es necesario que las aguas porales estuvieran enriquecidas en magnesio, silicio y aluminio, donde el aluminio y el silicio están disponibles a partir de la disolución del vidrio volcánico presente en la toba, mientras que el magnesio se libera a las soluciones a partir de los fenómenos de dedolomitización que habrían ocurrido en la mesogénesis media (Fig. 7.17, ver Sección 7.4.2.2). Por otro lado, la alta cristalinidad de la sudoita (FWHM ~ 0.3 °2Θ) sugiere una temperatura de formación cercana a los 180 °C, en concordancia con los valores obtenidos a partir de la pirólisis en la región de Chos Malal.

Los estudios de DRX indicaron también que la sudoita puede estar presente de manera ocasional en las margas y calizas de fondo en la región de Chos Malal. Cuando esto sucede, la misma suele observarse rellenando parcialmente los radiolarios, entre los cristales del carbonato (Fig. 7.19H). Para este caso, se considera el mismo origen que para los depósitos volcánicos, donde elevadas proporciones de silicio, aluminio y magnesio en las aguas porales da lugar a la precipitación de sudoita durante la mesogénesis tardía (Fig.7.20).

Sobre la presencia de caolinita en estadios sobremaduros: la presencia de caolinita en la región de Chos Malal es relativamente rara ya que la misma suele convertirse a otros minerales más estables en estadios sobremaduros (Dunoyer de Segonzac, 1970; Chamley, 1989; Worden y Morad, 2003). La caolinita suele transformarse a clorita o a illita a temperaturas mayores a los 100–130 °C (Chamley, 1989). Sin embargo, la temperatura no es la única variable que regula la transformación de caolinita a otros minerales estables (Kisch, 1983). En rocas de baja permeabilidad la transformación de caolinita puede ralentizarse debido a la dificultad que tienen las soluciones en migrar a través de la roca (Kisch, 1983; Arostegui et al., 2006). Cuando

esto sucede, la transformación de caolinita a otros minerales sucede a temperaturas entre los 170 y 230 °C, considerablemente mayores que las convencionales (Boles y Franks, 1979; Kisch, 1983; Arostegui et al., 2006), y similares a las estimadas para la región de Chos Malal. Por otro lado, otros autores han observado que la caolinita presenta en ocasiones un origen telogenético a partir de la infiltración de aguas meteóricas (Ketzer, 2003). Este origen no resulta probable ya que la caolinita se encuentra en un intervalo acotado en la localidad de Chacay Melehue (Mb. Cerro La Visera de la Fm. Quintuco) y luego se encuentra prácticamente ausente en el resto del Mb. Cerro La Visera o en la Fm. Mulichinco. De esta forma, la baja permeabilidad de las fangolitas de la Fm. Quintuco habría inhibido la transformación de caolinita a otros minerales de arcilla, preservando la caolinita aun en la mesogénesis tardia.

Génesis de los interestratificados clorita/esmectita (C/S): la distribución de C/S en las formaciones estudiadas se limita casi exclusivamente a las margas, calizas y fangolitas en contacto con los intrusivos hipabisales en la región de Malargüe. El hecho de que los C/S se desarrollen solo en las cercanías del intrusivo indica que los mismos se generaron a partir de la circulación de fluidos hidrotermales asociados a la intrusión (Velde, 1995; Beaufort et al., 2015; Kurnosov, et al., 2016). De esta manera, la intrusión de los cuerpos hipabisales no afecta solamente a la madurez de la MO, sino también que genera una nueva mineralogía de arcillas. Sin embargo, el efecto sobre la mineralogía de arcillas es más acotado que el descripto para la MO y solo se limita a las rocas situadas inmediatamente por encima y por debajo del intrusivo. Los C/S se producen dentro de un rango de temperaturas de entre 150 y 200 °C a partir del efecto térmico de la intrusión y la circulación convectiva de los fluidos calientes (e.g., Chamley, 1989; Beaufort et al., 2015; Fig. 7.20). Si bien el desarrollo de los C/S podría tener un efecto en las propiedades petrofísicas de la roca, las rocas ubicadas en la cercanía al intrusivo no tienen potencial oleogenético ya que la MO está sobremadura. En otras palabras, el impacto que tuvieran los C/S en la porosidad o permeabilidad de las fangolitas no es relevante para la región de Malargüe, ya que en esos intervalos la MO está completamente sobremadura. Sin embargo, distinto sería el caso en el cual la intrusión de los cuerpo volcánicos proporcionaron el calor necesario para madurar la MO. Eso sucede en subsuelo al sureste de las localidades estudiadas, donde los intrusivos hipabisales maduraron a la MO en las rocas próximas a ellos en las Fms. Agrio y Vaca Muerta (Spacapan et al., 2018, 2020). En ese caso, habría que estudiar el impacto real de los C/S (u otro mineral de origen hidrotermal) en las cualidades petrofísicas de la roca, siendo los resultados del presente trabajo de tesis un buen análogo para ello.



Figura 7.20: Secuencia de transformaciones diagenéticas de los minerales de arcilla de la Fm. Vaca Muerta (y unidades estudiadas). Se incluye también la génesis hidrotermal de los interestratificados clorita/esmectita (C/S) documentada en Arroyo Loncoche y Bardas Blancas. R0, R1 y R3 = ordenamiento de los interestratificados illita/esmectita.

8. Conclusiones

En el presente trabajo de tesis se determinó la mineralogía y geoquímica de las fangolitas y margas de las Fms. Vaca Muerta, Quintuco y Picún Leufú correspondientes al periodo Tithoniano-Valanginiano inferior. Los estudios realizados en afloramientos de tres regiones de la Cuenca Neuquina: Zapala, Chos Malal y Malargüe permitieron: 1) discutir, subdividir y correlacionar a las Fms. Vaca Muerta y Quintuco en la región de Chos Malal, contribuyendo también al estudio de las condiciones paleoambientales, 2) estudiar el origen y procedencia de los minerales de arcilla, 3) analizar la evolución del clima en el continente durante el Tithoniano-Valanginiano inferior y 4) caracterizar las transformaciones diagenéticas que experimentaron la materia orgánica y los minerales, especialmente los de arcilla.

En la región de Chos Malal el sistema Vaca Muerta-Quintuco se subdividió en función de la litología, estructuras sedimentarias, mineralogía y geoquímica. La Fm. Vaca Muerta se subdividió en Vaca Muerta Inferior (Tithoniano) y Vaca Muerta Superior (Berriasiano) y la Fm. Quintuco en el Mb. Puesto Barros (Valanginiano inferior bajo) y el Mb. Cerro La Visera (Valanginiano inferior alto). Estos intervalos son correlacionables por decenas de kilómetros. Vaca Muerta Inferior (espesor entre 145 y 195 m) presenta los mayores valores de COT (1-4 wt.%). Durante su acumulación el fondo marino fue predominantemente anóxico, en ocasiones euxínico, y existió una gran productividad en la columna de agua. Vaca Muerta Superior (espesor entre 205 y 212 m) presenta menores valores de COT (1-2 wt.%) y durante su acumulación se incrementó la oxigenación del fondo marino, tal como se advierte a partir de la presencia de bioturbación y el enriquecimiento en fósforo de las rocas. Durante este periodo, se registra una disminución en la productividad de la columna de agua y un progresivo incremento en la abundancia de minerales de arcilla, evidenciando un aumento en la tasa de aporte clástico. El Mb. Puesto Barros (espesor entre 76 y 246 m) presenta bajos valores de COT (~ 1 wt.%) y los elementos traza redox sensitivos indican una mayor oxigenación del fondo marino, con muy baja productividad en la columna de agua. El Mb. Cerro La Visera (espesor entre 120 y 287 m) presenta los menores valores de COT (<1 wt.%), el fondo marino fue oxigenado y no se advierte alta productividad en la columna de agua. La disminución de la productividad durante la evolución del sistema Vaca Muerta-Quintuco habría favorecido el progresivo incremento en la oxigenación del fondo marino. Los estudios mineralógicos y geoquímicos documentan la evolución paleoambiental en sectores distales de la cuenca, desde una rampa carbonática (Fm. Vaca Muerta) a un sistema progradante mixto carbonático/siliciclástico (Mb. Puesto Barros de la Fm. Quintuco) a siliciclástico (Mb. Cerro La Visera de la Fm. Quintuco).

En la Fm. Vaca Muerta predomina la materia orgánica marina (querógeno tipo II), con contribución variable de material orgánico terrestre (querógeno tipo II/III). Los valores menos negativos del $\delta^{13}C_{org}$ (~ -27 ‰) indican un incremento en la abundancia de materia orgánica terrestre que coincide con una disminución de la relación carbonato/minerales de arcilla. Por el contrario, valores más negativos del $\delta^{13}C_{org}$ (~ -29 ‰) indican un mayor aporte de materia orgánica marina y coinciden con un aumento de la relación carbonato/minerales de arcilla. Estas relaciones sugieren un vínculo entre el aporte del tipo de materia orgánica y las variaciones eustáticas, donde los cortejos transgresivos se enriquecen en minerales de arcilla y materia orgánica terrestre, y en los cortejos regresivos predomina el carbonato y la materia orgánica marina. Estas tendencias en el $\delta^{13}C_{org}$ y en la relación carbonato/minerales de arcilla podrían utilizarse como indicadores de secuencias depositacionales en secciones distales caracterizadas por una homogeneidad litológica, como sucede en la localidad de Chacay Melehue.

Se advierten dos excursiones positivas de los isótopos de carbono (EPIC) de la materia orgánica: EPIC A y EPIC B, ambas documentadas en las regiones de Chos Malal y Malargüe. La EPIC A ($\delta^{13}C_{org} \sim -25 a -23 \%$) se desarrolla en el episodio transgresivo en la parte más baja de la Fm. Vaca Muerta (Tithoniano inferior) y se vincula a un aumento en la abundancia relativa de materia orgánica terrestre. La EPIC B ($\delta^{13}C_{org} \sim -25 \%$) se desarrolla en el Valanginiano inferior alto (zona de *L. riveroi*) en la parte alta de la Fm. Vaca Muerta en el perfil de Bardas Blancas (Malargüe) y en el Mb. Cerro la Visera de la Fm. Quintuco en la localidad de Chacay Melehue (Chos Malal). La EPIC B se vincula a un cambio global en el ciclo de carbono, también conocido como Evento Weissert. De esta forma, el inicio del Evento Weissert se documenta por primera vez en la Cuenca Neuquina.

La mineralogía total de las fangolitas y margas de las unidades estudiadas se constituye principalmente de cuarzo, calcita, feldespatos y minerales de arcilla y en menor medida de fluorapatita y pirita. Ocasionalmente se registran zeolitas (analcima y clinoptilolita/heulandita) y dolomita en la región de Zapala y yeso y jarosita en la región de Chos Malal.

La mineralogía de arcillas varía geográficamente, en concordancia con las tendencias de madurez de la materia orgánica, es decir con los niveles de diagénesis, pero también en respuesta al área de procedencia de la región. En la región de Zapala la mineralogía de arcillas se constituye principalmente de esmectita y en menor medida de I/S, caolinita, illita, clorita y C/S. En esta región la materia orgánica está inmadura ($T_{max} \sim 422-427$ °C, $R_o \sim 0,41-0,48$ %). En la región de Chos Malal predominan los I/S (R1 a R3) y en menor medida la clorita y la illita y la materia orgánica está sobremadura, en la ventana de gas seco ($T_{max} > 470$ °C, $R_o > 2$ %). En esta región se reconocieron dos tipos de clorita: la rica en hierro (tipo chamosita) y la rica en aluminio (sudoita). La clorita rica en hierro es la más abundante de las dos y es común en las Fms. Vaca

Capítulo 8: Conclusiones

Muerta y Quintuco a partir del Berriasiano. La sudoita está presente en las tobas y en ocasiones, también en las margas de fondo. En la región de Malargüe la mineralogía de arcillas se constituye de caolinita, illita e I/S (R1) y en menor medida de C/S, clorita y esmectita y la materia orgánica está ligeramente madura, en los inicios de la generación de petróleo (Tmax ~ 434-439 °C, R₀ ~ 0,6–1 %). Los C/S presentes en la región de Malargüe se observan solamente en las rocas ubicadas en las inmediaciones de los intrusivos hipabisales y se originaron a partir de los efectos hidrotermales de los mismos.

La diferentes asociaciones de minerales de arcilla en las secciones menos diagenizadas (Zapala y Malargüe) reflejan distintas áreas de aporte sedimentario. El predominio de esmectita en la región de Zapala sugiere un origen a partir de la meteorización de suelos volcánicos y piroclásticos del Macizo Nordpatagónico (e.g., Complejo volcánico Los Menucos o Marifil) ubicado al sudeste de la cuenca. Un aporte desde el sudeste es concordante con el patrón general de progradación del sistema Vaca Muerta-Quintuco en la región austral de la cuenca. Por otro lado, el predominio de caolinita e illita en la región de Malargüe sugiere un origen a partir de la meteorización de rocas volcánicas ácidas/intermedias, ricas en feldespatos y micas. El patrón de progradación de la Fm. Vaca Muerta en sentido este-oeste y la cercanía al Bloque de San Rafael sugieren un aporte principal de material clástico proveniente a partir de la meteorización de riolitas y dacitas del Gr. Choiyoi. En el caso de la región de Chos Malal, el predominio de I/S con alto ordenamiento, en concordancia con la sobremaduración de la materia orgánica, indica que los mismos se formaron a partir de la transformación de esmectita. Esto indicaría que la región de Chos Malal presentó la misma área de aporte de sedimentos clásticos que la región de Zapala, en concordancia con la dirección general de progradación del sistema.

La combinación de la mineralogía de arcillas y la geoquímica permitió diferenciar cambios en la intensidad de la meteorización química en el continente. Para el Tithoniano inferior a medio (*V. andesensis* a *A. proximus*) se propone un clima húmedo con alternancia de episodios de mayor aridez. La abundancia de caolinita en la localidad de Los Catutos y las fluctuaciones en la relación caolinita/illita en la región de Malargüe sustentan esto. En esa línea, las variaciones registradas en la relación caolinita/illita en Malargüe podrían deberse a variaciones climáticas de alta frecuencia en respuesta a cambios en la forma de la órbita terrestre. Luego, durante el Tithoniano medio a superior (*A. proximus* a tramo basal de *S. Koeneni*) habrían predominado condiciones de mayor aridez, tal como se deduce del incremento de esmectita en Zapala y de la disminución en la relación caolinita/illita en Malargüe. Este cambio climático correlaciona temporal y parcialmente con el Evento Árido propuesto pare el Tithoniano superior en Europa, y coincide en la región de Zapala con el desarrollo de los depósitos carbonáticos del Mb. Los

Capítulo 8: Conclusiones

Catutos, cuya acumulación se habría favorecido en respuesta a un bajo aporte de sedimentos clásticos en un contexto general relativamente árido. Luego, en el Berriasiano inferior (S. koeneni a A. noduliferum) se advierte un nuevo cambio climático hacia condiciones más húmedas en el continente. Esto se propone a partir del incremento en la relación Al₂O₃/TiO₂ y CIA*-K en la región de Chos Malal y del aumento en la relación caolinita/illita en la región de Malargüe. Un cambio hacia condiciones climáticas más húmedas en el Berriasiano inferior habría favorecido el desarrollo de los sistemas fluviales, proveyendo así del hierro necesario para la formación de los precursores de la clorita rica en hierro en la región de Chos Malal. En la región de Malargüe, el cambio hacia climas más húmedos habría favorecido el aporte de nutrientes al mar, lo que generó un aumento de la productividad en la columna de agua y el posterior incremento de materia orgánica en los sedimentos. Luego, en el Berriasiano superior a Valanginiano inferior bajo (*S. damesi* a *N. wichmanni*) la disminución en la relación caolinita/illita en la región de Malargüe sugiere una disminución relativa en la humedad en el continente. En la región de Chos Malal coincide parcialmente con el incremento relativo de illita en el Mb. Puesto Barros, lo que sugiere mayor meteorización física, ya sea por un cambio hacia condiciones más áridas en el continente o bien por el levantamiento tectónico de la Dorsal de Huincul. El Valanginiano inferior alto (L. riveroi a O. atherstoni) analizado en la región de Chos Malal se caracteriza por la presencia de caolinita, la sedimentación clástica y el desarrollo del inicio del Evento Weissert (EPIC B). Todo ello indica un cambio hacia condiciones climáticas más húmedas y cálidas, posiblemente en respuesta al vulcanismo de Paraná-Etendeka. El cambio climático hacia condiciones más húmedas, iniciado en el Berriasiano inferior y continuado en el Valanginiano inferior alto coincide con la evolución paleoambiental de una rampa carbonática de la Fm. Vaca Muerta a un sistema progradante (Fm. Quintuco), inicialmente de composición mixta carbonática/siliciclástica (Mb. Puesto Barros) y luego de composición siliciclástica (Mb. Cerro La Visera). Esto sugiere que la evolución paleoambiental del sistema Vaca Muerta Quintuco estuvo influenciada por un cambio climático hacia condiciones más húmedas que favorecieron la meteorización y el aporte de material clástico.

El estudio de la diagénesis en las fangolitas y margas permitió distinguir a aquellos procesos que sucedieron durante la eogénesis de aquellos que sucedieron durante la meso- y telogénesis. Dentro de la eogénesis se incluye la precipitación de glauconita y fosfatos, la formación de framboides de pirita, la calcitización de los radiolarios y de los feldespatos y la precipitación de concreciones carbonáticas de calcita. En ocasiones y de manera localizada, ocurrió la precipitación de dolomita. Dentro de la eogénesis se destaca también la formación de analcima, en respuesta a las elevadas concentraciones de álcalis en las aguas porales. Luego, al final de la eogénesis y al inicio de la mesogénesis, la analcima se transformó a albita. Dentro de la

Capítulo 8: Conclusiones

mesogénesis existen al menos dos nuevos estadios de precipitación de pirita, la albitización de los feldespatos y el desarrollo de los *beef-veins* de calcita. Dentro de los procesos telogenéticos documentados se incluye a la formación de yeso y jarosita en la región de Chos Malal y a la oxidación de pirita a goethita en todas las regiones.

Las transformaciones diagenéticas de los minerales de arcilla incluyen la transformación de esmectita a illita (vía I/S) y la formación de cloritas. La presencia de I/S con ordenamiento R1 al inicio de la ventana de generación de petróleo indica que el proceso de illitización está acelerado, posiblemente asociado al alto gradiente geotérmico (57 °C/km) que caracterizó a la Cuenca Neuquina. La clorita rica en hierro se formó a partir de la transformación de minerales de arcilla ricos en hierro, tipo berthierina u odinita y cuya distribución en el registro responde a condiciones paleoambientales. Por otro lado, la precipitación de clorita rica en aluminio (sudoita) se produjo en estadios de la mesogénesis tardía, a temperaturas cercanas a los 180 °C. La precipitación de sudoita ocurrió *in situ*, a partir de circulación de aguas porales ricas en aluminio, silicio y magnesio.

Los estudios realizados en este trabajo de tesis demuestran que la mineralogía de arcillas de las Fms. Vaca Muerta, Quintuco y Picún Leufú está regulada por tres variables principales: 1) el grado de diagénesis que alcanzó la unidad, 2) el área de aporte y 3) el clima en el continente. Al mismo tiempo, la presencia de material volcánico diluido en el sedimento y el efecto hidrotermal de los intrusivos hipabisales afecta la mineralogía de arcillas, aunque con un grado menor. Estos resultados resaltan la importancia de estudiar la mineralogía y geoquímica a la hora de realizar reconstrucciones paleoambientales, paleoclimáticas y de procedencia en secuencias marinas y macroscópicamente homogéneas.

Comprender el origen y la distribución de la mineralogía de la Fm. Vaca Muerta en las distintas ventanas de madurez de hidrocarburos y en distintas regiones de la cuenca permitirá a futuro predecir su mineralogía, facilitar las correlaciones en subsuelo y contribuir en el estudio de las propiedades mecánicas de la formación.

Referencias Bibliográficas

Aagaard, P., Jahren, J.S., Harstad, A.O., Nilsen, O., Ramm, M., 2000. Formation of grain-coating chlorite in sandstones. Laboratory synthesized vs . natural occurrences . Clay Miner. 35, 261–269. <u>https://doi.org/10.1180/000985500546639</u>

Abad, I., Jiménez-Millan, J., Molina, J.M., Nieto, F., Vera, J.A., 2003. Anomalous reverse zoning of saponite and corrensite caused by contact metamorphism and hydrothermal alteration of marly rocks associated with subvolcanic bodies. Clays Clay Miner. 51, 543–554. https://doi.org/10.1346/CCMN.2003.0510508

Abbink, O., Targarona, J., Brinkhuis, H., Visscher, H., 2001. Late jurassic to earliest cretaceous palaeoclimatic evolution of the southern North Sea. Glob. Planet. Change 30, 231–256. https://doi.org/10.1016/S0921-8181(01)00101-1

Adams, J.S., Kraus, M.J., Wing, S.L., 2011. Evaluating the use of weathering indices for determining mean annual precipitation in the ancient stratigraphic record. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 309, 358–366. <u>https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2011.07.004</u>

Adatte, T., Stinnesbeck, W., Keller, G., 1996. Lithostratigraphic and mineralogic correlations of near K/T boundary clastic sediments in northeastern Mexico: Implications for origin and nature of deposition. Spec. Pap. Geol. Soc. Am. 307, 211–226. <u>https://doi.org/10.1130/0-8137-2307-8.211</u>

Adatte, T., Keller, G., Stinnesbeck, W., 2002. Late Cretaceous to early Paleocene climate and sealevel fluctuations: The Tunisian record. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 178, 165–196. https://doi.org/10.1016/S0031-0182(01)00395-9

Aguirre-Urreta, M.B., Rawson, P.F., 1997. The ammonite sequence in the Agrio Formation (Lower Cretaceous), Neuquén Basin, Argentina. Geol. Mag. 134, 449–458. https://doi.org/10.1017/S0016756897007206

Aguirre-Urreta, M.B., Mourgues, F., Rawson, P., Bulot, L., Jaillard, E., 2007. The Lower Cretaceous Chañarcillo and Neuquén Andean basins: ammonoid biostratigraphy and correlations. Geol. J., 42, 143–173.

Aguirre-Urreta, M.B., Price, G.D., Ruffell, A.H., Lazo, D.G., Kalin, R.M., Ogle, N., Rawson, P.F., 2008. Southern Hemisphere Early Cretaceous (Valanginian-Early Barremian) carbon and oxygen isotope curves from the Neuquén Basin, Argentina. Cretac. Res. 29, 87–99. https://doi.org/10.1016/j.cretres.2007.04.002

Aguirre-Urreta, B., Tunik, M., Naipauer, M., Pazos, P., Ottone, E., Fanning, M., Ramos, V.A., 2011. Malargüe Group (Maastrichtian-Danian) deposits in the Neuquén Andes, Argentina: Implications for the onset of the first Atlantic transgression related to Western Gondwana break-up. Gondwana Res. 19, 482–494. <u>https://doi.org/10.1016/j.gr.2010.06.008</u>

Aguirre-Urreta, B., Martinez, M., Schmitz, M., Lescano, M., Omarini, J., Tunik, M., Kuhnert, H., Concheyro, A., Rawson, P.F., Ramos, V.A., Reboulet, S., Noclin, N., Frederichs, T., Nickl, A.L., Pälike, H., 2019. Interhemispheric radio-astrochronological calibration of the time scales from the Andean and the Tethyan areas in the Valanginian–Hauterivian (Early Cretaceous). Gondwana Res. 70, 104–132. <u>https://doi.org/10.1016/j.gr.2019.01.006</u>

Algeo, T.J., Maynard, J.B., 2004. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. Chem. Geol. 206, 289–318. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.12.009

Algeo, T.J., Tribovillard, N., 2009. Environmental analysis of paleoceanographic systems based on molybdenum-uranium covariation. Chem. Geol. 268, 211–225. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.09.001

Allen, P., 1998. Purbeck–Wealden (early Cretaceous) climates. Proceedings of the Geologists' Association 109, 197–236.

Anceau, A., 1992. Sudoite in some visean (Lower Carboniferous) K-Bentonies from Belgium. Clay Minerals 27, 283-292.

Anderson, R.L., Ratcliffe, I., Greenwell, H.C., Williams, P.A., Cliffe, S., Coveney, P. V., 2010. Clay swelling - A challenge in the oilfield. Earth-Science Rev. 98, 201–216. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2009.11.003

Arcuri, M., Iparraguirre, J., Di Meglio, M., Otharán, G., Zavala, C., Zorzano, A.g., Marchal, D., Köhler, G., 2017. Espectrometría aplicada al estudio de la Formación Vaca Muerta (Tithoniano temprano-Valanginiano temprano), Cuenca Neuquina. XX Congreso geológico Argentino, Geología de la Formación Vaca Muerta, San Miguel de Tucumán, 1–7.

Armella, C., Cabaleri, N., Leanza, H.A., 2007. Tidally dominated, rimmed-shelf facies of the Picún Leufú Formation (Jurassic/Cretaceous boundary) in southwest Gondwana, Neuquén Basin, Argentina. Cretac. Res. 28, 961–979. <u>https://doi.org/10.1016/j.cretres.2007.01.001</u>

Armella, C., Cabaleri, N., Leanza, H.A., 2008. Facies de patch reefs en la Formación Picún Leufú (límite Jurásico/Cretácico) en la región de Zapala, Cuenca Neuquina. Rev. del Mus. Argentino Ciencias Nat. Nueva Ser. 63–70. <u>https://doi.org/10.22179/revmacn.10.293</u>

Arostegui, J., Sangüesa, F.J., Nieto, F., Uriarte, J.A., 2006. Thermal models and clay diagenesis in the Tertiary-Cretaceous sediments of the Alava block (Basque-Cantabrian basin, Spain). Clay Miner. 41, 791–809. <u>https://doi.org/10.1180/0009855064140219</u>

Arratia, G., Hikuroa, D.C.H., 2010. Jurassic fishes from the Latady Group, Antarctic Peninsula, and the oldest teleosts from Antarctica. J. Vertebr. Paleontol. 30, 1331–1342. https://doi.org/10.1080/02724634.2010.501448

Arregui, C., Carbone, O., Leanza, H.A., 2011. Contexto tectosedimentario. En: Leanza, H.A., Arregui, C., Carbone, O., Danieli, J.C., Vallés, J.M., (Eds.). Geología y recursos naturales de la provincia del Neuquén. Asociación Geológica Argentina. Relatorio del XVIII Congreso Geológico Argentino-Neuquén, 29–36.

Askenazi, A., Biscayart, P., Cáneva, M., Montenegro, S., 2013. Analogía entre la Formación Vaca Muerta y Shale Gas / Oil Plays de EEUU. Soc. Pet. Eng. 20.

Ayan, T., 1965. Chemical staining methods used in the identification of carbonate minerals. Bulletin of the Mineral Research and Exploration Institute of Turkey 65, 133–147.

Azcuy, C.L. Carrizo, H.A., Caminos, R., 1999. Carbonífero y Pérmico de las Sierras Pampeanas, Famatina, Precordillera Cordillera Frontal y Bloque de San Rafael. En Caminos, R. (ed.) Geología Argentina. Instituto de Geología y Recursos Minerales, SEGEMAR, Anales 29, 261–318. Baker, J.C., Havord, P.J., Martin, K.R., Ghori, K.A.R., 2000. Diagenesis and petrophysics of the early Permian Moogooloo Sandstone, Southern Carnarvon basin, Western Australia. Am. Assoc. Pet. Geol. Bull. 84, 250–265. <u>https://doi.org/10.1306/c9ebcdbf-1735-11d7-8645000102c1865d</u>

Barnes, M.A., Barnes, W.C., Bustin, R.M., 1990. Chemistry and diagenesis of organic matter in sediments and fossil fuels. En: McIlreath, I.A., Morrow, D.W. (Eds.). Diagenesis. Geosciences Canada Reprint Series 4, 189–205.

Baumgartner, P.O., 1987. Age and genesis of Tethyan Jurassic radiolarites. Eclogae Geol. Helv. 80, 831–879.

Beaufort, D., Rigault, C., Billon, S., Billault, V., Inoue, A., Inoue, S., Patrier, P., 2015. Chlorite and chloritization processes through mixed-layer mineral series in low-temperature geological systems – a review. Clay Miner. 50, 497–523. <u>https://doi.org/10.1180/claymin.2015.050.4.06</u>

Behar, F., Beaumont, V., De B. Penteado, H.L., 2001. Rock-Eval 6 Technology: Performances and Developments. Oil Gas Sci. Technol. 56, 111–134. <u>https://doi.org/10.2516/ogst:2001013</u>

Berkgaut, V., Singer, A., Stahr, K., 1994. Palagonite reconsidered: Paracrystalline illite-smectites from regoliths on basic pyroclastics. Clays Clay Miner. 42, 582–592. https://doi.org/10.1346/CCMN.1994.0420511

Berner, R.A., 1984. Sedimentary pyrite formation: An update. Geochim. Cosmochim. Acta 48, 605–615. <u>https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90089-9</u>

Bernhardt, C., Ortíz, A., González Tomassini, F., 2017. Interpretación petrofísica de detalle en la Formación Vaca Muerta a partir de datos de testigos de roca y perfiles de última generación. El problema de la calibración Roca/Perfil. XX Congreso geológico Argentino, Geología de la Formación Vaca Muerta, San Miguel de Tucumán, 8–15.

Bhattacharya, J., 2006. Deltas. En: Walker, R.G., Posamentier, H., (Eds.). Facies Models revisited, SEPM Special Publication, 84, 237–292.

Biernacka, J., 2014. Pore-lining sudoite in Rotliegend sandstones from the eastern part of theSouthernPermianBasin.ClayMiner.49,635–655.https://doi.org/10.1180/claymin.2014.049.5.02

Bish, D.L., Boak, J.M., 2001. Clinoptilolite-heulandite nomenclature. Rev. Mineral. Geochemistry 45, 206–216. <u>https://doi.org/10.2138/rmg.2001.45.5</u>

Boles, J.R., 1982. Active albitization of plagioclase, Gulf Coast Tertiary. Am. J. Sci. 282, 165–180. https://doi.org/10.2475/ajs.282.2.165

Boles, J.R., Franks, S.G., 1979. Clay Diagenesis in Wilcox Sandstones of Southwest Texas: Implications of Smectite Diagenesis on Sandstone Cementation. SEPM J. Sediment. Res. Vol. 49, 55–70.

Bolle, M.P., Adatte, T., Keller, G., Von Salis, K., Hunziker, J., 1998. Biostratigraphy, mineralogy and geochemistry of the Trabakua Pass and Ermua sections in Spain: Paleocene-Eocene transition. Eclogae Geol. Helv. 91, 1–25. <u>https://doi.org/10.5169/seals-168405</u>

Bornemann, A., Mutterlose, J., 2008. Calcareous nannofossil and δ 13C records from the early cretaceous of the western atlantic ocean: evidence for enhanced fertilization across the berriasian-valanginian transition. Palaios 23, 821–832. <u>https://doi.org/ 10.2110/palo.2007.p07-076r.</u>

Braide, S.P., Huff, W.D., 1986. Clay mineral variation in Tertiary sediments from the eastern flank of the Niger Delta. Clay Miner. 21, 211–224. <u>https://doi.org/10.1180/claymin.1986.021.2.10</u>

Brenner, R.L., Ludvigson, G.A., Seal, R., Dogan, U., 1991. Diagenetic modeling of siliciclastic systems: status report. Kansas Geol. Survey Bull. 233, 123–137.

Brisson, I., 2015. Sistemas petroleros de la Cuenca Neuquina. En: Ponce, J., Montagna, A., Carmona, N., (Eds.). Geología de la Cuenca Neuquina y sus Sistemas Petroleros. Universidad Nacional de Rio Negro, 22–35.

Brisson, I.E., Fasola, M.E., Villar, H.J., 2020. Organic geochemical patterns of the Vaca Muerta Formation. En: Minisini, D., Fantín, M., Lanusse Noguera, I., Leanza, H. (Eds.) Integrated Geology of Unconventionals: The case of the Vaca Muerta Play, Argentina. AAPG Memoir 121, 121, 297–328. <u>https://doi.org/10.1306/13682231M1203834</u>

Burchette, T.P., Wright, V.P., 1992. Carbonate ramp depositional systems. Sediment. Geol. 79, 3–57. <u>https://doi.org/10.1016/0037-0738(92)90003-A</u>

Calvert, S.E., 1987. Oceanographic controls on the accumulation of organic matter in marine sediments. Geol. Soc. Spec. Publ. 26, 137–151. <u>https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1987.026.01.08</u>

Calvert, S.E., Pedersen, T.F., 1993. Geochemistry of Recent oxic and anoxic marine sediments: Implications for the geological record. Mar. Geol. 113, 67–88. <u>https://doi.org/10.1016/0025-3227(93)90150-T</u>

Calvert, S.E., Pedersen, T.F., 2007. Elemental Proxies for Palaeoclimatic and Palaeoceanographic Variability in Marine Sediments: Interpretation and Application. Dev. Mar. Geol. 1, 567–644. https://doi.org/10.1016/S1572-5480(07)01019-6

Capelli, I., Cravero, F., Kietzmann, D., Scasso, R., 2017. Análisis mineralógico del Sistema Vaca Muerta-Quintuco en un marco estratigráfico secuencial: Sección Puerta Curaco, Cuenca Neuquina. XX Congreso geológico Argentino, Geología de la Formación Vaca Muerta, San Miguel de Tucumán, 16–19.

Capelli, I., Scasso, R., Kietzmann, D., Cravero, F., Minisini, D., Catalano, J., 2018a. Mineralogical and geochemical trends of the Vaca Muerta-Quintuco system in the Puerta Curaco section, Neuquén Basin. Revista de la Asociación Geológica Argentina 75(2), 210–228.

Capelli, I., Scasso, R., Kietzmann, D., Minisini, D., Cravero, F., Catalano, J., 2018b. Análisis integrado de la transición entre las formaciones Vaca Muerta y Quintuco y su implicancia paleoambiental en el perfil de Puerta Curaco, Cuenca Neuquina. X Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos, Argentina, 139–159.

Capelli, I.A., Scasso, R.A., Spangenberg, J.E., Kietzmann, D.A., Cravero, F., Duperron, M., Adatte, T., 2020. Mineralogy and geochemistry of deeply-buried marine sediments of the Vaca Muerta-Quintuco system in the Neuquén Basin (Chacay Melehue section), Argentina: Paleoclimatic and paleoenvironmental implications for the global Tithonian-Valanginian reconstructions. J. South Am. Earth Sci. 107, 103103. <u>https://doi.org/10.1016/j.jsames.2020.103103</u>

Capelli, I.A., Scasso, R.A., Cravero, F., Kietzmann, D.A., Vallejo, D., Adatte, T., 2021. Latediagenetic Clay Mineral Assemblages in Tuffs of the Vaca Muerta Formation (Neuquén Basin, Argentina): Insights into the Diagenetic Formation of Chlorite. https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2021.105207

Carozzi, A.V., Bercowski, F., Rodríguez, M., Sanchez, M., Vonesch, T. 1981. Estudio de Microfacies de la Formación Chachao (Valanginiano), provincia de Mendoza. VIII Congreso Geológico Argentino, Buenos Aires. Actas 2, 545–565.

Carozzi, A. V., Orchuela, I.A., Schelotto, M.L.R., 1993. Depositional Models of the Lower Cretaceous Quintuco — Loma Montosa Formation, Neuquén Basin, Argentina. J. Pet. Geol. 16, 421–450. <u>https://doi.org/10.1111/j.1747-5457.1993.tb00351.x</u>

Carpenter, E.J., Harvey, H.R., Brian, F., Capone, D.G., 1997. Biogeochemical tracers of the marine cyanobacterium Trichodesmium. Deep. Res. Part I Oceanogr. Res. Pap. 44, 27–38. https://doi.org/10.1016/S0967-0637(96)00091-X

Catalano, J.P., Scasso, R.A., Kietzmann, D. Föllmi, K., Spangenberg, J., Capelli, I., 2018. Carbonate sedimentology and diagenesis of the Vaca Muerta Formation at Puerta Curaco, Neuquén Basin, Argentina. X Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos, Argentina, 481-501.

Cavelan, A., Boussafir, M., Rozenbaum, O., Laggoun-Défarge, F., 2019. Organic petrography and pore structure characterization of low-mature and gas-mature marine organic-rich mudstones: Insights into porosity controls in gas shale systems. Mar. Pet. Geol. 103, 331–350. https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2019.02.027

Chafetz, H.S., Reid, A., 2000. Syndepositional shallow-water precipitation of glauconitic minerals. Sediment. Geol. 136, 29–42. <u>https://doi.org/10.1016/S0037-0738(00)00082-8</u>

Chamley, H., 1989. Clay Sedimentology. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 623 p.

Chang, H.K., Mackenzie, F.T., Schoonmaker, J., 1986. Comparisons between the diagenesis of dioctahedral and trioctahedral smectite, Brazilian offshore basins. Clays Clay Miner. 34, 407–423. <u>https://doi.org/10.1346/CCMN.1986.0340408</u>

Channell, J.E.T., Erba, E., Lini, A., 1993. Magnetostratigraphic calibration of the Late Valanginian carbon isotope event in pelagic limestones from Northern Italy and Switzerland. Earth Planet. Sci. Lett. 118, 145–166. <u>https://doi.org/10.1016/0012-821X(93)90165-6</u>

Charbonnier, G., Morales, C., Duchamp-Alphonse, S., Westermann, S., Adatte, T., Föllmi, K.B., 2017. Mercury enrichment indicates volcanic triggering of Valanginian environmental change. Sci. Rep. 7. <u>https://doi.org/10.1038/srep40808</u>

Charbonnier, G., Duchamp-Alphonse, S., Deconinck, J.F., Adatte, T., Spangenberg, J.E., Colin, C., Föllmi, K.B., 2020a. A global palaeoclimatic reconstruction for the Valanginian based on clay mineralogical and geochemical data. Earth-Science Rev. 202, 103092. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2020.103092

Charbonnier, G., Adatte, T., Föllmi, K.B., Suan, G., 2020b. Effect of Intense Weathering and Postdepositional Degradation of Organic Matter on Hg/TOC Proxy in Organic-rich Sediments and its Implications for Deep-Time Investigations. Geochemistry, Geophys. Geosystems 21, 1–19. https://doi.org/10.1029/2019GC008707 Chen, Z., Jiang, C., 2016. A revised method for organic porosity estimation in shale reservoirs using Rock-Eval data: Example from Duvernay Formation in the Western Canada Sedimentary Basin. Am. Assoc. Pet. Geol. Bull. 100, 405–422. https://doi.org/10.1306/08261514173

Choquette, P.W., Pray, L.C., 1970. Geological nomenclature and classification of porosity in sedimentary carbonates. American Association of Petroleum Geologists Bulletin 54: 207-250.

Chowdhury, A.H., Noble, J.P.A., 1993. Feldspar albitization and feldspar cementation in the Albert Formation reservoir sandstones, New Brunswick, Canada. Mar. Pet. Geol. 10, 394–402. https://doi.org/10.1016/0264-8172(93)90083-5

Christidis, G.E., 1998. Comparative study of the mobility of major and trace elements during alteration of an andesite and a rhyolite to bentonite, in the islands of Milos and Kimolos, Aegean, Greece. Clays Clay Miner. 46, 379–399. <u>https://doi.org/10.1346/CCMN.1998.0460403</u>

Clayton, J.L., Bostick, N.H., 1986. Temperature effects on kerogen and on molecular and isotopic composition of organic matter in Pierre Shale near an igneous dike. Org. Geochem. 10, 135–143. https://doi.org/10.1016/0146-6380(86)90017-3

Cobbold, P.R., Zanella, A., Rodrigues, N., Løseth, H., 2013. Bedding-parallel fibrous veins (beef and cone-in-cone): Worldwide occurrence and possible significance in terms of fluid overpressure, hydrocarbon generation and mineralization. Mar. Pet. Geol. 43, 1–20. https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2013.01.010

Coleman, M.L., Raiswell, R., 1995. Source of carbonate and origin of zonation in pyritiferous carbonate concretions: evaluation of a dynamic model. Am. J. Sci. <u>https://doi.org/10.2475/ajs.295.3.282</u>

Combina, A.M., Nullo, F., 2011. Ciclos tectónicos, volcánicos y sedimentarios del Cenozoico del sur de Mendoza-Argentina (35°-37°S y 69°30'W). Andean Geol. 38, 198–218.

