

# ANÁLISIS MINERALÓGICO INTEGRADO (QEMSCAN Y DRX) DE LUTITAS NEGRAS: LOS DEPÓSITOS TITHONIANOS BASALES DE LA FORMACIÓN VACA MUERTA (CUENCA NEUQUINA, ARGENTINA)

Luis Spalletti<sup>1</sup>, Duncan Pirrie<sup>2</sup>, Gonzalo D. Veiga<sup>1</sup>, Ernesto Schwarz<sup>1</sup>, Gavyn Rollinson<sup>3</sup>, Robin Shail<sup>3</sup>, David Haberlah<sup>4</sup>, Alan Butcher<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Centro de Investigaciones Geológicas, Universidad Nacional de La Plata, CONICET. Calle 1 No.644, 1900 La Plata, Argentina. spalle@cig.museo.unlp.edu.ar, veiga@cig.museo.unlp.edu.ar, eschwarz@cig.museo.unlp.edu.ar

<sup>2</sup> Helford Geoscience LLP. Menallack Farm, Treverva, Penryn, Cornwall, TR10 9BP, UK. D. Pirrie@cms.ex.ac.uk

<sup>3</sup> Camborne School of Mines, University of Exeter. Tremough Campus, Penryn, Cornwall, TR10 9EZ UK. G.K.Rollinson@exeter.ac.uk, R.K.Shail@exeter.ac.uk

<sup>4</sup> FEI Natural Resources. 27 Mayneview Street, Milton, QLD 4064, Australia. david.haberlah@fei.com, alan.butcher@fei.com

## ARTICLE INFO

### Article history

Received June 3, 2015

Accepted August 8, 2015

Available online August 24, 2015

### Handling Editor

Diana Cuadrado

### Keywords

Lutitas negras

DRX

QEMSCAN

Formación Vaca Muerta

Reservorios no convencionales

## RESUMEN

Se estudia la composición por difracción de rayos X y QEMSCAN (19 muestras) de fangolitas y margas de la Formación Vaca Muerta, acumuladas durante la transgresión tithoniana de la Cuenca Neuquina. Se definen importantes variaciones composicionales entre tipos litológicos y facies sedimentarias. Las rocas del sector marginal de la cuenca muestran fuerte influencia de los aportes terrígenos (cuarzo, feldespatos, illita e illita/esmectita). En las sedimentitas del sector depocentral (facies de pelitas grises oscuras) son importantes los indicadores de productividad orgánica (carbonatos y cuarzo biogénico), de condiciones anóxicas (pirita, siderita) y de un lento ritmo de acumulación sedimentaria. Los depósitos depocentrales de la transgresión tithoniana corresponden a la cocina de hidrocarburos de la Formación Vaca Muerta. Sus amplias variaciones mineralógicas ejercen fuerte impacto en la conversión de materia orgánica y en la liberación de gas y petróleo, así como en las propiedades petrofísicas y la fragilidad de rocas que constituyen la fuente principal para la explotación no convencional de hidrocarburos en la Cuenca Neuquina.

## EXTENDED ABSTRACT

*Integrated mineralogical analysis (QEMSCAN and DRX) of transgressive black shales: Tithonian basal deposits of the Vaca Muerta Formation (Neuquén Basin, Argentina)*

Recent studies have demonstrated that the mineralogical composition of shales plays an important role in unconventional hydrocarbon production (Chen *et al.*, 2014). Mineralogy may influence the

nature of the pore structure, the frackability of these fine-grained deposits and pyrolysis reactions, all of them essential in the stimulation and extraction processes of low-permeability reservoirs (Karabakan and Yürüm, 2000; Jarvie *et al.*, 2007; Ross and Bustin, 2009).

This contribution describes and analyzes the mineralogical composition of the Tithonian basal deposits of the Vaca Muerta Formation, which resulted from two independent methodologies, QEMSCAN and DRX. The datasets comprises 19 samples distri-

buted from the austral to the central sectors of the Neuquén Basin (Fig. 1a). The sampled sediments were deposited during the marine transgression of the early Tithonian (Fig. 1b) and accumulated under bottom conditions that favored the preservation of organic matter. The studied interval is the most important source rock of the basin. Previous geochemical studies (Spalletti *et al.*, 2014) showed that the basal interval comprises fine-grained sediments with a very variable composition (Fig. 3), ranging from pure siliciclastic to mixed (carbonate/siliciclastic) mudstones. Despite this compositional variability, macroscopically in the field only three main facies were recognized: greenish mudstones, yellowish mudstones and dark grey mudstones. The first two facies are commonly distributed in the marginal areas of the basin, whereas the latter is more characteristic of basinal regions (Fig. 2, Table 1).

The samples were analyzed with conventional optical methods and by X-ray diffractometry (whole rock and  $<2\ \mu\text{m}$  fraction), as well as by a combination of SEM (*Scanning Electron Microscopy*) and EDS (*Energy Dispersive Spectrometry*). This technique is known as QEMSCAN, which stands for **Q**uantitative **E**valuation of **M**inerals by **SCAN**ning electron microscopy.

The integration of analytical methods revealed significant compositional variations between different lithologic types and lithofacies (Figs. 4-6, Table 2). Hybrid mudstones (especially marls and calcareous marls) show high calcite contents, whereas more siliciclastic deposits are dominated by quartz and feldspar, with clay minerals as illite and interstratified I/S dominant in the mudstones, together with minor contents of kaolinite and analcime. The mineralogical composition of identified lithofacies also shows changes, even among samples of the same lithofacies (Fig. 6). Greenish mudstones are characterized by illite, smectite and quartz, with subordinated contribution of kaolinite and interstratified I/S. For yellowish mudstones there are no clear trends, with a wide spectrum of quartz/calcite relationships (Fig. 6) and variable content of Illite, interstratified I/S and analcime. In turn, dark grey mudstones, which are typical of the depocentral sectors, have minerals which are indicative of low oxygenation (pyrite, siderite), but a broad compositional range in terms of calcite, quartz and clay minerals.

This study has allowed establishing a significant

equivalence between the information presented here (QEMSCAN and DRX), and the one gathered by means of inorganic geochemical analysis (Spalletti *et al.*, 2014). The mineralogical composition of the sediments located toward marginal settings during the Tithonian transgression reflects a strong influence of terrigenous supply from hinterland (Fig. 7). In contrast, the sediments that accumulated in more basinal locations of the marine setting were heavily influenced by biogenic productivity (intrabasinal concentration of carbonate- and silica-rich biota), anoxic conditions, and more likely, lower sedimentation rates (Fig. 7).

These basinal, basal deposits (dark grey facies) of the Vaca Muerta Formation correspond to the highest total organic concentration across the basin (kitchen) and this interval was responsible for the expulsion of large quantities of hydrocarbons during different geological times (Villar *et al.*, 1993, 2006). The mudstone mineralogy exerts a strong control in several processes such as organic matter conversion (pyrolysis-related reactions), expulsion of hydrocarbons, petrophysical properties and geomechanical attributes, that in turn influences the reservoir properties and extraction processes (cf. Patterson and Henstridge, 1990; Patterson *et al.*, 1990). Therefore, the wide range of compositional variability that is inherent in the dark grey mudstones of the Vaca Muerta Formation (so-called “black shales”) is key in order to maximize its exploration and exploitation as an unconventional resource.

**Keywords:** Dark grey mudstones, DRX, QEMSCAN, Vaca Muerta Formation, unconventional reservoirs.

## INTRODUCCIÓN

En los últimos años, con el desarrollo de nuevas tecnologías de perforación y de fracturación, se ha logrado la extracción de hidrocarburos a partir de las rocas generadoras, aún cuando éstas se caracterizan por su muy baja permeabilidad (Littke *et al.*, 2011; Rippen *et al.*, 2013). En tal contexto, la exploración y producción de petróleo y gas a partir de las lutitas con alto contenido de materia orgánica se ha transformado en un importante elemento para la generación de energía en todo el mundo (Chen *et al.*, 2014). La perspectiva de un considerable incremento de la producción de gas y petróleo a partir de estos recursos no convencionales ha llevado a una

notable intensificación de los estudios geológicos y geofísicos de las secuencias clásticas de grano fino con baja permeabilidad.

Entre los diversos atributos que muestran las rocas pelíticas, se ha determinado que la composición desempeña un importante rol en lo que hace a la producción de hidrocarburos (Chen *et al.*, 2014). Estudios específicos han permitido establecer que la mineralogía influye sobre los procesos extractivos, las reacciones de pirólisis, la estructura poral y el potencial de almacenamiento, y la fragilidad de las lutitas, lo que es esencial para la estimulación por fracturación (Karabakan y Yürüm, 2000; Jarvie *et al.*, 2007; Ross y Bustin, 2009). Por estas razones, los análisis cuantitativos sobre la composición de estas rocas sedimentarias deben constituirse en herramientas fundamentales a la hora de describir y evaluar los reservorios de gas y petróleo no convencionales.

Los estudios mineralógicos de las lutitas normalmente se basan en determinaciones por difracción de rayos X (DRX). Aun cuando este método presenta algunos problemas en lo concerniente a la determinación mineralógica cuantitativa, es considerado el más apropiado para caracterizar a las fases minerales en lutitas petrolíferas (Bhargava *et al.*, 2005).

