

Análisis integrado de organofacies y quimioestratigrafía de la Formación

Los Molles, Grupo Cuyo, Cuenca Neuquina

Tesis Doctoral

Lic. Fernando Larriestra



**UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE LA PLATA**

Facultad de Ciencias Naturales y Museo, UNLP

Directores

Dr. Eduardo. G. Ottone

Dra. Georgina Erra

Año 2025

Jurados

Dr. Marcelo Martínez, Dra. Analía Gómez Peral y Dr. Augusto Varela

Agradecimientos:

A mi familia y amigos, son todo lo que tengo y los amo.

A mis directores y compañeros de trabajo por enseñarme a trabajar y compartir los días en este tiempo reciente.

A YPF Tecnología S.A. por facilitarme los insumos y equipamiento necesarios para desarrollar este proyecto de tesis.

Al Instituto Malvinas y el CIG por brindarme apoyo y el acceso a instrumental para esta tesis.

A YPF S.A. por otorgarme el permiso para trabajar con los datos del perfil Morro del Águila.

ÍNDICE

Resumen	6
Capítulo 1 - INTRODUCCION	11
1.1. Antecedentes	11
1.2. Objetivos	14
1.3. Hipótesis	14
1.4. Definiciones	15
1.5. Geología	20
Capítulo 2 - MATERIALES Y MÉTODOS	31
2.1. Área de estudio	31
2.2. Trabajo de campo y toma de muestras	31
2.3. Procesamiento en el laboratorio. Extracción ácida de la materia orgánica y montado	35
2.4. Microscopia óptica	36
2.4.1. Análisis de palinofacies	36
2.4.2. Índice de alteración térmica (TAI)	37
2.4.3. Epifluorescencia	38
2.5. Geoquímica orgánica	40
2.5.1. Pirólisis Rock Eval	41
2.5.2. Carbono Orgánico Total mediante equipo LECO	42
2.5.3. Parámetros de la pirólisis	43
2.5.4. Tipos de querógeno	45
2.5.5. Correlación de la pirólisis con datos ópticos	49
2.5.6. Evolución y transformación de la materia orgánica	50
2.6. Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	52

2.7. Fluorescencia de rayos X (FRX)	55
2.8. Difracción de rayos X (DRX)	58
2.9. Trabajo de gabinete	59
2.9.1. Regresión Lineal Múltiple	59
2.9.2. Análisis de componentes principales	64
2.9.3. Análisis estadístico de los datos	65
Capítulo 3 - RESULTADOS	67
3.1. Perfiles sedimentológicos	67
3.2. Análisis de palinofacies	71
3.2.1. Perfil El Matuasto	71
3.2.2. Perfil Morro del Águila	79
3.3. Geoquímica orgánica	83
3.3.1. Perfil El Matuasto	83
3.3.2. Perfil Morro del Águila	89
3.4. Madurez térmica en microscopía de luz transmitida	95
3.4.1. Perfil El Matuasto	95
3.4.2. Perfil Morro del Águila	96
3.5. Fluorescencia de rayos X (FRX)	97
3.5.1. Perfil El Matuasto	98
3.5.2. Perfil Morro del Águila	106
3.6. Difracción de rayos X (XRD)	114
3.6.1. Perfil El Matuasto	114
3.6.2. Perfil Morro del Águila	120
3.7. Transformada de Fourier del espectro infrarrojo (FTIR)	123
3.8. Procesamientos estadísticos: Análisis de componentes principales (PCA)	123

3.9. Procesamientos estadísticos: Análisis de regresión lineal múltiple (MLR)	127
3.9.1. MLR entre datos de FTIR y parámetros de pirólisis (El Matuasto)	127
3.9.2. MLR entre datos de FTIR y análisis de palinofacies (El Matuasto)	136
3.9.3. MLR entre FRX y parámetros de la pirólisis (El Matuasto)	142
3.9.4. MLR entre FRX y análisis de palinofacies (El Matuasto)	149
3.9.5. MLR entre FRX y parámetros de la pirólisis (Morro del Águila)	158
3.9.6. MLR entre FRX y análisis de palinofacies (Morro del Águila)	164
Capítulo 4 – DISCUSION	169
4.1. Organofacies	169
4.1.1. Organofacies del perfil El Matuasto	169
4.1.2. Organofacies del perfil Morro del Águila	178
4.2. Quimioestratigrafía	186
4.2.1. Fluorescencia de rayos X (FRX)	186
4.2.2. Difracción de rayos x (DRX)	202
4.3. Análisis estadístico de los datos	203
4.3.1. Caracterización de la materia orgánica mediante (FTIR)	203
4.3.2. Generación de modelos predictivos directos e indirectos	205
4.3.3. Modelos predictivos de materia orgánica mediante FRX	206
Capítulo 5 – CONCLUSIONES	209
REFERENCIAS	211
ANEXOS	260