Comerio, M., Fernández, D.E., Pazos, P.J., 2017. Sedimentological and ichnological characterization of muddy storm related deposits: The upper Hauterivian ramp of the Agrio Formation in the Neuquén Basin, Argentina. Cretac. Res. 85, 78–94. https://doi.org/10.1016/j.cretres.2017.11.024

Cotillon, P., Rio, M., 1984. Cyclic sedimentation in the Cretaceous of DSDP site 535 and 540 (Gulf of Mexico), 534 (central Atlantic) and the Vocontian Basin (France). En: Buffler, R.T., Schlager, W., Pisiotto, K.A. (Eds.), Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project 77, 339–376.

Crousse, L., Cuervo, S., Vallejo, D., Laurent, M., Fischer, T., McCarty, D., 2015. Unconventional shale pore system characterization in El Trapial area, Vaca Muerta, Argentina. Soc. Pet. Eng. - Unconv. Resour. Technol. Conf. URTeC 2015. <u>https://doi.org/10.2118/178596-ms</u>

Cuitiño, J.I., Scasso, R.A., 2013. Reworked pyroclastic beds in the early Miocene of Patagonia: Reaction in response to high sediment supply during explosive volcanic events. Sediment. Geol. 289, 194–209. <u>https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2013.03.004</u>

Davies, S.J., Leng, M.J., MacQuaker, J.H.S., Hawkins, K., 2012. Sedimentary process control on carbon isotope composition of sedimentary organic matter in an ancient shallow-water shelf succession. Geochemistry, Geophys. Geosystems 13, 1–15. https://doi.org/10.1029/2012GC004218 de Barrio, A., Ferraresi, P., Köhler, G., Marchal, D., Blanco, S., 2017. Estudio comparativo de testigos corona de las dos secciones enriquecidas de la Formación Vaca Muerta en la zona de *shale gas*, noroeste del engolfamiento neuquino. XX Congreso geológico Argentino, Geología de la Formación Vaca Muerta, San Miguel de Tucumán, 23–30.

Deconinck, J.F., Beaudoin, B., Joseph, P., Raoult, J.F., 1985. Contrôles tectonique, eustatique, et climatique de la sédimentation argileuse du domaine subalpin français au Malm-Crétacé. Rév. Géol. Dyn. Géogr. Phys., 26:311 320.

Deconinck, J.F., Hesselbo, S.P., Debuisser, N., Averbuch, O., Baudin, F., Bessa, J., 2003. Environmental controls on clay mineralogy of an Early Jurassic mudrock (Blue Lias Formation, southern England). Int. J. Earth Sci. 92, 255–266. <u>https://doi.org/10.1007/s00531-003-0318-y</u>

Deconinck, J.F., Amédro, F., Baudin, F., Godet, A., Pellenard, P., Robaszynski, F., Zimmerlin, I., 2005. Late Cretaceous palaeoenvironments expressed by the clay mineralogy of Cenomanian-Campanian chalks from the east of the Paris Basin. Cretac. Res. 26, 171–179. https://doi.org/10.1016/j.cretres.2004.10.002

Deconinck, J.F., Gómez, J.J., Baudin, F., Biscay, H., Bruneau, L., Cocquerez, T., Mathieu, O., Pellenard, P., Santoni, A.L., 2020. Diagenetic and environmental control of the clay mineralogy, organic matter and stable isotopes (C, O) of Jurassic (Pliensbachian-lowermost Toarcian) sediments of the Rodiles section (Asturian Basin, Northern Spain). Mar. Pet. Geol. 115, 104286. https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2020.104286

Deng, Y., 2019. Control effect of the gulf on marine petroleum. Pet. Res. 4, 283–294. https://doi.org/10.1016/j.ptlrs.2019.09.003

Desjardins, P., Aguirre, H., 2016. Capítulo 7: Sierras Blancas. En: González, G., Vallejo, M.D., Kietzmann, D., Marchal, D., Desjardins, P., González Tomassini, F., Gómez Rivarola, L, Domínguez, R.F., Fantín, M. (eds.), Transecta Regional de la Formación Vaca Muerta: integración de sísmica, registros de pozos, coronas y afloramientos, Instituto Argentino del Gas y Petróleo, Buenos Aires, 71–82.

Desjardins, P., Fantín, M., González Tomassini, F., Reijenstein, H., Sattler, F., Dominguez, F., Kietzmann, D., Leanza, H., Bande, A., Benoit, S., Borgnia, M., Vittore, F., Simo, T., and Minisini, D., 2016. Estratigrafía Sísmica Regional. En: González, G., Vallejo, M.D., Kietzmann, D., Marchal, D., Desjardins, P., González Tomassini, F., Gómez Rivarola, L, Domínguez, R.F., Fantín, M. (Eds.), Transecta Regional de la Formación Vaca Muerta: integración de sísmica, registros de pozos, coronas y afloramientos, Instituto Argentino del Gas y Petróleo, Buenos Aires, 5–22.

Des Marais, D., Strauss, H., Summons, R., Hayes, J., 1992. Carbon isotope evidence for the stepwise oxidation of the Proterozoic environment. Nature 359, 605-609.

Dickinson, W.R., 1985. Interpreting Provenance Relations from Detrital Modes of Sandstones. En: Zuffa, G.C., (Ed.), Provenance of Arenites, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, The Netherlands, 333-362. https://doi.org/10.1007/978-94-017-2809-6_1

Dickson, J.A., 1965. A modified technique for carbonates in thin section. Nature, 205 (4971), 587.

Diekmann B., Petschick R., Gingele F.X., Fütterer D.K., Abelmann A., Brathauer U., Gersonde R., Mackensen A., 1996. Clay mineral fluctuations in Late Quaternary sediments of the southeastern South Atlantic: implications for past changes of deep water advection. En: Wefer G., Berger W.H., Siedler G., Webb D.J., (Eds.), The South Atlantic: present and past circulation. Springer, Berlin, 621–644.

Digregorio, J. H., 1972. Neuquén. En: Leanza, A.F. (Ed.). Geología Regional Argentina. Centenario Academia Nacional de Ciencias, Córdoba, 439–506.

Digregorio, R.E., Gulisano, C.A., Gutiérrez Pleimling, A.R., Minniti, S.A., 1984. Esquema de la evolución geodinámica de la Cuenca Neuquina y sus implicancias paleogeográficas. IX Congreso Geológico Argentino, San Carlos de Bariloche, Actas 2, 147–162.

D'Odorico, A., 2009. Estratigrafía y petrología de la Fm. Vaca Muerta. Perfil de Puerta Curaco. Provincia del Neuquén. Trabajo Final de Licenciatura, Universidad de Buenos Aires (inédito), Buenos Aires, 159 p.

Doebelin, N., Kleeberg, R., 2015. Profex: A graphical user interface for the Rietveld refinementprogramBGMN.J.Appl.Crystallogr.48,1573–1580.https://doi.org/10.1107/S1600576715014685

Domínguez, R., F., Paulin, M., Continanzia, A., Askenazi, Askenazi, A., Seoane, F., 2014. Estratigrafía del intervalo Vaca Muerta-Quintuco en el sector central de la Cuenca Neuquina. IX Congreso de Exploración y desarrollo de Hidrocarburos, Mendoza, 231–250.

Domínguez, R., Cristallini, E., Leanza, H., 2017. Evolución tectono-sedimentaria del sistema Vaca Muerta—Quintuco (Tithoniano a Valanginiano inferior) en el engolfamiento Neuquino, Argentina. XX Congreso geológico Argentino, Geología de la Formación Vaca Muerta, San Miguel de Tucumán, 31–37.

Dong, T., Harris, N.B., Knapp, L.J., McMillan, J.M., Bish, D.L., 2018. The effect of thermal maturity on geomechanical properties in shale reservoirs: An example from the Upper Devonian Duvernay Formation, Western Canada Sedimentary Basin. Mar. Pet. Geol. 97, 137–153. https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2018.07.007

Dowey, P.J., Hodgson, D.M., Worden, R.H., 2012. Pre-requisites, processes, and prediction of chlorite grain coatings in petroleum reservoirs: A review of subsurface examples. Mar. Pet. Geol. 32, 63–75. <u>https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2011.11.007</u>

Duchamp-Alphonse, S., Gardin, S., Fiet, N., Bartolini, A., Blamart, D., Pagel, M., 2007. Fertilization of the northwestern Tethys (Vocontian basin, SE France) during the Valanginian carbon isotope perturbation: Evidence from calcareous nannofossils and trace element data. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 243, 132–151. <u>https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2006.07.010</u>

Dunham, R.J., 1962. Classification of carbonate rocks according to depositional texture. Amer. Ass. Petrol. Geol. Mem. 1, 108-121

Dunoyer de Segonzac, G., 1969. Le minéraux argileux dans la diagenèse. Passage au métamorphism. Mem. Serv Cart geol. Als-Lorre. 29, 320 p.

Dunoyer de Segonzac, G., 1970. the Transformation of Clay Minerals During Diagenesis and Low-Grade Metamorphism: a Review. Sedimentology 15, 281–346. <u>https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.1970.tb02190.x</u>

Eberli, G.P., Weger, R., Zeller, M., Tenaglia, M., Rodriguez, L., McNeill, D., Swart, P., 2017. The Unconventional Play in the Neuquén Basin, Argentina – Insights From the Outcrop for the Subsurface. <u>https://doi.org/10.15530/urtec-2017-2687581</u>

Eckert, J., Simo, T., Jonk, R., Lazar, R., Rudnicki, M., Macquaker, J., Myers, R., 2016. Capítulo 17: La Invernada. En: González, G., Vallejo, M.D., Kietzmann, D., Marchal, D., Desjardins, P., González Tomassini, F., Gómez Rivarola, L, Domínguez, R.F., Fantín, M. (Eds.). Transecta Regional de la Formación Vaca Muerta: integración de sísmica, registros de pozos, coronas y afloramientos, Instituto Argentino del Gas y Petróleo, Buenos Aires, 185–193.

Ehrenberg, S.N., 1993. Preservation of anomalously high porosity in deeply buried sandstones by grain-coating chlorite: examples from the Norwegian continental shelf. Am. Assoc. Pet. Geol. Bull. 77, 1260–1286. <u>https://doi.org/10.1306/f4c8e062-1712-11d7-8645000102c1865d</u>

Ehrmann, W., 2000. Smectite content and crystallinity in Sediments from CRP-2/2A, Victoria Land Basin, Antarctica. Terra Antartica, 7(4), 575–580.

Ehrmann, W., 2001. Variations in Smectite Content and Crystallinity in Sediments from CRP-3, Victoria Land Basin, Antarctica. Terra Antartica 8(4), 533–542.

EIA, 2013. World shale gas and shale oil resource assessments, technically recoverable shale gas and shale oil sources: an assessment of 137 shale formations in 41 countries outside the United States. Chapter V, Argentina, V.1.

Ellis, D.V., 1987. Well Logging for Earth Scientists. Elsevier, 532 p.

Erba, E., Bartolini, A., Larson, R.L., 2004. Valanginian Weissert oceanic anoxic event. Geology 32, 149–152. <u>https://doi.org/10.1130/G20008.1</u>

Escapa, I.H., Sterli, J., Pol, D., Nicoli, L., 2008. Jurassic tetrapods and flora of Cañadón Asfalto Formation in Cerro Condor area, Chubut Province. Revista de la Asociación Geológica Argentina 63, 613-624.

Espitalié, J., Deroo, G., Marquis, F., 1985. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications; première partie. Revue de l'Institut Français du Pétrole 40, 563–579. https://doi.org/10.2516/ogst:1985035

Estrada, S., Raverta, M., de Santa Coloma, M., Torres, J., Galeazzi, S., 2020. Pilot phase of the Aguada Pichana Este Block, gas window. En: Minisini, D., Fantín, M., Lanusse Noguera, I., Leanza, H. (Eds.) Integrated Geology of Unconventionals: The case of the Vaca Muerta Play, Argentina. AAPG Memoir 121, 497–514. https://doi.org/10.1306/13682221M1203264

Fantasia, A., Föllmi, K.B., Adatte, T., Bernárdez, E., Spangenberg, J.E., Mattioli, E., 2018. The toarcian oceanic anoxic event in southwestern gondwana: An example from the andean basin, northern Chile. J. Geol. Soc. London. 175, 883–902. <u>https://doi.org/10.1144/jgs2018-008</u>

Fantín, M., Crousse, L., Cuervo, S., Vallejo, D., Tomassini, F.G., Reijenstein, H., Lipinski, C., 2014. Vaca muerta stratigraphy in central neuquen basin: Impact on emergent unconventional project. Soc. Pet. Eng. - SPE/AAPG/SEG Unconv. Resour. Technol. Conf. https://doi.org/10.15530/urtec-2014-1923793
Feinstein, E., de la Cal., H., 2016. Capítulo 6: Coirón Amargo. En: González, G., Vallejo, M.D., Kietzmann, D., Marchal, D., Desjardins, P., González Tomassini, F., Gómez Rivarola, L, Domínguez, R.F., Fantín, M. (Eds.). Transecta Regional de la Formación Vaca Muerta: integración de sísmica, registros de pozos, coronas y afloramientos, Instituto Argentino del Gas y Petróleo, Buenos Aires, 59–70.

Figari, E.G., Scasso, R.A., Cúneo, R.N., Escapa, I. 2015. Estratigrafía y evolución geológica de la Cuenca de Cañadón Asfalto, Provincia de Chubut, Argentina. Latin American Journal of Sedimentology and Basin Analysis 22(2), 135–169.

Fiore, S., 1993. The occurrences of smectite and illite in a pyroclastic deposit prior to weathering: implications on the genesis of 2:1 clay minerals in volcanic soils. Appl. Clay Sci. 8, 249–259. https://doi.org/10.1016/0169-1317(93)90007-N

Fisher, R.V., Schmincke, H.U., 1984. Pyroclastic Rocks. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg, New York, Tokyio, 472 p. DOI: 10.1007/978-3-642-74864-6

Flügel, E. 2004. Microfacies of Carbonate Rocks: Analysis, interpretation and application. Springer Berlin Heildelberg New York, 976 p.

Föllmi, K.B., 1995. 160 My Record of Marine Sedimentary Phosphorus Burial: Coupling of Climate and Continental Weathering Under Greenhouse and Icehouse Conditions. Geology 23, 503–506. https://doi.org/10.1130/0091-7613(1995)023<0503:MYROMS>2.3.CO;2

Föllmi, K.B., 1996. The phosphorus cycle, phosphogenesis and marine phosphate-rich deposits. Earth-Science Rev. 40, 55–124. <u>https://doi.org/10.1016/0012-8252(95)00049-6</u>

Föllmi, K.B., 2012. Early Cretaceous life, climate and anoxia. Cretac. Res. 35, 230–257. https://doi.org/10.1016/j.cretres.2011.12.005

Föllmi, K.B., Weissert, H., Bisping, M., Funk, H., 1994. Phosphogenesis, carbon-isotope stratigraphy, and carbonate-platform evolution along the Lower Cretaceous northern Tethyan margin. Geol. Soc. Of Amer. Bull. 106, 729–746.

Foscolos, A.E., Powell, T.G., Gunther, P.R., 1976. The use of clay minerals and inorganic and organic geochemical indicators for evaluating the degree of diagenesis and oil generating potential of shales. Geochimica et Cosmochimica Acta 40, 953–966.

Fountain, K.B., McClellan, G.H. 2000. Mineralogical and geochemical evidence for the origin of phosphorite nodules of the upper West Florida slope. Soc. Econ. Pal. Min 66, 201–220.

Fourcade, E., Azéma, J., Bassoullet, J.P., Cecca, F., Dercourt, J., 1995. Paleogeography and paleoenvironment of the Tethyan realm during the Jurassic breakup of Pangea. En: Nairn, A., Ricou, L., Vrielynck, B., Dercourt, J., (Eds.). The Ocean Basins and Margins, Volume 8: The Tethys Ocean. Plenum Press, New York, 191–214.

Franzese, J.R., Spalletti, L.A., 2001. Late triassic- Early jurassic continental extension in SouthWestern Gondwana: Tectonic segmentation and pre-break-up rifting. J. South Am. Earth Sci. 14, 257–270. <u>https://doi.org/10.1016/S0895-9811(01)00029-3</u>

Frimmel, A., Oschmann, W., Schwark, L., 2004. Chemostratigraphy of the Posidonia Black Shale, SW Germany I. Influence of sea-level variation on organic facies evolution. Chem. Geol. 206, 199–230. <u>https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.12.007</u>

Galloway, J.M., Vickers, M.L., Price, G.D., Poulton, T., Grasby, S.E., Hadlari, T., Beauchamp, B., Sulphur, K., 2019. Finding the VOICE: Organic carbon isotope chemostratigraphy of Late Jurassic-Early Cretaceous Arctic Canada. Geol. Mag. <u>https://doi.org/10.1017/S0016756819001316</u>

Garrido, A., Kramarz, A., Forasiepi, A., Bond, M., 2012. Estratigrafía, mamíferos fósiles y edad de las secuencias volcanosedimentarias eoceno-miocenas de la sierra de Huantraico-sierra Negra y cerro Villegas (provincia del Neuquén, Argentina). Andean Geol. 39, 482–510. https://doi.org/10.5027/andgeoV39n3-a07

Gasparini, Z., Iturralde-Vinent, M.A., 2006. The Cuban Oxfordian herpetofauna in the Caribbean Seaway. N. Jb. Geol. Palaont. Abh. 240(3), 343–371.

Gautier, D., 1985. Interpretation of early diagenesis in ancient marine sediments. The society of Economic Paleontologists and Mineralogists (SEPM) 17, 6–78.

Giambiagi, L., Ghiglione, M., Cristallini, E., Bottesi, G., 2009. Características estructurales del sector sur de la faja plegada y corrida de Malargüe (35°-36°S): Distribución del acortamiento e influencia de estructuras previas. Rev. la Asoc. Geol. Argentina 65, 140–153.

Gibbs, R.J. 1967. The geochemistry of the Amazon river system. Part I: the factor control that control the salinity and the composition and concentration of the suspended solids. Geol. Soc. Amm. Bull., 78, 1203–1232.

Gibbs, R.J., 1977. Clay mineral segregation in the marine environment. J. Sediment. Petrol. 47, 237–243.

Gier, S., Ottner, F., Johns, W.D., 1998. Layer-charge heterogeneity in smectites of I-S phases in pelitic sediments from the Molasse Basin, Austria. Clays Clay Miner. 46, 670–678. https://doi.org/10.1346/CCMN.1998.0460607

Gómez Dacal, A., 2017. Petrología, geoquímica y diagénesis de sedimentitas y fósiles carbonáticos del Jurásico Superior-Cretácico Inferior de las Cuencas Neuquina y Austral, Argentina. Tesis Doctoral, Universidad de La Plata, 299 p.

Gómez Dacal, A.R., Gómez-Peral, L.E., Spalletti, L.A., Sial, A.N., Siccardi, A., Poiré, D.G., 2018. First record of the Valanginian positive carbon isotope anomaly in the Mendoza shelf, Neuquén Basin, Argentina: Palaeoclimatic implications. Andean Geol. 45, 111–129. https://doi.org/10.5027/andgeov45n2-3059

Gómez Omil, R., Caniggia, J., Borghi, P., 2014. La Formación Vaca Muerta en la faja plegada de Neuquén y Mendoza. Procesos que controlaron su madurez. IX Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos, Argentina, 71–96

Gómez Rivarola, L., Borgnia, M., 2016. Capítulo 13: San Roque. En: González, G., Vallejo, M.D., Kietzmann, D., Marchal, D., Desjardins, P., González Tomassini, F., Gómez Rivarola, L, Domínguez, R.F., Fantín, M. (Eds.), Transecta Regional de la Formación Vaca Muerta: integración de sísmica, registros de pozos, coronas y afloramientos, Instituto Argentino del Gas y Petróleo, Buenos Aires, 143–153.

González Tomassini, F., Kietzmann, D.A., Fantín, M., Crousse, L., Reijenstein, H., 2014. Estratigrafía y análisis de facies de la Formación Vaca Muerta en el área de El Trapial, Cuenca Neuquina, Argentina. IX Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos, Argentina, 587–611. González Tomassini, F., Hryb, D.E., Sagasti, G., Massaferro, J.L., Smith, L., 2016. Why do we have to care about detailed reservoir characterization? We will break it all. Do we? SPE/AAPG/SEG Unconv. Resour. Technol. Conf. 2016. <u>https://doi.org/10.15530/urtec-2016-2460837</u>

González, G., Vallejo, M.D., Kietzmann, D., Marchal, D., Desjardins, P., González Tomassini, F., Gómez Rivarola, L., Domínguez, R.F., 2016a. Transecta Regional de la Formación Vaca Muerta: integración de sísmica, registros de pozos, coronas y afloramientos, Instituto Argentino del Gas y Petróleo, Buenos Aires, 244 p.

González, G., Jait, D., Benoit, S., Sylwan, C. 2016b. Capítulo 5: Lindero Atravesado. En: González, G., Vallejo, M.D., Kietzmann, D., Marchal, D., Desjardins, P., González Tomassini, F., Gómez Rivarola, L, Domínguez, R.F., Fantín, M. (Eds.). Transecta Regional de la Formación Vaca Muerta: integración de sísmica, registros de pozos, coronas y afloramientos, Instituto Argentino del Gas y Petróleo, Buenos Aires, 45–58.

Gröcke, D.R., Price, G.D., Robinson, S.A., Baraboshkin, E.Y., Mutterlose, J., Ruffell, A.H., 2005. The Upper Valanginian (Early Cretaceous) positive carbon-isotope event recorded in terrestrial plants. Earth Planet. Sci. Lett. 240, 495–509. <u>https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.09.001</u>

Gulisano, C.A., 1981. El ciclo cuyano en el norte de Neuquén y sur de Mendoza. VIII Congreso Geológico Argentino, San Juan 3, 573–592.

Gulisano, C.A., Gutiérrez Pleimling, A.R., Digregorio, R. E., 1984. Análisis estratigráfico del intervalo Tithoniano-Valanginiano (Formaciones Vaca Muerta, Quintuco y Mulichinco) en el suroeste de la provincia de Neuquén. IX Congreso Geológico Argentino, S. C. de Bariloche, 221–235.

Guzmán, C.G., Cristallini, E.O., García, V. H., Yagupsky, D.L., Bechis, F., 2011. Evolución del campo de esfuerzos horizontal desde el Eoceno a la actualidad en la cuenca Neuquina. Revista de la Asociación Geológica Argentina 68, 542–554.

Hakimi, M.H., Najaf, A.A., Abdula, R.A., Mohialdeen, I.M.J., 2018. Generation and expulsion history of oil-source rock (Middle Jurassic Sargelu Formation) in the Kurdistan of north Iraq, Zagros folded belt: Implications from 1D basin modeling study. J. Pet. Sci. Eng. 852–872. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.11.013

Hallam, A., 1984. Continental humid and arid zones during the Jurassic and Cretaceous. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 47, 195–223. <u>https://doi.org/10.1016/0031-0182(84)90094-4</u>

Hallam, A., Grose, J.A., Ruffell, A.H., 1991. Palaeoclimatic significance of changes in clay mineralogy across the Jurassic-Cretaceous boundary in England and France. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 81, 173–187. <u>https://doi.org/10.1016/0031-0182(91)90146-1</u>

Hallock, P., Schlager, W., 1986. Nutrient excess and the demise of coral reefs and carbonate platforms. Palaios 1, 389–398. <u>https://doi.org/10.2307/3514476</u>

Hay, R. y Sheppard, R. 2001. En: Bish, D.L., Ming, D.W. (Eds.) Natural zeolites: occurrence, properties, applications. Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy and Geochemestry 45, 217–232.

Heling, D., 1978. Diagenesis of illite in argillaceous sediments of the Rhinegraben. Clay Miner. 13, 211–220. <u>https://doi.org/10.1180/claymin.1978.013.2.08</u>

Hesse, R., 1990. Early diagenetic pore water/sediment interaction: Modern offshore basins. En: McIlreath, I.A., Morrow, D.V. (Eds.). Diagenesis, Geoscience Canada Reprint Series 4, 277–316.

Hesse, R., Schacht, U., 2011. Early Diagenesis of Deep-Sea sediments. En: Hüneke, H., Mulder, T. (Eds.). Developments in Sedimentology 63, 557–713.

Hesselbo, S.P., Deconinck, J.-F., Huggett, J.M., Morgans-Bell, H.S., 2009. Late Jurassic palaeoclimatic change from clay mineralogy and gamma-ray spectrometry of the Kimmeridge Clay, Dorset, UK. J. Geol. Soc. London. 166, 1123–1133. <u>https://doi.org/10.1144/0016-76492009-070</u>

Hillier, S., 1993. Origin, diagenesis, and mineralogy of chlorite minerals in Devonian lacustrine mudrocks, Orcadian Basin, Scotland. Clays and Clay Minerals 41, 240–259.

Hillier, S. 1995. Erosion, Sedimentation and Sedimentary Origin of Clays. En: Velde, B. (Ed.): Origin and Mineralogy of Clays, Springer-Verlag Berling Heidelberg, 162–219 https://doi.org/10.1007/978-3-662-12648-6

Hillier, S., 2006. Appendix A. Mineralogical and chemical data. En: Reeves, G.M., Sims, I., Cripps, J.C. (Eds.). Clay materials used in construction: London, Geological Society, Engineering Geology Special Publications Volume 21, 449–459

Hillier, S., Mátyás, J., Matter, A., Vasseur, G., 1995. Illite/smectite diagenesis and its variable correlation with vitrinite reflectance in the Pannonian Basin. Clays Clay Miner. 43, 174–183. https://doi.org/10.1346/CCMN.1995.0430204

Hoffman, J., Hower, J., 1979. Clay minerals assemblages as low grade metamorphic geothermometers: application to the thrust faulted disturbed belt of Montana, USA. SEPM Spec. Publ. 26, 55–79.

Howell, J.A., Schwarz, E., Spalletti, L.A., Veiga, G.D., 2005. The Neuquén Basin: an overview. En: Veiga, G.D., Spalletti, L.A., Howell, J.A., Schwarz, E. (Eds.), The Neuquén Basin, Argentina: A Case Study in Sequence Stratigraphy and Basin Dynamics. Geological Society of London, Special Publications, 252, 1–14.

Hower, J., Eslinger, E. V., Hower, M.E., Perry, E.A., 1976. Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediment. Geol. Soc. Am. Bull. 87, 725–737. <u>https://doi.org/10.1130/0016-7606(1976)87<725</u>

IAE, 2020. Informe de Tendencias Energéticas - Agosto 2020, 1–18.

IAEA, 2003. Guidelines for radioelement mapping using gamma ray spectrometry data. International Atomic Energy Agency -T ECDOC-1363, 179 p.

Iglesia Llanos, M.P., Riccardi, A.C., Singer, S.E., 2006. Palaeomagnetic study of Lower Jurassic marine strata from the Neuquén Basin, Argentina: A new Jurassic apparent polar wander path for South America. Earth Planet. Sci. Lett. 252, 379–397. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2006.10.006

Iglesia Llanos, M.P., Kietzmann, D.A., Martinez, M.K., Palma, R.M., 2017. Magnetostratigraphy of the Upper Jurassic–Lower Cretaceous from Argentina: Implications for the J-K boundary in the Neuquén Basin. Cretac. Res. 70, 189–208. <u>https://doi.org/10.1016/j.cretres.2016.10.011</u>

Iglesias, A., Artabe, A.E., Morel, E.M., 2011. The evolution of Patagonian climate and vegetation from the Mesozoic to the present. Biol. J. Linn. Soc. 103, 409–422. https://doi.org/10.1111/j.1095-8312.2011.01657.x

lijima, A., 1988. Diagenetic transformation of minerals as exemplified by zeolites and silica minerals—a Japanese view. En: Chilingarian, G.V. y K.H. Wolf, K.H. (Eds.): Diagenesis II, Developments in Sedimentology, Elsevier Science Publishers, Amsterdam 43, 147–211.

lijima, A. 1995. Zeolites in petroleum and natural gas reservoirs in Japan: a review. En: Ming, D.W., Mumpton, F.A. (Eds). Natural Zeolites '93: Occurrence, Properties, Use. Brockport, New York, 99–114.

lijima, A. 2001. Zeolites in Petroleum and Natural Gas Reservoirs. En: Bish, D.L., Ming, D.W. (Eds.) Natural zeolites: occurrence, properties, applications. Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy and Geochemestry 45, 347–402.

lijima, A., Utada, M., 1971. Present-day zeolitic diagenesis of the Neogene geosynclinal deposits in the Niigata oil field, Japan: in Molecular sieve zeolites". Advances in chemistry series 101, 342–348.

Inoue, A. 1995. Formation of clay minerals in hydrothermal environments. En: Velde, B. (Ed.), Origin and Mineralogy of Clays. Springer- Verlag, Berlin, Heidelberg, 268–330

Irwin, H., 1980. Early diagenetic carbonate precipitation and pore fluid migration in the Kimmeridge Clay of Dorset, England. Sedimentology 27, 577–591. https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.1980.tb01648.x

Jackson, M.L., 1985. Soil Chemical Analysis- Advanced Course-Revised 2nd edition. United Book Prints, Wisconsin, 929 p.

Jarvie, D.M., Hill, R.J., Ruble, T.E., Pollastro, R.M., 2007. Unconventional shale-gas systems: The Mississippian Barnett Shale of north-central Texas as one model for thermogenic shale-gas assessment. Am. Assoc. Pet. Geol. Bull. 91, 475–499. https://doi.org/10.1306/12190606068

Jelby, M.E., Śliwińska, K.K., Koevoets, M.J., Alsen, P., Vickers, M.L., Olaussen, S., Stemmerik, L., 2020. Arctic reappraisal of global carbon-cycle dynamics across the Jurassic–Cretaceous boundary and Valanginian Weissert Event. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 555, 109847. <u>https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2020.109847</u>

Jenkyns, H.C., Jones, C.E., Gröcke, D.R., Hesselbo, S.P., Parkinson, D.N., 2002. Chemostratigraphy of the Jurassic System: Applications, limitations and implications for palaeoceanography. J. Geol. Soc. London. 159, 351–378. <u>https://doi.org/10.1144/0016-764901-130</u>

Jiang, G., Wang, X., Shi, X., Xiao, S., Zhang, S., Dong, J., 2012. The origin of decoupled carbonate and organic carbon isotope signatures in the early Cambrian (ca. 542-520Ma) Yangtze platform. Earth Planet. Sci. Lett. 317–318, 96–110. <u>https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.11.018</u>

Jones, B., Manning, D.A.C., 1994. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones. Chem. Geol. 111, 111–129. https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)90085-X

Kastner, M. 1984. Sedimentology: Control of dolomite Formation. Nature 311 (5985), 410–411. https://doi.org/10.1038/311410b0 Kay, S.M., Burns, W.M., Copeland, P., Mancilla, O., 2006. Upper Cretaceous to Holocene magmatism and evidence for transient Miocene shallowing of the Andean subduction zone under the northern Neuquén Basin. Spec. Pap. Geol. Soc. Am. 407, 19–60. https://doi.org/10.1130/2006.2407(02)

Kietzmann, D.A. 2011. Análisis sedimentológico y cicloestratigráfico de una sucesión orbitalmente controlada (Formación Vaca Muerta), en el límite Jurásico-Cretácico de la Cuenca Neuquina surmendocina. Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires, 582 p.

Kietzmann, D.A., Bressan, G.S., 2019. The coprolite Lumbricaria Münster in the Early Tithonian of the Neuquén Basin, Argentina: new evidence for a holothurian producer. PalZ 93, 357–369. https://doi.org/10.1007/s12542-019-00447-0

Kietzmann, D.A., Scasso, R.A., 2019. Jurassic to Cretaceous (upper Kimmeridgian–?lower Berriasian) calcispheres from high palaeolatitudes on the Antarctic Peninsula: Local stratigraphic significance and correlations across Southern Gondwana margin and the Tethyan realm. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 537. https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2019.109419

Kietzmann, D.A., Palma, R.M., Riccardi, A.C., Martín-Chivelet, J., López-Gómez, J., 2014a. Sedimentology and sequence stratigraphy of a Tithonian-Valanginian carbonate ramp (Vaca Muerta Formation): A misunderstood exceptional source rock in the Southern Mendoza area of the Neuquén Basin, Argentina. Sediment. Geol. 302, 64–86. https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2014.01.002

Kietzmann, D.A., Ambrosio, A., Suriano, J., Alonso, S., Vennari, V., Aguirre Urreta, M., Depine, G. y Repol, D. 2014b. Variaciones de facies de las secuencias basales de la Formación Vaca Muerta en su localidad tipo (Sierra de la Vaca Muerta), Cuenca Neuquina. IX Congreso de Exploración y desarrollo de Hidrocarburos, Mendoza, 299–317.

Kietzmann, D.A., Palma, R.M., Iglesia Llanos, M.P., 2015. Cyclostratigraphy of an orbitally-driven Tithonian-Valanginian carbonate ramp succession, Southern Mendoza, Argentina: Implications for the Jurassic-Cretaceous boundary in the Neuquén Basin. Sediment. Geol. 315, 29–46. https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2014.10.002

Kietzmann, D.A., Ambrosio, A.L., Suriano, J., Alonso, M.S., Tomassini, F.G., Depine, G., Repol, D., 2016a. The Vaca Muerta-Quintuco system (Tithonian-Valanginian) in the Neuquén Basin, Argentina: A view from the outcrops in the Chos Malal fold and thrust belt. Am. Assoc. Pet. Geol. Bull. 100, 743–771. <u>https://doi.org/10.1306/02101615121</u>

Kietzmann, D., Ambrosio, A., Alonso, M., Suriano, J., 2016b. Capítulo 20: Puerta Curaco. En: González, G., Vallejo, M.D., Kietzmann, D., Marchal, D., Desjardins, P., González Tomassini, F., Gómez Rivarola, L, Domínguez, R.F., Fantín, M. (eds.), Transecta Regional de la Formación Vaca Muerta: integración de sísmica, registros de pozos, coronas y afloramientos, Instituto Argentino del Gas y Petróleo, Buenos Aires, 219–232.

Kietzmann, D., Iglesia Llanos, M., Ivanova, D., Kohan Martínez, M., Ruffo Rey, L., 2018. Towards a multidisciplinary chronostratigraphic calibration of the Jurassic-Cretaceous transition in the Neuquén Basin. Rev. de la Asoc. Geol. Arg. 75, 175–187.

Kietzmann, D., Iglesia Llanos, M.P., Kohan Martínez, M., 2020a. Orbital controls and high resolution cyclostratigraphy of Late Jurassic-Early Cretaceous in the Neuquén Basin. En: Kietzmann, D., Folguera, A., (Eds.). Opening and closure of the Neuquén Basin in the Southern Andes, Springer Nature Switzerland AG, 211–235.

Kietzmann, D., González Tomassini, F., Smith, T., 2020b. Grain Association, Petrography and Lithofacies. En: Minisini, D., Fantín, M., Lanusse Noguera, I., Leanza, H. (Eds.) Integrated Geology of Unconventionals: The case of the Vaca Muerta Play, Argentina. AAPG Memoir 121, 267–296. https://doi.org/10.1306/13682221M1203264

Ketzer, J.M., Morad, S., Nystuen, J.P., de Ros, L.F., 2003. The role of the cimmerian unconformity (early cretaceous) in the kaolinitization and related reservoir- quality evolution in triassic sandstones of the snorre field, North Sea. En: Worden, R.H., Morad, S. (Eds.), Clay Mineral Cements in Sandstones, vol. 34. International Association of Sedimentologists Special Publication, 361–382.

Kisch, H.J., 1983. Mineralogy and petrology of burial diagenesis (burial metamorphism) and incipient metamorphism in clastic rocks. In: Larsen, G., Chilingar, G., (Eds.). Diagenesis in Sediments and Sedimentary Rocks, 289–493.

Kleiman, L.E. 1993. El volcanismo permo-triásico y triásico del Bloque de San Rafael (provincia de Mendoza): su potencial uranífero. XII Congreso Geológico Argentino y II Congreso de Exploración de Hidrocarburos Actas, 5, 284–293.

Kleiman, L.E., Japas, M.S., 2009. The Choiyoi volcanic province at 34°S-36°S (San Rafael, Mendoza, Argentina): Implications for the Late Palaeozoic evolution of the southwestern margin of Gondwana. Tectonophysics 473, 283–299. <u>https://doi.org/10.1016/j.tecto.2009.02.046</u>

Kohan Martínez, M., Kietzmann, D.A., Iglesia Llanos, M.P., Leanza, H.A., Luppo, T., 2018. Magnetostratigraphy and cyclostratigraphy of the Tithonian interval from the Vaca Muerta Formation, southern Neuquén Basin, Argentina. J. South Am. Earth Sci. 85, 209–228. https://doi.org/10.1016/j.jsames.2018.05.010

Kozlowski, E., Manceda, R., Ramos, V.A., 1993. Estructura. En Ramos, V.A. (ed.): Geología y recursos naturales de Mendoza. 12º Congreso Geológico Argentino y 2º Congreso Exploración de Hidrocarburos, Mendoza, 235–256.

Kozlowski, E., Cruz, C., Sylwan, C., 1996. Geología Estructural de la Zona de Chos Malal. Cuenca Neuquina, Argentina. 13°Congreso Geológico Argentino, Buenos Aires, Actas I, 15–26.

Krim, N., Bonnel, C., Tribovillard, N., Imbert, P., Aubourg, C., Riboulleau, A., Bout-Roumazeilles, V., Hoareau, G., Fasentieux, B. 2017. Paleoenvironmental evolution of the southern Neuquén Basin (Argentina) during the Tithonian-Berriasian (Vaca Muerta and Picún Leufú Formations): a multi-proxy approach. Bull. Soc. géol. Fr 188, 1–34.

Krim, N., Tribovillard, N., Riboulleau, A., Bout-Roumazeilles, V., Bonnel, C., Imbert, P., Aubourg, C., Hoareau, G., Fasentieux, B., 2019. Reconstruction of palaeoenvironmental conditions of the Vaca Muerta formation in the southern part of the Neuquén Basin (Tithonian-Valanginian): Evidences of initial short-lived development of anoxia. Mar. Pet. Geol. 103, 176–201. https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2019.02.011 Kübler, B., 1987. Cristallinité d l'illite, méthodes normalisées de préparations de mesure, méthodes normalisées de mesures. Neuchâtel, Suisse, Cahiers Institut Géologie série ADX 1, 1–13.

Kump, L.R., Arthur, M.A., 1999. Interpreting carbon-isotope excursions: Carbonates and organic matter. Chem. Geol. 161, 181–198. <u>https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00086-8</u>

Kurnosov, V.B., Sakharov, B.A., Blinova, E. V., 2016. Clay minerals in sediments of the hydrothermally active southern trough in the Guaymas Basin (Gulf of California). Lithol. Miner. Resour. 51, 243–261. <u>https://doi.org/10.1134/S0024490216040040</u>

Kurnosov, V.B., Sakharov, B.A., Geptner, A.R., Konovalov, Y.I., Goncharov, E.O., 2019. Clay Minerals in Sediments from Contact Zones with Basalt Sills. Lithol. Miner. Resour. 54, 221–235. https://doi.org/10.1134/S0024490219030052

Kuypers, M.M.M., Lourens, L.J., Rijpstra, W.I.C., Pancost, R.D., Nijenhuis, I.A., Sinninghe Damsté, J.S., 2004. Orbital forcing of organic carbon burial in the proto-North Atlantic during oceanic anoxic event 2. Earth Planet. Sci. Lett. 228, 465–482. <u>https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.09.037</u>

Lamb, M.P., D'Asaro, E., Parsons, J.D., 2004. Turbulent structure of high-density suspensions formed under waves. J. Geophys. Res. C Ocean. 109, 1–14. https://doi.org/10.1029/2004JC002355

Lambert, L.R., 1956. Descripción Geológica de la Hoja 35b, Zapala, Territorio Nacional del Neuquén. Dirección Nacional de Minería, Boletín 83, 93 p.