Asimismo, los estudios de geoquímica inorgánica han sido empleados ampliamente para la precisa determinación de la composición de los depósitos silicoclásticos de grano fino. Esta información ha sido aplicada con éxito en sedimentología, sobre todo en lo que hace a las determinaciones de procedencia, ambientes tectónicos y condiciones físicoquímicas de los sistemas de acumulación (cf. Fisher y Wignall, 2001; Armstrong-Altrin *et al.*, 2004; Algeo y Maynard, 2004; Tribouillard *et al.*, 2004; März *et al.*, 2009; Trabucho-Alexandre *et al.*, 2012; Spalletti *et al.*, 2012; Tao *et al.*, 2014 y referencias allí). Recientemente, los estudios composicionales de las lutitas se han enriquecido con la aplicación del QEMSCAN, una herramienta diseñada para determinar la composición mineralógica a partir de información química a escala micrométrica y con el empleo de un microscopio electrónico de barrido (cf. Pirrie *et al.*, 2004; Liu *et al.*, 2005; Grauch *et al.*, 2008).

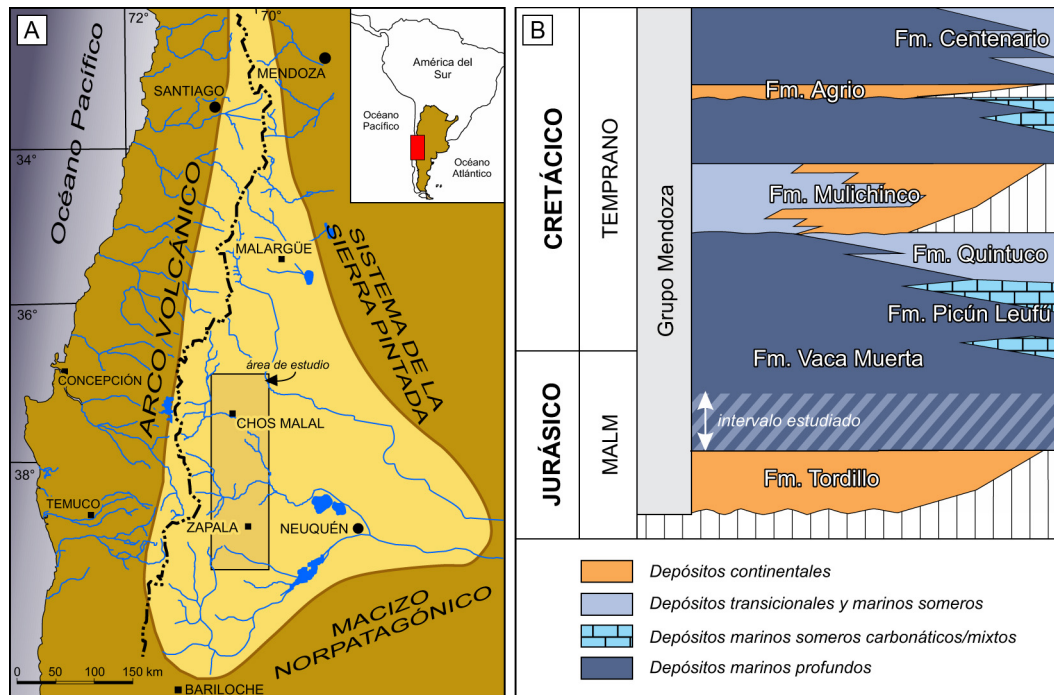
Este trabajo representa la continuidad de las investigaciones composicionales efectuadas en afloramientos de sucesiones de grano fino correspon-

dientes a la Formación Vaca Muerta (Tithoniano) de la Cuenca Neuquina (oeste argentino). En una contribución previa se ha dado a conocer un estudio sobre la geoquímica inorgánica de estos depósitos, el que incluye interpretaciones sobre procedencia y ambientes de acumulación (Spalletti *et al.*, 2014). En esta oportunidad se analizan por QEMSCAN y por la tradicional metodología de difracción de rayos X las mismas muestras que se procesaron en la citada contribución, con la finalidad de confrontar y evaluar los resultados obtenidos entre los distintos métodos de análisis, y avanzar en las interpretaciones sedimentológicas.

## CONTEXTO GEOLÓGICO

La Cuenca Neuquina (Fig. 1a) posee un registro meso-cenozoico de alrededor de 2.600 m de espesor y cubre una superficie superior a los 120.000 km<sup>2</sup> (Yrigoyen, 1991). Durante el Jurásico y Cretácico estuvo limitada al este y sur por las áreas cratónicas del Sistema de la Sierra Pintada y del Macizo Norpatagónico, mientras que hacia el oeste se vinculaba con el arco magmático generado por la subducción de la placa oceánica proto-Pacífica en el margen occidental activo del oeste de Gondwana (Digregorio *et al.*, 1984; Legarreta y Uliana, 1991).

Las sucesiones mesozoicas muestran un conjunto de ciclos transgresivos-regresivos, con amplios períodos en los que predominó la sedimentación marina (Legarreta y Gulisano, 1989; Legarreta y Uliana, 1991, 1996; Howell *et al.*, 2005). Las pelitas oscuras bituminosas y margas marinas de la Formación Vaca Muerta (Weaver, 1931) forman parte de uno de los mencionados ciclos (Fig. 1b). En su base se define una superficie isócrona que marca el inicio de la transgresión tithoniana (Leanza, 1981); en tal contexto, sus depósitos más antiguos son el resultado de dicha transgresión, la que fue atribuida, por una parte, a un generalizado ascenso eustático combinado con reducidos aportes terrígenos (Legarreta y Uliana, 1991, 1996), y por otra a un período de relajamiento y subsidencia regional que sucedió a una fase de intensa inversión tectónica desarrollada durante el Jurásico tardío (Vergani *et al.*, 1995). Vale destacar que el límite superior de la Formación Vaca Muerta es progradacional y diacrónico (Tithoniano medio hasta Valanginiano temprano, Fig. 1b), con depósitos más jóvenes a medida que se pasa desde el sector sur al central de la cuenca (Leanza, 1973,



**Figura 1.** a) Mapa de ubicación de la Cuenca Neuquina. b) Estratigrafía del Jurásico Tardío y Cretácico Temprano con ubicación del tramo basal de la Formación Vaca Muerta.

**Figure 1.** a) Location of the Neuquén Basin. b) Late Jurassic to Early Cretaceous stratigraphy, with indication of the basal interval of the Vaca Muerta Formation.

1981; Leanza y Hugo, 1978; Leanza *et al.*, 1978; Spalletti *et al.*, 2000).

Los más característicos afloramientos de la Formación Vaca Muerta se encuentran en el sector occidental de la Cuenca Neuquina, justamente donde la unidad alcanza sus mayores espesores (> 500 m). En dichos asomos, ha sido intensamente estudiada desde el punto de vista paleontológico y bioestratigráfico por Leanza y Hugo (1978), Leanza (1980, 1981), y Leanza y Wiedmann (1989), en tanto que investigaciones de índole sedimentológica han sido aportadas por Spalletti *et al.* (1999a,b, 2000, 2008), Scasso *et al.* (2002), Kietzmann *et al.* (2008), Kietzmann y Palma (2009, 2011) y Kietzmann y Vennari (2013).

En lo concerniente a aspectos paleogeográficos y paleoambientales, buena parte de los depósitos de la Formación Vaca Muerta corresponden a la porción cuencal de una rampa marina en situación de trasarco, y son principalmente el producto de la decantación suspensiva de materiales terrígenos y no terrígenos de grano fino sobre un fondo subóxico hasta anóxico (Gasparini *et al.*, 1999). Spalletti *et al.* (1999a,b) han indicado que estas condiciones

ambientales se habrían visto favorecidas por el desarrollo de una fuerte termo - picnoclina por debajo de la base de olas de tormenta. Aun cuando la circulación en el fondo era casi nula, las aguas más superficiales se encontraban bien oxigenadas y por tanto eran aptas para sustentar una biota muy diversa en organismos tanto planctónicos como nectónicos (Gasparini *et al.*, 1999, 2002). Spalletti *et al.* (2014) asocian estas condiciones ambientales con un fenómeno de calentamiento global por incremento en el tenor de CO<sub>2</sub> atmosférico que provocó una transgresión generalizada en mares interiores y en océanos a escala planetaria durante el Jurásico tardío.

## MUESTREO Y MÉTODOS DE ESTUDIO

Este estudio está centrado en el análisis composicional de los depósitos generados durante la transgresión marina acaecida durante el Tithoniano temprano, en el intervalo que corresponde a las zonas amonitíferas de *Mendozanus* (Leanza y Hugo, 1978; Leanza, 1981; Leanza *et al.*, 2011) y de *Picunleufuense* - *Mendozanus* (Parent *et al.*,

2011a,b). Con tal objetivo se muestrearon los 25 metros basales de la Formación Vaca Muerta en las principales áreas de afloramiento del sector neuquino de la cuenca (Fig. 2). Se analizaron 19 muestras de rocas pelíticas (Tabla 1), que corresponden a distintos tipos litológicos definidos por Spalletti *et al.* (2014): fangolitas (con elevada participación de componentes silicáticos), fangolitas margosas, margas fangolíticas, margas y margas calcáreas (rocas de mezcla silicáticas-carbonáticas) (véase Fig. 3). Spalletti *et al.* (2014) también han reconocido en estos depósitos tres litofacies: pelitas grises oscuras, pelitas verdes laminadas y pelitas amarillentas (Tabla 1). Las pelitas grises oscuras dominan en los sectores depocentrales de la cuenca que se ubican en el norte y centro de la región analizada, mientras que las otras dos litofacies son características de los sectores más marginales de la cuenca y caracterizan a la región austral del área de trabajo (Fig. 2, Tabla 1).