Resumen

El estudio de las variaciones en la materia orgánica sedimentaria depositada en ambientes acuáticos es de vital importancia para la prospección de combustibles fósiles. El abordaje multidisciplinario de técnicas complementarias permite echar luz sobre los procesos de depositación y preservación de la materia orgánica y es crucial para estimar su distribución, riqueza, calidad y madurez. En consecuencia, la quimioestratigrafía como complemento del estudio de las facies orgánicas reviste especial importancia a la hora de desarrollar modelos coherentes que permitan vincular ambas disciplinas y comprender mejor las variables que actúan sincrónicamente en los paleoambientes sedimentarios.

La Cuenca Neuquina, localizada en la región centro-occidental de la Argentina es una cuenca de retroarco cuyo origen y evolución están ligados al fracturamiento de Gondwana. Esta cuenca incorporó sedimentos tanto marinos como continentales desde el Triásico hasta el Paleoceno. La Formación Los Molles (Pliensbachiano medio–Calloviano temprano), está caracterizada por una sucesión de pelitas oscuras y areniscas depositadas en un ambiente marino de interior de cuenca a plataforma, de baja energía y moderadamente reductor, y es considerada como una roca tipo *shale gas*. La Formación Sierra de Chacai Co se compone por areniscas, limolitas y tobas, cuya sección basal estaría asociada a flujos de detritos (*debris flow*), a partir de los cuales comienza la depositación marina con flujos de turbidez. La unidad también fue interpretada como un sistema deltaico que alterna con descargas de densidad fluvio-derivadas (hiperpícnitas), mientras que sus partes media y superior corresponden a ambientes de *offshore*. El objetivo general de la presente tesis incluye el análisis de facies orgánicas y quimioestratigrafía de facies pertenecientes a sedimentitas marinas del Jurásico Temprano-Medio de las formaciones Los Molles y Sierra de Chacai Co.

En el presente trabajo se estudiaron 134 muestras de pelitas, de las cuales 89 pertenecen al perfil de afloramiento denominado El Matuasto, compuesto por 3 secciones, Matuasto I,

Matuasto II (Fm. Sierra de Chacai Co) y Matuasto III (Fm. Los Molles) y 45 al perfil Morro del Águila (Fm. Los Molles). Para el estudio de las organofacies se realizó una digestión ácida (HCl y HF) de las sedimentitas tamizadas entre las mallas nro. 60 (0.26mm) y nro. 10 (2mm). Se efectuaron análisis de palinofacies en microscopía de luz transmitida, pirólisis Rock-Eval, carbono orgánico total (%COT) y fluorescencia de rayos X (FRX). Además, se efectuaron análisis de difracción de rayos X sobre un total de 29 muestras de ambos perfiles. Paralelamente se aplicó la Transformada de Fourier del espectro Infrarrojo (FTIR) a las 89 muestras de perfil El Matuasto.

Se aplicaron procedimientos estadísticos a los espectros resultantes del análisis de FTIR, análisis de componentes principales (PCA) y regresión lineal múltiple (MLR) con la finalidad de caracterizar la materia orgánica en roca total. Este último procedimiento se aplicó también a los datos obtenidos por FRX para estimar las propiedades orgánicas como función lineal multivariada de elementos químicos presentes en los ambientes de depositación. Se obtuvieron ecuaciones para cada variable dependiente, como los contenidos porcentuales de palinomorfos, materia orgánica amorfa, fitoclastos totales, %COT, índice de hidrógeno (IH), índice de oxígeno (IO) y Tmax. Las variables independientes fueron tanto rangos conocidos de frecuencias de infrarrojo como aquellos elementos mayoritarios, minoritarios y traza que caracterizan los ambientes de depositación de cada variable orgánica a predecir.