Land, L.S., Milliken, K.L., 1981. Feldspar diagenesis in the Frio Formation, Brazoria County, TexasGulfCoast.Geology9,314–318.<a href="https://doi.org/10.1130/0091-7613(1981)9<314:FDITFF>2.0.CO;2">https://doi.org/10.1130/0091-7613(1981)9<314:FDITFF>2.0.CO;2

Lanusse Noguera, I., Rosemblat, A., Guerberoff, D., Domínguez, R., 2016. Capítulo 10 : Bandurria Sur. En: González, G., Vallejo, M.D., Kietzmann, D., Marchal, D., Desjardins, P., González Tomassini, F., Gómez Rivarola, L, Domínguez, R.F., Fantín, M. (Eds.), Transecta Regional de la Formación Vaca Muerta: integración de sísmica, registros de pozos, coronas y afloramientos, Instituto Argentino del Gas y Petróleo, Buenos Aires, 105–118.

Lanz, M. del R., Azmy, K., Cesaretti, N.N., Fortunatti, N.B., 2021. Diagenesis of the Vaca Muerta Formation, Neuquén Basin: Evidence from petrography, microthermometry and geochemistry. Mar. Pet. Geol. 124. <u>https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2020.104769</u>

Larmier, S., 2020. Génération des fluides, migration et fracturation au seins des roches mères: cas de la formation de la Caca Muerta, bassin de Neuquén, Argentine. Université du Main. 545 p.

Lash, G.G., Blood, D., 2004. Geochemical and textural evidence for early (shallow) diagenetic growth of stratigraphically confined carbonate concretions, Upper Devonian Rhinestreet black shale, western New York. Chem. Geol. 20: 407–424. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.12.017

Lash, G.G., Blood, D.R., 2014. Organic matter accumulation, redox, and diagenetic history of the Marcellus Formation, southwestern Pennsylvania, Appalachian basin. Mar. Pet. Geol. 57, 244–263. <u>https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2014.06.001</u>

Lazar, O.R., Bohacs, K.M., Macquaker, J.H.S., Schieber, J., Demko, T.M., 2015. Capturing key attributes of fine-grained sedimentary rocks in outcrops, cores, and thin sections: Nomenclature and description guidelines. J. Sediment. Res. 85, 230–246. <u>https://doi.org/10.2110/jsr.2015.11</u>

Leanza, H., 1973. Estudio sobre los cambio fáciles de los estratos limítrofes Jurásico-Cretácicos entre Loncopue y Picún Leufú. Provincia de Neuquén, República Argentina. Revista de la Asociación Geológica Argentina 28(2), 97–132.

Leanza, H.A., 2009. Las principales discordancias del Mesozoico de la Cuenca Neuquina según observaciones de superficie. Revista del Museo Argentino de Ciencias Naturales 11, 145–184.

Leanza, H.A., Hugo, C.A., 1977. Sucesión de amonites y edad de la Formación Vaca Muerta y sincrónicas entre los Paralelos 35°y 40° l.s. Cuenca Neuquina-Mendocina. Revista de la Asociación Geológica Argentina 32, 248–264.

Leanza, H., Zeiss, A., 1990. Upper Jurassic lithographic limestones from Argentina (Neuquén basin): stratigraphy and fossils. Facies 22 (1), 169–185.

Leanza, H.A., Hugo, C.A., Repol, D., 2001. Hoja Geológica 3969-I, Zapala. Provincia del Neuquén. Instituto de Geología y Recursos Minerales, Servicio Geológico Minero Argentino. Boletín 2875. 128 p.

Leanza, H.A., Hugo, C.A., Repol, D., Salvarredy Aranguren, M., 2003. Miembro Huncal (Berriasiano inferior): Un episodio turbidítico en la Formación Vaca Muerta, Cuenca Neuquina, Argentina. Rev. la Asoc. Geol. Argentina 58, 248–254.

Leanza, H.A., Sattler, F., Martínez, R.S., Carbone. O., 2011. La Formación Vaca Muerta y equivalentes (Jurásico tardío-Cretácico temprano) en la Cuenca Neuquina. En: Leanza, H.A., Arregui, C., Carbone, O., Danieli, J.C., Vallés, J.M., (Eds.). Geología y recursos naturales de la provincia del Neuquén. Asociación Geológica Argentina. Relatorio del XVIII Congreso Geológico Argentino, Neuquén, 113–129.

Legarreta, P., 2009. Formación Mulichinco en el perfil de Puerta Curaco: secuencias, facies y evolución paleoambiental, Cuenca Neuquina, Argentina. Trabajo Final de Licenciatura, Universidad de Buenos Aires, 200 p.

Legarreta, L., Kozlowski, E., 1981. Estratigrafía y sedimentología de la Formación Chachao, provincia Mendoza. 8° Congreso Geológico Argentino, 2, 521–543.

Legarreta, L., Gulisano, C.A., 1989. Análisis estratigráfico secuencial de la Cuenca Neuquina (Triásico Superior-Terciario Inferior, Argentina). En: Chebli, G.A., Spalletti, L.A. (Eds.). Cuencas Sedimentarias Argentinas, Simposio de Cuencas Sedimentarias Argentinas, 10° Congreso Geológico Argentino, Tucumán, 221–243.

Legarreta, L., Uliana, M.A., 1991. Jurassic-Cretaceous marine oscillations and geometry of a back-arc basin fill, central Argentine Andes. En: Mac Donald, D.I.M. (ed.). Sedimentation, Tectonics and Eustacy. Sea Level Changes at Active Margins. International Association of Sedimentologists, Special Publication 12, 429–450.

Legarreta L., Uliana, M.A., 1996. The Jurassic succession in West-Central Argentina: stratal patterns, sequence and paleogeographic evolution. Paleogeography, Paleoclimatology and Paleoecology 120, 303–330.

Legarreta, L., Villar, H.J., 2015. Vaca Muerta Formation (Late Jurassic - Early Cretaceous): sequences, facies and source rock characteristics. 3rd Unconv. Resour. Technol. Conf. San Antonio 15 p. <u>https://doi.org/10.15530/urtec-2015-2170906</u>

Liberman, A., Schwarz, E., Veiga, G., 2014. Caracterización paleoambiental y secuencial de reservorios de la Formación Mulichinco en el Yacimiento Aguada del Chivato (sector nororiental de la Cuenca Neuquina, Argentina): su contribución para el desarrollo de un campo aun inmaduro. IX Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos, Argentina, 351–373.

Lindgreen, H., Surlyk, F., 2000. Upper Permian-Lower Cretaceous clay mineralogy of East Greenland: provenance, palaeoclimate and volcanicity. Clay Miner. 35, 791–806. https://doi.org/10.1180/000985500547241

Lini, A., Weissert, H., Erba, E., 1992. The Valanginian carbon isotope event: a first episode of greenhouse climate conditions during the Cretaceous. Terra Nov. 4, 374–384. https://doi.org/10.1111/j.1365-3121.1992.tb00826.x

Llambías, E.J., Sato, A.M., Basei, M., 2005. El basamento prejurásico medio en el anticlinal Chihuido, Malargüe: evolución magmática y tectónica. Revista de la Asociación Geológica Argentina 60(3), 567–578.

Llambías, E.J., Bertotto, G.W., Risso, C., Hernando, I., 2010. El volcanismo cuaternario en el retroarco de Payenia: una revisión. De Payenia : Una Revisión. Rev. la Asoc. Geol. Argentina 67, 278–300.

López-Martínez, R., Aguirre-Urreta, B., Lescano, M., Concheyro, A., Vennari, V., Ramos, V.A., 2017. Tethyan calpionellids in the Neuquén Basin (Argentine Andes), their significance in defining the Jurassic/Cretaceous boundary and pathways for Tethyan-Eastern Pacific connections. J. South Am. Earth Sci. 78, 116–125. <u>https://doi.org/10.1016/j.jsames.2017.06.007</u>

Macquaker, J.H.S., Taylor, K.G., Keller, M., Polya, D., 2014. Compositional controls on early diagenetic pathways in fine-grained sedimentary rocks: Implications for predicting unconventional reservoir attributes of mudstones. Am. Assoc. Pet. Geol. Bull. 98, 587–603. https://doi.org/10.1306/08201311176

Marchal, D., González, G., Domínguez, R.F. 2016a. Capítulo 4: Análisis mineralógico de la Fm Vaca Muera. En: González, G., Vallejo, M.D., Kietzmann, D., Marchal, D., Desjardins, P., González Tomassini, F., Gómez Rivarola, L, Domínguez, R.F., Fantín, M. (Eds.), Transecta Regional de la Formación Vaca Muerta: integración de sísmica, registros de pozos, coronas y afloramientos, Instituto Argentino del Gas y Petróleo, Buenos Aires, 33–43.

Marchal, D., Sattler, F., Köhler, G., 2016b. Capítulo 14: Sierra Chata. En: González, G., Vallejo, M.D., Kietzmann, D., Marchal, D., Desjardins, P., González Tomassini, F., Gómez Rivarola, L, Domínguez, R.F., Fantín, M. (Eds.), Transecta Regional de la Formación Vaca Muerta: integración de sísmica, registros de pozos, coronas y afloramientos, Instituto Argentino del Gas y Petróleo, Buenos Aires, 155–167.

Maretto, H., Carbone, O., Gazzera, C., Schiuma, M., 2002. Los reservorios de la Formación Tordillo. En: Schiuma, M., Hinterwimmer, G., Vergani, G. (Eds.), Rocas reservorio de las cuencas productivas argentinas. IAPG, V Congreso de exploración y desarrollo de hidrocarburos, Mar del Plata, 335–358. Martinez, M., 2018. Mechanisms of Preservation of the Eccentricity and Longer-term Milankovitch Cycles in Detrital Supply and Carbonate Production in Hemipelagic Marl-Limestone Alternations. En: Montenari, M. (Ed.). Stratigraphy and Timescales. Elsevier. Pp: 189-218. Ltd. https://doi.org/10.1016/bs.sats.2018.08.002

Martinez, M., Deconinck, J.F., Pellenard, P., Reboulet, S., Riquier, L., 2013. Astrochronology of the Valanginian Stage from reference sections (Vocontian Basin, France) and palaeoenvironmental implications for the Weissert Event. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 376, 91–102. <u>https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2013.02.021</u>

Martinez, M., Deconinck, J.F., Pellenard, P., Riquier, L., Company, M., Reboulet, S., Moiroud, M., 2015. Astrochronology of the Valanginian-Hauterivian stages (Early Cretaceous): Chronological relationships between the Paraná-Etendeka large igneous province and the Weissert and the Faraoni events. Glob. Planet. Change 131, 158–173. https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2015.06.001

Martínez, L.C.A., Iglesias, A., Artabe, A.E., Varela, A.N., Apesteguía, S., 2017a. A new Encephalarteae trunk (Cycadales) from the Cretaceous of Patagonia (Mata Amarilla Formation, Austral Basin), Argentina. Cretac. Res. 72, 81–94. <u>https://doi.org/10.1016/j.cretres.2016.12.008</u>

Martínez, V., Musso, T., Pettinari, G., Molina, A., 2017b. Litofacies, mineralogía y caracterización de microfracturas naturales (venillas rellenas de calcita tipo *beef*) en el intervalo basal de la Formación Vaca Muerta en el Bajo de Añelo, Cuenca Neuquina. XX Congreso geológico Argentino, Geología de la Formación Vaca Muerta, San Miguel de Tucumán, 85–90.

Massaferro, J.L., Zeller, M., Giunta, D., Sagasti, G., Eberli, G., 2014. Evolución del sistema mixto Tithoniano-Valanginiano (Formaciones Vaca Muerta, Quintuco y equivalentes) a partir de estudios de afloramiento y subsuelo, centro-sur de la Cuenca Neuquina. IX Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos, Simposio de Recursos No Convencionales, Argentina, 251–274.

Mavotchy, N.O., El Albani, A., Trentesaux, A., Fontaine, C., Pierson-Wickmann, A.C., Boulvais, P., Riboulleau, A., Ngombi Pemba, L., Pambo, F., Gauthier-Lafaye, F., 2016. The role of the early diagenetic dolomitic concretions in the preservation of the 2.1-Ga paleoenvironmental signal: The Paleoproterozoic of the Franceville Basin, Gabon. Comptes Rendus - Geosci. 348, 609–618. https://doi.org/10.1016/j.crte.2016.08.002

Maynard, J.B., 1981. Carbon isotopes as indicators of dispersal patterns in Devonian-Mississippian shales of the Appalachian Basin. Geology 9, 262–265. https://doi.org/10.1130/0091-7613(1981)9<262:CIAIOD>2.0.CO;2

McIlreath, I., Morrow, D. 1990. Diagenesis. Geoscience Canada-Reprint Series 4, 338 p.

McKinley, J.M., Worden, R.H., Ruffell, A.H., 2003. Smectite in sandstones: a review of the controls on occurrence and behavior during diagenesis. En: Worden, R.H. y Morad, S. (Eds.): Clay minerals cements in Sandstones, International Association of Sedimentologists, Special Publication 34, 109–128.

McLennan, S.M., Hemming, S., McDaniel, D.K., Hanson, G.N., 1993. Geochemical approaches to sedimentation, provenance, and tectonics. En: Johnsson, M.J., Basu, A., (Eds.). Process Controlling the Composition of Clastic Sediments, Geological Society of America Special Papers 284, 21–40.

Meissinger, V., Lo Forte, G., 2014. El shale desde el punto de vista diagenético: el aporte volcánico en la diagénesis temprana de la Formación Vaca Muerta. IX Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos, Mendoza, 403–426

Merriman, R.J., 2005. Clay minerals and sedimentary basin history. Eur. J. Mineral. 17, 7–20. https://doi.org/10.1127/0935-1221/2005/0017-0007

Merriman, R.J., Frey, M., 1999. Patterns of Very Low-Grade Metamorphism in Metapelitic Rocks. En: Frey, M., Robinson, D. (Eds.). Low-Grade Metamorphism. Blackwell Science, Oxford, Pp: 61-107. <u>https://doi.org/10.1002/9781444313345.ch3</u>

Meunier, A., 1980. Les mécanismes de l'altération des granites et le rôle des microsystèmes. Etude des arènes du massif granitique de Parthenay. Société Géologique de France, Paris, Mémoires 140, 80 p.

Meunier, A. 2005. Clays. Springer Berlin Heidelberg New York. 472 p.

Meunier, A., Velde, B., 2004. Illite. Springer. 286 p.

Mews, K.S., Alhubail, M.M., Barati, R.G., 2019. A review of brittleness index correlations for unconventional tight and ultra-tight reservoirs. Geosci. 9, 1–21. https://doi.org/10.3390/geosciences9070319

Micucci, E., Bande, A., Starck, D., Veiga, R., 2018. El Jurásico del Dorso de Los Chihuidos, contribución a su conocimiento. X Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos, Mendoza, 437–460.

Miller, R.G., 1991. A paleoceanographic approach to the Kimmeridge clay formation. En: Huc, A.Y., (Ed.), Deposition of Organic Facies. AAPG Stud. Geol. 30, 13–26.

Milliken, K.L., Reed, R.M., McCarty, D.K., Bishop, J., Lipinski, C.J., Fischer, T.B., Crousse, L., Reijenstein, H., 2019. Grain assemblages and diagenesis in the Vaca Muerta Formation (Jurassic-Cretaceous), Neuquén Basin, Argentina. Sediment. Geol. 380, 45–64. https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2018.11.007

Millot, G. 1970. Geology of clays. Springer, Berlin Heidelberg New York Masson Paris, 426 p.

Minisini, D., Fryklund, B., Gerali, F., Fantín, M., 2020a. The First Economical Unconventional Play Outside North America: Context, History, and "Coopetition". En: Minisini, D., Fantín, M., Lanusse Noguera, I., Leanza, H. (Eds.) Integrated Geology of Unconventionals: The case of the Vaca Muerta Play, Argentina. AAPG Memoir 121, 1–24. https://doi.org/10.1306/13682221M1203264

Minisini, D., Desjardins, P., Otharán, G., Paz, M., Kietzmann, D., Eberli, G., Zavala, C., Simo, T., Macquaker, J., Heine, C., 2020b. Sedimentology, Depositional Model, and Implications for Reservoir Quality. En: Minisini, D., Fantín, M., Lanusse Noguera, I., Leanza, H. (Eds.) Integrated Geology of Unconventionals: The case of the Vaca Muerta Play, Argentina. AAPG Memoir 121, 201-236. https://doi.org/10.1306/13682221M1203264

Mitchum, R.M., Uliana, A., 1985. Seismic stratigraphy of carbonate depositional sequences, Upper Jurassic-Lower Cretaceous. Neuquén Basin, Argentina. En: Berg, R.B., Wollverton, D.G., (Eds.). Seismic stratigraphy: An integrated approach to hydrocarbon exploration. AAPG Memoir 39, 255–274.

Modica, C.J., Lapierre, S.G., 2012. Estimation of kerogen porosity in source rocks as a function of thermal transformation: Example from the Mowry Shale in the Powder River Basin of Wyoming. Am. Assoc. Pet. Geol. Bull. 96, 87–108. <u>https://doi.org/10.1306/0411110201</u>

Moiroud, M., Martinez, M., Deconinck, J.F., Monna, F., Pellenard, P., Riquier, L., Company, M., 2012. High-resolution clay mineralogy as a proxy for orbital tuning: Example of the Hauterivian-Barremian transition in the Betic Cordillera (SE Spain). Sediment. Geol. 282, 336–346. https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2012.10.004

Montero-Serrano, J.C., Föllmi, K.B., Adatte, T., Spangenberg, J.E., Tribovillard, N., Fantasia, A., Suan, G., 2015. Continental weathering and redox conditions during the early Toarcian Oceanic Anoxic Event in the northwestern Tethys: Insight from the Posidonia Shale section in the Swiss Jura Mountains. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 429, 83–99. https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2015.03.043

Moore, D.M., Reynolds, R.C., 1997. X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford University Press, New York, 378 p.

Morales, C., Gardin, S., Schnyder, J., Spangenberg, J., Arnaud-Vanneau, A., Arnaud, H., Adatte, T., Föllmi, K.B., 2013. Berriasian and early Valanginian environmental change along a transect from the Jura Platform to the Vocontian Basin. Sedimentology 60, 36–63. https://doi.org/10.1111/sed.12019

Morrison, S.J., Parry, W.T., 1986. Dioctahedral corrensite from Permian Red Beds, Lisbon Valley, Utah. Clays Clay Miner. 34, 613–624. <u>https://doi.org/10.1346/CCMN.1986.0340601</u>

Morse, J., Mackenzie, F., 1990. Geochemistry of Sedimentary Carbonates. Developments in Sedimentology 48, 707 p.

Mosquera, A., Ramos, V.A., 2005. Intraplate foreland deformation in the Neuquén embayment. 6to Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos, Mar de Plata, Actas electrónicas, 28 p.

Mosquera, A., Ramos, V.A., 2006. Intraplate deformation in the Neuquén Basin. En: Kay, S.M., Ramos, V.A. (Eds). Evolution of an Andean Margin: A tectonic and magmatic view from the Andes to the Neuquén Basin (35°-39° S latitude). Geological Society of America, Special Paper 407, 97– 124.

Mosquera, A., Silvestro, J., Ramos, V.A., Alarcón, M., Zubiri, M., 2011. La estructura de la Dorsal de Huincul. En: Leanza, H.A., Arregui, C., Carbone, O., Danieli, J.C., Vallés, J.M., (Eds.). Geología y recursos naturales de la provincia del Neuquén. Asociación Geológica Argentina. Relatorio del XVIII Congreso Geológico Argentino, Neuquén, 385–397.

Moulin, M., Aslanian, D., Unternehr, P., 2010. A new starting point for the South and Equatorial Atlantic Ocean. Earth-Science Rev. 98, 1–37. <u>https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2009.08.001</u>

Naipauer, M., García Morabito, E., Marques, J.C., Tunik, M., Rojas Vera, E.A., Vujovich, G.I., Pimentel, M.P., Ramos, V.A., 2012. Intraplate Late Jurassic deformation and exhumation in western central Argentina: Constraints from surface data and U-Pb detrital zircon ages. Tectonophysics 524–525, 59–75. <u>https://doi.org/10.1016/j.tecto.2011.12.017</u>

Naipauer, M., Tunik, M., Marques, J.C., Rojas Vera, E.A., Vujovich, G.I., Pimentel, M.M., Ramos, V.A., 2014. U-Pb detrital zircon ages of Upper Jurassic continental successions: implications for the provenance and absolute age of the Jurassic-Cretaceous boundary in the Neuquén Basin. En: Sepulveda, S., Giambiagi, L., Pinto, L., Moreiras, S., Tunik, M., Hoke, G., Farías, M. (Eds.). Geodynamic Processes in the Andes of Central Chile and Argentina. Geological Society of London, Special Publications 399, 557–564.

Naipauer, M., Comerio, M., Lescano, M., Vennari, V., Aguirre Urreta, B., Pimentel, M. y Ramos, V. 2020. The Huncal Member of the Vaca Muerta Formation, Neuquén Basin of Argentina: insight into biostratigraphy, structure, U-Pb detrital zircon ages and provenance. Journal of South American Earth Sciences. <u>https://doi.org/10.1016/j.jsames.2020.102567</u>

Nesbitt, H.W., Young, G.M., 1982. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. Nature 299, 715–717.

Nesbitt, H.W., Young, G.M., 1989. Formation and diagenesis of weathering profiles. J. Geol., 97, 129–147.

Nielsen, O., Curia, D., Pateti, P., Caniggia, J., Ortega, A., Slinde, M., 2020. Pilot phase of the Aguada Federal Block, black-oil window. En: Minisini, D., Fantín, M., Lanusse Noguera, I., Leanza, H. (Eds.) Integrated Geology of Unconventionals: The case of the Vaca Muerta Play, Argentina. AAPG Memoir 121, 469–496. https://doi.org/10.1306/13682221M1203264

Nieto, F., 1997. Chemical composition of metapelitic chlorites: X-ray diffraction and optical property approach. European Journal of Mineralogy, 9(4), 829–842. https://doi.org/10.1127/ejm/9/4/0829

Nullo, F.E., Stephens, G., Combina, A., Dimieri, L., Baldauf, P., Bouza, P., Zanettini, J.C., 2005. Hoja Geológica 3569-III / 3572-IV, Malargüe, provincia de Mendoza. Servicio Geológico Minero Argentino. Instituto de Geología y Recursos Minerales, Buenos Aires, Boletín 416, 85 p.

Odin, G.S., Stephan, J.F. 1981. The occurrence of deep water glaucony from the Eastern Pacific: The result of in situ genesis or subsidence? En: Watkins, J.S., Moore, J.C., (Eds.) Initial reports of the Deep Sea Drilling Project 66, 419–428.

Odin, G.S., Fullagar, P.D. 1988. Geological significance of the glaucony facies. En: Odin, G.S. (Ed.). Green marine clays. Elsevier, 295–332.

Ogg, J.G., Ogg, G., Gradstein, F.M., 2016. A Concise Geologic Time Scale: 2016. Elsevier, 250 p.

Oinuma, K., Shimoda, S., Sudo, T., 1972. Triangular diagrams in use of a survey of crystal chemistry of chlorites. Proc. Int. Clay Conf. - Madrid, 161–171.

Ola, P.S., Aidi, A.K., Bankole, O.M., 2017. Clay mineral diagenesis and source rock assessment in the Bornu Basin, Nigeria: Implications for thermal maturity and source rock potential. Mar. Pet. Geol. 89, 653–664. <u>https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2017.10.031</u>

Olivera, D.E., Martínez, M.A., Zavala, C., Otharán, G., Marchal, D., Köhler, G., 2018. The gymnosperm pollen Shanbeipollenites proxireticulatus Schrank from the Vaca Muerta Formation (Upper Jurassic–Lower Cretaceous), Neuquén Basin, Argentina. Cretac. Res. 90, 120–130. <u>https://doi.org/10.1016/j.cretres.2018.04.003</u>

Olivo, M.S., Schwarz, E., Veiga, G.D., 2016. Modelo de acumulación y evolución secuencial del intervalo cuspidal de la formación quintuco en su área tipo: Implicancias para las reconstrucciones paleogeográficas del margen austral de la Cuenca Neuquina durante el Valanginiano. Andean Geol. 43, 215–239. <u>https://doi.org/10.5027/andgeoV43n2-a04</u>

Olmos, M., Maretto, H., Lasalle, D., Carbone, O., Naides, C., 2002. Los reservorios de la Formación Quintuco. En: Schiuma, M., Hinterwimmer, G. and Vergani, G. (eds.), Rocas reservorio de las cuencas productivas argentinas. IAPG, V Congreso de exploración y desarrollo de hidrocarburos, Mar del Plata, 359–382.

Otharán, G., Zavala, C., Arcuri, M., Di Meglio, M., Zorzano, A., Marchal, D., Köller, G., 2020. Análisis de facies de fangolitas bituminosas asociadas a flujos fluidos de fango. Sección inferior de la Formación Vaca Muerta (Tithoniano), Cuenca Neuquina central, Argentina. Andean Geology 47(2). <u>http://dx.doi.org/10.5027/andgeoV47n2-3061</u>

Palacio, J.P., Hryb, D., González Tomassini, F. 2018. Predicción de la distribución de beefs en la Formación Vaca Muerta. Un análisis integrado. X Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos, Argentina.

Palma, R.M., Bressan, G.S., Kietzmann, D.A., 2008. Diagenesis of a bioclastic oyster deposit from the Lower Cretaceous (Chachao Formation), Neuquén Basin, Mendoza Province, Argentina. Carbonates and Evaporites 23, 39–49.

Pankhurst, R.J., Leat, P.T., Sruoga, P., Rapela, C.W., Márquez, M., Storey, B.C., Riley, T.R., 1998. The Chon Aike province of Patagonia and related rocks in West Antarctica: a silicic large igneous province. J. Volcanol. Geotherm. Res. 81, 113–136. https://doi.org/10.1016/S0377-0273(97)00070-X

Parrish, J.T., 1993. Climate of the supercontinent Pangea. J. Geol. 101, 215–233. https://doi.org/10.1086/648217

Parrish, J., Curtis, R.L., 1982. Atmospheric circulation, upwelling, and organic-rich rocks in the Mesozoic and Cenozoic eras. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 40, 31–66. https://doi.org/10.1016/0031-0182(82)90084-0

Peate, D.W., 1997. The Paraná-Etendeka Province. En: Mahoney, J.J., y Coffin, M. (Eds.). Large Igneous Provinces: Continental, Oceanic, and Planetary Flood Volcanism. Geophysical Monograph 100: 217-245. <u>https://doi.org/10.1029/GM100p0217</u>

Pedersen, T.F., Calvert, S.E., 1990. Anoxia vs. productivity: what controls the formation of organic- carbon-rich sediments and sedimentary rocks? Am. Assoc. Pet. Geol. Bull. 74, 454–466. https://doi.org/10.1306/0C9B232B-1710-11D7-8645000102C1865D

Pédro, G., 1979. Caractérisation générale des processus d l'altération hydrolytique. Base des méthodes géochimique et thermodynamique. Science du sol. Bull. A.F.E.S., 2-3,93–105.

Pellenard, P., Deconinck, J.F., 2006. Mineralogical variability of Callovo-Oxfordian clays from the Paris Basin and the Subalpine Basin. Comptes Rendus - Geosci. 338, 854–866. https://doi.org/10.1016/j.crte.2006.05.008

Perry, E., Hower, J., 1970. Burial Diagenesis in Gulf Coast Pelitic Sediments. Clays Clay Miner. 18, 165–177. <u>https://doi.org/10.1346/ccmn.1970.0180306</u>

Peters, K. E., 1986. Guidelines for Evaluating Petroleum Source Rock Using Programmed Pyrolysis. AAPG Bulletin, 70(3), 318–329.

Peters, K., Cassa, M., 1994. Applied Source Rock Geochemestry. In: Magoon, L., Dow, W., (Eds.). The petroleum system-from source to trap AAPG Memoir 60, 93–120.

Piper, D.Z., Calvert, S.E., 2009. A marine biogeochemical perspective on black shale deposition. Earth-Science Rev. 95, 63–96. <u>https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2009.03.001</u>

Pollastro, R.M. 1993. Considerations and applications of the illite/smectite geothermometer in hydrocarbon-bearing rocks of Miocene to Mississippian Age. Clays and Clay Minerals 41(2), 119–133.

Pouteau, C., Beaufort, D., Meunier, A., 1985. Les différents types d'altération hydrothermale des formations volcano-sedimentaires de Bossa (Haiti). Symp. Geodyn. des Caraïbes, Paris, 5–8.

Prámparo, M.B., Volkheimer, W., 1999. Palinología del Miembro Avile (Formación Agrio, Cretácico inferior) en el cerro de la Parva, Neuquén. Ameghiniana 36, 217–227.

Price, G.D., Passey, B.H., 2013. Dynamic polar climates in a greenhouse world: Evidence from clumped isotope thermometry of early cretaceous belemnites. Geology 41, 923–926. https://doi.org/10.1130/G34484.1

Price, G.D., Fozy, I., Pálfy, J., 2016. Carbon cycle history through the Jurassic-Cretaceous boundary: A new global δ 13C stack. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 451, 46–61. https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2016.03.016

Raiswell, R., 1988. Chemical model for the origin of minor limestone-shale cycles by anaerobicmethaneoxidation.Geology16:641–644.<a href="https://doi.org/10.1130/0091-7613(1988)016<0641:CMFTOO>2.3.CO;2">https://doi.org/10.1130/0091-7613(1988)016<0641:CMFTOO>2.3.CO;2

Rameil, N., 2005. Carbonate sedimentology, sequence stratigraphy and cyclostratography of the Tithonian in the Swiss and French Jura Mountains: a high-resolution record of changes in sea level and climate. GeoFocus 13, 246 p.

Ramos, V.A., 1999. Evolución Tectónica de la Argentina. En: Caminos, R. (Ed.), Geología Argentina. Instituto de Geología y Recursos Minerales, Anales 29, 715–759.

Ramos, V.A., 2010. The tectonic regime along the Andes: Present settings as a key for the Mesozoic regimens. Geological Journal 45, 2–25.

Ramos, V.A., Folguera, A., 2005. Tectonic evolution of the Andes of Neuquén: constraints derived from the magmatic arc and foreland deformation. En: Veiga, G. D., Spalletti, L. A., Howell, J. A. y Schwarz, E. (Eds). The Neuquén Basin: A Case Study in Sequence Stratigraphy and Basin Dynamics. The Geological Society of London, Special Publication 252, 15–35.

Ramos, V.A., Folguera, A., García Morabito, E., 2011. Las Provincias Geológicas del Neuquén. En: Leanza, H.A., Arregui, C., Carbone, O., Danieli, J.C., Vallés, J.M., (Eds.). Geología y recursos naturales de la provincia del Neuquén. Asociación Geológica Argentina. Relatorio del XVIII Congreso Geológico Argentino-Neuquén, 317–326. Rangin, C., Desprairies, A., Fontes, J.C., Jehanno, C., Vernhet, S., 1983. Metamorphic processes in sediments in contact with your oceanic crust-East Pacific rise, leg 65. En: Lewis, B.T.R, Robinson, P., et al., (Eds.). Init. Rep. Deep Sea Drill. Proj., 65, Washington (U.S. Gov. Print., Off.), 375–389.

Ravier, E., Martinez, M., Pellenard, P., Zanella, A., Tupinier, L., 2020. The milankovitch fingerprint on the distribution and thickness of bedding-parallel veins (beef) in source rocks. Mar. Pet. Geol. 122. <u>https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2020.104643</u>

Rawson, P.F., 1999. Long-distance correlations in the Valanginian-Hauterivian: Argentina - Western Mediterranean - NW Europe. Scr. Geol. 151–158.

Rees, P.M., Ziegler, A.M., Valdes, P.J., 2000. Jurassic phytogeography and climates: new data and model comparisons. En: Huber, B.T., Macleod, K.G., Wing, S.L. (Eds). Warm climates in Earth history. Cambridge University Press, 297-318.

Reijenstein, H.M., Posamentier, H.W., Bande, A., Lozano, F., Domínguez, R., Wilson, R., Catuneanu, O., Galeazzi, S., 2020. Seismic Geomorphology, Depositional Elements, and Clinoform Sedimentary Processes: Impact on Unconventional Reservoir Prediction. En: Minisini, D., Fantín, M., Lanusse Noguera, I., Leanza, H. (Eds.) Integrated Geology of Unconventionals: The case of the Vaca Muerta Play, Argentina. AAPG Memoir 121, 237–266. https://doi.org/10.1306/13682221M1203264

Remírez, M.N., Spalletti, L.A., Isla, M.F., 2020. Petrographic, mineralogical and geochemical characterization of fine-grained rocks of the Pilmatué Member (Upper Valanginian-lower hauterivian) of the Neuquén Basin (Argentina): Implications for siliciclastic input, carbonate productivity and redox conditions. J. South Am. Earth Sci. 102, 102663. https://doi.org/10.1016/j.jsames.2020.102663

Renne, P.R., Ernesto, M., Pacca, I.G., Coe, R.S., Glen, J.M., Prevot, M., Perrin, M., 1992. The age of Parana flood volcanism, rifting of Gondwanaland, and the Jurassic-Cretaceous boundary. Science 258, 975–979.

Riccardi, A.C., 1991. Jurassic and cretaceous marine connections between the Southeast Pacific and Tethys. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 87, 155–189. https://doi.org/10.1016/0031-0182(91)90134-D

Riccardi, A.C., 2015. Remarks on the Tithonian-Berriasian ammonite biostratigraphy of west central Argentina. Volumina Jurassica 13, 23–52.

Rich, T.H., Vickers-Rich, P., Gangloff, R.A., 2002. Polar dinosaurs. Science 295, 979–980

Riediger, C.L., Bloch, J.D., 1995. Depositional and diagenetic controls on source-rocks characteristics of the Lower Jurassic "Nordegg Member", western Canada. Journal of Sedimentary Research 65, 112–126.

Rietveld, H.M., 1969. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. Journal of Applied Crystallography 2, 65–71.

Rimmer, S.M., 2004. Geochemical paleoredox indicators in Devonian-Mississippian black shales,CentralAppalachianBasin(USA).Chem.Geol.206,373–391.https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.12.029

Rodgers, J., 1954. Terminology of limestone and related rocks: an interim report. Journal of Sedimentary Petrology 24(4), 225–234.

Rodrigues, N., Cobbold, P.R., Loseth, H., Ruffet, G., 2009. Widespread bedding-parallel veins of fibrous calcite ('beef') in a mature source rock (Vaca Muerta Fm, Neuquén Basin, Argentina): Evidence for overpressure and horizontal compression. J. Geol. Soc. London. 166, 695–709. https://doi.org/10.1144/0016-76492008-111

Rodríguez, M.F., 2011. El Grupo Malargüe (Cretácico Tardío-Paleógeno temprano) en la Cuenca Neuquina. En: Leanza, H.E., Arregui, C., Carbone, O., Danieli, J.C. y Vallés, J.M. (Eds.), Geología y Recursos Naturales de la Provincia del Neuquén. Asociación Geológica Argentina, Relatorio del XVIII Congreso Geológico Argentino, Neuquén, 245–264.

Rodríguez Blanco, L., 2016. Distribution and Source of Carbonate-Rich Intervals within the Vaca Muerta-Quintuco Mixed System, Neuquén Basin, Argentina. University of Miami. Open Access Theses, 145 p.

Rodríguez Blanco, L, Eberli, G., Swart, P., Weger, R., Tenaglia, M., 2018. Stable isotope signature of the Tithonian-Valanginian strata of the Vaca Muerta-Quintuco system in the Neuquén Basin. X Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos, Argentina, 43–59.

Rodríguez Blanco, L., Eberli, G.P., Weger, R.J., Swart, P.K., Tenaglia, M., Rueda Sanchez, L.E.,McNeill, D.F., 2020. Periplatform ooze in a mixed siliciclastic-carbonate system - Vaca MuertaFormation,Argentina.Sediment.Geol.396,105521.https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2019.105521

Rojas Vera, E.A., Mescua, J., Folguera, A., Becker, T.P., Sagripanti, L., Fennell, L., Orts, D., Ramos, V.A., 2015. Evolution of the Chos Malal and Agrio fold and thrust belts, Andes of Neuquén: Insights from structural analysis and apatite fission track dating. J. South Am. Earth Sci. 64, 418–433. <u>https://doi.org/10.1016/j.jsames.2015.10.001</u>

Roque, P.C. 1972. Bloque de San Rafael. En: Leanza, A.F., (Ed.). Geología Regional Argentina. Academia Nacional de Ciencias, 283–295.

Rosemblat, A., Lanusse Noguera, I., Dominguez, F., Guerberoff, D., 2016. Capítulo 12 : Bajada de Añelo. En: González, G., Vallejo, M.D., Kietzmann, D., Marchal, D., Desjardins, P., González Tomassini, F., Gómez Rivarola, L, Domínguez, R.F., Fantín, M. (Eds.). Transecta Regional de la Formación Vaca Muerta: integración de sísmica, registros de pozos, coronas y afloramientos, Instituto Argentino del Gas y Petróleo, Buenos Aires, 131–142.

Ross, D.J.K., Bustin, R.M., 2009. Investigating the use of sedimentary geochemical proxies for paleoenvironment interpretation of thermally mature organic-rich strata: Examples from the Devonian-Mississippian shales, Western Canadian Sedimentary Basin. Chem. Geol. 260, 1–19. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.10.027

Rossello, E.A., Cobbold, P.R., Diraison, M., Arnaud, N., 2002. Auca Mahuida (Neuquén basin, Argentina): a Quaternary shield volcano on a hydrocarbon-producing substrate. En: 5th International Symposium on Andean Geodynamics (ISAG 2002), Extended Abstracts, Toulouse, 549–552.

Ruffell, A.H., Price, G.D., Kessels, K., Mutterlose, J., Baraboshkin, E., Gröcke, D.R., 2002. Palaeoclimate indicators (clay minerals, calcareous nannofossils, stable isotopes) compared from two successions in the late Jurassic of the Volga Basin (SE Russia). Geol. J. 37, 17–33. https://doi.org/10.1002/gj.903

Ruffo Rey, L., Kietzmann, D., Bressan, G., 2018. Las calciesferas de la Formación Vaca Muerta (Tithoniano) en la sección del arroyo Covunco, provincia del Neuquén. Revista de la Asociación Geológica Argentina 72(2), 229–242.

Sælen, G., Tyson, R. V., Telnæs, N., Talbot, M.R., 2000. Contrasting watermass conditions during deposition of the Whitby Mudstone (Lower Jurassic) and Kimmeridge Clay (Upper Jurassic) formations, UK. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 163, 163–196. https://doi.org/10.1016/S0031-0182(00)00150-4

Sagasti, G., 2002. Estudio sedimentológico y de estratigrafía secuencial de las sedimentitas carbonáticas de la Formación Agrio (Cretácico Inferior), en el Sector Surmendocino de la Cuenca Neuquina, República Argentina. Tesis doctoral, Universidad Nacional de La Plata, 280 p.

Sánchez, N., Turienzo, M., Lebinson, F., Araujo, V., Coutand, I., Dimieri, L., 2015. Structural style of the Chos Malal fold and thrust belt, Neuquén basin, Argentina: Relationship between thickand thin-skinned tectonics. J. South Am. Earth Sci. 64, 399–417. https://doi.org/10.1016/j.jsames.2015.07.001

Sánchez, N.P., Coutand, I., Turienzo, M., Lebinson, F., Araujo, V., Dimieri, L., 2018. Tectonic Evolution of the Chos Malal Fold-and-Thrust Belt (Neuquén Basin, Argentina) From (U-Th)/He and Fission Track Thermochronometry. Tectonics 37, 1907–1929. https://doi.org/10.1029/2018TC004981

Sangüesa, F.J., Arostegui, J., Suarez-Ruiz, I., 2000. Distribution and origin of clay minerals in the Lower Cretaceous of the Alava Block (Basque-Cantabrian Basin, Spain). Clay Miner. 35, 393–410. https://doi.org/10.1180/000985500546864

Santos, R.V., Dantas, E.L., Oliveira, C.G. de, Alvarenga, C.J.S. de, Anjos, C.W.D. dos, Guimarães, E.M., Oliveira, F.B., 2009. Geochemical and thermal effects of a basic sill on black shales and limestones of the Permian Irati Formation. J. South Am. Earth Sci. 28, 14–24. https://doi.org/10.1016/j.jsames.2008.12.002

Sattler, F., Domínguez, R., Fantín, M., Desjardins, P., Reijenstein, H., Bande, A., Liberman, A., Nielsen, O., Santiago, M., Marchal, D. 2016. Anexo 2. En: González, G., Vallejo, M.D., Kietzmann, D., Marchal, D., Desjardins, P., González Tomassini, F., Gómez Rivarola, L, Domínguez, R.F., Fantín, M. (Eds.), Transecta Regional de la Formación Vaca Muerta: integración de sísmica, registros de pozos, coronas y afloramientos, Instituto Argentino del Gas y Petróleo, Buenos Aires, ANEXO 2.