Para el estudio por difracción de rayos X las muestras fueron molidas a mortero, y aproximadamente 10 g fueron desagregados en agua destilada. A partir de este material se hicieron dos tipos de preparados, uno de muestra de polvo para obtener la composición total de la roca, y otra de muestras orientadas correspondientes a la fracción menor a 2  $\mu\text{m}$  (en tres condiciones: secadas a temperatura ambiente, sometidas a vapores de etilen-glicol y calcinadas a 550°C) para efectuar el análisis de argilominerales. Para las determinaciones se siguieron los procedimientos standard (cf. Asikainen *et al.*, 2007), con el empleo de un equipo Siemens D5000 (voltaje de 40kV y corriente de 30 mA) de Camborne School of Mines (Universidad de Exeter, Reino Unido), abarcando un registro entre 2° y 30° 2 $\theta$ .

Para el estudio por QEMSCAN las muestras de pelitas fueron estudiadas con dos distintos tipos de preparados, en cortes delgados y en lajas de rocas pulidas a 1 mm, en ambos casos las muestras fueron cubiertas por una pátina de carbono. El análisis fue efectuado en el Campus Cornwall de la Universidad de Exeter (Reino Unido) con un equipo QEMSCAN® 4300 que emplea un microscopio electrónico de barrido automático asociado con un espectrómetro de rayos X con energía dispersiva. La información básica consiste en una serie numerosa de análisis químicos puntuales. Por cada muestra en corte delgado se determinó la composición de más de 6000 granos minerales, en tanto que para las láminas de 1 mm de espesor se efectuaron más de

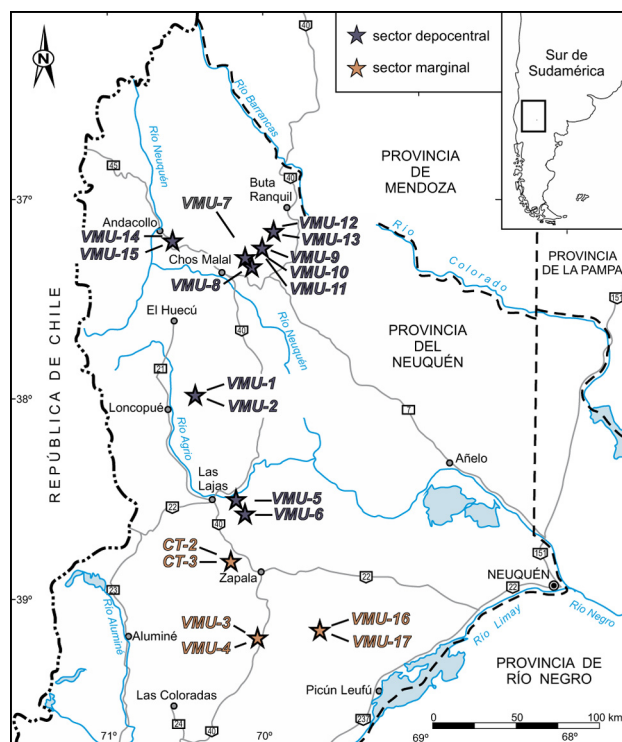


Figura 2. Mapa de la región de estudios con la localización de las muestras analizadas.

Figure 2. Studied area and the location of the analyzed samples.

entre 2.000.000 y determinaciones individuales; en ambos casos cada registro fue capturado a intervalos de 10  $\mu\text{m}$ . El conjunto de datos obtenido en cada muestra fue procesado con el empleo del programa Discover v.4.2 y la composición final fue expresada mineralógicamente.

## RESULTADOS OBTENIDOS

Tanto el estudio por difracción de rayos X de roca total como los de QEMSCAN muestran importantes variaciones composicionales en comparación con los tipos litológicos establecidos por Spalletti *et al.* (2014) sobre la base del análisis geoquímico (Fig. 4a y b). Se registran así fuertes cambios en el contenido de calcita, la que alcanza una elevada participación en las variedades híbridas (margas y margas calcáreas). Asimismo, ambos métodos muestran significativas proporciones de cuarzo y de feldspatos en las rocas silicoclásticas. Particularmente en las fangolitas son abundantes los argilominerales; la difracción de rayos X indica altos contenidos del interestratificado illita/esmectita (I/S) e illita acompañados por caoli-

Muestra	Tipo litológico	Litofacies	Región
CT-3	fangolita	Pelitas verdosas	Marginal austral
VMU-17	fangolita	Pelitas verdosas	Marginal austral
CT-2	marga	Pelitas amarillentas	Marginal austral
VMU-3	fangolita	Pelitas amarillentas	Marginal austral
VMU-4	fangolita	Pelitas amarillentas	Marginal austral
VMU-1	fangolita margosa	Pelitas gris oscuras	Depocentral
VMU-2	fangolita margosa	Pelitas gris oscuras	Depocentral
VMU-5	marga calcárea	Pelitas gris oscuras	Depocentral
VMU-6	fangolita margosa	Pelitas gris oscuras	Depocentral
VMU-7	fangolita margosa	Pelitas gris oscuras	Depocentral
VMU-8	marga calcárea	Pelitas gris oscuras	Depocentral
VMU-9	fangolita	Pelitas gris oscuras	Depocentral
VMU-10	marga fangolítica	Pelitas gris oscuras	Depocentral
VMU-11	marga	Pelitas gris oscuras	Depocentral
VMU-12	marga	Pelitas gris oscuras	Depocentral
VMU-13	fangolita margosa	Pelitas gris oscuras	Depocentral
VMU-14	fangolita margosa	Pelitas gris oscuras	Depocentral
VMU-15	marga fangolítica	Pelitas gris oscuras	Depocentral
VMU-16	marga fangolítica	Pelitas amarillentas	Marginal austral

**Tabla 1.** Listado de muestras con los correspondientes tipos litológicos, litofacies pelíticas y regiones de la cuenca.

**Table 1.** Sample list with “litho types”, lithofacies and basin sectors.

nitita (Fig. 4a), en tanto que en el QEMSCAN se aprecian elevados tenores de illita.

La composición por difracción de rayos X volcada en el diagrama de Passey *et al.* (2012) refleja un marcado alineamiento de los tipos litológicos en relación con los contenidos de cuarzo más feldespatos, carbonato y minerales de las arcillas (Fig. 5). Obviamente, las rocas margosas se emplazan cerca del vértice de los carbonatos, mientras que las silicáticas lo hacen en una posición intermedia entre los vértices de cuarzo más feldespatos y de argilominerales.

Cuando se considera la información composicional en comparación con las facies sedimentarias establecidas para las pelitas, se definen importantes variaciones. Así, la facies de pelitas verdosas está

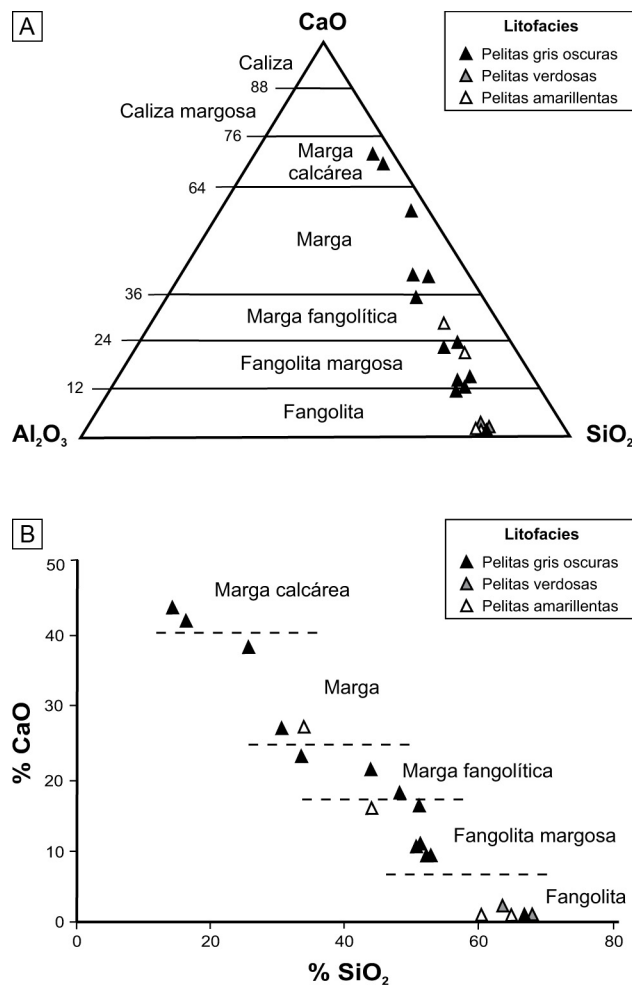
caracterizada, según ambos métodos de estudio, por la abundancia de los argilominerales y el cuarzo (Fig. 6a y b). Mientras que en los resultados del análisis por difracción de rayos X en roca total se define una buena participación de I/S y de caolinita (Fig. 6a), con QEMSCAN se registra dominio de illita y de esmectita, con contenidos subordinados de caolinita (Fig. 6b). En la facies de pelitas amarillentas las tendencias composicionales no son muy definidas, con variables contenidos de calcita y de cuarzo. Con todo, la difracción de rayos X en roca total muestra que las rocas silicoclásticas suman a los argilominerales la aparición de analcima y feldespato potásico. Por su parte el método de QEMSCAN registra valores importantes de illita en las variedades silicoclásticas.

El análisis composicional de la facies de pelitas grises oscuras por ambos métodos de estudio revela una amplia variación composicional, con mayores proporciones de calcita a medida que se pasa desde las pelitas silicoclásticas a las pelitas margosas (Fig. 6a y b), en tanto que las variedades más fangolíticas poseen elevados tenores de cuarzo. En el caso de los datos de difracción de rayos X (roca total) se destacan los contenidos de I/S y de illita, mientras que con QEMSCAN se aprecian altos valores de feldespatos y de illita más la presencia de clorita. Con los dos métodos, en las pelitas grises oscuras se registran tenores apreciables de minerales indicadores de baja oxigenación (pirita y siderita) (Fig. 6a y b).