Scasso, R.A., 2001. High-Frequency Explosive Volcanic Eruptions in a Late Jurassic Volcanic Arc: The Ameghino Formation, Antarctic Peninsula. J. Sediment. Res. 71, 101–106. <u>https://doi.org/10.1306/032100710101</u>

Scasso, R., Bausch, W., 1995. Geoquímica y transformaciones mineralógicas en concreciones carbonáticas durante la diagénesis temprana (Formación Ameghino, Península Antártica). Rev. la Asoc. Argentina Sedimentol. 2, 1–18.

Scasso, R.A., Limarino, C.O., 1997. Petrología y diagénesis de Rocas Clásticas. Asociación Argentina de Sedimentología Publicación Especial N°1, 259 p.

Scasso, R.A., Kiessling, W., 2001. Diagenesis of Upper Jurassic Concretions from the Antarctic Peninsula. J. Sediment. Res. 71, 88–100. <u>https://doi.org/10.1306/032800710088</u>

Scasso, R.A., Grunenberg, T., Bausch, W.M., 1989. Mineralogical and geochemical characterization of the Ameghino Formation mudstones (Upper Jurassic, Antarctic Peninsula) and its stratigraphical, diagenetical and paleoenvironmental meaning. Polarforschung 59, 179–198.

Scasso, R., Alonso, M., Lanés, S., Villar, H., Lippai, H., 2002. Petrología y geoquímica de una rítmica marga-caliza del Hemisferio Austral: EL Miembro Los Catutos (Formación Vaca Muerta), Tithoniano medio de la Cuenca Neuquina. Revista de la Asociación Geológica Argentina 52(2), 143–159.

Scasso, R., Alonso, M., Lanés, S., Villar, H., Laffitte, G., 2005. Geochemestry and petrology of a Middle Tithonian limestone-marl rhythmite in the Neuquén Basin, Argentina: depositional and burial story. En: Veiga, G., Spalletti, L., Howell, J., Schwarz, E. (Eds.): The Neuquén Basin, Argentina: A Case Study in Sequence Stratigraphy and Basin Dynamics, Geological Society, London, 207–229.

Scasso, R.A, Capelli, I.A, Cravero, F., Kietzmann, D.A., 2017a. Chlorite-rich clay associations in interbedded tuffs and mudstones: diagenetic implications. 16° International Clay Conference, Granada. Abstracts, 680.

Scasso, R.A., Föllmi, K., Spangenberg, J., Capelli, I., Catalano, J., Cravero, F., Kietzmann, D. 2017b. Concreciones dolomíticas de la Formación Quintuco en la localidad de Puerta Curaco, Cuenca Neuquina, Argentina. XX Congreso Geológico Argentino, Tucumán, 146–147.

Schieber, J., Southard, J. B., Thaisen, K., 2007. Accretion of mudstone beds from migrating floccule ripples. Science 318, 1760–1763. <u>https://doi.org/10.1126/science.1147001</u>

Schlager, W., 1989. Drowning unconformities on carbonate platforms. SEPM Spec. Publ. 44, 15–25.

Schnyder, J., Gorin, G., Soussi, M., Baudin, F., Deconinck, J.F., 2005. Enregistrement de la variation climatique au passage Jurassique/Crétacé´ sur la marge sud de la Téthys: minéralogie des argiles et palynofacies de la coupe du Jebel Meloussi (Tunisie Centrale, Formation Sidi Kralif). Bulletin de la Société Géologique de France 176(2), 171–182.

Schnyder, J., Ruffell, A., Deconinck, J.F., Baudin, F., 2006. Conjunctive use of spectral gamma-ray logs and clay mineralogy in defining late Jurassic-early Cretaceous palaeoclimate change (Dorset, U.K.). Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 229, 303–320. https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2005.06.027

Schöllhorn, I., Adatte, T., Van de Schootbrugge, B., Houben, A., Charbonnier, G., Janssen, N., Föllmi, K.B., 2020. Climate and environmental response to the break-up of Pangea during the Early Jurassic (Hettangian-Pliensbachian); the Dorset coast (UK) revisited. Glob. Planet. Change 185, 103096. <u>https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2019.103096</u>

Schwarz, E., 1999. Facies sedimentarias y modelo deposicional de la Formación Mulichinco (Valanginiano), Cuenca Neuquina Septentrional. Latin American Journal of Sedimentology and Basin Analysis 6, 37–59.

Schwarz, E., Spalletti, L.A., Veiga, G.D., 2011. La Formación Mulichinco (Cretácico temprano) en la Cuenca Neuquina. En: Leanza, H.E., Arregui, C., Carbone, O., Danieli, J.C. y Vallés, J.M. (Eds.), Geología y Recursos Naturales de la Provincia del Neuquén. Asociación Geológica Argentina, Relatorio del XVIII Congreso Geológico Argentino, Neuquén, 131–144.

Seibold, E., 1952. Chemische Untersuchungen zur Bankung im unteren Malm Schwabens. NeuesJahrbuch für Geologie, Abhandlung 95, 337–370.

Shaw D.B., Weaver C.E., 1965. The mineralogical composition of shales. J. Sed. Pet. 35, 213–222

Sheldon, N.D., Retallack, G.J., Tanaka, S., 2002. Geochemical climofunctions from North American soils and application to paleosols across the Eocene-Oligocene boundary in Oregon. J. Geol. 110, 687–696. <u>https://doi.org/10.1086/342865</u>

Shimoyama, T., lijima, A., 1976. Influence of temperature on coalification of Tertiary coal in Japan (summary). Mem. Am. Assoc. Pet. Geol., 25, 15–22.

Shimoyama, T., Iijima, A., 1978. Influence of temperature on coalification of Tertiary coal in Japan. Mem. Geol. SOC. Jpn., 1 5, 205–222.

Singer, A., 1984. The paleoclimatic interpretation of clay minerals in sediments - a review. Earth Sci. Rev. 21, 251–293. <u>https://doi.org/10.1016/0012-8252(84)90055-2</u>

Soeder, D.J., 2017. Unconventional: The development of natural gas from the Marcellus shale, Special Paper of the Geological Society of America. <u>https://doi.org/10.1111/gwat.12599</u>

Sosa Massaro, A., Frydman, M., Barredo, S. 2018. Estratigrafía mecánica de detalle aplicada al modelado geomecánico elástico anisotrópico en la Formación Vaca Muerta. Revista de la Asociación Geológica Argentina 75(2), 258–268.

Spacapan, J.B., Palma, J.O., Galland, O., Manceda, R., Rocha, E., D'Odorico, A., Leanza, H.A., 2018. Thermal impact of igneous sill-complexes on organic-rich formations and implications for petroleum systems: A case study in the northern Neuquén Basin, Argentina. Mar. Pet. Geol. 91, 519–531. <u>https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2018.01.018</u>

Spacapan, J.B., Ruiz, R., Manceda, R., D´Odorico, A., Rocha, E., Rojas Vera, E., Medialdea, A., Cattaneo, D., Palma, O., Leanza, H., Galland, O., 2020. Oil production from a Sill Complex within the Vaca Muerta Formation._En: Minisini, D., Fantín, M., Lanusse Noguera, I., Leanza, H. (Eds.) Integrated Geology of Unconventionals: The case of the Vaca Muerta Play, Argentina. AAPG Memoir 121, 529–554. https://doi.org/10.1306/13682221M1203264

Spalletti, L., Veiga, G.D., 2007. Variability of continental depositional systems during lowstand sedimentation: an example from the Kimmeridgian of the Neuquén Basin, Argentina. Latin American Journal of Sedimentology and Basin Analysis 14, 85–104.

Spalletti, L.A., Gasparini, Z., Veiga, G., Schwarz, E., Fernández, M., and Matheos, S., 1999. Facies anóxicas, procesos deposicionales y herpetofauna de la rampa marina tithoniana-berriasiana en la Cuenca Neuquina (Yesera del Tromen), Neuquén, Argentina. Revista Geológica de Chile 26, 109–123.

Spalletti, L., Franzese, J., Matheos, S., Schwarz, E., 2000. Sequence stratigraphy of a tidally dominated carbonate-siliciclastic ramp; the Tithonian-Early Berriasian of the Southern Neuquén Basin, Argentina. Journal of the Geological Society, 157, 443–446.

Spalletti, L.A., Queralt, I., Matheos, S.D., Colombo, F., Maggi, J., 2008a. Sedimentary petrology and geochemistry of siliciclastic rocks from the upper Jurassic Tordillo Formation (Neuquén Basin, western Argentina): Implications for provenance and tectonic setting. J. South Am. Earth Sci. 25, 440–463. <u>https://doi.org/10.1016/j.jsames.2007.08.005</u>

Spalletti, L.A., Veiga, G.D., Schwarz, E., Franzese, J., 2008b. Depósitos de flujos gravitacionales subácueos de sedimentos en el flanco activo de la cuenca neuquina durante el Cretácico Temprano. Rev. la Asoc. Geol. Argentina 63, 442–453.

Spalletti, L.A., Arregui, C.D., Veiga, G.D., 2011. La Formación Tordillo y equivalentes (Jurásico Tardío) en la Cuenca Neuquina. En: Leanza, H.E., Arregui, C., Carbone, O., Danieli, J.C. y Vallés, J.M. (Eds.), Geología y Recursos Naturales de la Provincia del Neuquén. Asociación Geológica Argentina, Relatorio del XVIII Congreso Geológico Argentino, Neuquén, 99–111.

Spalletti, L.A., Schwarz, E., Veiga, G.D., 2014. Geoquímica inorgánica como indicador de procedencia y ambiente sedimentario en sucesiones de lutitas negras: Los depósitos transgresivos titonianos (formación Vaca Muerta) de la Cuenca Neuquina, Argentina. Andean Geol. 41, 401–435. <u>https://doi.org/10.5027/andgeoV41n2-a07</u>

Spalletti, L., Pirrie, D., Veiga, G.D., Schwarz, E., Rollinson, G., Shail, R., Haberlah, D., Butcher, A., 2015. Análisis mineralógico integrado (Qemscan y DRX) de lutitas negras: Los depósitos tithonianos basales de la formación Vaca Muerta (Cuenca Neuquina, Argentina). Lat. Am. J. Sedimentol. Basin Anal. 22, 13–28.

Spalletti, L.A., Remírez, M.N., Sagasti, G., 2019. Geochemistry of aggradational - Progradational sequence sets of the Upper Jurassic – Lower Cretaceous Vaca Muerta shales (Añelo area, Neuquén Basin, Argentina): Relation to changes in accommodation and marine anoxia. J. South Am. Earth Sci. 93, 495–509. <u>https://doi.org/10.1016/j.jsames.2019.02.011</u>

Spangenberg, J. E., Zufferey, V., 2019. Carbon isotope compositions of whole wine, wine solid residue, and wine ethanol, determined by EA/IRMS and GC/C/IRMS, can record the vine water status-a comparative reappraisal. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 41, 2031–2043.

Spangenberg, J.E., Jacomet, S., Schibler, J., 2006. Chemical analyses of organic residues in archaeological pottery from Arbon Bleiche 3, Switzerland - Evidence for dairying in the late Neolithic. J. Archaeol. Sci. 33, 1–13.

Spinola, D.N., Pi-Puig, T., Solleiro-Rebolledo, E., Egli, M., Sudo, M., Sedov, S., Kühn, P., 2017. Origin of clay minerals in Early Eocene volcanic paleosols on King George Island, Maritime Antarctica. Sci. Rep. 7. <u>https://doi.org/10.1038/s41598-017-06617-x</u>

Spiro, B., 1991. Effects of minerals on Rock Eval pyrolysis of kerogen. J. Therm. Anal. 37, 1513–1522. <u>https://doi.org/10.1007/BF01913484</u>

Środoń, J. 1979. Correlation between coal and clay diagenesis in the Carboniferous of Upper Silesian Coal Basin. Proc. Int. Clay Conf. Oxford, 251–260.

Stackes, D.S., O'Neil, J.R., 1982. Mineralogy and stable isotope geochemistry of hydrothermally altered oceanic rocks. Earth Planet. Sci. Lett. 57, 285–304. <u>https://doi.org/10.1016/0012-821X(82)90151-0</u>

Stampfli, G.M., Borel, G.D., 2002. A plate tectonic model for the Paleozoic and Mesozoic constrained by dynamic plate boundaries and restored synthetic oceanic isochrons. Earth Planet. Sci. Lett. 196, 17–33. <u>https://doi.org/10.1016/S0012-821X(01)00588-X</u>

Stinco, L., Barredo, S., 2014. Vaca Muerta formation: An example of shale heterogeneities controlling hydrocarbon's accumulations. Soc. Pet. Eng. - SPE/AAPG/SEG Unconv. Resour. Technol. Conf. 2, 2854–2868. <u>https://doi.org/10.15530/urtec-2014-1922563</u>

Stinco, L., Barredo, S., 2016. The Argentina approach for developing unconventional gas resources. En: Grafton, Q., Cronshaw, I., Moore, M. (Eds). Risks, Rewards and Regulation of Unconventional Natural Gas. Cambridge University Press, 142–166. ISBN: 9781107120082

Stipanicic, P., 1969. El avance en los conocimientos del Jurásico Argentino a partir del esquema de Groeber. Revista de la Asociación Geológica Argentina 24, 367–388.

Stow, D.A., 1994. Deep sea sediment transport. En: Chorley, R.J. (Ed.). Sediment transport and depositional processes. Blackwell, Oxford. 257-291.

Suan, G., Rulleau, L., Mattioli, E., Suchéras-Marx, B., Rousselle, B., Pittet, B., Vincent, P., Martin, J.E., Léna, A., Spangenberg, J.E., Föllmi, K.B., 2013. Palaeoenvironmental significance of Toarcian black shales and event deposits from southern Beaujolais, France. Geol. Mag. 150, 728–742. https://doi.org/10.1017/S0016756812000970

Suan, G., Van De Schootbrugge, B., Adatte, T., Fiebig, J., Oschmann, W., 2015. Calibrating the magnitude of the Toarcian carbon cycle perturbation. Paleoceanography 30, 495–509. https://doi.org/10.1002/2014PA002758

Sucha, V., Kraus, I., Gerthofferova, H., Petes, J., Serekova, M., 1993. Smectite to illite conversion in bentonites and shales of the East Slovak Basin. Clay Minerals 28, 243–253.

Suess, E., Thiede, J., 1983. Coastal upwelling: Its sediment record. Part A: Responses of the sedimentary regime to present coastal upwelling. Plenum Press, New York, 604 p.

Summerhayes, C.P., Prell, P.I., Emeis, K.C. 1992. Upwelling systems: Evolution since the early Miocene. Geol. Soc. Spec. Publ., 64, Blackwell, Oxford, 519 p.

Sylwan, C., 2014. Source Rock properties of Vaca Muerta Formation, Neuquén Basin, Argentina. IX Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos, Mendoza, 365–386.

Tardy, Y., 1969. Géochimie des altérations. Etude des arènes et des eaux de quelques massifs cristallins d'Europe et d'Afrique. Mém. Serv. Carte géol. Als. Lorr., 31, 199 p.

Teruggi, M.E., 1964. A New and Important Occurrence of Sedimentary Analcime. SEPM J. Sediment. Res. Vol. 34, 761–767. <u>https://doi.org/10.1306/74d71186-2b21-11d7-8648000102c1865d</u>

Tiab, D., Donaldson, E.C., 2015. Petrophysics. Theory and Theory and Practice of Measuring Reservoir Rock and Fluid Transport Properties. Gulf Professional Publishing. 918 p.

Tissot, B., Welte, D., 1984. Petroleum Formation and Occurrence. 2nd edition. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York Tokio, 699 p.

Thiry, M., 2000. Palaeoclimatic interpretation of clay minerals in marine deposits : an outlook from the continental origin. Earth-Science Rev. 49, 201–221.

Tomezzoli, R.N., Japas, M.S. 2006. Resultados paleomagnéticos preliminares en las sedimentitas neo-paleozoicas de la Formación El Imperial, Bloque de San Rafael, Mendoza. Revista de la Asociación Geológica Argentina 61(3), 7–-84.

Tribovillard, N., Algeo, T.J., Lyons, T., Riboulleau, A., 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. Chem. Geol. 232, 12–32. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.02.012

Tucker, M., Wright, P., 1990. Carbonate Sedimentology. Blackwell Science Ltd, 482 p.

Tunik, M., Folguera, A., Naipauer, M., Pimentel, M., Ramos, V.A., 2010. Early uplift and orogenicdeformation in the Neuquén Basin: Constraints on the Andean uplift from U-Pb and Hf isotopicdataofdetritalzircons.Tectonophysics489,258–273.https://doi.org/10.1016/j.tecto.2010.04.017

Turienzo, M.M., 2009. La estructura de la Faja Corrida y Plegada de Malargüe en la zona del Rio Diamante (34° 30'-34° 50' L . S .) y su relación con la Cordillera Frontal, Provincia de Mendoza. Rev. la Asoc. Geológica Argentina 65, 123–139.

Uliana, M.A., Legarreta, L., Laffitte, G., Villar, H., 2014. Estratigrafía y geoquímica de las facies generadores de hidrocarburos en las cuencas petrolíferas de Argentina. visión regional de las rocas madre como puntos de partida para su exploración como recursos no convencionales. IX Congreso de Exploración y desarrollo de Hidrocarburos, Mendoza, 3–92.

Uličný, D., Hladíková, J., Attrep, M.J., Čech, S., Hradecká, L., Svobodová, M., 1997. Sea-level changes and geochemical anomalies across the Cenomanian-Turonian boundary: Pecinov quarry, Bohemia. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 132, 265–285. https://doi.org/10.1016/S0031-0182(97)00055-2

Utada, M. 2001. En: Bish, D.L., Ming, D.W. (Eds.) Natural zeolites: occurrence, properties, applications. Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy and Geochemestry 45, 277–300.

Utada, M., Minato, H., 1971. Analcime nodule from Yusato, Shimane Prefecture the mode of occurrence and genetical relation to the migration of sodium. Sci Paper, Coll Gen Educ, Univ Tokyo 21, 63–78

Uysal, I.T., Glikson, M., Golding, S.D., Audsley, F., 2000. The thermal history of the Bowen Basin, Queensland, Australia: Vitrinite reflectance and clay mineralogy of late Permian Coal Measures. Tectonophysics 323, 105–129. <u>https://doi.org/10.1016/S0040-1951(00)00098-6</u>

Vallejo, M.D., González, G., 2016. Capítulo 1: Introducción. En: González, G., Vallejo, M.D., Kietzmann, D., Marchal, D., Desjardins, P., González Tomassini, F., Gómez Rivarola, L, Domínguez, R.F., Fantín, M. (Eds.). Transecta Regional de la Formación Vaca Muerta: integración de sísmica, registros de pozos, coronas y afloramientos, Instituto Argentino del Gas y Petróleo, Buenos Aires, 1–4.

Vallejo, M.D., González Tomassini, F., Fantín, M., Reijenstein, H., Cuervo, S., Crousse, L. 2016. Capítulo 19: El Trapial. En: González, G., Vallejo, M.D., Kietzmann, D., Marchal, D., Desjardins, P., González Tomassini, F., Gómez Rivarola, L, Domínguez, R.F., Fantín, M. (Eds.). Transecta Regional de la Formación Vaca Muerta: integración de sísmica, registros de pozos, coronas y afloramientos, Instituto Argentino del Gas y Petróleo, Buenos Aires, 205–218.

Van De Schootbrugge, B., Föllmi, K.B., Bulot, L.G., Burns, S.J., 2000. Paleoceanographic changes during the early Cretaceous (Valanginian-Hauterivian): Evidence from oxygen and carbon stable isotopes. Earth Planet. Sci. Lett. 181, 15–31. <u>https://doi.org/10.1016/S0012-821X(00)00194-1</u>

Veiga, G..D., Spalletti, L.A., Schwarz, E., 2011. El Miembro Avilé de la Formación Agrio (Cretácico temprano). En: Leanza, H.E., Arregui, C., Carbone, O., Danieli, J.C. y Vallés, J.M. (Eds.), Geología y Recursos Naturales de la Provincia del Neuquén. Asociación Geológica Argentina, Relatorio del XVIII Congreso Geológico Argentino, Neuquén, 161–173.

Velde, B., 1985. Clay Minerals: A Physico-chemical Explanation of their Occurrence. Elsevier Amsterdam. 427 p.

Velde, B., 1995. Origin and Mineralogy of Clays. Clays and the Environment. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 348 p.

Velde, B., Vasseur, G., 1992. Estimation of the diagenetic smectite to illite transformation in time-temperature space. Am. Mineral. 77, 967–976.

Velde, B., Meunier, A., 2008. The origin of clay minerals in soils and weathered rocks. Springer Verlag Berlin Heidelberg, 406p.

Velo, D., Gutiérrez, F., Achem, E., Borghi, P., Delpino, D., 2011. La Formación Mulichinco en el Yacimiento Cañadón Amarillo, Caracterización del reservorio y heterogeneidad, Cuenca Nuequina, Argentina. VIII Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos, Argentina, 85–106.

Vennari, V. V., Lescano, M., Naipauer, M., Aguirre-Urreta, B., Concheyro, A., Schaltegger, U., Armstrong, R., Pimentel, M., Ramos, V.A., 2014. New constraints on the Jurassic-Cretaceous boundary in the High Andes using high-precision U-Pb data. Gondwana Res. 26, 374–385. https://doi.org/10.1016/j.gr.2013.07.005

Vennari, V.V., 2016. Tithonian ammonoids (cephalopoda, Ammonoidea) from the Vaca Muerta Formation, Neuquén basin, west-central Argentina. Palaeontograph. Abt. A Palaeozool. Stratigraph. 306 (1–6), 85–165.

Vergani, G., Tankard, A.J., Belotti, H.J., Welsnik, H.J., 1995. Tectonic evolution and paleogeography of the Neuquén Basin. En: Tankard, A.J., Suárez Sorucco, R., Welsnik, H.J. (eds.). Petroleum Basins of South America. American Association of Petroleum Geologists Memoir 62, 383–402.

Vittore, F., Quiroga, J., Foster, M., Sagasti, G., 2016. Capítulo 8: Loma Campana. En: González, G., Vallejo, M.D., Kietzmann, D., Marchal, D., Desjardins, P., González Tomassini, F., Gómez Rivarola, L, Domínguez, R.F., Fantín, M. (Eds.). Transecta Regional de la Formación Vaca Muerta: integración de sísmica, registros de pozos, coronas y afloramientos, Instituto Argentino del Gas y Petróleo, Buenos Aires, 83–93.

Vittore, F., Licitra, D., Quiroga, J., Hernández, C., 2017. Geología y desarrollo de la Fm. Vaca Muerta en el yacimiento Loma Campana, Cuenca Neuquina, Argentina. XX Congreso Geológico Argentino, San Miguel de Tucumán, 173–178.

Vittore, F., Licitra, D., Monti, L., Lanusse Noguera, I., Hernández, C., Reijenstein, H., Quiroga, J., 2020. Full development pase of the Loma Campana block: black oil to gas and condensate windows. En: Minisini, D., Fantín, M., Lanusse Noguera, I., Leanza, H. (Eds.) Integrated Geology of Unconventionals: The case of the Vaca Muerta Play, Argentina. AAPG Memoir 121, 417–444. https://doi.org/10.1306/13682221M1203264

Volkheimer, W., Rauhut, O., Quattrocchio, M., Martinez, M., 2008. Jurassic paleoclimates in Argentina, a review. Revista de la Asociación Geológica Argentina 63(4), 549–556.

Walker, G. P., 1981. Plinian eruptions and their products. Bulletin Volcanologique 44(3): 223–240. <u>https://doi.org/10.1007/BF02600561</u>

Walker, T.R. 1984. Diagenetic albitization of potassium feldspar in arkosic sandstones: Journal of Sedimentary Petrology 54, 3–16.

Wang, Z., Krupnick, A., 2013. A Retrospective review of Shale Gas Development in the United States. What Led to the Boom?. Resources for the future, 1–39.

Weaver, C.E. 1931. Paleontology of the Jurassic and Cretaceous of West Central Argentina. Memoirs University of Washington 1, 469 p.

Wedepohl, K. H., 1971. Environmental influences on the chemical composition of shales and clays. In: Ahrens, L.H., Press, F., Runcorn, S.K., Urey, H.C., (Eds.). Physics and chemistry of the earth, 307-331.

Weger, R.J., Murray, S.T., McNeill, D.F., Swart, P.K., Eberli, G.P., Rodriguez Blanco, L., Tenaglia, M., Rueda, L.E., 2019. Paleothermometry and distribution of calcite beef in the Vaca Muerta Formation, Neuquén Basin, Argentina. Am. Assoc. Pet. Geol. Bull. 103, 931–950. https://doi.org/10.1306/10021817384

Weissert, H., 1989. C-Isotope stratigraphy, a monitor of paleoenvironmental change: A case study from the early cretaceous. Surv. Geophys. 10, 1–61. <u>https://doi.org/10.1007/BF01901664</u>

Weissert, H., Lini, A., Föllmi, K.B., Kuhn, O., 1998. Correlation of Early Cretaceous carbon isotope stratigraphy and platform drowning events: A possible link? Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 137, 189–203. <u>https://doi.org/10.1016/S0031-0182(97)00109-0</u>

Wendler, I., 2013. A critical evaluation of carbon isotope stratigraphy and biostratigraphic implications for Late Cretaceous global correlation. Earth-Science Rev. 126, 116–146. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2013.08.003

Whitham, A.G., 1993. Facies and depositional processes in an Upper Jurassic to Lower Cretaceous pelagic sedimentary sequence, Antarctica. Sedimentology 40, 331–349. https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.1993.tb01767.x

Wignall, P.B., Myers, K.J., 1988. Interpreting benthic oxygen levels in mudrocks: A new approach. Geology 16, 452–455. <u>https://doi.org/10.1130/0091-7613(1988)016<0452:IBOLIM>2.3.CO;2</u>

Wignall, P.B., Newton, R., 1998. Pyrite framboid diameter as a measure of oxygen deficiency in ancient mudrocks. American Journal. Am. J. Sci. 298, 537–552.

Wignall, P.B., Ruffell, A.H., 1990. The influence of a sudden climatic change on marine deposition in the Kimmeridgian of northwest Europe. J. - Geol. Soc. 147, 365–371. https://doi.org/10.1144/gsjgs.147.2.0365

Wignall, P.B., Twitchett, R.J., 1996. Oceanic anoxia and the end Permian mass extinction. Science 272, 1155-1158.

Wilson, R.D., Schieber, J., 2017. Association Between Wave- and Current-aided Hyperpycnites and Flooding Surfaces in Shelfal Mudstones: an Integrated Sedimentologic, Sequence Stratigraphic, and Geochemical Approach. J. Sediment. Res. 87, 1143–1155. https://doi.org/10.2110/jsr.2017.62

Wilson, M.J., Wilson, L., 2014. Clay mineralogy and shale instability: an alternative conceptual analysis. Clay Miner. 49, 127–145. <u>https://doi.org/10.1180/claymin.2014.049.2.01</u>

Wilson, L., Wilson, M.J., Green, J., Patey, I., 2014. The influence of clay mineralogy on formation damage in North Sea reservoir sandstones: A review with illustrative examples. Earth-Science Rev. 134, 70–80. <u>https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2014.03.005</u>

Wilson, M.J., Shaldybin, M. V., Wilson, L., 2016. Clay mineralogy and unconventional hydrocarbon shale reservoirs in the USA. I. Occurrence and interpretation of mixed-layer R3 ordered illite/smectite. Earth-Science Rev. 158, 31–50. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2016.04.004

Wimbledon, W., Reháková, D., Svobodová, A., Elbra, T., Schnabl, P., Pruner, P., Šifnerová, K., Kdýr, Š., Dzyuba, O., Schnyder, J., Galbrun, B., Košťák, M., Vaňková, L., Copestake, P., Hunt, C., Riccardi, A., Poulton, T., Bulot, L., Frau, C., De Lena, L., 2020. The proposal of a GSSP for the Berriasian Stage (Cretaceous System): Part 1. Vol. Jurassica XVIII, 53–106. https://doi.org/10.7306/vj.18.5

Wojdyr, M., 2010. Fityk: A general-purpose peak fitting program. J. Appl. Crystallogr. 43, 1126–1128. <u>https://doi.org/10.1107/S0021889810030499</u>

Worden, R.H., Morad, S., 2003. Clay minerals in sandstones: controls on formation, distribution and evolution. En: Worden, R.H. y Morad, S. (Eds.): Clay minerals cements in Sandstones, International Association of Sedimentologists, Special Publication 34, 3–41.

Worden, R.H., Griffiths, J., Wooldridge, L.J., Utley, J.E.P., Lawan, A.Y., Muhammed, D.D., Simon, N., Armitage, P.J., 2020. Chlorite in sandstones. Earth-Science Rev. 204, 103105. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2020.103105

Wortmann, U.G., Weissert, H., 2000. Tying platform drowing to perturbations of the global carbon cycle with a δ 13COrg-curve from the Valanginian of DSDP Site 416. Terra Nov. 12, 289–294. <u>https://doi.org/10.1046/j.1365-3121.2000.00312.x</u>

Xu, G., Deconinck, J., Feng, Q., Baudin, F., Pellenard, P., Shen, J., Bruneau, L., 2017. Clay mineralogical characteristics at the Permian–Triassic Shangsi section and their paleoenvironmental and/or paleoclimatic significance. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 474, 152–163. <u>https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2016.07.036</u>

Yagupsky, D.L., Cristallini, E.O., Fantín, J., Valcarce, G.Z., Bottesi, G., Varadé, R., 2008. Oblique half-graben inversion of the Mesozoic Neuquén Rift in the Malargüe Fold and Thrust Belt, Mendoza, Argentina: New insights from analogue models. J. Struct. Geol. 30, 839–853. https://doi.org/10.1016/j.jsg.2008.03.007

Yi-Kai, G., Zhen-Kui, J., Jian-Hua, Z., Xin, W., Zhen-Peng, Z., Yang, W., 2017. Clay minerals in shales of the Lower Silurian Longmaxi Formation in the Eastern Sichuan Basin, China. Clay Miner. 52, 217–233. <u>https://doi.org/10.1180/claymin.2017.052.2.04</u>

Yoshida, H., Yamamoto, K., Minami, M., Katsuta, N., Sin-Ichi, S., Metcalfe, R., 2018. Generalized conditions of spherical carbonate concretion formation around decaying organic matter in early diagenesis. Sci. Rep. 8, 1–10. <u>https://doi.org/10.1038/s41598-018-24205-5</u>

Yrigoyen, M.R., 1991. Hydrocarbon resources from Argentina. En: World Petroleum Congress, Buenos Aires. Petrotecnia 13, 38–54.

Zakharov, V.A., Rogov, M.A. 2003. Boreal-Tethyan mollusk migrations at the Jurassic-Cretaceous boundary time and biogeostratigraphic ecotone position in the northern hemisphere. Stratigr. Geol. Correl. 11, 152-171.

Zamora Valcarce, G., Zapata, T., Ramos, V.A., Rodríguez, F., Bernardo, L. 2009. Evolución tectónica del frente andino en Neuquén. Revista de la Asociación Geológica Argentina 65(1), 192–203.

Zanettini, J.C., Leanza, H.A., Giusiano, A., Santamaría, G., 2010. Hoja Geológica 3972-II, Loncopué, provincia del Neuquén. Instituto de Geología y Recursos Minerales, Servicio Geológico Minero Argentino, Buenos Aires, Boletin 381, 93 p.

Zavala, C., 2000. Nuevos avances en la sedimentología y estratigrafía secuencial de la Formación Mulichinco en la Cuenca Neuquina. Boletín de Informaciones Petroleras 63, 40–54.

Zeiss, A., Leanza, H. 2010. Upper Jurassic (Tithonian) ammonites from the lithographic limestones of the Zapala region, Neuquén Basin, Argentina. Beringeria 41, 23–74.

Zeller, M., Verwer, K., Eberli, G.P., Massaferro, J.L., Schwarz, E., Spalletti, L., 2015. Depositional controls on mixed carbonate-siliciclastic cycles and sequences on gently inclined shelf profiles. Sedimentology 62, 2009–2037. <u>https://doi.org/10.1111/sed.12215</u>

Anexo

Región de Zapala: localidad de Los Catutos

Formación	Miembro	Muestra	Alt (m)	C (wt.%)	Ca (wt.%)	Dol (wt.%)	P (wt.%)	FK (wt.%)	Fel Tot (wt.%)	Z (wt.%)	Pi (wt.%)	Fa (wt.%)	Ma (wt.%)	Inv. I. Det
		EM_1	0.0	30	2	0	9	12	21	0	0	0	47	0.02
	5	EM_8	1.9	25	37	0	6	3	9	0	0	0	28	0.60
	eric	EM_19	3.4	23	3	0	5	4	9	5	0	0	59	0.03
	fu	EM_32	5.4	25	3	0	9	7	16	0	0	0	56	0.03
ica Muerta tos Vaca Muerta	erta	EM_41	8.0	31	2	0	11	11	22	0	0	0	45	0.02
	Mu	EM_54	24.5	27	12	0	14	3	17	4	0	0	39	0.14
	ca	EM_79	43.5	7	68	0	2	2	4	0	0	2	18	2.34
	<pre></pre>	EM_85	49.3	8	74	0	1	1	2	0	0	1	14	3.08
		EM_95	55.4	8	79	0	1	1	2	0	0	1	10	3.95
	so	EM_110	63.7	29	7	0	3	3	6	11	0	0	47	0.09
Vac	itut	EM_133	92.7	19	45	0	6	3	9	0	0	2	24	0.87
	Ca	EM_145	100.9	11	64	0	4	2	6	0	0	3	16	1.94
-	Fo	EM_159	112.6	5	76	1	2	1	3	0	0	1	15	3.35
	a	COV 100	139.4	14	59	0	2	2	4	0	0	2	21	1.51
	perior	COV 107	162.1	22	22	10	12	7	19	7	0	0	20	0.52
		COV 110	171.9	27	6	0	9	11	20	0	0	0	45	0.07
	Sul	COV 111	176.9	33	27	0	11	8	19	0	0	0	22	0.36
	>	COV 116	193.4	27	7	0	10	10	20	0	0	0	47	0.07
		COV 117	200.0	27	7	0	12	9	21	0	0	0	45	0.08
		COV 121	212.1	34	1	0	22	8	30	0	0	0	35	0.01
		COV 122	239.0	34	6	0	16	6	22	14	0	0	24	0.08
		COV 125	263.6	25	10	0	11	7	18	0	0	0	47	0.11
fu		COV 130	290.0	15	27	0	5	6	11	0	0	0	47	0.37
Leu		COV 133	329.0	16	34	0	12	5	17	0	0	1	32	0.52
ú		COV 136	342.4	21	20	0	20	8	28	0	0	1	30	0.25
Pic		COV 138	376.8	23	18	0	16	5	21	3	0	1	34	0.23
		COV 140	400.2	6	21	0	22	3	25	0	0	2	46	0.27
		COV 141	409.1	15	3	0	10	9	19	0	0	0	64	0.03
		COV 145	420.0	19	18	0	22	7	29	0	0	0	34	0.22
		COV 147	425.6	18	30	0	19	8	27	0	0	0	25	0.43

Tabla 1: Mineralogía total de las fangolitas y margas del sistema Vaca Muerta-Picún Leufú en la localidad de Los
 Catutos. La alturas están referidas a la base de la Fm. Vaca Muerta. Abreviaciones: C = Cuarzo, Ca = Calcita, Dol = Dolomita, P = Plagioclasa, FK = Feldespato potásico, Fel tot = Feldespatos totales, Z = Zeolitas, Pi = Pirita, Fa = Fluorapatita, Ma = Minerales de arcilla, Inv. I. Det = Inverso del índice detrítico.

Formación	Miembro	Muestra	Alt (m)	Es (%)	I/S (R1) %	1 (%)	Cao (%)	Chl (%)	C/S (%)	FWHM Es (°20)
		EM 1	0.0	0	91	6	3	0	0	n.d.
	5	EM 8	1.9	11	8	15	28	38	0	n.d.
	feri	EM 19	3.4	85	6	0	9	0	0	1.49
	u e	EM 32	5.4	55	25	6	14	0	0	1.91
	erte	EM 41	8.0	16	54	25	4	0	0	1.62
	Mu	EM 54	24.5	95	3	0	1	0	0	1.16
Muerta	ICa	EM 79	43.5	74	6	10	11	0	0	1.24
	20	EM_85	49.3	94	0	6	0	0	0	0.86
		EM_95	55.4	52	9	23	16	0	0	0.69
a Z	os	EM_110	63.7	96	1	0	3	0	0	1.02
Vac	tut	EM_133	92.7	92	0	4	0	4	0	1.11
	s Ca	EM_145	100.9	92	0	4	4	0	0	1.36
	P	EM_159	112.6	84	6	7	2	0	0	1.12
-	Vaca Muerta Superior	COV 100	139.4	81	7	10	2	0	0	0.85
		COV 107	162.1	66	6	13	0	15	0	0.89
		COV 110	171.9	51	23	26	0	0	0	0.94
		COV 111	176.9	62	6	20	0	12	0	0.72
		COV 116	193.4	73	7	14	0	6	0	1.75
		COV 117	200.0	43	14	29	0	14	0	0.77
		COV 121	212.1	83	0	7	2	8	0	0.97
		COV 122	239.0	41	2	8	14	35	0	0.81
		COV 125	263.6	40	26	20	4	10	0	1.29
fú		COV 130	290.0	77	11	12	0	0	0	1.21
Leu		COV 133	329.0	53	5	18	11	12	0	1.49
L L		COV 136	342.4	64	19	10	5	3	0	1.31
Pic		COV 138	376.8	72	0	3	0	0	25	1.00
		COV 140	400.2	24	0	1	0	0	74	0.76
		COV 141	409.1	91	0	7	0	3	0	1.37
		COV 145	420.0	85	0	9	0	6	0	0.92
		COV 147	425.6	81	0	4	0	14	0	0.88

Tabla 2: Mineralogía de arcillas de las fangolitas y margas del sistema Vaca Muerta-Picún Leufú en la localidad de Los Catutos. La alturas están referidas a la base de la Fm. Vaca Muerta. Abreviaciones: Es = Esmectita, I/S = Interestratificados Illita/esmectita, I= Illita, Cao = Caolinita, ChI = Clorita, C/S = Interestratificados clorita/esmectita, FWHM Sm = Ancho altura mitad (*full width at half maximum*) de la esmectita.

Formación	Intervalo/ miembro	Muestra	Alt (m)	C (wt.%)	Ca (wt.%)	P (wt.%)	FK (wt.%)	Fel tot (wt.%)	Pi (wt.%)	Fa (wt.%)	Ma (wt.%)	Ca/Ma
		CM1	1.2	10	55	20	0	20	0	1	13	4.2
		CM2	5.5	29	3	38	1	39	0	0	28	0.1
	<u>ب</u>	CM3	13.9	48	0	29	2	31	0	1	19	0.0
	erio	CM4	19.9	40	1	33	3	36	0	0	23	0.0
	Infe	CM6	44 3	38	22	15	2	17	1	1	22	1.0
	erta	CM7	53.8	40	1	26	2	28	0	0	31	0.0
	Mue	CM8	67.3	23	20	26	2	28	0	1	27	0.7
	ca	CM9	76.9	25	0	35	2	37	0	1	37	0.0
	Va	CM10	89.4	25	19	23	2	25	0	0	31	0.6
		CM12	103.6	39	1	29	1	30	0	0	29	0.0
		CM14	127.5	20	24	23	1	23	0	1	23	1.0
rta		CM15	145.3	20	4	48	1	49	0	1	26	0.2
Aue		CM17	176.8	16	53	14	0	14	0	1	17	3.1
A BS		CM18	193.3	29	29	14	1	15	1	1	26	1.1
Vac		CM20	220.5	21	55	4	0	4	0	2	18	3.1
	J.	CM21	232.2	35	32	9	2	11	0	1	20	1.6
	eric	CM24	239.3	29	23	15	1	10	0	1	32	1.4
	Vaca Muerta Sur	CM26	264.8	22	35	10	1	11	0	0	32	11
		CM27	282.5	19	47	7	1	8	0	1	25	1.9
		CM28	283.3	22	41	8	1	9	0	0	27	1.5
		CM31	301.3	32	17	15	1	16	0	1	33	0.5
		CM32	318.3	36	2	25	1	26	0	0	36	0.1
		CM33	327.3	14	46	8	1	9	0	1	29	1.6
		CM35	334.4	19	40	5	1	13	0	0	35	11
		CM36bis	338.6	22	48	2	0	2	0	1	27	1.8
		CM37	347.1	18	27	14	1	15	1	0	39	0.7
		CM38	355.6	12	47	8	1	9	0	1	31	1.5
		CM39	361.6	14	48	8	1	9	1	1	29	1.7
		CM40	367.6	16	37	11	1	12	0	0	35	1.1
		CM41	3/7.6	16	28	9	2	11	0	0	44	0.6
	so	CIVI42 CM43	400.6	14	32	14	2	13	0	0	45	0.4
		CM44	412.4	14	50	8	1	9	0	1	25	2.0
		CM45	424.9	20	33	10	1	11	0	0	35	0.9
	LLO	CM46	440.0	24	41	8	1	9	0	1	24	1.7
	o Ba	CM46bis	440.4	20	35	10	2	12	0	0	31	1.1
	esto	CM47	456.9	29	4	15	3	18	0	0	50	0.1
	Pue	CM48	480.9	1/	43	8	0	8	0	1	32	1.3
		CM50	516.4	23	27	15	2	17	0	0	38	0.7
		CM184	532.5	23	12	19	2	21	0	0	44	0.3
		CM183	554.3	18	26	15	1	16	0	0	40	0.7
		CM180	573.6	18	38	9	1	10	2	0	32	1.2
		CM179	581.0	19	24	14	2	16	0	1	40	0.6
		CM1/8	590.7	20	18	14	2	16	0	0	45	0.4
		CM175	604.5	16	31	10	2	13	0	0	30	0.2
		CM174	614.8	17	19	13	2	15	1	0	48	0.4
		CM173	621.5	11	28	9	2	11	0	1	50	0.6
8		CM172	628.0	22	8	18	1	19	0	0	50	0.2
ntuc		CM171	639.9	15	24	16	1	17	0	0	43	0.6
Juir		CM170	651.1	25	1	15	2	17	0	0	56	0.0
5		CM169	668.2	1/	29	11	1	12	0	0	41	0.7
		CM167	672.0	19	3	13	2	15	2	0	61	0.2
		CM166	677.5	22	0	14	2	16	0	0	62	0.0
		CM165	683.6	21	1	15	2	17	0	0	59	0.0
		CM164	686.5	24	2	11	2	13	0	0	60	0.0
	E	CM163	692.6	24	4	16	2	18	0	0	53	0.1
	Vise	CM162	700.3	28	8	13	2	15	0	0	49	0.2
	La	CM160	714.9	29	2	18	2	17	0	0	49 52	0.0
	irro	CM159	721.2	28	2	14	1	15	0	0	55	0.0
	C	CM158	727.0	36	5	12	2	14	0	0	46	0.1
		CM157	735.4	35	0	17	2	19	0	0	46	0.0
		CM156	744.1	34	0	14	3	17	0	0	50	0.0
		CM155	748.2	29	0	19	1	20	0	0	50	0.0
		CM210	757.9	24	2	1/	2	19	0	0	53 40	0.1
		CM211	784.9	28	0	21	2	22	0	0	49	0.0
		CM214	825.1	25	0	19	2	21	0	0	53	0.0
		CM215	840.2	24	0	10	2	12	0	0	64	0.0
		CM216	855.9	23	1	15	2	17	0	0	59	0.0
		CM51	865.0	25	2	16	2	18	0	0	54	0.0
		CM217	870.4	23	3	16	2	18	0	0	57	0.1
	1	CM218	883.0	31	2	9	1	10	0	0	56	0.0
		CM220	921.2	23	0	13	4	26	0	0	43	0.0
Mulichinco		CM221	946.9	24	1	24	2	26	0	0	49	0.0
		CM222	979.1	28	3	22	2	24	0	0	45	0.1
		CM224	1030 5	22	11	12	2	14	0	0	52	0.2

Región de Chos Malal: localidad de Chacay Melehue

Tabla 3: Mineralogía total de las fangolitas y margas del sistema Vaca Muerta-Quintuco en la localidad de ChacayMelehue. La alturas están referidas a la base de la Fm. Vaca Muerta. Abreviaciones: C = Cuarzo, Ca = Calcita, P =Plagioclasa, FK = Feldespato potásico, Fel tot = Feldespatos totales, Pi = Pirita, Fa = Fluorapatita, Ma = Minerales de
arcilla, Ca/Ma = Calcita/Minerales de arcilla.

Formación	Intervalo/ Miembro	Muestra	Alt (m)	Es (%)	I/S (%)	I (%)	Chl (%)	Cao (%)	Chl *002 (%)	Chl *003 (%)	Chl *00 (%)
		CM1	1.2	0	58	42	0	0			
		CM2	5.5	0	54	46	0	0	-		
	-	CM3	13.9	0	59	41	0	0			
	erio	CIVI4	19.9	0	50	34	0	0			
	Infe	CIVI5 CM6	27.1	0	29	41	0	0	-		
	rta	CM7	53.8	0	72	20	7	0			
	Aue	CM8	67.3	0	86	10	2	2	27	32	41
	AB	CM9	76.9	0	79	21	0	0			
	Vac	CM10	89.4	0	85	15	0	0			
		CM12	103.6	0	75	19	6	0			
		CM13	115.5	0	65	21	9	5			
ro.		CM14	127.5	0	72	21	7	0			
lert		CM15	145.3	0	78	16	6	0			
Mu		CM17	1/6.8	0	54	14	2/	5	50	33	18
gca		CIVI18	193.3	0	58	21	21	0	4/	39	14
No.		CM21	220.5	0	58	24	28	0	4/	32	21
	or	CM23	232.2	0	57	27	16	0	47	26	26
	peri	CM24	200.0	0	44	37	19	0	36	30	34
	Sup	CM26	264.8	0	17	12	72	0	77	10	13
	rta	CM27	282.5	0	15	12	73	0	71	16	13
	Iner	CM28	283.3	0	26	18	56	0	77	9	14
	N	CM31	301.3	0	62	30	7	0			
	/ace	CM32	318.3	0	69	22	9	0			
	2	CM33	327.3	0	40	16	44	0	73	12	14
		CM35	333.4	0	33	9	58	0	80	9	11
		CM36	334.4	0	6	2	92	0	83	6	11
		CM36bis	338.6	0	17	17	66	0	75	14	11
		CM37	347.1	0	34	17	49	0	77	10	13
		CM38	355.6	0	54	10	36	0	78	12	10
		CM39	361.6	0	30	10	59	0	81	9	10
		CM40	367.6	0	39	20	41	0	76	13	11
		CM41	377.6	0	70	23	6	0	~		
		CM42	388.6	0	36	24	40	0	61	8	32
		CIVI43	400.6	0	70	1/	14	0	54	20	20
	S	CIVI44	412.4	0	65	20	9	0	30	42	22
	esto Barro	CM46bic	424.9	0	50	22	4	0			
		CM47	440.4	0	52	17	0	0			
		CM48	430.9	0	56	38	6	0			
	Pue	CM49	500.4	0	53	27	20	0	-		-
		CM50	516.4	0	50	24	25	0	64	14	23
		CM184	532.5	0	56	23	21	0	61	15	24
		CM183	554.3	0	46	19	34	0	67	19	15
		CM180	573.6	0	43	13	44	0	68	14	18
		CM179	581.0	0	54	23	20	3	66	19	15
		CM178	590.7	0	68	22	10	0	48	18	34
		CM176	596.1	0	53	25	22	0	54	18	28
		CM175	604.5	0	49	14	32	6	69	15	15
		CM174	614.8	0	52	13	29	6	78	9	13
		CM1/3	621.5	0	58	20	14	8	70	19	11
		CM171	620.0	0	00	23	13	5	51	14 6	15
nco		CM170	651 1	2	54	10	16	14	78	12	10
intr		CM160	663.0	0	65	16	10	8	64	9	27
Ŋ		CM168	668.2	0	52	16	24	7	88	7	5
		CM167	672.0	0	55	18	16	11	81	7	12
		CM166	677.5	0	72	13	11	4	56	1	43
		CM165	683.6	0	44	14	41	0	82	1	16
		CM164	686.5	4	67	18	6	5	69	12	19
		CM163	692.6	0	69	14	10	7	52	9	38
	era	CM162	700.3	0	80	15	6	0	47	33	20
	Vis	CM161	707.7	0	83	8	9	0			
	La	CM160	714.8	0	77	11	6	6	53	5	42
	L	CM159	721.2	0	71	18	7	4	53	18	29
	Ce	CM158	727.0	0	51	22	27	0	82	7	11
		CM157	735.4	0	64	17	14	5	68	12	20
		CM156	744.1	0	89	7	4	0		-	
		CM155	748.2	0	18	/	/5	0	11	6	17
		CN/210	757.9	0	59	22	18	1	00	9	26
		CM211	708.2	0	75	0	98	0	80	8	13
		CIVI212 CM212	800.2	0	10	25	50	0	75	6	10
		CM213	825 1	0	9/	16	0	0	/5	0	18
		CM214	840.2	0	85	7	2	6	-		-
		CM215	855.9	0	77	13	7	2	69	Q	22
		CM51	865.0	0	68	21	12	0	40	12	47
		CM217	870.4	0	88	12	0	0			
		CM218	883.0	0	84	8	8	0			
		CM219	895.5	0	76	24	0	0			
		CM220	921.2	0	46	17	31	6	57	9	34
Iulichinco		CM221	946.9	0	76	24	0	0			
erectation for 5475		CM222	979.1	0	72	13	15	0	45	12	43
		CM224	1030.5	0	46	44	10	0	58	15	26
			and the second			1166	3.64	10000			

Tabla 4: Mineralogía de arcillas de las fangolitas y margas del sistema Vaca Muerta-Quintuco en la localidad de
Chacay Melehue. La alturas están referidas a la base de la Fm. Vaca Muerta. Abreviaciones: Es = Esmectita, I/S =
Interestratificados Illita/esmectita, I= Illita, Cao = Caolinita, ChI = Clorita, ChI *002, 003 y 001 = intensidad relativa de
la reflexión de la clorita.

Formación	Intervalo/ Miembro	Muestra	Alt (m)	Si (%)	Si _{exceso}	Ti (%)	AI (%)	Fe (%)	Mg (%)	Ca (%)	Na (%)	K (%)	P (%)	CIA*-K	Al ₂ O ₃ / TiO ₂
		CM1	1.2	14.05	3.31	0.17	3.46	2.86	0.26	20.33	1.96	0.43	0.10	43	23
		CM2	5.5	29.59	7.67	0.36	7.07	4.01	0.30	1.00	3.82	1.10	0.31	44	22
	-	CM3	13.9	32.94	14.47	0.29	5.96	2.50	0.31	0.96	2.97	0.97	0.23	46	24
	erio	CM4	19.9	31.11	9.80	0.29	6.88	1.90	0.34	0.98	3.14	1.16	0.13	48	26
	Infe	CM6	44.3	27.39	11.06	0.34	4.56	3.01	0.48	9.75	1.25	1.54	0.19	61	22
	erta	CM7	53.8	31.98	10.45	0.35	6.95	1.40	0.65	0.59	1.91	1.80	0.03	61	22
	Mue	CM8	67.3	24.21	1.53	0.37	7.32	4.44	0.70	5.51	2.11	1.77	0.19	60	23
	aca	CM9	76.9	27.19	2.68	0.40	7.90	4.65	0.57	1.06	2.42	1.84	0.16	58	22
	>	CM10	89.4	22.75	3.61	0.32	6.18	3.06	0.58	8.31	1.38	1.70	0.15	56	22
		CM12 CM13	115.5	22.56	5.20	0.35	5.60	2.12	0.51	10.33	1.71	1.39	0.13	58	24
g		CM14	127.5	21.90	4.91	0.28	5.48	2.23	0.44	11.61	2.02	1.18	0.10	54	22
ner		CM15	145.3	24.50	2.98	0.31	6.94	3.35	0.51	5.88	2.99	1.21	0.19	50	25
a		CM17	176.8	13.79	3.03	0.17	3.47	1.57	0.58	21.26	0.98	0.69	0.08	60	23
Vac		CM20	220.5	12.18	3.80	0.21	2.75	1.91	0.53	23.22	0.73	0.55	0.12	72	24
	5	CM21	232.2	21.67	8.56	0.20	4.23	2.35	0.56	13.25	0.62	1.08	0.10	74	24
	eric	CM23	239.3	22.87	3.62	0.28	6.21	2.71	0.67	9.15	0.94	1.56	0.17	74	25
	Sup	CM24	249.3	15.80	-0.65	0.24	5.31	2.68	0.94	16.70	0.70	1.18	0.14	76	25
	erta	CM26	264.8	18.70	0.42	0.26	5.90	3.41	1.08	12.60	0.68	1.41	0.14	79	26
	Mue	CM28	282.5	17.46	1.50	0.17	5.13	2.10	0.72	15.72	0.40	1 31	0.11	81	27
	cal	CM31	301.3	23.91	1.93	0.29	7.09	2.43	0.89	7.36	0.78	1.74	0.19	80	28
	Va	CM32	318.3	28.05	1.35	0.37	8.61	3.61	0.85	1.18	1.58	1.90	0.09	70	26
		CM33	327.3	15.37	-0.41	0.20	5.09	2.34	0.76	17.88	0.56	1.28	0.15	80	28
		CM35	333.4	19.73	-3.41	0.33	7.46	3.94	1.09	9.68	0.78	2.00	0.14	80	26
		CM37	334.4	19.38	-2.36	0.10	6.94	4.01	1.00	11.05	0.38	1.69	0.09	81	26
		CM38	355.6	13.15	-1.57	0.19	4.75	2.33	0.75	19.42	0.41	1.25	0.11	83	28
		CM39	361.6	14.70	-1.49	0.22	5.22	2.42	0.85	18.21	0.60	1.34	0.13	79	26
		CM40	367.6	18.09	-2.93	0.31	6.78	3.10	0.93	12.99	0.79	1.86	0.14	79	25
		CM41	377.6	19.08	-2.63	0.28	7.00	3.45	0.92	11.45	0.56	2.01	0.09	84	28
		CM43	400.6	22.27	-1.08	0.34	7.95	2.62	0.95	9.66	0.81	2.24	0.14	79	28
		CM44	412.4	14.20	0.36	0.19	4.47	2.25	0.77	19.66	0.48	1.09	0.10	80	27
	S	CM45	424.9	19.10	0.90	0.24	5.87	3.43	0.88	12.76	0.59	1.40	0.10	81	27
to Barros	arro	CM46	440.0	18.30	3.17	0.22	4.88	3.04	0.66	15.15	0.47	1.14	0.15	82	25
	o Bi	CM46bis	440.4	18.89	-0.37	0.26	6.21	2.92	0.82	12.94	0.51	1.68	0.12	84	27
	lest	CIVI47 CM48	450.9	16.00	-3.77	0.41	9.50	3.71	0.82	16 11	0.76	1.35	0.14	84	26
	PL	CM49	500.4	19.02	-3.16	0.27	7.15	4.21	0.87	10.70	0.85	1.59	0.11	78	31
		CM50	516.4	20.90	-3.06	0.29	7.73	4.18	1.03	8.43	0.81	1.80	0.13	80	30
		CM184	532.5	23.64	-3.51	0.38	8.76	3.46	1.20	5.17	1.17	2.40	0.18	76	26
		CM183	554.3	20.35	-2.48	0.30	6.00	3.07	1.06	9.89	1.02	1.91	0.08	75	28
		CM179	581.0	21.25	-2.60	0.35	7.69	2.99	1.08	9.13	0.90	2.09	0.12	79	25
		CM178	590.7	22.56	-2.77	0.37	8.17	3.06	1.00	6.69	0.83	2.29	0.18	81	25
		CM176	596.1	25.22	-2.54	0.40	8.96	3.32	1.12	3.70	0.99	2.40	0.13	79	25
		CM175	604.5	19.10	-3.58	0.32	7.32	3.21	1.08	11.24	0.70	1.89	0.08	82	26
		CM173	621.5	18.62	-4.01	0.35	8.41	2.08	0.91	12 38	0.83	1.83	0.08	81	27
0		CM172	628.0	25.83	-0.05	0.33	8.35	3.20	0.89	4.19	1.13	2.30	0.07	76	29
ituc		CM171	639.9	19.84	-5. <mark>2</mark> 8	0.28	8.10	3.92	1.15	9.38	1.04	1.77	0.12	77	33
Suir		CM170	651.1	27.54	-2.12	0.35	9.57	3.72	1.01	1.08	1.06	2.59	0.08	79	31
0		CM169	663.0	20.04	-1.33	0.28	6.90	3.43	0.83	11.00	0.78	1.72	0.11	79	28
		CM167	672.0	25.65	-2.90	0.30	10.17	3.76	1.12	1.75	0.99	2.47	0.08	84	20
		CM166	677.5	27.56	-3.09	0.40	9.88	3.75	1.04	0.63	0.95	2.69	0.06	82	28
		CM165	683.6	27.35	-3.83	0.43	10.06	3.39	1.04	0.60	0.97	2.76	0.06	82	26
		CM164	686.5	26.67	-3.02	0.37	9.58	3.93	1.09	1.30	0.66	2.80	0.07	86	29
	era	CM163	692.6 700.3	28.22	-1.30	0.39	9.01	3.86	1.02	3.19	1.25	2.21	0.07	75	26
	Vis	CM161	707.7	27.75	-1.85	0.39	9.55	3.95	0.98	0.56	1.10	2.48	0.06	79	28
	o La	CM160	714.8	27.76	-1.92	0.40	9.57	3.60	1.10	0.64	0.94	2.58	0.07	81	27
	Cerr	CM159	721.2	27.18	-2.58	0.40	9.60	3.89	1.07	0.61	0.81	2.85	0.07	83	27
	U	CM158	727.0	26.64	2.80	0.29	7.69	7.13	1.51	2.29	0.66	1.59	0.07	83	30
		CM157	755.4	29.81	4.57	0.39	8.91	3.94	0.94	0.52	1.57	2.30	0.06	72	26
		CM155	748.2	27.28	0.99	0.29	8.48	7.07	1.48	0.49	1.08	1.51	0.06	77	33
		CM210	757.9	28.08	-0.53	0.45	9.23	3.97	1.14	0.79	1.27	2.47	0.08	76	23
		CM211	768.2	27.02	1.50	0.32	8.23	5.31	1.33	2.22	0.86	1.94	0.07	80	29
		CM212	/84.9	28.03	-0.27	0.30	9.13	4.14	1.08	0.66	1.44	2.09	0.07	73	25
		CM214	840.2	26.64	-5.05	0.39	10.22	4.12	1.03	0.59	0.55	2.29	0.07	89	30
		CM216	855.9	26.95	-3.67	0.37	9.88	3.92	1.18	0.57	0.88	2.83	0.06	83	30
		CM51	865.0	27.00	-3.72	0.40	9.91	3.90	1.22	0.50	0.97	2.74	0.06	81	28
		CM217	870.4	27.03	-2.61	0.40	9.56	4.62	1.09	0.63	0.90	2.83	0.08	82	27
		CM218	883.0	25.76	0.45	0.24	8.16	8.80	2.05	1.37	0.54	1.56	0.04	87	39
DCO		CM220	921.2	29.43	2.98	0.38	8.53	4.14	1.37	0.53	1.77	1.90	0.12	67	25
ichi		CM221	946.9	27.23	-2.05	0.39	9.45	3.80	1.24	0.74	1.38	2.86	0.09	74	28
Mul		CM222	979.1	27.61	1.06	0.36	8.57	4.15	1.29	1.88	1.65	2.11	0.08	69	27
		CM224	1030.5	24.72	-1.49	0.37	8.46	3.93	1.35	4.61	0.79	2.83	0.09	82	26

 Tabla 5: Composición de elementos mayoritarios del sistema Vaca Muerta-Quintuco en la localidad de Chacay

 Melehue. La alturas están referidas a la base de la Fm. Vaca Muerta

Formacion	Intervalo/ Miembro	Muestra	Alt (m)	V (ppm)	V FE	Ni (ppm)	Ni FE	Cu (ppm)	Cu FE	Zn (ppm)	Sr (ppm)	Sr/Ca	Mo (ppm)	Mo FE	Th (ppm)	U (ppm)	U FE	Th/U
		CM1	1.2	150.2	2.9	89.6	3.4	38.8	2.2	171.8	207.5	0.0010	34.5	33.8	5.1	9.6	6.6	0.5
		CM2	5.5	602.6	5.8	565.5	10.4	59.7	1.7	2383.4	88.5	0.0088	156.8	75.4	10.3	18.6	6.3	0.6
		CM3	13.9	529.8	6.0	130.7	2.9	44.8	1.5	148.5	75.0	0.0078	120.0	68.5	7.2	13.8	5.5	0.5
	srio	CM4	19.9	548.4	5.4	157.2	3.0	68.7	2.0	240.0	111.4	0.0113	134.0	66.3	8.9	12.7	4.4	0.7
	Infe	CMG	27.1	200.6	9.3	193.Z	3.8	29.9	1.9	528.0	124.9	0.0046	322.8	105.9	5.5	5.7	2.0	1.0
	rta	CM7	53.8	287.3	2.8	36.9	0.7	25.0	0.7	9.7	71.9	0.0121	7.7	3.8	10.9	10.0	3.4	1.1
	Aue	CM8	67.3	434.8	4.0	181.6	3.2	90.5	2.4	149.9	123.9	0.0022	46.2	21.5	10.0	15.4	5.0	0.6
	Car	CM9	76.9	666.5	5.7	57.1	0.9	104.5	2.6	294.6	77.6	0.0073	58.0	24.9	9.0	12.0	3.6	0.8
	Va	CM10	89.4	1094.9	12.1	124.8	2.6	74.5	2.4	319.7	140.8	0.0017	57.1	31.4	9.0	16.8	6.5	0.5
		CM12	103.6	615.3	5.9	130.6	2.4	73.3	2.0	423.5	66.1	0.0099	31.4	15.0	10.4	10.2	3.4	1.0
-		CM13	115.5	489.4	5.9	75.9	1.8	55.9	2.0	1265.3	204.8	0.0020	/3.1	44.4	8.2	12.0	5.1	0.7
erts		CM15	145.3	533.7	5.2	79.1	1.5	77.4	2.2	215.6	144.9	0.0015	45.6	22.3	6.3	14.3	4.9	0.4
Mu		CM17	176.8	488.0	9.6	51.7	1.9	40.2	2.3	435.3	272.2	0.0013	38.1	37.3	5.0	8.3	5.7	0.6
aca		CM18	193.3	572.2	8.8	136.2	4.0	52.2	2.3	246.0	199.1	0.0018	63.2	48.6	6.5	10.8	5.8	0.6
< No.		CM20	220.5	176.8	4.4	38.3	1.8	26.3	1.9	53.5	194.7	0.0008	13.8	17.0	5.0	5.0	4.3	1.0
	ior	CM21	232.2	169.9	2.7	50.4	1.5	40.2	1.9	93.0	152.0	0.0011	17.0	13.7	7.7	7.3	4.1	1.1
	iper	CM23	239.3	414.9	4.5	27.4	2.1	65.1	2.1	425.9	139.1	0.0015	59.6	32.6	8.0	12.5	4.8	0./
	a St	CM26	245.5	125.0	2.1	44.5	1.0	36.9	1.1	151.5	200.4	0.0016	21.2	12.2	8.9	8.6	3.5	1.4
	erte	CM27	282.5	141.9	2.4	47.1	1.5	28.6	1.4	47.5	199.1	0.0013	25.4	21.6	8.1	6.2	3.7	1.3
	W	CM28	283.3	96.6	1.3	23.7	0.6	18.2	0.7	15.1	196.0	0.0012	8.4	5.6	8.3	5.0	2.3	1.7
	aca	CM31	301.3	126.4	1.2	31.2	0.6	25.7	0.7	126.3	171.2	0.0023	16.2	7.8	13.0	6.9	2.3	1.9
	>	CM32	318.3	216.1	1.7	51.7	0.8	65.1	1.5	146.5	78.2	0.0066	34.9	13.8	12.8	7.8	2.2	1.6
		CM33	327.3	54.9	0.7	22.3	0.6	21.1	0.8	63.3	235.5	0.0013	2.9	1.9	8./	4./	2.2	1.9
		CM36	333.4	52.0	0.8	10.4	0.7	43.4	0.8	31.1	280.4	0.0020	4.2	1.9	7.3	4.0	2.1	1.8
		CM37	347.1	68.2	0.7	27.6	0.5	33.3	0.9	51.4	174.1	0.0016	3.1	1.5	10.9	4.5	1.5	2.4
		CM38	355.6	62.8	0.9	19.6	0.5	23.1	1.0	12.5	372.4	0.0019	1.9	1.4	5.4	5.2	2.6	1.0
		CM39	361.6	67.4	0.9	31.6	0.8	25.7	1.0	73.1	326.0	0.0018	3.3	2.1	9.8	6.8	3.1	1.4
		CM40	367.6	99.5	1.0	29.7	0.6	39.4	1.1	52.3	211.1	0.0016	4.4	2.2	11.6	6.2	2.2	1.9
		CM41	377.6	100.5	1.0	31.9	0.6	36.3	1.0	45.2	179.3	0.0016	5.3	2.6	11.8	5.8	2.0	2.0
		CM42	388.0	92.3	0.8	25.0	0.4	39.2	1.0	57.8	134.8	0.0020	3.2	1.4	12.4	5.1	1.0	2.4
		CIVI45 CM44	400.0	67.7	1.0	19.3	0.5	28.1	1.2	19.2	236.7	0.0013	4.7	3.6	95	41	2.0	2.0
		CM45	424.9	84.2	1.0	23.1	0.5	30.8	1.0	54.6	230.3	0.0018	4.9	2.8	10.2	3.8	1.5	2.7
	rros	CM46	440.0	76.1	1.1	24.0	0.6	35.2	1.4	13.7	235.0	0.0016	9.5	6.6	7.4	5.2	2.5	1.4
	o Ba	CM46bis	440.4	76.6	0.8	19.8	0.4	24.8	0.8	33.8	256.3	0.0020	9.5	5.2	10.0	4.5	1.7	2.2
	esto	CM47	456.9	84.8	0.6	15.0	0.2	28.0	0.6	49.2	88.1	0.0039	2.9	1.0	13.3	3.2	0.8	4.2
	Pue	CM48	480.9	61.1	0.7	17.1	0.4	25.1	0.9	72.3	345.3	0.0021	7.4	4.5	10.0	5.2	2.2	1.9
		CM50	516.4	93.0	0.9	24.3	0.6	28.5	0.7	92.3	179.5	0.0022	13.6	6.0	13.3	6.4	2.3	2.1
		CM184	532.5	109.6	0.9	36.6	0.5	44.1	1.0	170.8	178.1	0.0034	3.4	1.3	14.0	5.7	1.6	2.5
		CM183	554.3	108.6	1.0	23.8	0.4	50.5	1.3	82.1	222.8	0.0023	21.8	10.1	11.1	7.7	2.5	1.4
		CM180	573.6	79.9	0.9	29.7	0.6	28.4	0.9	29.8	445.4	0.0031	6.7	3.8	9.7	6.9	2.7	1.4
		CM179	581.0	90.7	0.8	23.3	0.4	35.7	0.9	17.0	214.7	0.0024	5.8	2.6	11.5	5.1	1.6	2.3
		CM1/8	590.7	96.4	0.8	28.6	0.5	32.5	0.8	95.1	193.6	0.0029	2.1	5.0	12.6	6.3	1.8	2.0
		CM175	604.5	70.5	0.7	12.6	0.3	31.5	0.7	80.5	252.8	0.0038	4.2	2.0	11.0	4.1	1.1	2.6
		CM174	614.8	84.2	0.7	21.7	0.3	30.4	0.7	49.1	264.9	0.0036	2.7	1.1	12.7	4.7	1.3	2.7
		CM173	621.5	72.1	0.7	20.2	0.4	32.9	0.9	50.1	437.6	0.0035	3.1	1.5	11.1	5.2	1.8	2.1
8		CM172	628.0	94.2	0.8	29.8	0.5	44.0	1.0	102.1	201.3	0.0048	24.1	9.8	14.1	5.7	1.6	2.5
ntu		CM171	639.9	74.5	0.6	16.7	0.3	32.0	0.8	92.0	368.7	0.0039	4.0	1.7	11.4	5.8	1.7	2.0
Qui		CM170	651.1	89.8	0.6	10 4	0.3	37.4	0.8	97.8	151.8	0.0141	18.9	0./	15.0	5.9	1.5	2.5
		CM168	668.2	81.2	0.6	19.1	0.3	35.6	0.8	217.5	178.9	0.0047	3.3	1.4	14.1	3.9	1.0	3.6
		CM167	672.0	89.1	0.6	17.5	0.2	30.2	0.6	54.5	134.5	0.0077	2.3	0.8	14.6	3.5	0.8	4.2
		CM166	677.5	88.8	0.6	10.7	0.1	35.9	0.7	75.8	97.1	0.0155	<lld< td=""><td>0.3</td><td>13.7</td><td>2.8</td><td>0.7</td><td>4.9</td></lld<>	0.3	13.7	2.8	0.7	4.9
		CM165	683.6	95.7	0.6	7.8	0.1	30.3	0.6	166.4	109.9	0.0183	<lld< td=""><td>0.3</td><td>15.0</td><td>3.2</td><td>0.8</td><td>4.7</td></lld<>	0.3	15.0	3.2	0.8	4.7
		CM164	686.5	86.5	0.6	18.6	0.3	27.6	0.6	63.5	108.0	0.0083	1.8	0.6	13.8	3.3	0.8	4.2
	era	CM162	700.3	74.5	0.7	13.0	0.2	24.4	0.7	75.7	135.4	0.0120	1.0	0.4	14.0	2.9	0.6	6.1
	Vis	CM161	707.7	82.8	0.6	24.1	0.3	24.5	0.5	50.9	101.1	0.0181	2.9	1.0	14.5	3.7	0.9	3.9
	ola	CM160	714.8	85.8	0.6	8.8	0.1	35.4	0.7	95.9	116.7	0.0182	<lld< td=""><td>0.4</td><td>17.0</td><td>4.3</td><td>1.1</td><td>4.0</td></lld<>	0.4	17.0	4.3	1.1	4.0
	erre	CM159	721.2	84.7	0.6	14.4	0.2	31.3	0.6	99.0	108.9	0.0180	1.8	0.6	16.3	3.7	0.9	4.4
	0	CM158	727.0	74.2	0.7	19.0	0.3	26.2	0.7	73.2	121.6	0.0053	1.3	0.6	11.3	3.4	1.1	3.3
		CM157	735.4	73.5	0.6	16.2	0.3	27.4	0.7	109.9	88.0	0.0168	1.4	0.6	13.6	3.5	1.0	3.9
		CM155	744.1	76.4	0.6	9.8	0.1	29.8	0.7	80.1	95.2	0.0156	13	0.4	14.0	2.5	0.9	4.2
		CM210	757.9	81.8	0.6	16.0	0.2	32.3	0.7	120.8	122.5	0.0156	1.4	0.5	16.6	3.8	1.0	4.4
		CM211	768.2	75.2	0.6	26.8	0.4	26.9	0.6	86.8	97.4	0.0044	1.1	0.5	12.1	2.8	0.8	4.3
		CM212	784.9	84.0	0.6	13.4	0.2	30.9	0.7	107.2	113.2	0.0171	1.3	0.5	13.2	2.8	0.7	4.7
		CM214	825.1	84.0	0.6	18.9	0.3	38.6	0.8	68.0	97.5	0.0145	1.1	0.4	12.5	3.4	0.9	3.7
		CM215	840.2	92.6	0.6	14.8	0.2	32.3	0.6	65.0	93.5	0.0159	<lld< td=""><td>0.3</td><td>15.2</td><td>3.7</td><td>0.9</td><td>4.1</td></lld<>	0.3	15.2	3.7	0.9	4.1
		CM51	865.0	76.6	0.5	11.1	0.1	23.3	0.5	57.3	105.0	0.0183	23	0.3	16.1	2.3	0.0	5.4
		CM217	870.4	74.8	0.5	16.1	0.2	30.0	0.6	65.6	91.1	0.0145	3.1	1.1	15.6	5.2	1.3	3.0
		CM218	883.0	69.4	0.6	20.9	0.3	23.1	0.6	66.0	84.8	0.0062	<lld< td=""><td>0.4</td><td>9.9</td><td>2.9</td><td>0.8</td><td>3.4</td></lld<>	0.4	9.9	2.9	0.8	3.4
0		CM219	895.5	75.9	0.5	17.0	0.2	27.4	0.5	40.7	81.3	0.0107	1.1	0.4	15.7	3.3	0.8	4.8
ouic		CM220	921.2	85.6	0.7	15.5	0.2	22.9	0.5	85.3	105.1	0.0199	<lld< td=""><td>0.4</td><td>10.8</td><td>2.6</td><td>0.7</td><td>4.2</td></lld<>	0.4	10.8	2.6	0.7	4.2
ulich		CM221	946.9	76.8	0.6	14.5	0.2	28.7	0.6	41.5	100.7	0.0136	<lld< td=""><td>0.4</td><td>15.2</td><td>3.6</td><td>0.9</td><td>4.2</td></lld<>	0.4	15.2	3.6	0.9	4.2
ML		CM222	1020 5	/0.3	0.6	15.1	0.2	24.9	0.0	59.9	125.1	0.0066		0.4	12.4	2.8	1.0	4.4
L		CIVIZZ4	1030.3	02.2	0.7	1/.0	0.5	20.9	V./	55.5	137.4	0.0050	NLLU	0.4	10.0	5./	1.0	4.2

Tabla 6: Composición de elementos traza del sistema Vaca Muerta-Quintuco en la localidad de Chacay Melehue.La alturas están referidas a la base de la Fm. Vaca Muerta. FE = Factor de enriquecimiento.

Formación	Intervalo/ Miembro	Muestra	Alt (m)	COT (wt.%)	IH (mg HC/g COT)	IO (mg CO ₂ /g COT)	Tmax (°C)	S1 (mg HC/g)	S2a (mg HC/g)	S2b (mg HC/g)	\$3	δ ¹³ C _{org} (‰ VPDB
		CM1	1.2	1.04	27	124	547	0.06	0.28	0.00	1.29	-23.4
		CM2	5.5	1.15	15	136	600	0.03	0.17	0.00	1.55	-25.3
	L	CM3	13.9	1.44	15	99	531	0.02	0.21	0.00	1.42	-25.6
	rio	CM4	19.9	2.75	10	81	545	0.04	0.26	0.00	2.24	-24.9
	nfe	CM5	27.1	3.85	5	88	539	0.01	0.20	0.00	3.40	-25.4
	tal	CM6	44.3	0.56	4/	205	532	0.04	0.26	0.00	1.15	-27.3
	ner	CM7	53.8	2.03	1/	/9	534	0.05	0.35	0.00	1.60	-27.8
	Ň	CM8	67.3	1.02	15	149	557	0.02	0.15	0.00	1.52	-28.9
	aca	CIMI9	76.9	2.39	10	92	530	0.03	0.23	0.00	2.19	-29.1
	>	CIVITO	89.4	1.//	18	97	541	0.05	0.32	0.00	1.72	-30.0
		CN112	103.0	1.31	19	103	539	0.03	0.25	0.00	1.30	-29.4
-		CM14	115.5	1.20	31	108	524	0.06	0.38	0.00	1.29	-28.0
arta		CM14	145.2	1.20	20	115	520	0.03	0.32	0.00	1.14	-27.0
Aue		CM17	176.8	1.15	20	96	534	0.02	0.30	0.00	1.52	-27.0
a N		CM18	193.3	1.15	25	106	523	0.05	0.34	0.00	1.10	-20.5
Vac		CM20	220.5	0.85	44	110	442	0.05	0.35	0.00	0.94	-78.3
	5	CM21	232.2	1.16	19	104	535	0.04	0.22	0.00	1.21	-27.7
	irio	CM23	239.3	1.39	21	102	530	0.03	0.29	0.00	1.42	-28.1
	dh	CM24	249.3	0.83	12	121	523	0.01	0.10	0.00	1.00	-28.0
	a S	CM26	264.8	2.65	14	30	595	0.03	0.36	0.00	0.79	-27.2
	/aca Muert	CM27	282.5	0.94	14	97	518	0.02	0.13	0.00	0.91	-28.7
		CM28	283.3	1.88	21	25	586	0.04	0.40	0.00	0.48	-28.8
		CM31	301.3	1.34	25	75	546	0.05	0.33	0.00	1.00	-28.9
	Va	CM32	318.3	1.05	36	115	475	0.04	0.37	0.00	1.21	-27.8
		CM33	327.3	1.12	31	30	533	0.04	0.34	0.00	0.34	-28.4
		CM35	333.4	1.49	25	58	521	0.04	0.37	0.00	0.86	-26.8
		CM36	334.4	0.82	36	44	524	0.04	0.29	0.00	0.36	-27.8
		CM37	347.1	0.83	33	46	554	0.04	0.27	0.00	0.38	-28.0
		CM38	355.6	1.31	32	34	529	0.05	0.42	0.00	0.44	-26.7
		CM39	361.6	1.41	32	25	531	0.04	0.45	0.00	0.34	-26.6
		CM40	367.6	1.29	29	58	512	0.05	0.38	0.00	0.75	-27.1
		CM41	377.6	1.09	15	63	517	0.02	0.16	0.00	0.69	-27.3
		CM42	388.6	1.07	19	45	572	0.03	0.21	0.00	0.48	-28.4
		CM43	400.6	0.73	34	106	515	0.05	0.25	0.00	0.77	-27.7
		CM44	412.4	0.51	26	105	553	0.02	0.13	0.00	0.54	-28.4
	SO.	CM45	424.9	0.33	47	213	499	0.03	0.16	0.00	0.71	-28.9
	Barr	CM46	440.0	0.45	33	167	505	0.03	0.15	0.00	0.75	-28.7
	BO	CM46BIS	440.4	0.82	27	82	519	0.03	0.22	0.00	0.67	-29.3
	Mb Puest	CM47	456.9	0.89	33	47	530	0.04	0.29	0.00	0.42	-28.2
		CM48	480.9	1.29	37	58	579	0.10	0.47	0.00	0.74	-27.5
		CM49	500.4	1.09	31	96	510	0.04	0.34	0.00	1.05	-27.1
		CM50	516.4	1.36	27	53	511	0.06	0.37	0.00	0.71	-26.6
		CM184	532.5	0.88	18	84	501	0.04	0.16	0.00	0.74	-28.3
		CM183	554.3	1.53	18	66	505	0.06	0.28	0.00	1.02	-28.1
		CM180	573.6	1.51	36	15	360	0.35	0.54	0.00	0.23	-29.3
		CM179	581.0	0.93	28	47	503	0.09	0.26	0.00	0.44	-29.0
		CM178	590.7	1.10	15	81	506	0.04	0.16	0.00	0.90	-28.2
		CM176	596.1	1.11	27	38	503	0.13	0.30	0.00	0.42	-28.3
		CM175	604.5	0.80	26	50	496	0.07	0.21	0.00	0.40	-27.6
		CM174	614.8	0.91	39	22	468	0.18	0.36	0.00	0.20	-28.5
		CM173	621.5	0.91	23	72	500	0.05	0.21	0.00	0.65	-27.6
8		CM172	628.0	1.03	17	97	505	0.03	0.17	0.00	1.01	-27.4
ntu		CM171	639.9	1.01	32	46	498	0.11	0.32	0.00	0.46	-27.7
Quir		CM170	651.1	0.62	23	71	501	0.06	0.14	0.00	0.44	-27.5
0		CM169	663.0	0.76	14	81	502	0.03	0.11	0.00	0.62	-28.1
		CM168	668.2	0.67	33	59	492	0.08	0.22	0.00	0.39	-26.5
		CM167	672.0	0.55	31	22	464	0.09	0.17	0.00	0.12	-25.5
		CM166	677.5	0.47	21	53	513	0.03	0.10	0.00	0.25	-25.9
		CM165	683.6	0.50	22	54	505	0.04	0.11	0.00	0.27	-25.1
	g	CM164	686.5	0.38	17	92	505	0.02	0.06	0.00	0.35	-25.6
	ser	CM163	692.6	0.39	22	70	512	0.02	0.09	0.00	0.27	-25.6
	iV	CM162	700.3	0.49	22	80	503	0.04	0.11	0.00	0.39	-25.3
	o Lê	CM161	707.7	0.43	25	87	524	0.02	0.11	0.00	0.37	-25.6
	erro	CM160	/14.8	0.53	23	44	509	0.04	0.12	0.00	0.23	-24.7
	O C	CM159	721.2	0.55	20	62	507	0.02	0.11	0.00	0.34	-25.2
	Σ	CM158	/27.0	0.22	20	158	503	0.01	0.04	0.00	0.34	-25.4
		CM157	/35.4	0.35	24	/9	51/	0.02	0.09	0.00	0.28	-24.8
		CM156	744.1	0.35	21	82	524	0.02	0.08	0.00	0.29	-25.1
		CIVI155	748.2	0.76	43	40	307	0.4/	0.32	0.00	0.35	-26.3
		CIVI210	757.9	0.49	30	54	510	0.04	0.17	0.00	0.26	-24.6
		CN/211	708.2	0.25	10	153	505	0.02	0.05	0.00	0.38	-23.9
		CIVI212	784.9	0.60	18	50	514	0.02	0.11	0.00	0.30	-24.4
		CIVI214	840.2	0.40	10	13	510	0.02	0.06	0.00	0.29	-24.5
		CM215	840.2	0.34	25	65	526	0.02	0.09	0.00	0.22	-24.7
		CME1	000.9	0.55	30	52	503	0.05	0.10	0.00	0.28	-24.0
		CNI51	805.0	0.47	4/	44	311	0.04	0.22	0.00	0.21	-25.2
		CIVI217	870.4	0.43	30	93	4/5	0.05	0.13	0.00	0.40	-24./
		CM218	883.0	0.12	46	153	501	0.01	0.05	0.00	0.18	-24.4
0		CN/219	895.5	0.45	2/	93	480	0.05	0.12	0.00	0.41	-24.2
hin		CN1220	921.2	0.18	29	142	502	0.01	0.05	0.00	0.26	-26.6
ulic		CIVI221	946.9	0.29	20	102	490	0.02	0.08	0.00	0.29	-25.0
M		CNADDA	9/9.1	0.13	33	232	498	0.01	0.04	0.00	0.30	-25.3
	1.1	I UNIZZ4	C.UCUL	0.50	40	90	4/0	0.03	U.12	0.00	0.29	-24.0

Tabla 7: Resultados de la pirólisis Rock-Eval y composición isotópica del carbono de la materia orgánica (δ¹³C_{org}) del sistema Vaca Muerta-Quintuco en la localidad de Chacay Melehue. La alturas están referidas a la base de la Fm. Vaca Muerta.