Una información adicional que surge del estudio por QEMSCAN es el de la porosidad. Como se aprecia en la Fig. 6b, las facies de la región más marginal de la cuenca (pelitas verdosas y pelitas amarillentas) muestran valores más altos de porosidad en comparación con la facies de pelitas grises oscuras que caracterizan a la región depocentral de la cuenca. Vale agregar que por QEMSCAN la porosidad en las pelitas grises oscuras es variable (Fig. 6b), siendo más porosas las sedimentitas silicoclásticas que las margosas; además, se define una tendencia a mayores valores de porosidad en las variedades que poseen más altos contenidos de argilominerales.

El análisis por difracción de rayos X de la fracción menor a 2  $\mu\text{m}$  (Tabla 2) indica que la composición posee también estrecha relación con los tipos litológicos. Obviamente, las rocas margosas tienen más altos tenores de calcita, en tanto que las fangolitas margosas y margas fangolíticas poseen mayor riqueza en illita y clorita, dado su alto contenido relativo en materiales silicáticos. Por su parte, las fangolitas se caracterizan por elevadas proporciones de caolinita y del interestratificado I/S. En relación con las facies, las rocas de los ámbitos depocentrales (pelitas grises oscuras) son bastante heterogéneas, con muestras ricas en carbonato y muestras que suman buenos contenidos de illita y clorita (véanse valores subrayados en Tabla 2); en cambio, las facies marginales de pelitas verdosas y amarillentas son marcadamente silicoclásticas con participación importante de I/S y caolinita. Un hecho digno de destacarse es que el análisis de la fracción menor a 2  $\mu\text{m}$  muestra un muy homogéneo contenido de cuarzo (Tabla 2).

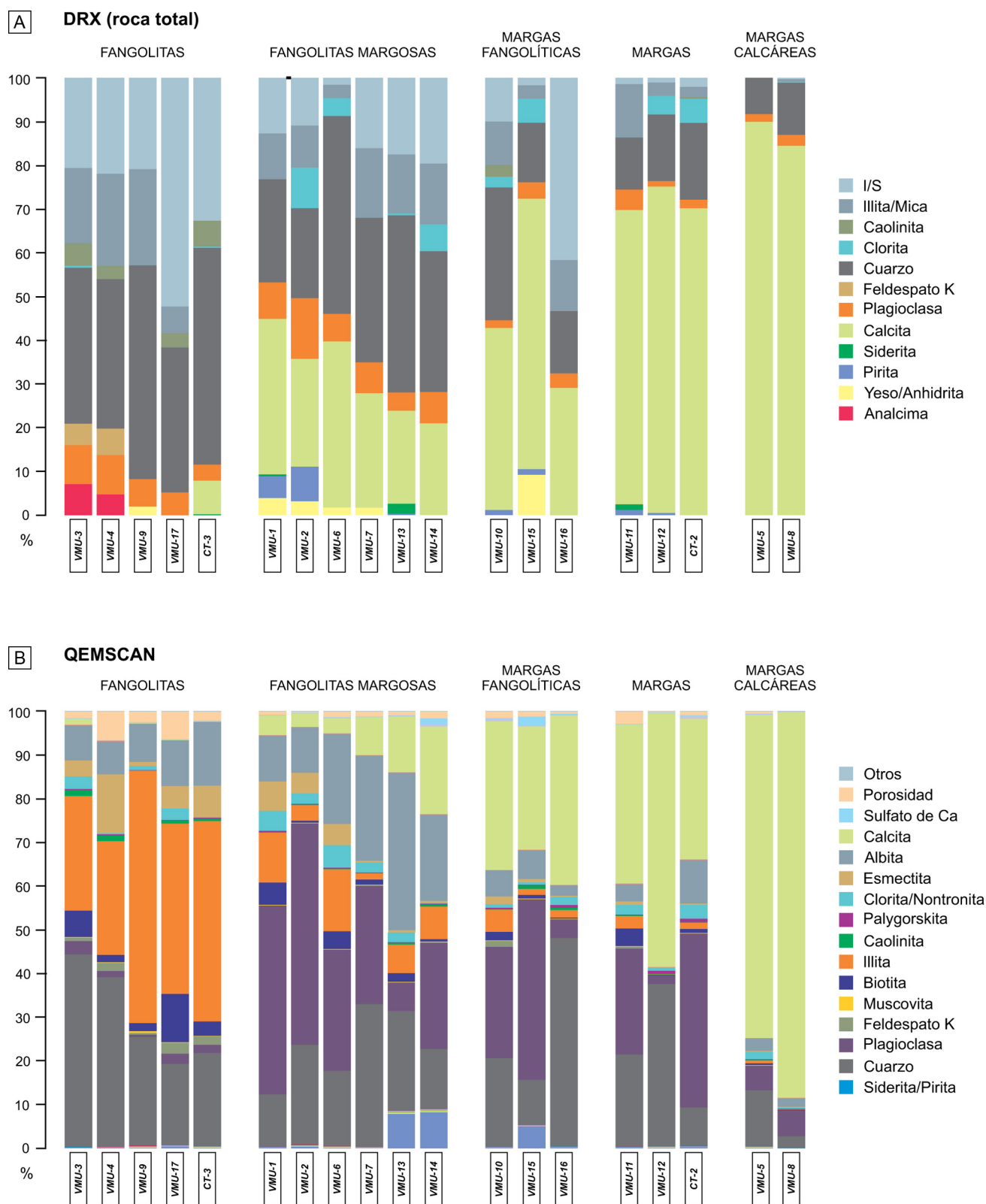
El presente estudio muestra que los análisis



**Figura 3.** Clasificación geoquímica de los tipos litológicos identificados, según Spalletti *et al.* (2014) y litofacies a las que pertenecen.

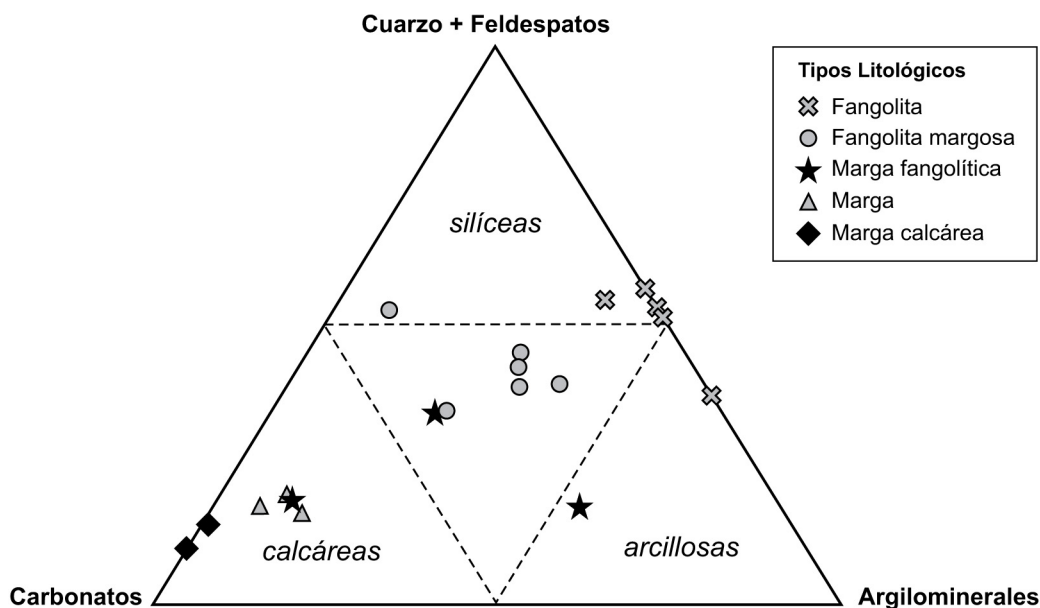
**Figure 3.** Geochemical classification of the recognized "lithological types" (according to Spalletti *et al.*, 2014) and the corresponding lithofacies identified in the field.

combinados entre DRX y QEMSCAN son complementarios. En tanto las tendencias composicionales generales son expresadas por ambos métodos, también se registran algunas interesantes diferencias. Por ejemplo, la DRX refleja mejor la mineralogía de las arcillas (particularmente la presencia del interestratificado I/S) y la detección de analcima. Por su parte, por QEMSCAN ha sido posible ponderar la porosidad, propiedad que obviamente no puede ser determinada con la DRX. Asimismo, el análisis por DRX de la fracción menor a 2  $\mu\text{m}$  permite apreciar la participación de I/S y caolinita en las facies marginales y la mayor abundancia de clorita en pelitas del sector depocentral.



**Figura 4.** Composición mineralógica y tipos litológicos reconocidos. a) difracción de rayos X (roca total). b) QEMSCAN.  
**Figure 4.** Mineralogical composition and recognized litho types. a) X-ray diffractometry (whole rock). b) QEMSCAN.





**Figura 5.** Diagrama de clasificación de pelitas de Passey *et al.* (2012) y distribución de las muestras analizadas.  
**Figure 5.** Classification diagram for fine-grained rocks (Passey *et al.*, 2012), and the distribution of the analyzed samples.