Magnetic Profile 7.4 4.5 2.4 8 1 9 0 1 190 2.3 2.2 1.0 PC14 10.8 2.5 2.3 6 1.4 1 1.5 0 1 3.3 1.2 0.0 0.0 PC26 3.4 2.4 3.0 1.6 1.0 0.0 0.0 2.3 1.0 0.0	Formación	Intervalo/ Miembro	Muestra	Alt (m)	C (wt.%)	Ca (wt.%)	P (wt.%)	FK (wt.%)	Fel tot (wt.%)	Pi (wt.%)	Fa (wt.%)	Ma (wt.%)	Y (wt.%)	Ca/Ma
The second seco			PC9b	7.4	45	24	8	1	9	0	1	19	а	1.3
The second seco			PC14	10.8	25	2	25	2	27	0	0	23	22	0.1
Part A 2 2 2 3 2 3 2 3 2 3 3 2 3 2 3 3 2 3 2			PC22	25.7	32	6	14	1	15	0	1	33	12	0.2
Part Part <th< td=""><td></td><td>r</td><td>PC26</td><td>50.2</td><td>43</td><td>21</td><td>10</td><td>1</td><td>1/</td><td>0</td><td>0</td><td>28</td><td>10</td><td>0.0</td></th<>		r	PC26	50.2	43	21	10	1	1/	0	0	28	10	0.0
The second seco		eric	PC30	60.8	22	21	14 9	1	14	0	1	29	0	1.1
Part Part <th< td=""><td></td><td>Inf</td><td>PC54</td><td>77.4</td><td>35</td><td>20</td><td>22</td><td>0</td><td>22</td><td>0</td><td>1</td><td>22</td><td>0</td><td>0.9</td></th<>		Inf	PC54	77.4	35	20	22	0	22	0	1	22	0	0.9
Proces Proces 132 32 35 10 2 12 0 0 0 0 1 34 0 0.2 Proces 1334 43 25 11 0 11 0 1 34 0 0.3 Proces 1394 43 25 11 0 11 0 1 320 0 1.3 Proces 1385 38 32 11 0 11 0 1 320 0 1.1 Proces 1385 38 32 11 0 1 11 0 3 3 1.6 0 1.1 Proces 138 22 10 1 11 1 1 2 25 3 1.6 Proces 128 14 16 0 1 1 1< 1 1 1 1 1 1 1 1 1 <th< td=""><td></td><td>erta</td><td>PC58</td><td>86.8</td><td>46</td><td>10</td><td>13</td><td>0</td><td>13</td><td>0</td><td>1</td><td>31</td><td>0</td><td>0.3</td></th<>		erta	PC58	86.8	46	10	13	0	13	0	1	31	0	0.3
Image: product of the state of the		Mue	PC67	100.5	32	35	10	2	12	0	0	20	0	1.8
9 10 10 11 0 1 32 0 0 1.3 900 10 12 20 10 11 10 1 32 0 0.1 1002 1769 35 27 13 3 16 0 1 20 0 1.1 1003 1885 38 32 11 0 11 10 1 10 1 10 20 11 10 22 10 1.1 10 1 11 0 1 11 10 2 13 11 10 22 10 11 11 10 2 11		ca	PC72	112.6	31	7	26	1	27	0	1	34	0	0.2
Pint Prior Hole, 149,7 (PC) Hole, 30 (PC) Pices Prior Hole, 30 (PC) Pices Prior Hole, 30 (PC) Pices Prior Pices Prior<		Va	PC85	139.4	43	25	11	0	11	0	1	20	0	1.3
Part Part <th< td=""><td></td><td></td><td>PC87</td><td>149.7</td><td>43</td><td>4</td><td>17</td><td>2</td><td>19</td><td>0</td><td>1</td><td>32</td><td>0</td><td>0.1</td></th<>			PC87	149.7	43	4	17	2	19	0	1	32	0	0.1
Part of the second s			PC94	164.6	30	28	14	1	15	0	1	25	0	1.1
Partial and the second seco	a		PC92 PC95	188.5	38	37	15	0	10	0	1	18	0	1.4
No PECOD 2268 26 32 10 1 11 0 3 28 0 11 PECID 2482 234 00 1 11 1 2 25 3 1 0.8 PES53 22616 45 16 17 1 18 1 1 22 33 1 0.9 PS535 2016 45 16 0 1 1 1 22 0 0.41 PS5355 302.3 10 56 6 1 7 0 1 22 0 1.8 PS5355 30.2 12 46 6 1 7 0 1 22 0 1.8 PC147 335.2 31 10 17 2 19 0 0 1 30 0 0 1.3 PC143 335.2 18 11 <th1< th=""> 12 1</th1<>	ert	5	PC99	198.6	30	38	12	0	12	0	2	17	0	2.2
Print 239 10 1 11 1 2 25 3 16 Print 248.2 28 144 0 14 0 2 35 1 0.8 P5.573.5 275.5 32 12 244 2 26 0 1 18 1 0.9 P5.575.5 280.3 10 56 6 1 7 0 1 1.23 0 1.8 P5.565.5 300.3 10 56 6 1 9 1 1 2.7 0 1.8 P6169 305.2 31 10 17 2 19 0 0 33 0 0.5 P169 350.5 37 18 11 1 1.2 0 1 3.0 0 0.12 P1619 393.6 24 17 12 2 14 0 1 27 0 1.2	Σ		PC109	226.8	26	32	10	1	11	0	3	28	0	1.1
P P P 248.2 P1 28 14 0 14 0 2 33 1 0.8 P S5.3 2016 45 16 16 1 18 1 1 10 1 10 0 P S5.35.2 275.5 32 12 24 2 26 0 1 12 0 0 0.4 P S5.35.2 275.5 32 12 24 2 26 0 1 12 0 0 1.8 1 P S5.95.5 303.3 10 56 6 1 7 0 1 12 0	aca		PC114	239.4	20	39	10	1	11	1	2	25	3	1.6
P P 5533 261.6 45 16 17 1 18 1 1 18 1 0.9 P S75.2 275.5 32 12 24 22 26 0 1 23 0 1.8 P S95.65 303.3 10 56 6 1 7 0 1 277 0 1.8 PC143 313.2 12 49 8 1 9 1 1 27 0 0.33 0 0.5 PC169 373.6 22 36 9 1 10 0 1 277 0 1.5 PC170 373.6 22 34 11 12 2 14 0 1 277 0 1.5 PC180 398.6 24 17 12 2 14 0 1 277 0 1.3 0 0.1 PC180	ž		PC119	248.2	21	28	14	0	14	0	2	33	1	0.8
PF Syst2, Siz0, 12, 2, 3, 32 12 24 2 20 0 1 29 0 0.4 PS Siz0, Siz0, Siz0, 10 56 6 1 7 0 1 23 0 1.8 PC143 Siz2, 31 10 17 2 19 0 0 40 0 0.3 PC147 325, 2 31 10 17 2 19 0 0 40 0 0.3 PC150 330, 5 37 18 11 1 12 0 0 0 33 0 0.5 PC160 373.6 22 34 13 1 14 0 1 27 0 1.5 PC182 402.4 32 11 15 2 17 0 1 38 0 0.3 PC184 403.3 31 4 13 2 15 0 14 17		22	PS 553	261.6	45	16	17	1	18	1	1	18	1	0.9
PS 95 25 235.3 267.00 1.8 41 10 0 10 10 1 27 0 1.1 PS 95 30.3 10 56 6 1 7 0 1.1 277 0 1.8 PC147 313.2 12 49 8 1 9 1 1 277 0 1.8 PC155 338.8 24 24 20 1 21 0 0 40 0 0.33 0 0.5 PC160 373.6 22 36 9 1 10 0 0 31 0 1.1 27 0 1.5 PC180 398.6 24 17 12 2 14 0 1 29 0 1.1 27 0 1.38 0 0.33 PC180 402.4 30 12 13 2 17 0 1		rior	PS_5/2,5	2/5.5	32	12	24	2	26	0	1	29	0	0.4
No 1		ladr	PS 583,5	287.0	18	41 56	6	1	7	0	1	23	0	1.8
P P P 147 322 31 100 17 2 19 0 0 40 0 0.33 P 155 338.8 24 24 20 1 21 0 1 30 0 0.53 P 155 338.8 24 24 20 1 21 0 0 33 0 0.55 P 1350 336.6 22 36 9 1 10 0 0 331 0 0.55 P 137 11 15 2 17 0 1 388 0 0.33 P 124 402.4 32 5 14 1 15 0 1 47 0 1.15 P 124 405.3 32 5 14 1 15 0 1 47 0 0.1 P 124 405.3 32		a Sı	PC143	313.2	12	49	8	1	9	1	1	27	0	1.8
PG155 338.8 24 20 1 21 0 1 30 0 0.85 PC169 350.5 37 18 11 1 12 0 0 33 0 0.55 PC107 373.6 22 36.6 9 1 10 0 0 31 0 12 PC170 393.7 17 41 12 2 14 0 1 27 0 1.5 PC180 398.6 24 17 12 2 14 0 1 47 0 0.1 PC184 405.3 32 5 14 1 15 0 1 47 0 0.1 PC184 405.3 32 5 14 1 15 0 1 48 0 0.2 PC184 405.3 32 10 16 1 17 0 1 33 0		lert	PC147	325.2	31	10	17	2	19	0	0	40	0	0.3
PC159 350.5 37 18 11 1 12 0 0 33 0 0.5 PC169 373.6 22 36 9 1 10 0 0 31 0 1.2 PC170 393.7 22 34 13 1 14 0 1 29 0 1.2 PC180 398.6 2.4 17 12 2 14 0 1 29 0 1.2 PC184 405.3 32 5 14 1 15 0 1 47 0 0.1 PC188 409.4 30 12 13 2 15 0 1 49 0 0.2 PC188 409.9 28 10 16 1 17 0 1 42 0 0.2 PC189 415.7 25 18 21 0 1 133 0 0.8 <td></td> <td>Ň</td> <td>PC155</td> <td>338.8</td> <td>24</td> <td>24</td> <td>20</td> <td>1</td> <td>21</td> <td>0</td> <td>1</td> <td>30</td> <td>0</td> <td>0.8</td>		Ň	PC155	338.8	24	24	20	1	21	0	1	30	0	0.8
P P		aca	PC159	350.5	37	18	11	1	12	0	0	33	0	0.5
Nome PC17.0 399.1 1/ 41 12 2 14 0 1 2/ 0 1.5 PC182 393.6 24 17 12 2 14 0 1 29 0 1.2 PC182 402.4 32 11 15 2 17 0 1 38 0 0.3 PC184 405.3 32 5 144 1 15 0 1 47 0 0.1 PC184 405.4 30 12 13 2 15 0 0 42 0 0.3 PC186 409.9 28 10 16 1 17 0 1 45 0 0.2 PC190 418.7 25 18 21 0 21 0 1 33 0 0.2 PC190 418.3 24 24 20 2 22 0 1<		>	PC169	373.6	22	36	9	1	10	0	0	31	0	1.2
Nome No			PC170	3/9.1	1/	41	12	2	14	0	1	2/	0	1.5
Pices Pices <th< td=""><td></td><td></td><td>PC1/2</td><td>398.6</td><td>22</td><td>17</td><td>12</td><td>2</td><td>14</td><td>0</td><td>2</td><td>43</td><td>0</td><td>0.4</td></th<>			PC1/2	398.6	22	17	12	2	14	0	2	43	0	0.4
PC184 405.3 32 5 14 1 15 0 1 47 0 0.1 PC187 408.3 31 4 13 2 15 0 1 49 0 0.1 PC187 409.9 28 10 16 1 17 0 1 45 0 0.2 PC189 415.7 25 18 21 0 21 0 1 42 0 0.2 PC190 418.2 31 8 18 2 20 0 1 42 0 0.2 PC191 412.2 31 8 18 1 19 0 0 46 0			PC182	402.4	32	11	15	2	17	0	1	38	0	0.3
PC187 408.3 31 4 13 2 15 0 1 49 0 0.1 PC186 409.9 28 10 16 1 17 0 1 45 0 0.3 PC186 409.9 28 10 16 1 17 0 1 45 0 0.2 PC180 415.7 25 18 21 0 21 0 1 45 0 0.2 PC192 419.4 26 8 18 1 19 0 0 46 0 0.2 PC192 419.4 26 8 18 1 19 0 0 46 0 0.2 PC193 437.1 31 27 16 0 16 0 1 23 0 1.1 PC205 461.5 20 36 10 0 10 1 12 0			PC184	405.3	32	5	14	1	15	0	1	47	0	0.1
PC188 409.4 30 12 13 2 15 0 0 42 0 0.3 PC189 415.7 25 18 21 0 21 0 1 433 0 0.2 PC189 415.7 25 18 21 0 21 0 1 433 0 0.5 PC190 418.2 31 8 18 2 20 0 1 42 0 0.2 PC193 424.3 24 24 20 2 22 0 1 30 0 0.8 PC193 426.2 24 26 15 1 16 0 1 33 0 0.8 PC193 437.1 31 27 16 0 16 0 1 32 0 1.1 PC202 448.8 32 30 11 1 12 0 1 31 <td></td> <td></td> <td>PC187</td> <td>408.3</td> <td>31</td> <td>4</td> <td>13</td> <td>2</td> <td>15</td> <td>0</td> <td>1</td> <td>49</td> <td>0</td> <td>0.1</td>			PC187	408.3	31	4	13	2	15	0	1	49	0	0.1
PC180 409.9 28 10 10 1 17 0 1 43 0 0.2 PC180 4105.7 25 18 21 0 21 0 1 43 0 0.2 PC190 418.2 31 8 18 2 20 0 1 433 0 0.2 PC191 442.3 24 20 2 22 0 1 30 0 0.8 PC192 426.2 24 26 15 1 16 0 1 33 0 0.8 PC195 426.2 24 26 15 1 16 0 1 25 0 1.1 PC195 426.2 24 26 15 1 16 0 1 33 0 0.8 PC195 435.1 13 11 1 12 0 1 33 0 0			PC188	409.4	30	12	13	2	15	0	0	42	0	0.3
Pices Pices <th< td=""><td></td><td></td><td>PC180</td><td>409.9</td><td>28</td><td>10</td><td>21</td><td>0</td><td>21</td><td>0</td><td>1</td><td>45</td><td>0</td><td>0.2</td></th<>			PC180	409.9	28	10	21	0	21	0	1	45	0	0.2
PC192 419.4 26 8 18 1 19 0 0 46 0 0.2 PC193 424.3 24 24 20 2 20 1 30 0 0.8 PC194 426.2 24 26 15 1 16 0 1 33 0 0.8 PC198 435.9 29 15 19 1 20 0 1 36 0 0.4 PC199 437.1 31 27 16 0 16 0 1 24 0 1.3 PC202 448.8 32 30 11 1 12 0 1 32 0 1.1 PC205 461.5 20 36 10 0 10 0 1 31 0 1.1 PC205 443.5 16 34 16 1 17 0 1 38 0		rros	PC190	418.2	31	8	18	2	20	0	1	42	0	0.2
PE PC193 424.3 24 24 20 2 22 0 1 30 0 0.8 PC195 426.2 24 26 15 1 16 0 1 33 0 0.8 PC195 435.9 29 15 19 1 20 0 1 33 0 0.48 PC199 437.1 31 27 16 0 16 0 1 25 0 1.1 PC205 461.5 20 36 10 0 10 0 1 32 0 1.3 PC205 461.5 20 36 10 12 0 1 31 0 1.1 PC212 493.5 16 34 16 1 17 0 1 31 0 1.3 PC214 508.5 13 56 11 12 0 1 28 0 </td <td></td> <td>Ba</td> <td>PC192</td> <td>419.4</td> <td>26</td> <td>8</td> <td>18</td> <td>1</td> <td>19</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>46</td> <td>0</td> <td>0.2</td>		Ba	PC192	419.4	26	8	18	1	19	0	0	46	0	0.2
PC195 426.2 24 26 15 1 16 0 1 33 0 0.8 PC198 435.9 29 15 19 1 20 0 1 36 0 0.4 PC199 437.1 31 27 16 0 16 0 1 25 0 1.1 PC202 448.8 32 30 11 1 12 0 1 24 0 1.3 PC205 461.5 20 36 10 0 10 0 1 33 0 1.1 PC209 477.2 17 31 11 1 12 0 1 31 0 1.1 PC214 493.5 38 10 12 2 14 1 15 0 1 28 0 1.4 PC214 593.5 17 38 15 0 15 0 <td></td> <td>esto</td> <td>PC193</td> <td>424.3</td> <td>24</td> <td>24</td> <td>20</td> <td>2</td> <td>22</td> <td>0</td> <td>1</td> <td>30</td> <td>0</td> <td>0.8</td>		esto	PC193	424.3	24	24	20	2	22	0	1	30	0	0.8
PC198 435.9 29 15 19 1 20 0 1 36 0 0.4 PC199 437.1 31 27 16 0 16 0 1 25 0 1.1 PC202 448.8 32 30 11 1 12 0 1 24 0 1.3 PC202 4461.5 20 36 10 0 10 0 1 32 0 11.1 PC202 4461.5 20 36 10 0 10 0 1 32 0 1.1 PC212 493.5 16 34 16 1 1 12 0 1 18 0 31 0 1.1 PC214 508.5 13 56 11 1 12 0 1 28 0 1.4 PC214 508.5 22.5 18 45 14		Pue	PC195	426.2	24	26	15	1	16	0	1	33	0	0.8
PC209 437.1 31 27 16 0 16 0 1 23 0 1.1 PC202 448.8 32 30 11 1 12 0 1 24 0 1.3 PC205 461.5 20 36 10 0 10 0 1 32 0 11 PC209 477.2 17 31 11 1 12 0 2 38 0 0.8 PC213 499.5 38 10 12 2 14 0 0 37 0 0.3 PC214 508.5 13 56 11 1 12 0 1 18 0 31 PC215 522.5 18 45 14 1 15 0 1 28 0 1.4 PC217 533.5 17 38 15 0 15 0 1 28		dM	PC198	435.9	29	15	19	1	20	0	1	36	0	0.4
PC205 H61.5 20 36 10 0 11 12 12 11 13 0 11.1 PC205 461.5 20 36 10 0 10 0 1 32 0 1.1 PC209 477.2 17 31 11 1 12 0 2 38 0 0.8 PC214 493.5 16 34 16 1 17 0 1 31 0 1.1 PC214 508.5 13 56 11 1 12 0 1 18 0 33.1 PC215 522.5 18 45 14 1 15 0 1 22 0 2.0 PC217 533.5 17 38 15 0 15 0 1 28 0 1.4 PC219 553.5 27 7 14 2 16 0 0.			PC199 PC202	457.1	32	30	11	1	10	0	1	23	0	1.1
PC209 477.2 17 31 11 1 12 0 2 38 0 0.8 PC212 493.5 16 34 16 1 17 0 1 31 0 1.1 PC213 499.5 38 10 12 2 14 0 0 37 0 0.3 PC214 508.5 13 56 11 1 12 0 1 18 0 3.1 PC215 522.5 18 45 14 1 15 0 1 22 0 2.0 PC217 533.5 17 38 15 0 15 0 1 28 0 1.4 PC219 553.5 22 16 10 2 12 0 0 44 0 0.1 PC286 577.5 28 4 12 13 0 0 51 0			PC202	461.5	20	36	10	0	10	0	1	32	0	1.1
PC212 493.5 16 34 16 1 17 0 1 31 0 1.1 PC213 499.5 38 10 12 2 14 0 0 37 0 0.3 PC214 508.5 13 56 11 1 12 0 1 18 0 3.1 PC215 522.5 18 45 14 1 15 0 1 22 0 2.0 PC217 533.5 17 38 15 0 15 0 1 28 0 1.4 PC219 553.5 22 16 10 2 12 0 0 49 0 0.3 PC286 587.5 28 4 12 2 14 0 0 51 0 0.1 PC886 587.5 28 7 11 2 13 0 0 52			PC209	477.2	17	31	11	1	12	0	2	38	0	0.8
PC213 499.5 38 10 12 2 14 0 0 37 0 0.3 PC214 508.5 13 56 11 1 12 0 1 18 0 3.1 PC215 522.5 18 45 14 1 15 0 1 22 0 2.0 PC217 533.5 17 38 15 0 15 0 1 228 0 1.4 PC219 553.5 22 16 10 2 12 0 0 499 0 0.3 PC200 563.5 27 7 14 2 16 0 0 54 0 0.1 PC866 587.5 28 7 11 2 13 0 0 52 0 0.2 PC866 607.5 25 20 11 2 13 0 0 42 <td></td> <td></td> <td>PC212</td> <td>493.5</td> <td>16</td> <td>34</td> <td>16</td> <td>1</td> <td>17</td> <td>0</td> <td>1</td> <td>31</td> <td>0</td> <td>1.1</td>			PC212	493.5	16	34	16	1	17	0	1	31	0	1.1
PC214 508.5 13 56 11 1 12 0 1 18 0 3.1 PC215 522.5 18 45 14 1 15 0 1 22 0 2.0 PC217 533.5 17 38 15 0 15 0 1 228 0 1.4 PC219 553.5 22 16 10 2 12 0 0 49 0 0.3 PC200 563.5 27 7 14 2 16 0 0 49 0 0.1 PC866 587.5 28 4 12 2 14 0 0 52 0 0.2 PC866 587.5 28 7 11 2 13 0 0 52 0 0.2 PC866 607.5 25 20 11 2 13 0 0 442	0		PC213	499.5	38	10	12	2	14	0	0	37	0	0.3
PC215 522.5 18 43 14 1 15 0 1 22 0 2.0 PC217 533.5 17 38 15 0 15 0 1 28 0 1.4 PC219 553.5 22 16 10 2 12 0 0 49 0 0.3 PC220 563.5 27 7 14 2 16 0 0 49 0 0.1 PC856 577.5 28 4 12 2 14 0 0 55 0 0.1 PC866 587.5 28 7 11 2 13 0 0 52 0 0.2 PC866 587.5 25 20 11 2 13 0 0 42 0 0.5 PC866 617.5 22 27 9 0 9 0 0 0	tuc		PC214	508.5	13	56	11	1	12	0	1	18	0	3.1
PC219 553.5 22 16 10 2 12 0 0 49 0 0.3 PC219 553.5 27 7 14 2 16 0 0 49 0 0.1 PC20 563.5 27 7 14 2 16 0 0 49 0 0.1 PC2856 577.5 28 4 12 2 14 0 0 54 0 0.1 PC866 587.5 28 7 11 2 13 0 0 52 0 0.2 PC876 597.5 25 20 11 2 13 0 0 42 0 0.5 PC886 607.5 25 20 11 2 13 0 0 42 0 0.5 PC886 617.5 22 27 9 0 9 0 0 41	Juin		PC213 PC217	533.5	10	38	14	0	15	0	1	22	0	1.4
PC220 563.5 27 7 14 2 16 0 0 49 0 0.1 PC856 577.5 28 4 12 2 14 0 0 54 0 0.1 PC856 577.5 28 4 12 2 14 0 0 54 0 0.1 PC866 587.5 28 7 11 2 13 0 0 51 0 0.1 PC866 587.5 27 8 10 2 12 0 0 52 0 0.2 PC876 597.5 27 8 10 1 11 0 0 42 0 0.5 PC886 607.5 25 20 11 21 13 0 0 40 0 0.7 PC986 617.5 22 27 9 0 9 0 0 41 <	0		PC219	553.5	22	16	10	2	12	0	0	49	0	0.3
PC856 577.5 28 4 12 2 14 0 0 54 0 0.1 PC866 587.5 28 7 11 2 13 0 0 54 0 0.1 PC866 587.5 28 7 11 2 13 0 0 51 0 0.1 PC876 597.5 27 8 10 2 12 0 0 52 0 0.2 PC886 607.5 25 20 11 2 13 0 0 42 0 0.5 PC896 617.5 25 20 11 11 0 0 40 0 0.7 PC916 637.5 22 27 9 0 9 0 0 41 0 0.7 PC926 647.5 20 27 10 1 11 0 0 41 0		10.7	PC220	563.5	27	7	14	2	16	0	0	49	0	0.1
PC866 587.5 28 7 11 2 13 0 0 51 0 0.1 PC876 597.5 27 8 10 2 12 0 0 51 0 0.1 PC876 597.5 27 8 10 2 12 0 0 52 0 0.2 PC886 607.5 25 20 11 2 13 0 0 42 0 0.5 PC896 617.5 25 20 11 11 0 0 42 0 0.5 PC916 637.5 22 28 10 1 11 0 0 40 0 0.7 PC926 647.5 20 27 10 1 11 0 0 41 0 0.7 PC926 677.5 20 9 14 2 16 0 1 54 0		sera	PC856	577.5	28	4	12	2	14	0	0	54	0	0.1
PC876 597.5 27 8 10 2 12 0 0 52 0 0.2 PC886 607.5 25 20 11 2 13 0 0 42 0 0.5 PC886 607.5 25 20 11 2 13 0 0 42 0 0.5 PC896 617.5 25 20 11 11 0 0 40 0 0.7 PC916 637.5 22 28 10 1 11 0 0 40 0 0.7 PC926 647.5 22 27 9 0 9 0 0 41 0 0.7 PC926 647.5 20 27 10 1 11 0 0 41 0 0.7 PC936 677.5 20 9 14 2 16 0 1 54 0		N.	PC866	587.5	28	7	11	2	13	0	0	51	0	0.1
PC886 607.5 25 20 11 2 13 0 0 42 0 0.5 PC896 617.5 25 8 10 1 11 0 0 42 0 0.1 PC986 617.5 22 28 10 1 11 0 0 40 0 0.7 PC916 637.5 22 28 10 1 11 0 0 40 0 0.7 PC926 647.5 22 27 9 0 9 0 0 41 0 0.7 PC926 647.5 20 27 10 1 11 0 0 41 0 0.7 PC956 677.5 20 9 14 2 16 0 1 54 0 0.2 PC956 687.5 21 20 19 1 20 0 0 42		o La	PC876	597.5	27	8	10	2	12	0	0	52	0	0.2
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$		Cerr	PC896	617.5	25	20	10	2	13	0	0	42	0	0.5
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		Ab C	PC916	637.5	22	28	10	1	11	0	0	40	0	0.7
PC946 667.5 20 27 10 1 11 0 0 41 0 0.7 PC956 677.5 20 9 14 2 16 0 1 54 0 0.2 PC956 687.5 21 20 19 1 20 0 0 39 0 0.5 PC966 687.5 21 20 19 1 20 0 0 39 0 0.5 PC976 697.5 26 10 13 3 16 0 0 49 0 0.2 PC986 707.5 30 5 15 1 16 0 0 49 0 0.1 PC995 716.5 25 3 39 0 39 0 0 32 0 0.1		2	PC926	647.5	22	27	9	0	9	0	0	41	0	0.7
PC956 677.5 20 9 14 2 16 0 1 54 0 0.2 PC966 687.5 21 20 19 1 20 0 0 39 0 0.5 PC966 687.5 21 20 19 1 20 0 0 39 0 0.5 PC976 697.5 26 10 13 3 16 0 0 49 0 0.2 PC986 707.5 30 5 15 1 16 0 0 49 0 0.1 PC995 716.5 25 3 39 0 39 0 032 0 0.1			PC946	667.5	20	27	10	1	11	0	0	41	0	0.7
PC966 687.5 21 20 19 1 20 0 39 0 0.5 PC976 697.5 26 10 13 3 16 0 0 49 0 0.2 PC986 707.5 30 5 15 1 16 0 0 49 0 0.1 PC995 716.5 25 3 39 0 39 0 032 0 0.1			PC956	677.5	20	9	14	2	16	0	1	54	0	0.2
PC970 097.5 20 10 13 3 16 0 0 49 0 0.2 PC986 707.5 30 5 15 1 16 0 0 49 0 0.1 PC986 707.5 30 5 15 1 16 0 0 49 0 0.1 PC995 716.5 25 3 39 0 39 0 32 0 0.1			PC966	687.5	21	20	19	1	20	0	0	39	0	0.5
PC995 716.5 25 3 39 0 39 0 32 0 0.1			PC976 PC986	707 5	20	10	13	3	16	0	0	49	0	0.2
			PC995	716.5	25	3	39	0	39	0	0	32	0	0.1

Región de Chos Malal: localidad de Puerta Curaco

Tabla 8: Mineralogía total de las fangolitas y margas del sistema Vaca Muerta-Quintuco en la localidad de Puerta Curaco. La alturas están referidas a la base de la Fm. Vaca Muerta. Abreviaciones: C = Cuarzo, Ca = Calcita, P = Plagioclasa, FK = Feldespato potásico, Fel tot = Feldespatos totales, Pi = Pirita, Fa = Fluorapatita, Y = Yeso, Ma = Minerales de arcilla, Ca/Ma = Calcita/Minerales de arcilla.

Formación	Intervalo/ Miembro	Muestra	Alt (m)	I/S (%)	I (%)	Chl (%)	Cao (%)	Chl *002 (%)	Chl *003 (%)	Chl *001 (%)
		PC14	10.8	27	65	8	0	28	37	34
		PC22	25.7	45	55	0	0			
	ior	PC36	50.2	34	57	10	0	32	40	28
	fer	PC44	60.8	50	50	0	0			
	L L	PC54	77.4	56	44	0	0			
	erte	PC58	86.8	44	51	6	0	23	37	41
	Muk	PC67	100.5	51	37	12	0	37	34	29
	a	PC85	139.4	47	44	9	0			
	Vac	PC87	149.7	55	45	0	0			
		PC92	176.9	59	37	4	0			
0023		PC95	188.5	53	38	10	0	34	34	32
erta		PC99	198.6	56	33	12	0			
Ine		PC109	226.8	54	46	0	0			
a P		PC114	239.4	53	38	8	0			
Vac		PC119	248.2	28	18	54	0			
-	lior	PS_553	261.6	68	32	0	0	1		
	per	PS 572,5	275.5	65	20	14	0	41	26	33
	Su	PS_583,5	287.0	53	42	6	0			
	rta	PS 596,5	300.3	37	29	35	0	71	14	16
	Iue	PC143	313.2	47	30	23	0			
	a N	PC147	325.2	29	48	23	0			
	/ac	PC159	350.5	17	43	40	0			
	-	PC169	373.6	36	26	39	0	63	15	22
		PC180	398.6	58	32	10	0	68	11	21
		PC182	402.4	11	28	61	0	80	8	12
		PC184	405.3	43	40	17	0	49	22	29
		PC187	408.3	44	45	11	0			
		PC188	409.4	27	53	20	0	75	10	15
	SO	PC186	409.9	31	61	8	0	67	27	6
	Barr	PC189	415.7	28	35	37	0	83	9	8
	O E	PC192	419.4	24	47	29	0	77	9	13
	lest	PC193	424.3	30	22	48	0			-
	Pr	PC195	426.2	41	36	22	0	78	13	8
	Mb	PC202	448.8	23	22	55	0	70	15	16
		PC205	461.5	16	33	52	0	60	24	16
		PC209	477.2	30	70	0	0			-
		PC213	499.5	45	41	14	0			
		PC214	508.5	32	42	25	0			
CO		PC217	533.5	10	30	60	0	80	9	11
ntt		PC219	553.5	25	55	20	0	75	12	12
Oui		PC220	563.5	27	58	14	0	64	12	23
	ē	PC856	577.5	30	59	11	0	54	12	34
	ise	PC866	587.5	24	55	21	0	56	7	37
	a <	PC876	597.5	29	47	24	0	61	9	30
	oL	PC896	617.5	26	54	20	0	46	7	47
	err	PC916	637.5	31	52	17	0	51	14	36
	рC	PC926	647.5	31	47	22	0	55	9	36
	Σ	PC946	667.5	23	54	24	0	53	16	31
		PC956	677.5	33	57	10	0			
		PC966	687.5	31	44	21	4	55	13	33
		PC976	697.5	25	55	20	0	55	9	36
		PC986	707.5	27	37	36	0	63	9	28
		PC995	716.5	7	15	78	0	73	4	23

Tabla 9: Mineralogía de arcillas de las fangolitas y margas del sistema Vaca Muerta-Quintuco en la localidad dePuerta Curaco. La alturas están referidas a la base de la Fm. Vaca Muerta. Abreviaciones: I/S = InterestratificadosIllita/esmectita, I= Illita, Cao = Caolinita, ChI = Clorita, ChI *002, 003 y 001 = intensidad relativa de la reflexión de la
clorita.
Formación	Intervalo/ Miembro	Muestra	Alt (m)	Si (%)	Si _{exceso} (%)	Ti (%)	AI (%)	Fe (%)	Ca (%)	K (%)	P (%)	Al ₂ O ₃ /TiO ₂
		PC9b	7.4	26.2	9.2	0.2	5.5	1.5	12.8	1.4	0.1	29
		PC14	10.8	25.9	14.5	0.3	3.7	3.0	5.0	1.2	0.1	15
		PC22	25.7	18.5	9.4	0.1	2.9	1.6	24.6	0.5		25
	~	PC26	34.7	26.7	16.0	0.3	3.4	2.7	2.5	1.1	0.2	13
	rior	PC36	50.2	25.5	10.2	0.3	4.9	2.2	12.9	1.1	0.2	21
	ufe	PC44	60.8	20.9	12.8	0.2	2.6	1.4	23.3	0.6		15
	ta li	PC54	77.4	23.8	12.6	0.2	3.6	2.0	10.3	1.0	0.1	18
	ler	PC58	86.8	31.0	16.7	0.3	4.6	3.1	1.9	1.4	0.1	20
	ž	PC67	100.5	20.3	9.2	0.2	3.6	2.4	19.7	1.0	0.0	24
	aca	PC/2	112.6	25.5	6.8	0.4	6.0	3.1	3.2	1.3	0.2	19
	>	PC85	139.4	23.7	13.0	0.2	3.3	2.1	2.6	0.9	0.1	1/
		PC07	164.6	23.0	10.4	0.2	4.0	2.0	12.5	1.0	0.2	20
		PC92	176.9	23.8	11.9	0.2	3.8	33	10.2	0.9	0.1	16
rta		PC95	188.5	19.4	11.6	0.2	2.5	1.9	12.7	0.7	0.1	16
lue		PC99	198.6	21.3	6.6	0.2	4.8	1.9	12.2	1.0	0.3	30
a N		PC109	226.8	17.6	8.0	0.2	3.1	1.5	20.1	0.9	0.2	19
Vac		PC114	239.4	18.1	7.8	0.2	3.3	1.7	16.2	0.9	0.2	17
		PC119	248.2	17.3	5.6	0.2	3.8	1.3	23.3	0.8		22
	<u>.</u>	PS_553	261.6	24.3	13.0	0.3	3.7	2.4	5.5	1.5	0.2	14
	srio	PS_572,5	275.5	24.3	10.1	0.3	4.6	2.1	8.9	1.2	0.1	19
	npe	PS_583,5	287.0	18.1	3.2	0.3	4.8	2.3	19.3	1.4		21
	sei	PS_596,5	300.3	15.3	0.9	0.2	4.7	1.4	23.7	1.3	0.1	26
	her	PC143	313.2	14.3	1.8	0.2	4.0	1.9	20.1	1.5	0.1	24
	Ĭ	PC147	220.2	21.5	7.1	0.5	5.0	2.1	14.0	1./	0.2	19
	aca	PC155	350.5	25.5	0.3	0.5	6.2	3.0	<u>9.4</u> 5.6	2.0	0.1	26
	>	PC169	373.6	19.4	51	0.3	4.6	2.0	14.3	1.6	0.1	20
		PC172	393.7	21.4	5.5	0.3	5.1	2.6	11.5	1.7	0.1	21
		PC180	398.6	23.5	5.2	0.3	5.9	2.7	9.8	1.8	0.2	22
		PC182	402.4	22.1	9.3	0.2	4.2	2.4	4.9	1.2	0.2	20
		PC184	405.3	27.2	7.1	0.4	6.5	2.6	3.3	2.2	0.3	20
		PC187	408.3	26.9	7.6	0.4	6.2	2.6	3.1	2.3	0.2	19
		PC186	409.9	25.7	7.1	0.4	6.0	3.2	4.3	2.2	0.2	18
	S	PC189	415.7	24.1	5.4	0.4	6.1	2.9	9.0	2.1	0.2	18
	L	PC190	418.2	28.0	6.2	0.4	7.0	2.9	3.6	2.1	0.3	21
	Ba	PC192	419.4	26.3	5.0	0.4	6.9	2.8	4./	2.1	0.2	20
	sto	PC193	424.5	21.5	0.1	0.3	5.0	2.7	10.9	1./	0.2	21
	Pue	PC195	420.2	24.5	8.0	0.4	5.6	2.1	8.0	17	0.2	20
	dh	PC199	437.1	25.1	12.3	0.2	4.1	2.0	9.9	1.0	0.2	20
		PC202	448.8	19.7	10.3	0.2	3.0	1.4	14.2	1.1	0.2	14
		PC205	461.5	21.0	6.1	0.3	4.8	1.7	15.2	1.4	0.2	22
		PC209	477.2	19.9	4.6	0.3	5.0	2.1	16.6	1.6	0.1	22
		PC212	493.5	21.0	2.7	0.3	5.9	2.9	13.6	1.8	0.2	26
		PC213	499.5	31.4	11.1	0.3	6.5	3.1	4.2	1.9	0.2	27
8		PC214	508.5	17.1	3.6	0.2	4.3	2.2	21.0	1.4	0.1	20
ntu		PC215	522.5	18.3	5.0	0.2	4.3	1./	20.1	1.2	0.0	24
Qui		PC217	233.2	20.8	0.2	0.2	3.7	2.5	1/./	1.2	0.0	21
222		PC219 PC220	563.5	20.8	6.1	0.2	6.3	3.0	6.6	2.1	0.1	21
	e la	PC856	577.5	27.7	7.9	0.3	6.4	3.0	4.8	2.5	0.1	22
	Vise	PC866	587.5	29.7	3.9	0.4	8.3	4.3	3.3	2.7	0.1	26
	La	PC876	597.5	25.8	5.3	0.3	6.6	4.6	5.6	2.6	0.1	23
	L	PC886	607.5	27.4	2.8	0.4	7.9	4.2	0.9	3.1	0.1	23
	Ce	PC896	617.5	25.9	6.1	0.4	6.4	4.1	3.5	2.8	0.1	19
	Mb	PC916	637.5	21.8	3.8	0.3	5.8	3.3	14.0	2.1		23
		PC926	647.5	23.6	4.4	0.3	6.2	3.5	9.6	2.3		23
		PC946	667.5	24.3	0.1	0.3	7.8	3.5	10.2	2.5	0.1	28
		PC956	677.5	16.2	5.0	0.2	3.6	2.3	0.8	1.4	0.1	20
		PC966	6075	24.7	-0.9	0.4	8.3	3.3	11./	2.6	0.1	24
		PC9/0	707 5	20.2	3.8	0.4	7.2	4.1	5./ 27	2.0	0.0	23
		PC980	716.5	27.9	73	0.4	6.8	3.9	0.7	1.6	0.1	15