### COMPARACIÓN ENTRE LA GEOQUÍMICA INORGÁNICA Y LA MINERALOGÍA DE LAS PELITAS

Entre los datos de geoquímica inorgánica publicados por Spalletti *et al.* (2014) y los resultados de los estudios mineralógicos presentados en este trabajo surgen interesantes coincidencias y también aspectos particulares que ayudan a reforzar las interpretaciones sedimentológicas.

Los tipos litológicos silicáticos (fangolitas) a híbridos (margas y margas calcáreas) definidos geoquímicamente por las distintas proporciones de  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  y  $CaO$  (Spalletti *et al.*, 2014), también se diferencian con la información mineralógica obtenida por QEMSCAN y por difracción de rayos X, dado que las variedades híbridas están enriquecidas en calcita, mientras que las fangolitas están principalmente constituidas por argilominerales (en particular illita, esmectita y caolinita) asociados con cuarzo y feldespatos.

En el sector marginal de la cuenca, dominan las fangolitas (facies de pelitas verdes y amarillentas) con una mineralogía esencialmente argílica (illita, I/S, esmectita y caolinita) junto a feldespatos detríticos y analcima, y con elevados contenidos relativos de Th, Zr y Th/U (Spalletti *et al.*, 2014). Estos atributos constituyen una clara evidencia de los aportes terrígenos en la formación de estas

sedimentitas (cf. Biscaye, 1965; Fagel *et al.*, 1996; Shi *et al.*, 2015) (Fig. 7).

Las pelitas grises oscuras del sector depocentral son composicionalmente muy variables, desde rocas esencialmente silicoclásticas (fangolitas) a tipos litológicos híbridos (margas y margas calcáreas). Se encuentran en buena proporción las sedimentitas en las que son importantes los indicadores de productividad carbonática, como  $CaO$ ,  $Sr$  y  $Ba$  (Spalletti *et al.*, 2014), las que poseen una mineralogía coherente con esta información, pues están caracterizadas por la abundancia de calcita, definida tanto mediante QEMSCAN como por difracción de rayos X (Fig. 6). A la vez, las condiciones sulfhídricas anóxicas del ambiente de acumulación se manifiestan tanto por los contenidos de U, V y Mo superiores a los de la corteza superior y la anomalía negativa de Ce (Spalletti *et al.*, 2014), como por la presencia de siderita y pirita en la mayor parte de las asociaciones mineralógicas (Fig. 6). En este sentido, la generación de sulfuros se relaciona con la actividad de bacterias productoras de  $HS^-$  y con la disponibilidad de Fe en el medio marino (Uffmann *et al.*, 2012). Asimismo, el estudio de la composición mineralógica de las pelitas grises oscuras, en especial la difracción de rayos X en la fracción menor a  $2 \mu m$ , pone de manifiesto la participación de clorita (Tabla 2), para la que se acepta un origen dual, ya que

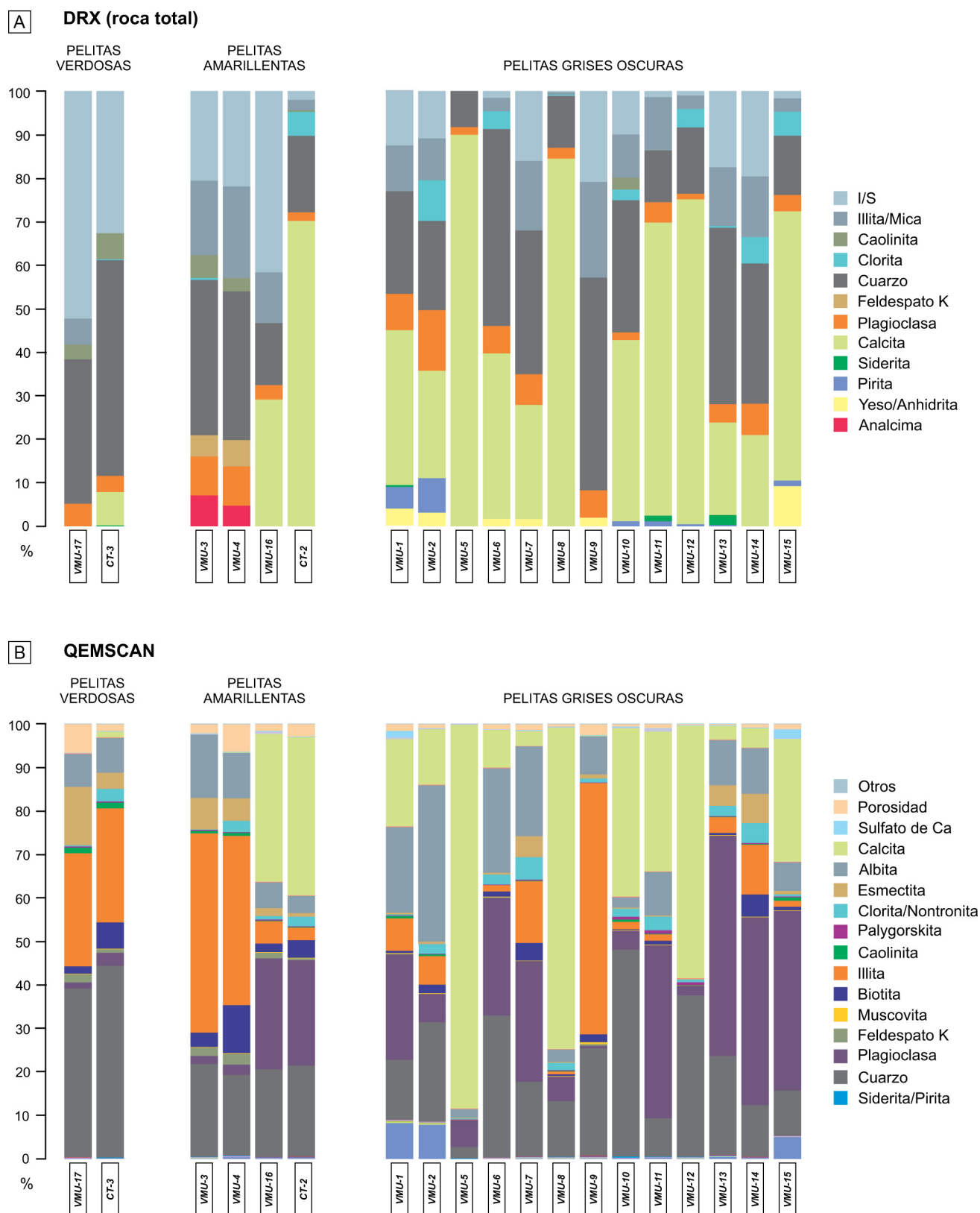


Figura 6. Composición mineralógica y litofacies pelíticas. a) difracción de rayos X (roca total). b) QEMSCAN.

Figure 6. Mineralogical composition and mudstone lithofacies. a) X-ray diffractometry (whole rock). b) QEMSCAN.

Muestra	I/S	Illita	Caolinita	Clorita	Cuarzo	Calcita	Roca	Litofacies	Región
VMU3	<u>51,9</u>	<u>21,3</u>	<u>17,3</u>	TR	<u>9,5</u>	0,0	Fangolita	Pelita amarillenta	Marginal austral
VMU4	<u>47,6</u>	18,3	<u>24,2</u>	0,0	<u>9,9</u>	0,0	Fangolita	Pelita amarillenta	Marginal austral
VMU9	25,0	<u>60,0</u>	0,0	0,0	<u>15,0</u>	0,0	Fangolita	Pelita gris oscura	Depocentral
VMU17	<u>74,1</u>	TR	<u>11,6</u>	0,0	<u>14,3</u>	0,0	Fangolita	Pelita verdosa	Marginal austral
CT3	<u>73,1</u>	0,0	<u>13,8</u>	TR	<u>13,1</u>	0,0	Fangolita	Pelita verdosa	Marginal austral
VMU 1	15,2	<u>40,9</u>	0,0	0,0	<u>10,4</u>	33,5	Fangolita margosa	Pelita gris oscura	Depocentral
VMU2	19,2	<u>24,7</u>	0,0	<u>33,3</u>	<u>12,1</u>	10,8	Fangolita margosa	Pelita gris oscura	Depocentral
VMU6	10,0	<u>20,8</u>	0,0	0,0	<u>17,3</u>	<u>52,0</u>	Fangolita margosa	Pelita gris oscura	Depocentral
VMU7	26,6	<u>33,4</u>	0,0	0,0	<u>17,0</u>	23,0	Fangolita margosa	Pelita gris oscura	Depocentral
VMU13	34,0	<u>25,2</u>	0,0	0,0	<u>21,9</u>	18,9	Fangolita margosa	Pelita gris oscura	Depocentral
VMU14	34,3	<u>31,5</u>	0,0	<u>12,7</u>	<u>10,5</u>	11,1	Fangolita margosa	Pelita gris oscura	Depocentral
VMU10	26,2	<u>32,5</u>	3,6	<u>5,8</u>	<u>13,9</u>	18,0	Marga fangolítica	Pelita gris oscura	Depocentral
VMU15	13,4	<u>28,1</u>	0,0	<u>22,3</u>	<u>7,9</u>	28,3	Marga fangolítica	Pelita gris oscura	Depocentral
VMU16	<u>82,6</u>	TR	0,0	0,0	<u>10,3</u>	7,1	Marga fangolítica	Pelita amarillenta	Marginal austral
VMU11	6,6	<u>22,4</u>	0,0	0,0	<u>6,1</u>	<u>64,9</u>	Marga	Pelita gris oscura	Depocentral
VMU12	6,4	16,1	0,0	<u>6,9</u>	<u>9,9</u>	<u>60,7</u>	Marga	Pelita gris oscura	Depocentral
CT2	10,3	13,1	TR	<u>13,5</u>	<u>12,5</u>	<u>50,6</u>	Marga	Pelita amarillenta	Marginal austral
VMU5	0,0	0,0	0,0	0,0	<u>9,2</u>	<u>90,8</u>	Marga calcárea	Pelita gris oscura	Depocentral
VMU8	4,0	8,6	0,0	TR	<u>13,7</u>	<u>73,8</u>	Marga calcárea	Pelita gris oscura	Depocentral

**Tabla 2.** Resultados del análisis por difracción de rayos X de la fracción menor a 2  $\mu\text{m}$ . Se indican los tipos litológicos, las litofacies pelíticas y las regiones de la cuenca. Se subrayan los valores que se han considerado significativos.

**Table 2.** X-ray diffractometry results from the <2  $\mu\text{m}$  fraction. "Lithological types", lithofacies and basin sectors are indicated. Underlined values are considered significant for this study.

puede ser tanto producto de aportes detríticos como de concentración autógena. En tal sentido, la clorita alotígena tiende a concentrarse en los sectores más profundos de la cuenca, en los que es menor el ritmo de acumulación sedimentaria, en razón de su menor granulometría relativa y porque su preservación se ve favorecida por la estratificación de aguas, con bajas temperaturas y un ambiente anaeróbico en el fondo (condiciones oxidantes hubieran promovido su transformación) (Desborough *et al.*, 1992; Asikainen *et al.*, 2007). Por su parte, la generación autógena de la clorita puede darse en estos mismos ambientes acompañando al proceso de piritización (Faas y Wartel, 1977; Grossman *et al.*, 1979). En síntesis, tanto los datos geoquímicos como mineralógicos ponen de manifiesto el incremento de productividad y una marcada deficiencia en oxígeno hacia el sector depocentral de la cuenca (Fig. 7).

Por otra parte, los estudios de difracción de rayos X para la fracción menor a 2  $\mu\text{m}$  (Tabla 2) muestran un muy homogéneo contenido de cuarzo en las rocas de los distintos sectores de la cuenca, por lo que es factible que la sílice pudo haber sido provista tanto por aportes extracuencales como por concentración biogénica, esta última particularmente en las facies de pelitas grises oscuras que caracterizan al sector depocentral de la cuenca. En tal sentido, la formación de microcuarzo a partir de la diagénesis del ópalo biogénico no debería ser descartada, teniendo en cuenta que se trata de un fenómeno habitualmente considerado en los estudios composicionales (cf. Greensmith, 1989; Tucker, 2003) y que en los depósitos de grano fino de la Formación Vaca Muerta son muy frecuentes los restos de radiolarios (Kietzmann *et al.*, 2008; Kietzmann y Vennari, 2013; Vennari *et al.*, 2014).

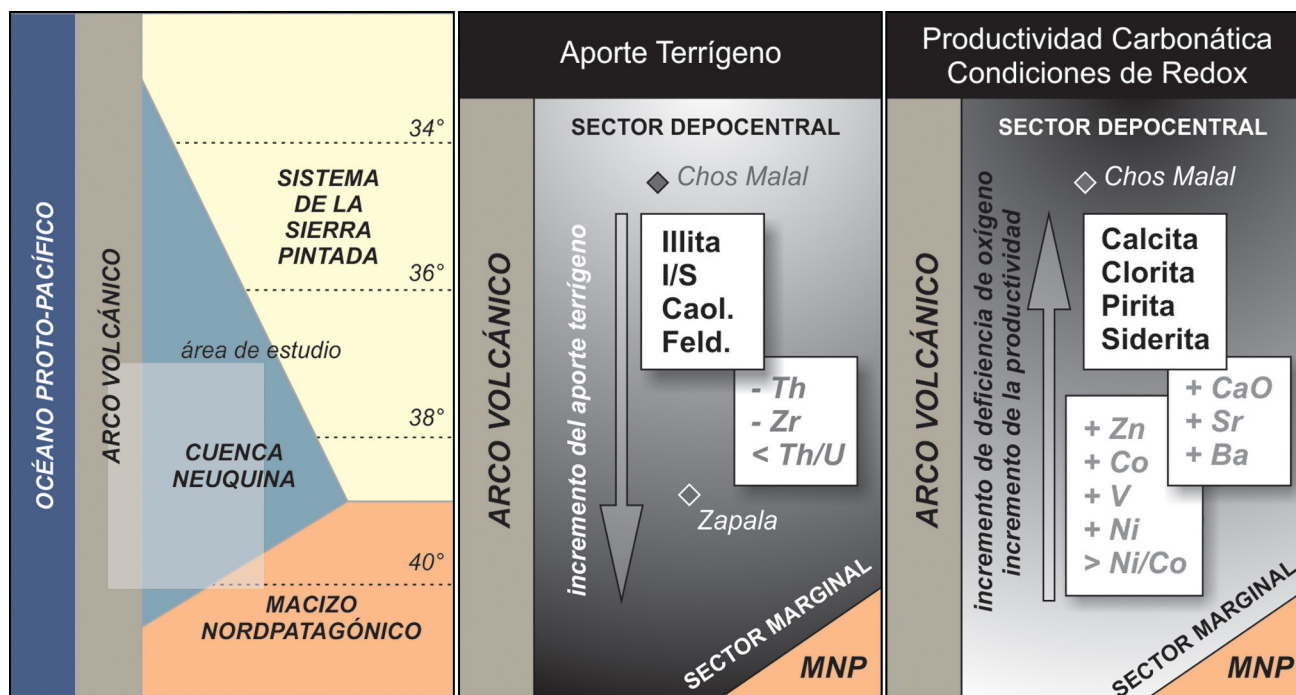
#### **SIGNIFICADO DE LA COMPOSICIÓN DE LAS PELITAS EN RELACIÓN CON EL POTENCIAL HIDROCARBURÍFERO**

Las rocas de la Formación Vaca Muerta analizadas en este trabajo, que comprenden al registro de la parte inferior de la unidad, se han acumulado durante el generalizado proceso de transgresión marina ocurrido durante el Tithoniano en la Cuenca Neuquina. Los depósitos del sector depocentral, identificados aquí como la facies de pelitas grises oscuras, representan a los procesos de acumulación caecidos bajo condiciones de deficiencia en oxígeno.

Se caracterizan por sedimentitas ricas en materia orgánica que preservan una marcada laminación, poseen componentes indicativos de condiciones anóxicas y una variable relación entre los componentes generados por productividad biogénica y los debidos a aportes extracuencales. Estas facies son sumamente importantes en términos de recursos económicos, ya que constituyen los niveles en los que se concentra la cocina de hidrocarburos en la unidad estratigráfica más valiosa como roca generadora de la Cuenca Neuquina, y por tanto conforman los niveles más apropiados para la producción de hidrocarburos no convencionales (Villar *et al.*, 1993, 2006).

Investigaciones recientes han permitido establecer que la mineralogía de las pelitas desempeña un rol esencial en lo que hace a la capacidad de almacenamiento de hidrocarburos y su productividad, ya que influye en la conversión de la materia orgánica (reacciones de pirólisis) y en la liberación de hidrocarburos en el proceso de explotación de recursos no convencionales (cf. Berkovich *et al.*, 2000; Karabakan y Yürüm, 2000; Bhargava *et al.*, 2005; Chen *et al.*, 2014). En tal sentido, este trabajo muestra que las pelitas oscuras que caracterizan al sector depocentral de la cuenca poseen una composición fuertemente variable. Por tal motivo, cambios mineralógicos tales como la proporción de calcita frente a componentes silicoclásticos y -entre estos últimos- de cuarzo frente a argilominerales, influyen en las propiedades de los reservorios y por tanto en el proceso de explotación (cf. Patterson y Henstridge, 1990; Patterson *et al.*, 1990). Además, cuando las proporciones de sulfuros son comparativamente elevadas, como puede suceder con algunas de las pelitas grises oscuras del sector depocentral de la cuenca, se produce el llamado “petróleo amargo” (*sour oil*), que tiene fuerte impacto en las condiciones ambientales por la emisión de  $\text{SO}_2$  (Subasinghe *et al.*, 2009).

Asimismo, cambios composicionales como los determinados en el presente estudio, tienen impacto en algunas propiedades petrofísicas. Tal el caso de la porosidad, para la que- en coincidencia con las ideas de Ross y Bustin (2009) y según el método de QEMSCAN- se ha determinado un incremento comparativo desde las pelitas ricas en cuarzo a las pelitas ricas en argilominerales. Obviamente, las variaciones en las proporciones de minerales esenciales de las pelitas de la cocina de hidrocarburos, tales como calcita, cuarzo, feldspatos y minerales



**Figura 7.** Variación regional de los indicadores mineralógicos y geoquímicos sobre aportes terrígenos, de productividad carbonática y de condiciones de redox en el área de estudio.

**Figure 7.** Regional variability of mineralogical and geochemical indicators of terrigenous supply, carbonate productivity and redox conditions in the studied area.

de las arcillas, tienen también fuerte influencia en la fragilidad de la roca (Jarvie *et al.*, 2007) y por ende en la respuesta a los procesos de estimulación por fractura.