Tabla 10: Composición de elementos mayoritarios del sistema Vaca Muerta-Quintuco en la localidad de PuertaCuraco. La alturas están referidas a la base de la Fm. Vaca Muerta

Formación	Intervalo/ Miembro	Muestra	Alt (m)	V (ppm)	V FE	Ni (ppm)	Ni FE	Cu (ppm)	Cu FE	Zn (ppm)	Sr (ppm)	Sr/Ca	Mo (ppm)	Mo FE	Th (ppm)	U (ppm)	U FE
		PC9b	7.4	643	8.0	128	3.0	49	1.8	354	105	0.0008	179	111.2	9	17	7.4
		PC14	10.8	778	14.4	334	11.8	66	3.5	530	69	0.0014	363	335.3	7	29	18.8
		PC22	25.7	476	11.1	114	5.1	40	2.7	25	239	0.0010	29	34.4	<lld< td=""><td>7</td><td>5.7</td></lld<>	7	5.7
		PC26	34.7	628	12.4	165	6.3	87	5.0	228	61	0.0024	30	29.4	4	21	14.6
	ior	PC36	50.2	352	4.8	189	5.0	60	2.4	225	170	0.0013	23	15.9	6	20	9.7
	fer	PC44	60.8	503	13.1	282	14.0	39	2.9	368	248	0.0011	76	98.7	<lld< td=""><td>17</td><td>15.6</td></lld<>	17	15.6
	<u>_</u>	PC54	77.4	847	15.9	334	12.0	39	2.1	1445	103	0.0010	215	202.7	5	19	12.6
	erts	PC58	86.8	660	9.7	170	4.8	67	2.8	74	52	0.0027	60	44.3	5	17	8.8
	Mu	PC67	100.5	292	5.5	207	7.5	62	3.4	171	258	0.0013	59	56.1	4	13	8.6
	cal	PC72	112.6	1047	11.8	246	5.3	84	2.7	230	81	0.0025	43	24.1	10	23	9.1
	Va	PC85	139.4	894	18.6	187	7.4	83	5.0	663	98	0.0010	64	66.3	<lld< td=""><td>20</td><td>14.6</td></lld<>	20	14.6
		PC87	149.7	586	8.3	104	2.8	64	2.6	13	68	0.0019	27	19.5	5	8	4.0
		PC94	164.6	478	8.0	185	5.9	61	3.0	15	195	0.0016	46	38.5	5	11	6.5
m		PC92	176.9	474	8.4	268	9.1	106	5.4	31	125	0.0012	136	120.2	6	19	11.8
ert		PC95	188.5	160	4.4	151	7.9	53	4.2	15	186	0.0015	35	47.9	6	11	10.5
Mu		PC99	198.6	735	10.5	268	7.3	80	3.3	1551	205	0.0017	134	96.0	5	19	9.6
ca		PC109	226.8	152	3.4	78	3.3	47	3.0	12	246	0.0012	10	11.5	5	10	7.8
Va		PC114	239.4	465	9.6	141	5.6	64	3.8	15	295	0.0018	59	61.1	6	20	14.5
		PC119	248.2	5/1	10.3	145	5.0	/4	3.9	19	3/5	0.0016	155	139.4	6	16	10.1
	5	PS_553	261.6	396	7.4	60	2.1	51	2.7	280	146	0.0027	69	64.1	<lld< td=""><td>13</td><td>8.5</td></lld<>	13	8.5
	eric	PS_5/2,5	2/5.5	035	9.4	203	5.8	80	3.4	190	207	0.0023	68	50.3	8	19	9.9
	dn	PS 583,5	287.0	350	5.0	12/	3.4	84	3.4	15	2/2	0.0014	43	30.3	/	18	9.0
	taS	PS_596,5	300.3	130	1.9	144	4.0	5/	2.4	13	230	0.0010	<lld< td=""><td>0.0</td><td>10</td><td></td><td>0.0</td></lld<>	0.0	10		0.0
	ler	PC143	313.2	100	1.0	144	4.0	54	2.0	240	389	0.0019	<lld< td=""><td>0.0</td><td>8</td><td>11</td><td>0.0</td></lld<>	0.0	8	11	0.0
	M	PC147	323.2	264	1.8	07	1.8	50	2.2	20	244	0.0017	4	2.0	8	9	4.3
	aca	PC155	330.0 250.5	75	4./	5/	1.7	00	2.2	120	207	0.0022	40	2.4	12	11	1.7
	Ś	PC159	373.6	1/3	2.1	17	1.2	90	1.8	85	243	0.0045	22	16.3	7	14	4.2
		PC109	202.7	221	2.1	124	2.1	43	1.0	16	230	0.0020	12	27.0	2	14	7.2
		PC1/2	308.6	126	15	03	2.1	30	1.3	21	215	0.0013	10	5.0	8	6	2.4
		DC192	402.4	142	2.2		0.0	10	0.0		02	0.0021		0.0	6	6	2.5
		PC184	405.3	134	14	74	1.5	39	1.2	12	87	0.0015	15	7.9	9	11	41
		PC187	408.3	146	1.6	75	1.5	33	1.0	22	82	0.0027	11	6.0	9	14	5.4
		PC186	409.9	177	2.0	84	1.8	56	1.8	35	99	0.0023	6	3.4	10	7	2.8
		PC189	415.7	171	1.9	56	1.2	50	1.6	31	207	0.0023	4	2.2	9	6	2.4
	os	PC190	418.2	144	1.4	87	1.6	41	1.1	22	110	0.0030	<lld< td=""><td>0.0</td><td>10</td><td>8</td><td>2.7</td></lld<>	0.0	10	8	2.7
	arr	PC192	419.4	168	1.7	74	1.4	45	1.3	25	100	0.0021	<lld< td=""><td>0.0</td><td>12</td><td>13</td><td>4.5</td></lld<>	0.0	12	13	4.5
	OB	PC193	424.3	136	1.9	60	1.6	40	1.6	24	250	0.0023	<lld< td=""><td>0.0</td><td>7</td><td>12</td><td>5.8</td></lld<>	0.0	7	12	5.8
	est	PC195	426.2	117	1.2	55	1.1	36	1.1	67	241	0.0024	<lld< td=""><td>0.0</td><td>5</td><td>8</td><td>2.9</td></lld<>	0.0	5	8	2.9
	Pu	PC198	435.9	124	1.5	73	1.7	48	1.7	16	209	0.0026	7	4.2	8	7	3.0
	Mb	PC199	437.1	147	2.4	74	2.3	38	1.8	212	196	0.0020	28	22.7	8	11	6.4
		PC202	448.8	134	3.0	83	3.6	39	2.5	194	284	0.0020	10	11.1	10	8	6.3
		PC205	461.5	184	2.6	78	2.1	43	1.8	87	327	0.0022	6	3.9	7	7	3.5
		PC209	477.2	108	1.5	99	2.6	59	2.3	106	369	0.0022	16	10.7	9	10	4.8
		PC212	493.5	148	1.7	98	2.2	45	1.5	25	324	0.0024	24	13.8	7	10	4.0
-		PC213	499.5	143	1.5	108	2.1	44	1.3	33	113	0.0027	18	9.6	5	<lld< td=""><td>0.0</td></lld<>	0.0
nco		PC215	522.5	70	1.1	86	2.6	36	1.6	43	434	0.0022	4	2.9	8	<lld< td=""><td>0.0</td></lld<>	0.0
lint		PC217	533.5	59	1.1	<lld< td=""><td>0.0</td><td>41</td><td>2.2</td><td>78</td><td>440</td><td>0.0025</td><td>5</td><td>4.7</td><td>5</td><td>8</td><td>5.2</td></lld<>	0.0	41	2.2	78	440	0.0025	5	4.7	5	8	5.2
đ		PC219	553.5	110	1.1	92	1.8	41	1.2	49	383	0.0024	5	2.7	11	<lld< td=""><td>0.0</td></lld<>	0.0
	1000	PC220	563.5	166	1.8	56	1.2	33	1.0	77	178	0.0027	5	2.7	14	<lld< td=""><td>0.0</td></lld<>	0.0
	era	PC856	5/7.5	138	1.5	80	1.6	38	1.2	100	98	0.0020	<lld< td=""><td>0.0</td><td>15</td><td>9</td><td>3.4</td></lld<>	0.0	15	9	3.4
	Vise	PC866	587.5	159	1.3	90	1.4	2/	0.6	119	214	0.0065	<lld< td=""><td>0.0</td><td>1/</td><td><lld< td=""><td>0.0</td></lld<></td></lld<>	0.0	1/	<lld< td=""><td>0.0</td></lld<>	0.0
	La	PC8/6	597.5	160	1.6	91	1.8	48	1.4	68	188	0.0034	<lld< td=""><td>0.0</td><td>13</td><td>10</td><td>3.6</td></lld<>	0.0	13	10	3.6
	0L	PC886	607.5	169	1.4	105	2.1	60	1.5	91	158	0.0045	5	2.3	14	<llu< td=""><td>0.0</td></llu<>	0.0
	Cel	PC896	617.5	156	1./	79	1.6	21	0.6	85	158	0.0045	5	2.5	13	11	4.2
	db	PC916	6475	112	1.3	84	1.9	30	1.2	68	314	0.0022	<lld< td=""><td>0.0</td><td>11</td><td>/</td><td>2.9</td></lld<>	0.0	11	/	2.9
	~	PC926	647.5	9/	1.1	81	1./	40	1.3	6/	248	0.0026		0.0	11	<lld< td=""><td>0.0</td></lld<>	0.0
		PC946	677.5	119	1.0	100	1.8	48	1.2	13	245	0.0024	<lld< td=""><td>0.0</td><td>13</td><td>10</td><td>3.2</td></lld<>	0.0	13	10	3.2
		PC950	607 E	94	1.8	<lld 150</lld 	0.0	25	1.5	02	41	0.0049	4	3.0	4	C	3.0
		PC900 PC976	607.5	1/13	1.1	123	2.5	33	1.0	92	102	0.002/		0.0	13		0.0
		PC970	707.5	195	1.5	91	1.7	12	1.0	67	172	0.0054		0.0	15		0.0
		PC995	716.5	148	1.5	70	1.3	35	1.1	136	102	0.0155	6	2.9	9	6	2.0

Tabla 11: Composición de elementos traza del sistema Vaca Muerta-Quintuco en la localidad de Puerta Curaco.La alturas están referidas a la base de la Fm. Vaca Muerta. FE = Factor de enriquecimiento.

Formación	Intervalo/ Miembro	Alt (m)	GR (nSv/h)	K (%)	U (ppm)	Th (ppm)	Th/U	Formación	Intervalo/ Miembro	Alt (m)	GR (nSv/h)	K (%)
		0.16	63	1	6	6	1.1			51.25	41	0
		1.74	85	1	10	7	0.7			52.09	85	1
		1.54	64	1	8	5	0.7			52.85	90	2
		2.29	68	1	7	5	0.8		1	53.38	66	1
		3.24	59	1	6	7	1.1			54.08	93	1
		4.02	76	1	7	9	1.3			54.86	103	1
	1	4.50	64	1	7	6	0.9			55.67	80	1
		5.11	57	1	7	5	0.7			56.27	103	2
		5.72	117	2	15	6	0.4			57.22	99	1
		6.38	126	3	9	16	1.8		1	58.23	93	1
		7.35	126	2	13	12	0.9			59.73	75	1
		7.85	128	2	13	14	1.1			59.84	105	2
		8.42	73	1	8	6	0.8			60.94	86	1
		8.93	130	1	17	7	0.4			61.56	80	1
		9.87	117	1	14	7	0.5			63.57	105	1
		10.50	99	1	12	8	0.6			64.51	124	1
		10.91	104	1	13	7	0.5			64.91	121	2
		11.90	90	1	11	7	0.7			67.16	90	2
	1	12.48	108	1	14	8	0.5		1	67.60	84	1
		13.22	101	1	12	8	0.7			68.33	106	2
		13.97	83	1	10	6	0.6			68.96	116	2
		15.12	164	2	21	9	0.4			69.98	102	1
		15.95	129	1	16	9	0.6			70.83	116	1
		16.60	129	1	16	9	0.6			71.59	129	2
		16.94	120	1	15	8	0.6		1	72.81	69	1
		20.79	79	1	10	7	0.7			73.82	88	1
		22.08	96	1	12	7	0.6			74.42	88	1
	1	23.52	96	1	11	8	0.7			75.06	74	1
		23.76	72	1	8	7	0.9			75.34	71	1
	. 1	25.00	04	4	0	6	07			75.01	06	1

		1.55	120	Z	15	12	0.9			39.75	15	1	9	0	0.0
		7.85	128	2	13	14	1.1			59.84	105	2	10	11	1.1
		8.42	73	1	8	6	0.8			60.94	86	1	11	6	0.6
		8 93	130	1	17	7	0.4			61 56	80	1	10	6	0.6
	3	0.95	117	1	14	7	0.1			62.50	105	1	11	0	0.0
		9.87	11/	1	14	/	0.5			03.57	105	1	11	9	0.9
		10.50	99	1	12	8	0.6			64.51	124	1	16	9	0.6
		10.91	104	1	13	7	0.5			64.91	121	2	12	11	0.9
		11.90	90	1	11	7	0.7			67.16	90	2	7	11	1.7
		12.48	108	1	14	8	0.5			67.60	84	1	7	9	1.3
	0	13.22	101	1	12	8	07			68 33	106	2	11	10	0.9
		12.07	92	1	10	6	0.6			68.06	116	2	12	0	0.5
	3	15.57	164	1	10	0	0.0			60.90	100	2	10	3	0.0
	3	15.12	104	2	21	9	0.4			09.98	102	1	10	11	1.1
		15.95	129	1	16	9	0.6			70.83	116	1	13	12	0.9
		16.60	129	1	16	9	0.6			71.59	129	2	15	9	0.6
	1	16.94	120	1	15	8	0.6			72.81	69	1	7	7	0.9
		20.79	79	1	10	7	0.7			73.82	88	1	9	8	0.9
		22.08	96	1	12	7	0.6			74.42	88	1	10	7	0.7
		23.52	96	1	11	8	07	·		75.06	74	1	9	6	0.6
	C	22.76	72	1	0	7	0.0			75.24	71	1	0	5	0.6
		25.70	12	1	0	6	0.3			75.04	/1	1	9	0	0.0
	or	25.08	84	1	9	0	0.7		or	/5.81	80	1	9	8	0.9
a	eri	25.83	95	2	11	/	0.6	IJ	eri	/6.43	103	1	13	/	0.6
ert	pf 1	26.38	61	1	7	5	0.8	ert	Inf	77.33	117	1	14	9	0.7
νη	ta	26.97	100	1	13	7	0.5	νnγ	ta	77.74	104	1	12	8	0.6
A B	Jer	27.76	89	1	11	6	0.6	A B	ler	78.24	110	1	12	10	0.8
ac	ž	28.27	94	1	11	8	0.7	ac	ž	78,90	78	1	9	7	0.7
>	ca	29.91	112	2	12	11	0.9	>	ca	70.62	68	1	9	6	0.8
	Va	20.01	111	1	12	0	0.5		Va	90.61	105	1	12	7	0.6
		29.50	111	1	15	0	0.0			01.01	105	1	15	/	0.0
	9	29.97	108	1	13	8	0.6			81.47	83	1	8	9	1.1
		30.84	135	2	16	10	0.6			82.43	93	2	10	8	0.8
		31.58	119	2	13	10	0.7			83.31	117	2	13	9	0.7
		32.23	104	1	11	9	0.8			84.26	72	1	8	6	0.8
		32.96	105	2	12	7	0.6			85.06	82	1	9	7	0.8
	3	33.70	60	1	7	5	0.8			86.63	114	2	12	11	1.0
		34.30	125	1	16	8	0.5	0		87 44	61	1	7	5	0.7
		24.07	100	1	11	0	0.7			99.04	06	2	10	0	0.9
	3	25.05	102	1	11	0	0.7	0		00.04	90	1	10	0	0.8
	3	35.85	99	1	12	8	0.7			88.07	95	1	11	/	0.7
		36.53	113	1	12	8	0.7			89.28	72	1	9	5	0.6
		37.61	105	1	13	7	0.5			89.78	66	1	8	6	0.7
		38.78	129	1	16	9	0.6			90.43	85	1	10	6	0.6
		39.49	103	1	13	7	0.5			91.22	86	1	9	8	0.9
	3	40.38	125	1	16	8	0.5			91.48	92	1	10	7	0.7
		40.97	151	2	19	10	0.5			91.87	78	1	Q	6	0.7
	3	41.57	116	1	15	0	0.5			02.52	102	1	10	11	11
	1	41.05	110	1	15	0	0.5			92.35	102	1	10	11	1.1
		42.33	95	1	11	8	0.8			93.17	54	1	6	6	1.0
		43.07	83	1	10	6	0.7			93.95	104	1	12	9	0.7
		43.97	112	2	10	13	1.3			94.60	88	1	10	7	0.7
		44.57	117	1	15	7	0.5			95.20	76	1	9	6	0.6
	1	45.58	124	1	14	10	0.7			95.55	86	1	9	8	0.8
		46.07	63	1	8	4	0.5			96.37	98	1	12	7	0.6
		46.53	99	1	13	6	0.5			96.81	88	1	9	ģ	10
		47.33	110	1	14	11	0.5			07.22	61	1	6	7	1.0
		47.23	119	1	14	11	0.7			97.33	00	1	0	/	1.2
		4/.6/	86	1	11	6	0.6			97.98	90	1	8	12	1.6
		48.37	89	1	10	7	0.7			98.67	79	1	7	13	1.9
		49.05	105	1	12	7	0.6			99.33	112	1	14	8	0.6
		49.64	76	1	8	7	0.8			99.87	108	1	12	10	0.9
		50.71	70	1	9	5	0.5			100.49	83	1	10	7	0.7
			(20) E0												

Tabla 12.1: Mediciones de Rayos Gamma total y espectral (K, Th y U) del sistema Vaca Muerta-Quintuco en la localidad de Puerta Curaco. La alturas están referidas a la base de la Fm. Vaca Muerta.

U (ppm)

Th (ppm)

Th/U

0.6 0.9 1.4 1.1 0.6 0.4 1.0 0.7 0.5

Formación	Intervalo/	Alt (m)	GR	K (%)	U (ppm)	Th (ppm)	Th/U	Formación	Intervalo/	Alt (m)	GR	K (%)	U (ppm)	Th (ppm)	Th/U
	Miembro	100.99	(nSv/h)	1	0 (pp)	(pp)	0.7		Miembro	150.42	(nSv/h)	1	o (pp)	o	10
	2	101.22	90	1	11	7	0.6	1		151.12	68	1	6	7	1.0
		101.70	84	1	9	8	0.9	1	1 1	151.47	42	0	4	4	1.0
		102.25	88	1	9	9	0.9]		152.12	62	1	6	6	1.0
		102.57	75	1	7	8	1.1			152.56	55	1	5	7	1.4
		102.98	91	1	9	9	1.0	4		153.24	72	1	6	9	1.4
		103.43	83	1	8	9	1.0	-		153.91	48	1	5	5	1.1
		104.10	92	1	10	7	0.6	1		156.04	72	1	8	6	0.8
		105.04	94	1	11	8	0.7	1		156.48	69	1	6	7	1.2
		105.49	99	1	12	7	0.5	1		157.16	70	1	6	7	1.2
		105.84	90	1	10	8	0.8	1		158.10	83	1	7	10	1.4
	0	106.31	76	1	10	4	0.4	4		158.47	74	1	7	8	1.3
	8	107.03	101	1	13	6	0.5	4		158.96	82	2	1	9	1.4
	8	107.00	106	1	14	7	0.5	1		159.61	90	1	9	9	1.0
		108.66	96	1	11	7	0.6	1		159.97	99	1	9	12	1.4
		109.42	119	1	15	9	0.6]		160.46	85	1	9	8	0.9
		109.96	125	1	16	9	0.6	4		161.01	81	1	9	7	0.8
		110.46	95	1	11	10	0.9	-		161.57	70	1	7	8	1.1
		111.77	140	1	10	9	0.6	4		162.39	84	1	7	10	1.4
		111.80	122	1	15	9	0.6	1		162.86	73	1	7	8	1.3
		112.29	83	1	10	6	0.6	1		163.40	81	1	9	6	0.7
		112.64	92	1	11	8	0.7	1		163.75	56	1	6	6	1.0
		113.15	113	2	12	9	0.8	-		164.33	67	1	6	8	1.2
		113.62	74	1	7	9	1 2	1		165 30	/8 65	1	8	6	0.8
	8	114.45	85	1	8	11	1.3	1	ы	165.48	73	1	8	6	0.8
		114.73	98	1	9	12	1.4	1	feri	166.64	71	1	9	6	0.7
		115.19	89	1	9	9	1.0	1	u n	167.05	65	1	7	6	0.8
		115.48	88	1	9	10	1.1	4	Tiert	167.36	77	1	7	8	1.2
		116.11	98	1	10	10	1.0	-	ž	167.85	89	1	10	8	0.8
	1	117.60	110	1	12	10	0.8	1	ace/	169.16	77	1	7	8	11
		118.20	109	1	12	10	0.9	1		169.78	56	1	6	5	0.8
		118.77	94	1	10	8	0.9	1		170.44	70	1	8	6	0.8
		119.17	101	2	10	10	1.0	1		170.88	65	1	7	6	0.9
		119.63	91	1	8	11	1.3	4		171.54	75	1	8	7	0.8
	:	120.16	111	2	9	15	1.6	4		172.22	69 52	1	/	8	1.1
	8	120.85	98	1	9	11	1.2	1		172.08	60	1	6	6	0.9
		121.82	110	2	12	10	0.9	1		173.35	72	1	6	9	1.5
	5	122.34	63	1	7	6	0.8	1		174.14	61	1	6	7	1.2
co.	feri	123.11	108	1	11	13	1.2	e e		175.06	66	1	7	6	0.9
nert	u n	123.50	114	1	15	/	0.4	Tiert		177.46	63	1	6	6	0.9
Ň	lert	124.14	101	1	13	7	0.4	ž		178.56	74	1	6	9	1.5
aca/	M	125.25	120	1	15	8	0.5	aca (179.54	65	1	7	7	1.0
-	aca	125.80	109	1	14	8	0.6	1		180.41	61	1	6	6	1.0
	>	126.22	34	0	5	2	0.5	1		181.18	63	1	7	6	0.9
	6	126.90	87	1	11	5	0.5	4		182.47	81	1	6	11	1.7
		127.73	88	1	10	/	0.7	-		183.41	70	2	6	8	1.2
		128.35	90	2	8	9	1.1	1		184.30	69	1	6	8	1.3
		128.64	89	1	9	8	0.9	1		186.06	72	1	7	7	1.0
		129.04	92	1	11	6	0.6]		187.22	60	1	5	6	1.2
		129.49	94	1	11	7	0.6	4		188.46	48	1	4	6	1.5
	5	130.13	84	1	10	/	0.7	-		189.56	62	1	6	6	1.2
	1	131.33	36	0	4	3	0.6	1		191.36	70	1	6	8	1.0
		131.83	88	1	11	7	0.6	1	1	192.58	72	1	8	6	0.7
		132.36	88	1	11	5	0.5			193.92	62	1	6	6	1.0
		132.80	75	1	9	6	0.6	4		195.04	71	1	8	6	0.8
	8	133.10	40	1	8	4	1.0	1	1	196.27	85 79	1	9	8	1.9
		133.83	95	1	11	8	0.7	1		198.33	77	1	9	6	0.6
		134.06	22	1	2	1	0.6]	1	199.08	89	1	12	5	0.4
		134.70	71	1	9	5	0.6	4		200.10	81	1	10	5	0.5
		135.33	80	1	10	5	0.5	-		201.04	80	1	8	7	0.9
		135.85	03 9/1	1	0	0 Q	1.0	1		202.28	74 80	1	8	7	0.7
		136.89	56	1	7	5	0.9	1		203.20	79	1	8	7	0.0
		137.75	91	1	11	7	0.7	1	1	205.18	70	1	8	6	0.7
		138.14	46	1	5	3	0.7			206.07	70	1	8	5	0.6
		138.58	42	0	5	3	0.5	-	erio	207.09	64	1	8	3	0.4
		139.25	78	1	9	5	0.6	-	inpe	207.53	72	1	9	6	0.7
	6	139.//	75	1	9	5	0.5	1	taS	208.32	80 79	1	9	6	0.9
		140.88	59	1	7	5	0.7	1	Iner	210.96	56	1	6	4	0.7
		141.58	55	1	6	6	1.1	1	2 E	213.18	84	1	10	7	0.8
		142.06	77	1	7	9	1.2	4	Vac	213.70	79	1	8	8	1.0
		142.68	67	1	8	5	0.5	4		214.18	95	1	9	10	1.1
		143.18	92	1	11	8	1.1	-		215.32	91 70	1	9	8	0.9
		145.06	75	1	9	6	0.4	1		210.59	96	1	10	8	0.7
		145.59	77	1	10	4	0.4	1		219.29	74	1	9	5	0.5
		146.09	83	1	10	7	0.7	1	1	220.67	71	1	8	6	0.7
		146.81	66	1	8	4	0.6	4	[221.91	81	1	9	7	0.8
		147.53	82	1	8	7	0.8	-		222.82	66	1	6	8	1.2
	6	148.09	45	1	0	5	0.6	1		224.12	/3	2	8	0	11
		149.22	65	1	7	6	0.8	1		226.76	95	2	9	11	1.2
		149 74	78	1	7	9	12	1	1	227.88	76	1	8	7	0.9

 Tabla 12.2: Mediciones de Rayos Gamma total y espectral (K, Th y U) del sistema Vaca Muerta-Quintuco en la localidad de Puerta Curaco. La alturas están referidas a la base de la Fm. Vaca Muerta.

Formación	Intervalo/	Alt (m)	GR	K (%)	II (nnm)	Th (nnm)	Th/II	Formación	Intervalo/	Alt (m)	GR	K (%)	(ll (ppm)	Th (nnm)	Th/U
Formación	Miembro	Alt (III)	(nSv/h)	K (70)	o (ppin)	in (ppin)	111/0	Formación	Miembro	204.55	(nSv/h)	K (70)	o (ppin)	in (ppin)	11/0
		229.20	62	1	10	6	1.0	-		294.55	85	2	8	8	1.6
		230.90	76	1	8	7	0.9	1		295.55	81	2	6	9	1.5
		232.37	89	1	9	9	1.0	1		296.04	75	2	6	9	1.7
		233.37	93	1	11	7	0.6	4		296.51	92	2	7	10	1.4
		234.35	114	1	14	8	0.6	4		297.11	88	2	8	9	1.2
		236.30	145	1	20	9	0.4	1		298.31	70	1	6	6	1.0
		237.51	107	1	15	6	0.4	1		298.91	51	1	5	5	1.1
		238.55	83	1	10	5	0.5			299.37	81	1	8	8	1.0
		239.61	83	1	9	7	0.7	-		299.83	87	2	8	9	1.1
		240.88	118	1	16	7	0.3	4		300.76	100	2	10	9	0.9
		243.10	85	1	10	6	0.5	1		301.63	58	1	6	5	0.9
		244.29	74	1	9	6	0.6			301.78	72	2	7	6	0.8
	2	245.98	102	1	13	7	0.5	4		302.17	67	1	6	6	1.0
	1	240.94	113	2	13	9	0.0	1		303.10	75	1	7	8	1.2
		249.69	120	2	14	10	0.7	1		303.69	76	2	7	8	1.2
		250.99	123	2	14	10	0.8			304.21	89	1	8	8	1.1
		252.40	119	1	15	8	0.5			304.73	73	1	7	7	1.0
		253.20	124	1	16	2	0.7	-		305.93	80	2	9	0	0.7
		254.98	90	1	11	6	0.5	1		308.71	91	2	7	10	1.4
		255.42	117	1	15	8	0.6			309.88	72	1	7	7	1.0
		255.86	94	1	12	7	0.6	4		310.89	93	2	9	8	0.9
		256.77	113	1	10	6	0.5	-		312.53	69	1	8	/	0.9
		257.07	100	1	11	9	0.7	1		315.13	71	1	7	6	0.9
		257.79	93	1	12	7	0.6	1		315.65	84	2	7	8	1.1
	3	258.59	117	2	13	9	0.7	4		316.86	82	1	8	8	1.0
	8	259.40	11/	2	14	9 10	0.7	-		317.94	90	1	9	8	1.1
		260.52	123	2	13	12	1.0	1		320.41	92	2	9	8	0.9
		261.06	127	1	16	11	0.7	1		321.15	87	2	7	10	1.5
		261.71	117	1	14	8	0.6	4		322.29	84	2	7	10	1.5
	1	262.36	98	1	12	8	0.6	4		323.29	91 101	2	8	10	1.3
	3	263.83	127	1	13	10	0.8	1		325.21	110	2	8	13	1.6
		264.38	95	1	12	7	0.5	1		326.49	64	1	7	6	0.9
	7011	264.88	121	1	15	9	0.6			327.40	104	1	13	6	0.5
	rior	265.53	64	1	8	5	0.6	4	rior	328.43	57	1	6	5	1.0
rta	npe	266.75	99	1	13	6	0.5	Ę.	odn	330.57	77	1	8	8	1.0
Aue	ta S	267.47	101	1	12	8	0.6	Ine	ta S	331.71	84	1	8	8	1.0
ca N	luer	267.95	90	1	10	8	0.8	ca V	luer	332.84	93	1	11	6	0.6
Va	A B	268.50	108	1	11	13	1.2	< a	N B	333.89	112	2	12	10	0.8
	Vac	269.63	118	1	15	9	0.6	1	Vac	335.96	86	1	9	7	0.8
		270.30	81	1	10	6	0.6	1		336.97	95	1	9	10	1.1
		271.13	114	1	14	8	0.6			337.89	75	1	8	6	0.8
	2	271.97	92	1	15	8	0.5	-		339.12	107	1	<u> </u>	5	0.9
	3	273.19	126	1	17	9	0.5	1		341.45	94	2	10	7	0.7
		273.55	111	1	15	6	0.4	1		342.19	95	2	9	9	1.0
		274.34	107	1	13	7	0.6			343.16	56	1	6	5	0.9
		275.08	88 105	1	9	9	0.9	-		344.34	56	1	/	6	1.1
		276.04	103	1	12	8	0.6			346.47	84	2	7	9	1.3
		276.62	94	1	11	8	0.7	1		347.63	100	2	9	10	1.1
		277.18	104	2	12	7	0.6	4		348.73	99	2	10	9	0.9
	3	2778.08	100	1	11	8	0.7	1		350 78	96	2	6	13	2.1
		278.71	117	1	14	8	0.6	1		351.73	100	2	8	12	1.6
		279.31	121	1	13	12	0.9	4		352.98	74	1	6	8	1.3
		279.84	101	1	12	9	0.7	4		353.95	63	1	6	6	1.2
		280.35	103	2	9	11	1.1	1		356.07	44	1	4	5	1.1
		281.51	105	2	10	11	1.1	1		357.04	90	2	8	9	1.1
		281.99	112	2	10	12	1.2			358.77	85	1	8	8	1.0
		282.49	100	2	10	10	1.0	4		359.74	93	2	6	12	1.8
	1	283.51	81	1	9	7	0.8	1		361.75	95	2	6	12	1.5
		284.42	76	1	8	6	0.7	1		362.70	112	2	8	15	1.9
		284.80	79	1	8	7	0.9			363.85	76	1	7	8	1.2
		285.14	92	1	11	7	0.6	4		365.09	97	2	8	11	1.5
	2	285.85	58 91	2	9	5 8	1.0	1		366.98	10/	2	8	8	1.3
		287.40	76	1	7	7	1.0	1		368.07	107	2	11	9	0.8
		288.60	82	1	9	6	0.7	1		369.71	80	1	8	8	0.9
		289.11	58	1	6	5	0.9	4		370.85	90	1	9	9	1.1
	1	289.60	86	2	11	8	0.9	1		3/1.81	87	2	8	9 11	1.2
	1	290.58	102	2	10	9	0.9	1		374.15	79	2	7	8	1.0
		291.12	73	2	6	8	1.5	1		375.55	99	1	10	10	1.0
		291.65	91	2	9	9	1.0	4		377.44	70	1	7	7	1.0
		292.10	103	2	6	11	1.7	1		3/8.60	56 01	1	5	5	1.0
	8	292.54	90	2	6	10	1.5	1		380.44	72	1	8	5	0.7
		293.49	68	1	6	7	1.1	1		381.39	101	2	8	11	1.3

 Tabla 12.3: Mediciones de Rayos Gamma total y espectral (K, Th y U) del sistema Vaca Muerta-Quintuco en la localidad de Puerta Curaco. La alturas están referidas a la base de la Fm. Vaca Muerta.

Formación	Intervalo/ Miembro	Alt (m)	GR (nSv/h)	K (%)	U (ppm)	Th (ppm)	Th/U	Formación	Intervalo/ Miembro	Alt (m)	GR (nSv/h)	K (%)	U (ppm)	Th (ppm)	Th/U
		382.80	87	2	6	11	1.8			457.07	88	2	6	11	1.7
		384.19	84	2	8	8	0.9]		458.46	71	2	6	7	1.1
		385.83	91	2	9	9	1.0			459.72	53	1	4	6	1.7
		386.97	80	2	8	7	0.9	1		461.03	67	2	5	7	1.2
		388.19	74	1	6	8	1.3	4		462.04	70	1	7	6	0.8
		389.73	91	2	8	9	1.0	4		463.16	66	1	6	6	1.0
	5	390.04	80	2	8	8	1.0	1		404.48	59	1	5	0 E	1.1
m	Deri	393.12	73	2	6	9	1.2	1		466 55	64	1	6	6	1.0
ert	Sup	394.17	72	1	6	8	1.2	1	LOS	467.47	60	1	5	7	1.5
Mu	rta	395.48	83	1	8	8	1.0	1	Bai	468.87	53	1	5	5	1.1
aca	Aue	396.94	80	2	7	9	1.3	1	sto	470.04	55	1	5	6	1.1
Ň	V PC	397.70	89	2	5	12	2.3]	Pue	471.07	70	1	8	5	0.5
	Vac	398.75	68	1	5	10	2.1	1	db	472.46	94	2	9	9	1.0
		399.97	78	2	6	9	1.4	4	~	473.88	102	1	12	8	0.7
		400.93	/0	1	/	10	1.0	-		4/5.0/	86	2	8	8	0.9
		401.90	90	2	/ 	10	1.4	1		470.59	80 0E	2	9	0	1.2
		402.78	90	2	6	13	2.2	1		478.76	71	1	8	8	1.5
		404.44	98	3	5	14	2.6	1		480.03	88	2	8	10	1.2
		406.47	108	3	5	15	2.8	1		480.91	53	1	5	6	1.1
		407.74	52	1	3	7	2.5	1		482.37	68	1	6	8	1.5
		408.92	115	3	6	16	2.9	1		483.54	49	1	8	5	0.6
		410.04	101	3	6	13	2.3			493.56	67	1	5	9	1.7
		411.08	101	3	6	14	2.3	4		493.56	81	2	5	11	2.1
		412.16	114	4	5	16	3.3	-		493.56	82	2	/	10	1.5
	2	413.09	91	2	5	13	2./	1		500.91	79	1	5	0	2.0
		414.07	103	3	5	14	3.1	1		524 71	49	1	4	5	1.7
		416.06	71	2	3	12	3.9	1		531.71	81	2	4	12	2.9
		416.94	100	3	5	15	3.0	1		543.69	82	2	4	13	3.2
		417.78	98	3	5	14	3.0	1		546.71	71	2	4	11	2.9
		418.65	109	3	5	18	3.9			548.71	73	2	5	9	2.0
		419.70	93	3	4	13	3.0	, DON		551.73	112	3	6	17	3.0
		420.84	90	3	4	12	2.7	tin I		553.74	127	4	5	20	4.3
		421.70	92	2	5	13	2.4	ð		557.72	94	2	4	15	3./
		422.00	73	2	4	9	2.7	1		559.72	97	3	4	15	4.5
		424.66	49	1	3	7	2.5	1		567.71	99	3	5	14	2.9
		425.79	92	2	6	11	1.8	1		572.71	93	3	4	15	3.9
		426.73	84	2	5	10	2.0	1		577.71	112	3	5	17	3.3
		427.61	87	2	5	12	2.5]		582.71	116	3	5	17	3.4
	So	428.87	80	2	5	11	2.3	1	m .	583.21	92	3	4	15	4.3
0	arr	429.49	81	2	5	12	2.5	4	ser	587.71	104	3	4	15	3.5
tuc	to E	430.41	70	2	4	10	2.7	-	> e	592.71	113	3	5	10	3.0
luin	nes	431.32	73	2	4	10	2.0	1	lo	602 71	108	3	5	16	3.4
0	b Pi	433.09	90	2	6	12	2.2	1	Cer	607.71	110	3	4	18	4.5
	Σ	434.14	92	2	5	12	2.2]	dh	617.71	108	3	4	17	3.8
		435.24	49	1	3	6	1.7	1	-	622.71	120	3	6	17	3.0
		436.22	91	2	5	13	2.8	1	[627.71	65	1	5	8	1.7
		437.34	99	2	8	11	1.5	ł		632.71	71	2	3	10	3.0
		438.25	88	1	8	9	1.2	1		642.71	99	3	4	16	4.0
		439.19	71	2	5	9	2.0	1		647.71	102	3	4	10	4.5
		441.00	68	1	4	9	2.0	1		652.71	78	2	4	11	2.8
	1	441.94	82	2	7	8	1.2	1		657.71	89	3	4	13	3.4
		442.95	83	1	8	8	1.0]		662.71	58	1	3	8	2.5
		444.07	84	2	7	10	1.5]		667.71	88	3	4	13	3.6
		445.38	81	2	6	10	1.5	1	[672.71	91	2	4	14	3.5
		446.71	85	2	6	11	1.8	4		677.71	95	3	4	15	4.1
		447.54	81	1	7	9	1.3	1		682.71	99	3	4	14	3.9
		448.86	80	1	7	9	1.3	1		687.71	58	2	2	9	3.9
		449.51	70	1	5	7	1.4	1		697.71	90	3	4	13	5.4
		451.70	56	1	5	7	1.4	1		702 71	97	3	4	14	3.6
		452.64	62	1	5	7	1.5	1		707.71	112	3	4	20	5.6
	l i	453.71	64	1	5	8	1.5	1		712.71	117	3	5	19	3.8
		454.70	59	2	4	7	1.6			716.71	49	1	2	9	4.4
		455.85	66	1	5	9	1.7								

 Tabla 12.4: Mediciones de Rayos Gamma total y espectral (K, Th y U) del sistema Vaca Muerta-Quintuco en la localidad de Puerta Curaco. La alturas están referidas a la base de la Fm. Vaca Muerta.