### CONCLUSIONES

El análisis composicional por difracción de rayos X y por QEMSCAN de los depósitos formados durante la transgresión marina del Tithoniano temprano en la Cuenca Neuquina (Formación Vaca Muerta) ha permitido arribar a las siguientes conclusiones:

1. Se definen importantes variaciones composicionales entre los tipos litológicos definidos por análisis geoquímico. En las rocas híbridas (margas y margas calcáreas) predomina la calcita, en tanto que en las pelitas silicoclásticas son elevadas las proporciones de cuarzo, feldespatos y argilominerales (illita e illita/esmectita, acompañadas por caolinita).
2. En el sector marginal de la cuenca son más frecuentes las variedades fangolíticas con composición argílica, atributo que se considera el producto de una significativa contribución terrígena.
3. Las sedimentitas del sector depocentral (facies

de pelitas grises oscuras) poseen un rango composicional amplio. Se identifican rocas en las que son importantes los indicadores de productividad orgánica (abundancia de calcita). Asimismo, la presencia de siderita y pirita evidencia condiciones de baja oxigenación del sustrato; en especial el sulfuro se vincula con la actividad bacteriana. También, los relacionan contenidos de clorita en estos depósitos se vinculan con la existencia de un ambiente anaeróbico y un bajo ritmo de acumulación sedimentaria.

4. Las proporciones bastante homogéneas de cuarzo tanto en las facies marginales como en las depocentrales, podrían deberse a una procedencia dual, por una parte aportes terrígenos y por otra transformación diagenética de partículas biogénicas silíceas (ej. radiolarios, esponjas).

5. Las sedimentitas ricas en materia orgánica del sector depocentral conforman los niveles más apropiados para la producción de hidrocarburos no convencionales. Los importantes cambios mineralógicos registrados en estos depósitos deben ser especialmente considerados al momento de analizarse el recurso, dado que ejercen fuerte influencia en las propiedades petrofísicas, en la fragilidad de las rocas

y en la potencial emisión de sustancias que pueden tener impacto en las condiciones ambientales.

## Agradecimientos

El presente trabajo ha sido financiado mediante los subsidios correspondientes a los proyectos PIP 112-201101-00322 del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, y 11\_N643 y 11\_N767 de las Secretarías de Ciencia y Técnica de la Universidad Nacional de La Plata, República Argentina. Los autores desean expresar su reconocimiento a los revisores Luis Stinco y João Trabuco-Alexandre por la revisión del trabajo y por las sugerencias efectuadas.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Algeo, T.J. y J.B. Maynard, 2004. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. *Chemical Geology* 206:289-318.
- Armstrong-Altrin, J.S., Y.I. Lee, S.P. Verma y S. Ramasamy, 2004. Geochemistry of sandstones from the Upper Miocene Kudankulam Formation, southern India: implications for provenance, weathering, and tectonic setting. *Journal of Sedimentary Research* 74:285-297.
- Asikainen, C.A., P. Francus y J. Brigham-Grette, 2007. Sedimentology, clay mineralogy and grain-size as indicators of 65 ka of climate change from El'gygytyn Crater Lake, Northeastern Siberia. *Journal of Paleolimnology* 37:105-122.
- Berkovich, A.J., J.H. Levy, S.J. Schmidt y B.R. Young, 2000. Heat capacities and enthalpies for some Australian oil shales from non-isothermal modulated DSC. *Thermochimica Acta* 357-358:41-45.
- Bhargava, S., A. Awaja y N.D. Subasinghe, 2005. Characterisation of some Australian oil shale using thermal, X-ray and IR techniques. *Fuel* 84:707-715.
- Biscaye, P.E., 1965. Mineralogy and sedimentation of Recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans. *Geological Society of American Bulletin* 76:803-831.
- Chen, Y., A. Furmann, M. Mastalerz y A. Schimmelmann, 2014. Quantitative analysis of shales by KBr-FTIR and micro-FTIR. *Fuel* 116:538-549.
- Desborough, G.A., J.R. Hatch y J.S. Leventhal, 1992. Some mineralogical and geochemical aspects of middle and upper Pennsylvanian marine black shales of the Midcontinent Region. En W.C. Day y D.E. Lane (Eds.), *Strategic and Critical Minerals in the Midcontinent Region, United States*. U.S. Geological Survey Bulletin 1989-A-C, Denver:B1-B21.
- Digregorio, R.E., C.A. Gulisano, A.R. Gutiérrez Pleimling y S.A. Minitti, 1984. Esquema de la evolución geodinámica de la Cuenca Neuquina y sus implicancias paleogeográficas. *9º Congreso Geológico Argentino Actas II:147-162*. San Carlos de Bariloche.
- Faas, R.W. y S.I. Wartel, 1977. Sedimentology and channel slope morphology of an anoxic basin in Southern Netherlands. En M. Wiley (Ed.), *Estuarine Processes: Volume II. Circulation, Sediments, and Transfer of Material in the Estuary*. Academic Press, New York:136-149.
- Fagel, N., C. Robert y C. Hillaire-Marcel, 1996. Clay mineral signature of the NW Atlantic boundary undercurrent. *Marine Geology* 130:19-28.
- Fisher, Q.J. y P.B. Wignall, 2001. Palaeoenvironmental controls on the uranium distribution in an Upper Carboniferous black shale (*Gastrioceras listeri* Marine Band) and associated strata; England. *Chemical Geology* 175:605-621.
- Gasparini, Z., L. Spalletti, M. Fernández y M. De la Fuente, 1999. Tithonian marine reptiles from the Neuquén Basin: diversity and paleoenvironments. *Revue de Paleobiologie* 18:335-345.
- Gasparini, Z., L. Spalletti, S. Matheos, S. y M. Fernández, 2002. Reptiles marinos y paleoambiente del Jurásico Superior - Cretácico Inferior en la Yesera del Tromen (Neuquén, Argentina): un caso de estudio. *15º Congreso Geológico Argentino Actas I:473-478*. Calafate.
- Greensmith, J.T., 1989. *Petrology of the Sedimentary Rocks*. Springer, Berlin, 288 pp.
- Grauch, R.I., D.D. Eberl, A.R. Butcher y P.W.S.K. Botha, 2008. Quantitative mineralogy of fine-grained sedimentary rocks: a preliminary look at QEMSCAN®. *Microscopy and Microanalysis* 14:532-533.
- Grossman, R.H., R.S. Liebling y H.S. Scherf, 1979. Chlorite and its relationship to pyritization in anoxic marine environments. *Journal of Sedimentary Petrology* 49:611-613.
- Howell, J., E. Schwarz, L. Spalletti y G. Veiga, 2005. The Neuquén Basin: An overview. En G. Veiga, L. Spalletti, J. Howell y E. Schwarz (Eds.), *The Neuquén Basin: a Case Study in Sequence Stratigraphy and Basin Dynamics*. Geological Society of London, Special Publication 252:1-14.
- Jarvie, D.M., R.J. Hill, T.E. Ruble y R.M. Pollastro, 2007. Unconventional shale-gas systems: The Mississippian Barnett Shale of north-central Texas as one model for thermogenic shale-gas assessment. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 91:475-499.
- Karabakan, A. y Y.Yürüm, 2000. Effect of the mineral matrix in the reactions of shales. Part 2. Oxidation reactions of Turkish Göynük and US Western Reference oil shales. *Fuel* 79:785-792.
- Kietzmann, D.A. y R.M. Palma, 2009. Tafofacies y biofacies de la Formación Vaca Muerta en el sector surmendocino de la Cuenca Neuquina: implicancias paleoecológicas, sedimentológicas y estratigráficas. *Ameghiniana* 46:321-343.
- Kietzmann, D.A. y R.M. Palma, 2011. Las tempestitas peloidales de la Formación Vaca Muerta (Tithoniano-Valanginiano) en el sector surmendocino de la Cuenca Neuquina, Argentina. *Latin American Journal of Sedimentology and Basin Analysis* 18:121-149.
- Kietzmann, D.A. y V.V. Vennari, 2013. Sedimentología y estratigrafía de la Formación Vaca Muerta (Tithoniano-Berriasiano) en el área del cerro Domuyo, norte de Neuquén, Argentina. *Andean Geology* 40:41-65.
- Kietzmann, D.A., R.M. Palma y G.S. Bressan, 2008. Facies y microfácies de la rampa tithoniana-berriasiana de la Cuenca Neuquina (Formación Vaca Muerta) en la sección del Arroyo Loncoche - Malargüe, provincia de Mendoza. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 63:696-713.
- Leanza, H.A., 1973. Estudio sobre los cambios faciales de los estratos limítrofes Jurásico - Cretácicos entre Loncopué y Picún Leufú, provincia del Neuquén, República Argentina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 28:97-132.
- Leanza, H.A., 1980. The Lower and Middle Tithonian ammonite

- fauna from Cerro Lotena, province of Neuquén, Argentina. *Zitteliana* 5:1-49.
- Leanza, H.A.**, 1981. The Jurassic/Cretaceous boundary beds in west central Argentina and their ammonite zones. *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie, Abhandlungen* 161:62-92.
- Leanza H.A. y C.A. Hugo**, 1978. Sucesión de ammonites y edad de la Formación Vaca Muerta y sincrónicas entre los paralelos 35° y 40° l.s. Cuenca Neuquina-Mendocina. *Revista Asociación Geológica Argentina* 32:248-264.
- Leanza, H.A. y J. Wiedmann**, 1989. Nuevos ammonites del Berriasiano/Valanginiano (Cretácico Inferior) del Neuquén, Argentina. En J. Wiedmann (Ed.), *Cretaceous of the Western Tethys*. Proceedings International Cretaceous System Symposium No. 3:793-810. Stuttgart.
- Leanza, H.A., H.G. Marchese y J.C. Riggi**, 1978. Estratigrafía del Grupo Mendoza con especial referencia a la Formación Vaca Muerta entre los paralelos 35° y 40° l.s. Cuenca Neuquina-Mendocina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 32:190-208.
- Leanza, H.A., F. Sattler, R.S. Martínez y O. Carbone**, 2011. La Formación Vaca Muerta y equivalentes (Jurásico tardío-Cretácico temprano) en la Cuenca Neuquina. En H. Leanza, J. Vallés, C. Arregui y J.C. Danieli (Eds.), *Geología y Recursos Naturales de la provincia del Neuquén*. 18° Congreso Geológico Argentino:113-129
- Legarreta, L. y C.A. Gulisano**, 1989. Análisis estratigráfico secuencial de la Cuenca Neuquina (Triásico superior-Terciario inferior). En G. Chebli y L. Spalletti (Eds.), *Cuencas Sedimentarias Argentinas*. Serie Correlación Geológica 6:221-243.
- Legarreta, L. y M.A. Uliana**, 1991. Jurassic-Cretaceous marine oscillations and geometry of a back-arc basin fill, central Argentine Andes. En D.I. Macdonald (Ed.), *Sedimentation, Tectonics and Eustasy. Sea level Changes at Active Plate Margins*. International Association of Sedimentologists, Special Publication 12:429-450.
- Legarreta, L. y M.A. Uliana**, 1996. The Jurassic succession in west-central Argentina: stratal patterns, sequences and paleogeographic evolution. *Palaeogeography, Palaeoclimatology and Palaeoecology* 120:303-330.
- Littke, R., B.M. Krooss, A.K. Uffmann, H. Schulz y B. Horsfield**, 2011. Unconventional gas resources in the Paleozoic of Central Europe. - *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles* 66:953-977.
- Liu, Y., R. Gupta, A. Sharma, T. Wall, A. Butcher, G. Miller, P. Gottlieb, P. y D. French**, 2005. Mineral matter-organic matter association characterisation by QEMSCAN and applications in coal utilization. *Fuel* 84:1259-1267.
- März, C., B. Beckmann, C. Franke, C. Vogt, T. Wagner y S. Kasten**, 2009. Geochemical environment of the Coniacian-Santonian western tropical Atlantic at Demerara Rise. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 273:286-301.
- Parent, H., A.C. Garrido, G. Schweigert y A. Scherzinger**, 2011a. The Tithonian ammonite fauna and stratigraphy of Picún Leufú, southern Neuquén Basin, Argentina. *Revue de Paléobiologie* 30:45-104.
- Parent, H., A. Scherzinger y G. Schweigert**, 2011b. The Tithonian-Berriasian ammonite fauna and stratigraphy of Arroyo Cieneguita, Neuquén-Mendoza Basin, Argentina. *Boletín del Instituto de Fisiografía y Geología* 79-81:21-94.
- Passey, Q.R., K.M. Bohacs, W.L. Esch, R. Klimentidis y S. Sinha**, 2012. My source rock is now my reservoir – Geologic and petrophysical characterization of shale-gas reservoirs. *Search and Discovery* article #80231:1-47.
- Patterson, J.H. y D.A. Henstridge**, 1990. Comparison of the mineralogy and geochemistry of the Kerosene Creek Member, Rundle and Stuart oil shale deposits, Queensland, Australia. *Chemical Geology* 82:319-339.
- Patterson, J.H., H.J. Hurst, J.H. Levy y J.S. Killingley**, 1990. Mineral reactions in the processing of Australian Tertiary oil shales. *Fuel* 69:1119-1123.
- Pirrie, D., A.R. Butcher, M. R. Power, P. Gottlieb y G.L. Miller**, 2004. Rapid quantitative mineral and phase analysis using automated scanning electron microscopy (QemSCAN); potential applications in forensic geoscience. En K. Pye y D.J. Croft (Eds.), *Forensic Geoscience: Principles, Techniques and Applications*. Geological Society of London, Special Publication 232:123-136.
- Rippen, D., R. Littke, B. Bruns y N. Mahlstedt**, 2013. Organic geochemistry and petrography of Lower Cretaceous Wealden black shales of the Lower Saxony Basin: the transition from lacustrine oil shales to gas shales. *Organic Geochemistry* 63:18-36.
- Ross, D. y R.M. Bustin**, 2009. The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs. *Marine and Petroleum Geology* 26:916-927.
- Scasso, R.A., M.S. Alonso, S. Lanés, H.J. Villar y H. Lippai**, 2002. Petrología y geoquímica de una ritmita marga-caliza del Hemisferio Austral: El Miembro Los Catutos (Formación Vaca Muerta), Tithoniano medio de la Cuenca Neuquina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 57:143-159.
- Shi, X., S. Liu, X. Fang, S. Qiao, S. Khokiatwong y N. Kornkanitnan**, 2015. Distribution of clay minerals in surface sediments of the western Gulf of Thailand: sources and transport patterns. *Journal of Asian Earth Sciences* 105:390-398.
- Spalletti, L., G. Veiga, Z. Gasparini, E. Schwarz, M. Fernández y S. Matheos**, 1999a. La rampa marina de la transición Jurásico-Cretácico en la Cuenca Neuquina (Argentina): Facies anóxicas, procesos deposicionales y herpetofauna. *Simposio Cretácico do Brasil y Primer Simposio sobre Cretácico de América del Sur*, UNESP Boletín No. 5:345-348. Campus Río Claro.
- Spalletti, L., Z. Gasparini, G. Veiga, E. Schwarz, M. Fernández y S. Matheos**, 1999b. Facies anóxicas, procesos deposicionales y herpetofauna de la rampa marina titoniano-berriasiana en la Cuenca Neuquina (Yesera del Tromen), Neuquén, Argentina. *Revista Geológica de Chile* 26:109-123.
- Spalletti, L., J. Franzese, S. Matheos y E. Schwarz**, 2000. Sequence stratigraphy of a tidally-dominated carbonate-siliciclastic ramp: The Tithonian of the southern Neuquén Basin, Argentina. *Journal of the Geological Society* 157:433-446.
- Spalletti, L., G. Veiga, E. Schwarz y J. Franzese**, 2008. Depósitos de flujos gravitacionales subácueos de sedimentos en el flanco activo de la Cuenca Neuquina durante el Cretácico Temprano. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 63:442-453.
- Spalletti, L., C.O. Limarino y F. Colombo Piñol**, 2012. Petrology and geochemistry of Carboniferous siliciclastics from the Argentine Frontal Cordillera: A test of methods for interpreting provenance and tectonic setting. *Journal of South American Earth Sciences* 36:32-54.
- Spalletti, L.A., E. Schwarz y G.D. Veiga**, 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 Geology* 41:401-435.
- Subasinghe, N.D., F. Awaja y S.K. Bhargava**, 2009. Variation of kerogen content and mineralogy in some Australian Tertiary oil shales. *Fuel* 88:335-339.
- Tao, H., S. Sun, Q. Wang, X. Yang y L. Jiang**, 2014. Petrography and geochemistry of Lower Carboniferous greywacke and mudstones in Northeast Junggar, China: Implications for provenance, source weathering, and tectonic setting. *Journal of Asian Earth Sciences* 87:11-25.
- Trabucho-Alexandre, J., R. Dirx, H. Veld, G. Klaver y P.L. de Boer**, 2012. Toarcian black shales in the Dutch Central Graben: record of energetic, variable depositional conditions during an oceanic anoxic event. *Journal of Sedimentary Research* 82:104-120.
- Tribouillard, N., A. Riboulleau, T. Lyons y F. Baudin**, 2004. Enhanced trapping of molybdenum by sulfurized marine organic matter of marine origin in Mesozoic limestones and shales. *Chemical Geology* 213:385-401.
- Tucker, M.E.**, 2003. *Sedimentary Petrology: an Introduction to the Origin of Sedimentary Rocks*. 3<sup>rd</sup> edition, Blackwell Publishing, Oxford, 262 pp.
- Uffmann, A.K., R. Littke y D. Rippen**, 2012. Mineralogy and geochemistry of Mississippian and Lower Pennsylvanian black shales at the northern margin of the Variscan Mountain Belt (Germany and Belgium). *International Journal of Coal Geology* 103:92-108.
- Vennari, V.V., I. Pujana y B. Aguirre-Urreta**, 2014. Amonoideos y radiolarios del Jurásico Tardío-Cretácico Temprano de la Formación Vaca Muerta en el norte de la provincia de Neuquén. *19º Congreso Geológico Argentino Resúmenes en CD*, Córdoba.
- Vergani, G.D., A.J. Tankard, H.J. Belotti y H.J. Welsink**, 1995. Tectonic evolution and paleogeography of the Neuquén Basin, Argentina. En A.J. Tankard, R. Suárez Soruco y H.J. Welsink (Eds.), *Petroleum Basins of South America*. American Association of Petroleum Geologists, Memoir 62:383-402. Tulsa.
- Villar, H.J., C. Barcat, S. Talukdar y W. Dow**, 1993. Facies generadora de hidrocarburos, correlación petróleo-roca madre y sistema petrolero en el área sudoriental del Engolfamiento Neuquino. *12º Congreso Geológico Argentino Actas I*:382-394. Buenos Aires.
- Villar, H.J., L. Legarreta, C.E. Cruz, G.A. Laffitte y G. Vergani**, 2006. Los cinco sistemas petroleros coexistentes en el sector sudeste de la Cuenca Neuquina: definición geoquímica y comparación a lo largo de una transecta de 150 km. *Boletín de Informaciones Petroleras*, Cuarta época 3:50-66.
- Weaver, C.E.**, 1931. *Paleontology of the Jurassic and Cretaceous of West Central Argentina*. University of Washington, Memoir 1, Seattle, 469 pp.
- Yrigoyen, M.R.**, 1991. Hydrocarbon resources of Argentina. *Petrotecnia*, 13<sup>th</sup> World Petroleum Congress, Special Issue: 38-54. Buenos Aires.