Formación	Intervalo/ Miembro	Muestra	Alt (m)	COT (wt.%)	IH (mg HC/g COT)	IO (mg CO ₂ /g COT)	Tmax (°C)	S1 (mg HC/g)	S2a (mg HC/g)	S2b (mg HC/g)	S 3
		PC541	254.73	6.30	16	71	519	0.04	0.98	0.00	4.46
		PC122	255.42	5.17	26	19	570	0.20	1.32	0.00	0.99
		PC544	256.41	6.42	25	29	510	0.18	1.59	0.00	1.89
		PC546	257.08	3.02	27	29	503	0.08	0.82	0.00	0.88
		PC547	257.79	4.07	13	76	518	0.02	0.53	0.00	3.08
		PC548	258.57	3.84	22	43	506	0.08	0.83	0.00	1.67
		PC549	259.39	4.47	17	53	513	0.04	0.78	0.00	2.39
		PC126	260.98	5.20	12	79	520	0.02	0.64	0.00	4.12
		PC554	262.363	1.75	29	30	501	0.08	0.50	0.00	0.53
		PC555	263.042	5.38	17	47	511	0.09	0.92	0.00	2.51
		PC557	264.363	3.90	25	30	502	0.14	0.99	0.00	1.17
		PC127	264.67	2.83	26	29	507	0.12	0.74	0.00	0.83
		PC560	266.161	3.94	11	84	522	0.02	0.42	0.00	3.29
		PC561	266.756	3.63	9	87	521	0.01	0.32	0.00	3.15
		PC562	267.504	3.25	12	94	520	0.02	0.39	0.00	3.07
		PC563	267.962	2.47	25	16	461	0.12	0.62	0.00	0.40
		PC565	268.998	4.45	13	79	520	0.02	0.57	0.00	3.53
		PC569	271.132	3.41	8	87	529	0.01	0.28	0.00	2.95
		PC569.5	271.955	4.41	8	79	529	0.01	0.36	0.00	3.48
		PC133	273.03	3.81	7	96	525	0.01	0.26	0.00	3.67
		PC-571	273.559	2.87	30	30	504	0.15	0.85	0.00	0.86
	5	PC-572	275.107	1.22	36	32	499	0.06	0.44	0.00	0.39
	eri	PC-573	276.066	2.90	9	109	525	0.01	0.25	0.00	3.15
erte	Sup	PC-574.5	277.647	1.86	8	108	518	0.01	0.16	0.00	2.01
Mu	ta	PC-575.5	278.701	3.75	7	101	522	0.01	0.28	0.00	3.80
g	ner	PC-576	279.307	2.18	8	116	528	0.01	0.18	0.00	2.53
Vac	Σ	PC-577	280.351	2.09	10	125	509	0.02	0.22	0.00	2.62
	aca	PC135	282.05	2.31	10	96	516	0.02	0.23	0.00	2.21
	>	PC-579.5	282.998	2.66	9	101	521	0.01	0.23	0.00	2.70
		PC-580.5	283.972	2.40	8	121	524	0.01	0.19	0.00	2.89
		PC-581	284.434	1.01	11	131	507	0.01	0.11	0.00	1.33
		PC-582	285.151	1.51	11	112	514	0.01	0.17	0.00	1.69
		PC-583	286.182	1.73	10	113	515	0.01	0.17	0.00	1.96
		PC-584	287.4	1.56	31	40	498	0.16	0.48	0.00	0.62
		PC-585	288.587	1.33	13	108	507	0.01	0.18	0.00	1.44
		PC-586.5	290.131	1.34	12	136	510	0.01	0.17	0.00	1.82
		PC-587.5	291.12	1.20	13	116	504	0.02	0.16	0.00	1.39
		PC-588.5	292.145	1.17	12	125	509	0.01	0.15	0.00	1.46
		PC137	293.33	1.15	18	98	505	0.01	0.21	0.00	1.13
		PC138	293.49	0.46	39	128	502	0.10	0.18	0.00	0.58
		PC-592	295.544	0.65	17	115	499	0.01	0.11	0.00	0.75
		PC-593	296.546	0.78	17	97	501	0.02	0.13	0.00	0.75
		PC-594.5	298.318	0.52	15	126	517	0.01	0.08	0.00	0.66
		PC-595.5	299.372	1.37	9	135	514	0.01	0.13	0.00	1.85
		PC-596.5	300.298	0.01	180	0	502	0.00	0.02	0.00	0.00
		PC-597.5	301.331	1.06	21	88	499	0.04	0.22	0.00	0.93
		PC140	301.83	0.85	30	75	501	0.05	0.26	0.00	0.64
		PC-599	302.553	1.05	23	43	452	0.09	0.24	0.00	0.45
		PC141	303.5	1.38	30	52	501	0.11	0.42	0.00	0.72
		PC-600.5	304.227	2.29	26	49	507	0.13	0.60	0.00	1.13

Tabla 13: Resultados de la pirólisis Rock-Eval de la Fm. Vaca Muerta en la localidad de Puerta Curaco. La alturasestán referidas a la base de la Fm. Vaca Muerta.

Formación	Muestra	Alt (m)	C (wt.%)	Ca (wt.%)	Dol (wt.%)	P (wt.%)	FK (wt.%)	Fel Tot (wt.%)	Pi (wt.%)	Fa (wt.%)	J (wt.%)	Y (wt.%)	Ma (wt.%)
	CL 9	0.8	25	6	0	17	1	18	0	1	0	0	51
	CL 12 D	2.5	27	36	2	7	1	8	0	0	0	0	27
	BB 2	3.2	45	0	0	8	2	10	0	0	0	0	45
	CL 13	3.5	30	16	6	12	0	12	0	1	0	0	35
	BB 4	5.8	41	7	0	10	1	11	0	1	0	0	40
	BB 6	8.3	49	11	0	8	2	10	0	1	0	0	29
	CL 16	12.1	36	0	0	16	1	17	0	0	5	5	37
	BB 11	13.3	37	5	0	9	0	9	0	3	0	0	45
	BB 16	13.9	18	49	0	6	0	6	0	1	0	0	26
	CL 22	17.4	14	54	1	9	0	9	0	1	0	0	22
	CL 23	18.0	16	62	0	5	1	6	0	1	0	0	16
	CL 25 D	18.9	19	51	1	9	0	9	0	1	0	0	19
	BB 21	21.6	43	1	0	14	1	15	0	1	0	0	40
	CL 28 D	26.4	29	13	0	16	0	16	0	1	0	0	40
	BB 25	29.5	36	16	0	15	1	16	0	1	0	0	32
	CL 31 D	31.1	37	17	0	15	1	16	0	1	0	0	30
	BB 26	33.9	37	2	0	11	1	12	0	1	0	0	49
ta	BB 29	34.8	18	46	0	5	1	6	0	1	0	0	30
ler	BB 30	45.5	11	50	0	9	0	9	0	1	0	0	29
Ň	BB 34	62.3	38	1	0	14	4	18	0	2	0	0	42
aca	BB 35	67.4	23	38	0	6	0	6	0	2	0	0	30
Š	BB 38	73.0	25	38	0	7	0	7	0	1	0	0	29
	BB 47	89.5	30	31	0	7	1	8	0	2	0	0	30
	BB 48	98.8	27	28	0	11	0	11	0	3	0	0	30
	BB 52	106.7	10	44	0	14	1	15	0	1	0	0	30
	BB 59	117.6	36	8	0	20	1	21	0	0	0	0	35
	BB 61	125.8	44	5	0	14	1	15	0	2	0	0	33
	BB 63	130.3	20	39	0	10	1	11	0	2	0	0	28
	BB 65	138.5	19	10	0	11	3	14	0	0	0	0	57
	BB 72	151.8	36	27	0	17	0	17	0	4	0	0	16
	BB 73 D	155.4	23	20	0	19	0	19	0	5	0	0	33
	BB 75 D	158.9	12	43	0	10	3	13	0	4	0	0	28
	BB 78	163.5	22	1	0	30	9	39	0	10	0	0	27
	BB 82 D	171.2	18	10	0	19	2	21	0	4	0	0	47
	BB 85 D	179.1	14	15	0	32	2	34	0	2	0	0	36
	BB 87 D	187.0	21	44	0	6	0	6	0	1	0	0	28
	BB 89 D	195.3	19	44	0	13	1	14	0	2	0	0	20
	BB 90	201.5	34	26	0	6	2	8	0	1	0	0	32
	BB 91	204.4	55	12	0	8	1	9	0	1	0	0	23

Región de Malargüe: localidad de Bardas Blancas

Tabla 14.1: Mineralogía total de las fangolitas y margas de la Fm. Vaca Muerta en la localidad de Bardas Blancas. La
alturas están referidas a la base de la Fm. Vaca Muerta. Abreviaciones: C = Cuarzo, Ca = Calcita, Dol = Dolomita,
P = Plagioclasa, FK = Feldespato potásico, Fel tot = Feldespatos totales, Pi = Pirita, Fa = Fluorapatita, J = Jarosita,
Y = Yeso, Ma = Minerales de arcilla.

Formación	Muestra	Alt (m)	C (wt.%)	Ca (wt.%)	Dol (wt.%)	P (wt.%)	FK (wt.%)	Fel Tot (wt.%)	Pi (wt.%)	Fa (wt.%)	<mark>J (wt.%)</mark>	<mark>Y (</mark> wt.%)	Ma (wt.%)
	CL 7	0.1	19	75	0	5	0	5	0	0	0	0	1
	BB 9	11.0	6	88	0	2	1	3	0	1	0	0	2
	CL 17	13.5	7	83	0	3	1	4	0	0	0	0	6
	BB 22	23.6	11	69	1	5	0	5	0	1	0	0	13
	BB 23	25.1	6	85	0	1	0	1	0	0	0	0	7
	CL 32	33.7	4	74	0	4	0	4	0	0	0	0	18
ta	BB 27	34.6	6	87	0	1	1	2	0	0	0	0	5
luer	BB 33	49.7	0	79	0	9	0	9	0	2	0	0	9
ca N	BB 36	71.5	18	65	0	3	0	3	2	1	0	0	12
Va	BB 41	76.4	17	71	0	4	0	4	0	1	0	0	7
	BB 53	112.2	15	70	0	3	1	4	0	4	0	0	8
	BB 55	113.4	3	87	0	2	1	3	0	2	0	0	5
	BB 71	150.0	2	69	0	4	1	5	0	0	0	0	24
	BB 76	159.8	2	82	1	4	0	4	0	4	0	0	8
	BB 77	160.6	6	76	1	6	0	6	0	2	0	0	9
	BB 88	193.4	1	88	0	3	1	4	0	1	0	0	6

 Tabla 14.2: Mineralogía total de las calizas de la Fm. Vaca Muerta en la localidad de Bardas Blancas. La alturas están referidas a la base de la Fm. Vaca Muerta. Abreviaciones: C = Cuarzo, Ca = Calcita, Dol = Dolomita,

P = Plagioclasa, FK = Feldespato potásico, Fel tot = Feldespatos totales, Pi = Pirita, Fa = Fluorapatita, J = Jarosita, Y = Yeso, Ma = Minerales de arcilla.

Formación	Muestra	Alt (m)	Es (%)	I/S (%)	1 (%)	Cao (%)	Chl (%)	C/S (%)	Cao/I
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	CL 9	0.8	0	10	9	78	4	0	9
	CL 12 D	2.5	0	30	15	38	17	0	3
2	BB 2	3.2	0	44	15	37	4	0	2
	CL 13	3.5	0	48	25	23	3	0	1
	BB 4	5.8	0	51	13	21	15	0	2
	BB 6	8.3	0	70	30	0	0	0	0
	BB 9	11.0	0	2	8	83	7	0	10
8	BB 11	13.3	0	45	21	25	9	0	1
	CL 17	13.5	0	13	54	20	13	0	0
2	BB 16	13.9	6	35	21	35	3	0	2
	CL 22	17.4	0	11	4	80	4	0	21
	CL 23	18.0	0	70	18	6	6	0	0
8	CL 25 D	18.9	0	22	10	64	3	0	6
	BB 21	21.6	0	66	31	0	3	0	0
0	BB 22	23.6	0	26	64	0	10	0	0
	BB 23	25.1	0	37	39	16	7	0	0
10	CL 28 D	26.4	0	17	9	71	4	0	8
	BB 25	29.5	0	33	12	47	8	0	4
5 1	CL 31 D	31.1	0	43	27	25	5	0	1
	CL 32	33.7	2	5	3	87	3	0	28
	BB 26	33.9	0	31	9	57	3	0	6
	BB 27	34.6	0	39	24	37	0	0	2
	BB 29	34.8	5	21	13	57	4	0	4
1000 C	BB 30	45.5	0	30	28	42	0	0	2
erte	BB 33	49.7	19	29	15	14	0	22	1
Aue	BB 34	62.3	6	11	20	17	7	38	1
A B	BB 38	73.0	0	59	22	13	6	0	1
Vac	BB 41	76.4	0	41	17	31	10	0	2
1958 1	BB 47	89.5	0	18	6	70	6	0	12
	BB 48	98.8	0	22	13	65	0	0	5
2	BB 52	106.7	0	37	20	36	7	0	2
	BB 53	112.2	0	34	20	42	4	0	2
10	BB 55	113.4	0	45	29	27	0	0	1
	BB 59	117.6	0	21	5	73	2	0	15
2	BB 60	125.2	5	9	9	73	4	0	8
20 20	BB 61	125.8	0	36	9	46	8	0	5
	BB 63	130.3	0	56	25	16	4	0	1
	BB 65	138.5	0	41	3	53	2	0	17
	BB 71	150.0	9	35	11	39	7	0	4
1	BB 72	151.8	0	69	16	7	7	0	0
	BB 73 D	155.4	0	77	23	0	0	0	0
į.	BB 75 D	158.9	0	26	7	63	4	0	9
	BB 76	159.8	0	41	16	30	13	0	2
	BB 77	160.6	0	49	23	17	11	0	1
	BB 78	163.5	0	42	8	47	3	0	6
	BB 82 D	171.2	0	30	6	0	0	64	0
5	BB 85 D	179.1	7	74	19	0	0	0	0
	BB 87 D	187.0	0	52	36	7	6	0	0
÷.	BB 88	193.4	0	41	40	14	5	0	0
1	BB 89 D	195.3	0	59	25	9	7	0	0
	BB 90	201.5	0	67	33	0	0	0	0
	BB 91	204.4	5	52	15	22	7	0	1

 Tabla 15: Mineralogía de arcillas de las fangolitas, margas y calizas de la Fm. Vaca Muerta en la localidad de Bardas Blancas. La alturas están referidas a la base de la Fm. Vaca Muerta. Abreviaciones: Es = Esmectita, I/S = Interestratificados Illita/esmectita, I= Illita, Cao = Caolinita, ChI = Clorita, C/S = Interestratificados clorita/esmectita, Cao/I = relación caolinita/illita.

Formación	Muestra	Alt (m)	COT (wt.%)	IH (mg HC/g COT)	IO (mg CO ₂ /g COT)	Tmax (°C)	S1 (mg HC/g)	S2a (mg HC/g)	S2b (mg HC/g)	<mark>\$3</mark>	δ ¹³ C _{org} (‰ VPDB)
	CL7	0.1	1.36	367	14	442	0.44	5.00	0.00	0.19	-22.8
	CL9	0.8	2.72	136	83	442	0.07	3.68	0.00	2.27	-24.1
	CL12	2.5	3.03	161	6/	438	0.10	4.89	0.00	2.04	-24.5
	BBZ	3.2	0.44	25	219	466	0.04	0.11	0.00	0.95	-2/./
	CL13	3.5	3.4/	140	74	440	0.08	4.87	0.00	2.57	-25.5
	BB4	5.8	0.71	26	200	462	0.01	0.07	0.00	1.43	-20.5
	DDO	0.5	0.39	20	195	405	0.04	2.42	0.00	0.40	-27.5
	CL16	12.1	0.80	204	40	439	2.82	2.45	0.00	1.24	-27.2
	RR11	12.1	0.30	0	20/	518	0.01	0.03	0.00	1.24	-27.1
	CL17	13.5	2.08	316	32	435	0.71	6.58	0.00	0.67	-25.8
	BB16	13.9	0.30	15	264	495	0.01	0.04	0.00	0.80	-27.8
	CL22	17.4	0.59	40	189	444	0.02	0.24	0.00	1.12	-27.6
	CL23	18.0	0.73	34	152	437	0.03	0.25	0.00	1.10	-28.0
	CL25	18.9	0.58	28	178	441	0.01	0.16	0.00	1.04	-27.9
	BB21	21.6	0.62	9	202	501	0.01	0.06	0.00	1.25	-29.5
	BB22	23.6	0.29	38	215	449	0.02	0.11	0.00	0.62	-34.1
	BB23	25.1	0.21	57	156	454	0.03	0.12	0.00	0.33	-27.7
	CL28	26.4	0.66	46	196	442	0.02	0.30	0.00	1.29	-29.3
	BB25	29.5	0.52	23	228	491	0.02	0.12	0.00	1.18	-30.7
	CL31	31.1	0.99	32	151	438	0.02	0.31	0.00	1.49	-30.1
	CL32	33.7	0.14	96	360	441	0.02	0.13	0.00	0.49	
	BB26	33.9	0.34	31	251	494	0.04	0.11	0.00	0.86	-29.0
	BB27	34.6	0.60	134	70	440	0.05	0.80	0.00	0.42	-27.7
	BB29	34.8	0.22	20	287	463	0.02	0.04	0.00	0.64	-30.5
, and the second s	BB30	45.5	0.48	11	151	499	0.02	0.06	0.00	0.73	-29.7
lert	BB33	49.7	1.06	29	63	497	0.07	0.31	0.00	0.67	-27.4
M	BB34	67.4	1.0Z	162	139	400	0.01	10.02	0.00	1.42	-20.3
aca	DD26	71.5	2.66	216	12	440	1.11	10.08	0.00	0.74	-27.2
>	0000	72.0	0.44	0	727	502	0.97	0.02	0.00	1.02	-27.5
1	BB41	76.4	0.40	37	182	478	0.01	0.05	0.00	0.73	-28.0
1	BB47	89.5	0.40	11	248	493	0.01	0.13	0.00	0.99	-28.9
	BB48	98.8	1.35	38	116	440	0.04	0.51	0.00	1.57	-28.2
	BB52	106.7	0.84	34	156	445	0.03	0.29	0.00	1.30	-27.5
	BB53	112.2	0.95	141	86	440	0.12	1.33	0.00	0.81	-28.0
	BB55	113.4	0.55	211	80	438	0.08	1.16	0.00	0.44	-29.1
	BB59	117.6	0.97	78	100	440	0.02	0.75	0.00	0.97	-29.2
	BB60	125.2	0.14	113	411	456	0.02	0.16	0.00	0.57	-28.7
	BB61	125.8	2.50	138	54	440	0.11	3.46	0.00	1.35	-28.8
	BB63	130.3	0.75	50	140	442	0.03	0.38	0.00	1.05	-28.9
	BB65	138.5	4.34	256	27	435	0.68	11.13	0.00	1.16	-28.8
	BB71	150.0	0.49	232	85	439	0.05	1.14	0.00	0.42	-29.3
	BB72	151.8	2.99	178	47	438	0.15	5.33	0.00	1.41	-29.3
	BB73D	155.4	2.13	233	47	436	0.21	4.97	0.00	1.01	-28.5
	BB/5	158.9	0.76	129	135	436	0.07	0.98	0.00	1.02	-30.6
	BB/6	159.8	0.24	143	2/1	440	0.04	0.34	0.00	0.65	-27.9
	BB//	160.0	1.24	295	3/	434	0.25	3.04	0.00	0.40	-20.3
	88/8	103.5	0.41	13/	98	200	0.08	1.62	0.00	1.1/	-20.9
		170.1	0.41	11	126	539	0.02	0.04	0.00	0.05	-20.1
	BB87	187.0	0.42	162	72	440	0.02	1.52	0.00	0.58	-20.0
	BB88	102.4	0.94	102	170	440	0.00	0.20	0.00	0.08	-27.0
1	BBRQ	195.4	5.40	310	26	438	0.04	16 71	0.00	1 41	-20.4
	BB90	201.5	2.00	256	44	436	0.44	512	0.00	0.89	-25.5
	BB91	204.4	2.58	208	29	437	0.64	5.38	0.00	0.74	-24.8

Tabla 16: Resultados de la pirólisis Rock-Eval y composición isotópica del carbono de la materia orgánica ($\delta^{13}C_{org}$) dela Fm. Vaca Muerta en la localidad de Bardas Blancas. La alturas están referidas a la base de la Fm. Vaca Muerta.

Formación	Muestra	Alt (m)	C (wt.%)	Ca (wt.%)	Dol (wt.%)	P (wt.%)	FK (wt.%)	Fel Tot (wt.%)	Pi (wt.%)	Fa (wt.%)	Y (wt.%)	Ma (wt.%)
	L1	0.0	19	22	0	12	2	14	0	1	0	44
	L2	7.0	19	2	0	8	2	10	0	0	0	69
	L3	14.0	25	13	0	12	2	14	0	1	0	48
	L4	21.0	9	59	0	7	1	8	0	0	0	24
	L5	29.0	13	0	0	32	20	52	0	0	0	34
	L6	41.0	26	1	0	25	19	44	0	4	0	25
3	L7	43.2	24	33	0	12	1	13	0	1	0	29
	L8	45.4	9	26	1	6	17	23	0	17	0	24
	L9	47.6	27	31	0	12	2	14	0	1	0	29
	L12	49.8	24	36	0	/	2	9	0	0	0	30
	L13	52.0	22	32	0	9	3	12	0	1	0	33
	L14	54.2	24	2/	0	10	1	11	0	1	0	3/
	L15	50.4	20	24	0	11	4	15	0	1	0	34
3	L10	58.0	30	15	0	15	5	20	0	1	0	33
	L1/	60.8	25	30	0	9	5	14	0	2	0	29
	L18	03.0	20	21	0	14	<u> </u>	19	0	3	0	3/
	120	05.2	22	2/	0	13	5	18	0	2	0	32
2	L20	67.4	23	20	0	14	0	20	0	2	0	35
9	122	71.0	10	45	0	11	2	13	0	3	0	22
	122	71.0	20	22	0	10	4	20	0	4	0	22
	L23	74.0	10	40	0	8	3	11	0	3	0	2/
	1.25	70.2	10	26	0	12	4 C	15	0	1	0	21
3	1.26	70.4 90.6	10	20	0	7	2	11	0	2	0	39
	1.20	00.0 0E.0	20	4/	0	10	4	14	0	4	0	21
3	1.20	97.0	20	2/	0	10	2	14	0	2	0	25
2	120	00.0	10	24	0	17	22	20	0	4	2	16
	122	90.0	10	50	0	5	22		0	2	0	21
erte	122	106.0	10	40	0	7	2	10	0	2	0	20
Aue	135	114.0	14	40	0	11	2	13	0	2	0	27
a P	136	117.6	10	28	0	1/	2	17	0	2	0	2/
Vac	137	121.0	18	20	0	8	2	11	0	2	0	40
	138	121.2	25	19	0	14	4	18	0	4	0	25
3	139	128.4	17	26	0	10	6	16	0	5	0	36
	140	132.0	17	30	0	10	5	15	0	3	0	36
	141	135.6	14	38	0	12	5	17	0	2	0	30
	142	139.2	22	6	0	16	5	21	0	0	0	51
	L43	142.8	36	9	0	17	9	26	0	1	0	27
	L44	146.4	31	2	0	24	7	31	0	4	0	33
	L45	150.0	19	12	0	18	5	23	0	4	0	42
	L46	154.9	32	7	0	15	5	20	0	2	0	39
	L47	159.8	20	17	0	13	4	17	0	1	0	45
	L48	164.7	26	8	0	22	8	30	0	1	0	34
	L49	169.6	38	2	0	23	5	28	0	4	0	27
	L50	174.5	19	29	0	10	4	14	0	7	0	31
	L51	179.4	13	56	0	7	1	8	0	5	0	18
	L52	184.3	16	53	0	6	2	8	0	2	0	22
	L53	189.2	25	17	0	10	4	14	0	3	7	34
	L54	194.1	11	62	0	5	2	7	0	1	0	19
	L55	199.0	19	37	0	12	4	16	0	1	0	27
	L56	203.9	25	3	0	7	2	9	0	2	8	52
	L57	208.8	42	16	0	7	3	10	0	4	1	27
	L58	213.7	28	19	0	7	3	10	0	4	0	38
	L59	219.0	30	4	0	7	4	11	0	2	0	54
	L62	243.0	16	6	0	9	12	21	0	6	0	50
	L63	251.0	5	21	0	15	16	31	0	12	0	32
	L64	259.0	21	52	0	5	3	8	0	2	0	17
	L65	267.0	25	22	0	9	4	13	0	4	0	36
	L66	274.0	11	62	0	5	3	8	0	2	0	16

Región de Malargüe: localidad de Arroyo Loncoche

Tabla 17: Mineralogía total de las fangolitas y margas de la Fm. Vaca Muerta en la localidad de Arroyo Loncoche. La alturas están referidas a la base de la Fm. Vaca Muerta. Abreviaciones: C = Cuarzo, Ca = Calcita, Dol = Dolomita, P = Plagioclasa, FK = Feldespato potásico, Fel tot = Feldespatos totales, Pi = Pirita, Fa = Fluorapatita, Y = Yeso, Ma = Minerales de arcilla.

Formación	Muestra	Alt (m)	Es (%)	I/S (%)	1 (%)	Cao (%)	Chl (%)	C/S (%)	Cao/I
	L1	0	9	41	37	13	0	0	0.3
	L2	7	0	53	44	4	0	0	0.1
	L3	14	0	47	48	6	0	0	0.1
	L4	21	40	14	37	9	0	0	0.2
	L5	29	0	0	0	0	0	100	
	L6	41	0	0	0	0	0	100	
	L7	43.2	0	27	60	13	0	0	0.2
	L8	45.4	0	34	29	29	8	0	1.0
	19	4/.6	0	31	61	0	8	0	0.0
	L 12	49.8	0	31	60	9	0	0	0.1
	L 13	52	0	33	22	12	0	0	0.2
	L 14	54.2	0	15	/1	14	0	0	0.2
	L 15	50.4	0	23	49 E0	29	0	0	0.0
	L 10	50.0 60.9	0	10	50	16	0	0	0.7
-	1.18	63	0	20	32	10	0	0	1.5
	1 19	65.2	0	39	57	40	0	0	0.1
	1 20	67.4	0	12	72	16	0	0	0.1
	1.21	69.6	0	22	68	10	0	0	0.1
	1.22	71.8	0	36	31	33	0	0	1.1
- 1	L 23	74	0	29	59	13	0	0	0.2
	L 24	76.2	0	25	64	10	0	0	0.2
	L 25	78.4	0	28	72	0	0	0	0.0
	L 26	80.6	0	35	61	4	0	0	0.1
1	L 27	82.8	0	28	59	13	0	0	0.2
	L 28	85	0	30	60	10	0	0	0.2
	L 29	87.2	0	23	64	13	0	0	0.2
erte	L 30	90	0	0	14	0	0	86	0.0
Mue	L 32	98	0	21	<mark>4</mark> 9	30	0	0	0.6
ca	L 35	114	13	7	47	29	4	0	0.6
Na	L 36	117.6	0	27	67	6	0	0	0.1
	L 37	121.2	0	25	68	6	0	0	0.1
	L 38	124.8	0	33	59	8	0	0	0.1
	L 39	128.4	0	21	64	15	0	0	0.2
	L 40	132	0	25	65	10	0	0	0.2
	L 41	135.0	0	21	50	29	0	0	0.6
	L 42	139.2	50	10	21	2	0	0	0.2
	L 43	142.8	0	18	22	28	0	0	0.5
	1.45	140.4	0	15	45	47	0	0	0.0
	1.46	154.9	0	28	63	40 Q	0	0	0.5
	1 47	159.8	0	36	45	20	0	0	0.1
	L 48	164.7	0	36	37	27	0	0	0.7
1	1 49	169.6	0	21	23	56	0	0	2.5
1	L 50	174.5	10	21	57	12	0	0	0.2
1	L 51	179.4	0	16	31	48	5	0	1.6
	L 52	184.3	0	24	42	27	7	0	0.6
	L 53	189.2	0	13	53	34	0	0	0.6
	L 54	194.1	0	33	58	9	0	0	0.1
	L 55	199	24	22	34	20	0	0	0.6
	L 56	203.9	66	18	4	12	0	0	3.1
	L 57	208.8	44	21	16	20	0	0	1.2
1	L 58	213.7	55	20	14	11	0	0	0.7
	L 59	219	84	0	6	10	0	0	1.6
	L 63	251	29	33	6	29	3	0	4.9
	L 64	259	72	0	28	0	0	0	0.0
	L 65	267	80	0	13	7	0	0	0.6
	L 66	274	73	0	18	8	0	0	0.5

Tabla 18: Mineralogía de arcillas de las fangolitas y margas de la Fm. Vaca Muerta en la localidad de ArroyoLoncoche. La alturas están referidas a la base de la Fm. Vaca Muerta. Abreviaciones: Es = Esmectita, I/S =Interestratificados Illita/esmectita, I= Illita, Cao = Caolinita, ChI = Clorita, C/S = Interestratificados clorita/esmectita,Cao/I = relación caolinita/illita.

$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	b (mg C/g) S3	S2b (mg HC/g)	S2b (m HC/g	S2a (mg HC/g)	S1 (mg HC/g)	Tmax (°C)	OI (mg CO ₂ /g COT)	HI (mg HC/g COT)	COT (wt.%)	Alt (m)	Muestra	Forma <mark>ción</mark>
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	0.00 1.36	0.00	0.00	0.14	0.05	462	102	11	1.33	0.0	L1	
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	0.00 1.92	0.00	0.00	0.29	0.04	473	145	22	1.32	7.0	L2	
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	0.00 1.69	0.00	0.00	0.15	0.02	516	115	10	1.46	14.0	L3	
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	0.00 0.44	0.00	0.00	0.02	0.01	508	99	5	0.44	21.0	L4	
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	0.00 0.45	0.00	0.00	0.02	0.01	497	324	15	0.14	29.0	L5	
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	0.00 1.88	0.00	0.00	0.04	0.01	417	120	2	1.57	41.0	L6	
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	0.00 0.84	0.00	0.00	0.06	0.02	521	134	10	0.63	43.2	L7	
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	0.00 0.74	0.00	0.00	0.11	0.02	507	869	124	0.09	45.4	L8	
L12 49.8 2.10 21 89 445 0.02 0.43 0 L13 52.0 2.33 201 42 438 0.13 4.68 0 L14 54.2 3.35 261 45 436 0.11 8.73 0 L15 56.4 0.79 154 100 441 0.04 1.21 0 L16 58.6 3.18 412 29 432 0.25 13.10 0 L17 60.8 3.47 470 28 427 0.31 16.30 0 L18 63.0 6.16 548 32 426 0.50 33.76 0 L19 65.2 0.13 93 671 455 0.02 0.12 0	0.00 1.01	0.00	0.00	0.13	0.01	505	11/	15	0.86	4/.6	L9	
L13 52.0 2.33 201 42 438 0.13 4.08 0 L14 54.2 3.35 261 45 436 0.11 8.73 0 L15 56.4 0.79 154 100 441 0.04 1.21 0 L16 58.6 3.18 412 29 432 0.25 13.10 0 L17 60.8 3.47 470 28 427 0.31 16.30 0 L18 63.0 6.16 548 32 426 0.50 33.76 0 L19 65.2 0.13 93 671 455 0.02 0.12 0	1.88	0.00	0.00	0.45	0.02	445	89	21	2.10	49.8	L12	8
L14 34.2 3.33 201 43 430 0.11 8.73 0 L15 56.4 0.79 154 100 441 0.04 1.21 0 L16 58.6 3.18 412 29 432 0.25 13.10 0 L17 60.8 3.47 470 28 427 0.31 16.30 0 L18 63.0 6.16 548 32 426 0.50 33.76 0 L19 65.2 0.13 93 671 455 0.02 0.12 0	0.00 0.98	0.00	0.00	4.08 9.72	0.13	438	42	201	2.33	54.0	L13	
L15 56.4 0.79 134 100 441 0.04 1.21 0 L16 58.6 3.18 412 29 432 0.25 13.10 0 L17 60.8 3.47 470 28 427 0.31 16.30 0 L18 63.0 6.16 548 32 426 0.50 33.76 0 L19 65.2 0.13 93 671 455 0.02 0.12 0	0.00 1.51	0.00	0.00	0./5	0.11	430	40	201	0.70	54.2	L14	
L10 38.0 3.18 412 23 432 0.23 13.10 0 L17 60.8 3.47 470 28 427 0.31 16.30 0 L18 63.0 6.16 548 32 426 0.50 33.76 0 L19 65.2 0.13 93 671 455 0.02 0.12 0	0.00 0.75	0.00	0.00	12.10	0.04	441	20	104	2.19	59.6	115	
L17 00.8 3.47 470 28 427 0.31 10.50 0 L18 63.0 6.16 548 32 426 0.50 33.76 0 L19 65.2 0.13 93 671 455 0.02 0.12 0	0.00 0.94	0.00	0.00	16.20	0.23	432	29	412	2.10	60.9	117	8
L19 65.2 0.13 93 671 455 0.02 0.12 0	0.00 2.00	0.00	0.00	33.76	0.51	427	32	5/18	6.16	63.0	118	6
		0.00	0.00	0.12	0.00	420	671	070	0.10	65.2	110	
	0.00 0.72	0.00	0.00	0.12	0.02	433	424	113	0.13	67.4	120	
	0.00 0.37	0.00	0.00	0.13	0.02	441	348	127	0.11	69.6	121	
	0.00 0.47	0.00	0.00	0.08	0.02	450	707	129	0.06	71.8	122	
	0.00 0.91	0.00	0.00	0.31	0.02	438	383	129	0.24	74.0	L23	8
	0.00 0.57	0.00	0.00	0.14	0.03	445	573	145	0.10	76.2	124	
	0.00 1.60	0.00	0.00	0.14	0.03	514	141	12	1.13	78.4	L25	
126 80.6 0.58 230 112 438 0.04 1.34 (0.00 0.65	0.00	0.00	1.34	0.04	438	112	230	0.58	80.6	126	
L27 82.8 0.88 275 64 429 0.05 2.41 (0.00 0.56	0.00	0.00	2.41	0.05	429	64	275	0.88	82.8	L27	1
L28 85.0 0.95 209 100 437 0.05 1.99 (0.00 0.95	0.00	0.00	1.99	0.05	437	100	209	0.95	85.0	L28	1
L29 87.2 0.85 222 104 437 0.07 1.88 (0.00 0.88	0.00	0.00	1.88	0.07	437	104	222	0.85	87.2	L29	
g L30 90.0 0.32 7 201 527 0.01 0.02 (0.00 0.64	0.00	0.00	0.02	0.01	527	201	7	0.32	90.0	L30	g
E L32 98.0 0.13 99 367 439 0.02 0.13 0	0.00 0.48	0.00	0.00	0.13	0.02	439	367	99	0.13	98.0	L32	lert
∑ L33 106.0 0.16 99 468 442 0.03 0.16 0	0.00 0.77	0.00	0.00	0.16	0.03	442	468	99	0.16	106.0	L33	Σ
L35 114.0 0.79 226 106 440 0.04 1.78 (0.00 0.84	0.00	0.00	1.78	0.04	440	106	226	0.79	114.0	L35	aca
^{>} L36 117.6 0.23 125 335 441 0.02 0.29 (0.00 0.77	0.00	0.00	0.29	0.02	441	335	125	0.23	117.6	L36	>
L37 121.2 1.05 229 99 440 0.05 2.39 (0.00 1.04	0.00	0.00	2.39	0.05	440	99	229	1.05	121.2	L37	
L38 124.8 1.06 203 103 440 0.05 2.16 (0.00 1.10	0.00	0.00	2.16	0.05	440	103	203	1.06	124.8	L38	
L39 128.4 1.62 259 88 433 0.06 4.18 ().00 1.41	0.00	0.00	4.18	0.06	433	88	259	1.62	128.4	L39	
L40 132.0 3.10 330 56 429 0.18 10.22 0	0.00 1.72	0.00	0.00	10.22	0.18	429	56	330	3.10	132.0	L40	
L41 135.6 0.90 191 226 438 0.08 1.71 0	0.00 2.03	0.00	0.00	1.71	0.08	438	226	191	0.90	135.6	L <mark>4</mark> 1	
L42 139.2 1.19 226 95 440 0.04 2.68 0	0.00 1.12	0.00	0.00	2.68	0.04	440	95	226	1.19	139.2	L42	
L43 142.8 0.52 277 102 437 0.03 1.43 0	0.00 0.53	0.00	0.00	1.43	0.03	437	102	277	0.52	142.8	L43	
L44 146.4 0.80 271 86 433 0.04 2.17 0	0.00 0.69	0.00	0.00	2.17	0.04	433	86	271	0.80	146.4	L44	
L45 150.0 8.76 593 30 420 0.94 51.98 (0.00 2.61	0.00	0.00	51.98	0.94	420	30	593	8.76	150.0	L45	
L46 154.9 2.72 447 43 426 0.25 12.13 (0.00 1.17	0.00	0.00	12.13	0.25	426	43	447	2.72	154.9	L46	
L47 159.8 3.06 619 19 427 0.34 18.94 (0.00 0.57	0.00	0.00	18.94	0.34	427	19	619	3.06	159.8	L47	0
	0.00 0.81	0.00	0.00	5.4/	0.11	432	48	328	1.6/	164./	L48	5
	0.00 0.77	0.00	0.00	1.91	0.04	436	97	240	0.80	169.6	L49	
	2.93	0.00	0.00	18.04	0.22	428	6/	410	4.39	1/4.5	L50	
	0.00 1.37	0.00	0.00	12.34	0.13	427	32	4/0	2.03	1/9.4	152	3
	0.00 0.75	0.00	0.00	2.45	0.00	428	104	281	0.40	184.3	152	
	00 0.75	0.00	0.00	0.77	0.07	430	107	204	0.20	109.2	154	3
		0.00	0.00	0.77	0.03	434	333	07	0.56	199.0	155	
	00 0.82	0.00	0.00	0.13	0.03	446	608	124	0.11	202.0	156	8
158 213.7 0.11 99 725 504 0.03 0.10 0	0.00 0.74	0.00	0.00	0.10	0.03	504	725	99	0.11	203.5	158	
	0.00 0.68	0.00	0.00	0.13	0.03	442	544	105	0.13	219.0	159	
	0.00 0.81	0.00	0.00	0.07	0.03	518	921	75	0.09	243.0	162	
	0.00 0.69	0.00	0.00	0.05	0.02	515	1346	91	0.05	251.0	163	
	0.00 0.49		0.00	0.09	0.02	515	1010	21	5.05	201.0	-00	r 8
L65 267.0 0.08 115 754 498 0.02 0.10 0		0.00	0.00	0.00	0.03	495	641	105	0.08	259.0	L64	1 6
L66 274.0 0.07 85 694 487 0.02 0.06 0	0.00 0.63	0.00	0.00	0.08	0.03	495 498	641 754	105 115	0.08	259.0 267.0	L64 L65	8

Tabla 19: Resultados de la pirólisis Rock-Eval de la Fm. Vaca Muerta en la localidad de Arroyo Loncoche. La alturasestán referidas a la base de la Fm. Vaca Muerta.