El análisis palinofacial del perfil El Matuasto señaló un querógeno de composición mayormente terrígena, compuesto por palinomorfos, fitoclastos opacos y traslúcidos y contenido variable de materia orgánica amorfa (MOA). La palinoflora recuperada está compuesta por granos de polen de Hirmeriellaceae (Cheirolepidiaceae) como *Classopollis* sp., Araucariaceae (*Araucariacites australis*, *Callialasporites turbatus*, *C. dampieri*), Podocarpaceae (*Podocarpidites* sp.) y Caytoniaceae (*Vitreisporites pallidus*), junto a esporas referibles a Gleicheniaceae (*Gleicheniidites* spp.) y Schizaceae (*Klukisporites labiatus*) y algas

(*Tasmanites* sp., *Botryococcus* sp.). Por otra parte, el análisis de palinofacies de Morro del Águila evidenció un importante aporte terrígeno hacia la base y la parte media del perfil, y luego una profundización marcada por el aumento de la materia orgánica amorfa hacia el tope de la sección. Si bien la microflora de este perfil guarda similitud con la registrada en El Matuasto con un alto porcentaje de Hirmeriellaceae (Cheirolepidiaceae), Araucariaceae muy subordinadas y Podocarpaceae/Caytoniaceae raras, es necesario destacar la proporción muy baja (hasta 2%) de palinomorfos recuperados sobre el total del querógeno, lo que impidió efectuar un análisis de palinofacies detallado como lo fue el caso de El Matuasto. Geoquímicamente, el querógeno del perfil El Matuasto se caracteriza por presentar valores pobres a muy buenos de carbono orgánico total (%COT) de 0,32 - 4,06, un índice de hidrógeno (IH) de 0 - 313 mg/g, un índice de oxígeno (IO) entre 23 - 326 mg/g, un índice de producción (IP) entre 0 - 0,24 y una madurez determinada por el parámetro Tmax (422 - 447 °C), es decir, en un rango que va desde inmaduro a madurez temprana de generación de petróleo, que concuerda con la madurez estimada por medios cualitativos de microscopía de luz transmitida y epifluorescencia. El gráfico Van Krevelen modificado y la relación S2/COT para este perfil, indican un querógeno tipo II/III hasta IV, mixto con marcado aporte terrígeno. La materia orgánica estudiada en Morro del Águila por su parte presentó un %COT con valores entre 1,18 - 4,60, el índice de hidrógeno (IH) osciló entre 3 - 313 mg/g, y los valores del índice de oxígeno (IO) entre 5 - 139 mg/g. El diagrama de Van Krevelen modificado indicó un querógeno del tipo IV (inerte) coincidente con las observaciones al microscopio, que señalan un estado de madurez avanzado evidenciado por valores de índice de alteración termal (TAI) altos y nula fluorescencia. En general, la roca posee una riqueza orgánica buena a muy buena, pero con un potencial de generación pobre.

En cuanto a los elementos detectados por FRX en el perfil El Matuasto, la alta relación de Si/Al, un alto porcentaje de palinomorfos totales, valores de COT>1 y bajas concentraciones

de elementos redox sensitivos, que junto a una alta relación de fitoclastos opacos equidimensionales/opacos tablilla, sugieren condiciones óxico/subóxicas posiblemente relacionadas al aporte terrígeno vía flujos hiperpícnicos y/o turbidíticos. En el sector medio, los valores de elementos traza como V, Ni, As, U, Cu y Zn presentaron concentraciones fluctuantes concordantes con el emplazamiento de condiciones subóxico-anóxicas y los valores más altos de COT. Este aumento de los valores de COT coincide con el incremento de la MOA (hasta 60%) y con un declive paulatino de los palinomorfos totales. Hacia el tope del perfil se habrían registrado condiciones paleorredox más euxínicas con aumento en las concentraciones de S, V, Mo, Ni y U, menor ocurrencia de palinomorfos terrestres, menor aporte clástico (bajo Si/Al), presencia de prasinofíceas y mayor relación de fitoclastos opacos vs. translúcidos. Estas evidencias sugerirían un ambiente de plataforma anóxica distal. Los elementos registrados en Morro del Águila sugieren condiciones anóxico-euxínicas tanto en la base como en el tope del perfil (aumentos en las concentraciones de S, Mo, V, U y Cu) acompañados de pulsos de aumento de riqueza orgánica (%COT) aunque con una composición más enriquecida en MOA hacia el último tercio de la sección. En ambos perfiles se constató la correspondencia existente entre los datos de DRX y aquellos elementos indicadores de aporte terrígeno registrados por FRX, de manera tal que se pudieron identificar intervalos con fluctuaciones en la composición relacionadas al aporte del ambiente de manera conjunta entre las dos técnicas analíticas.

De los resultados obtenidos de la regresión lineal múltiple entre elementos obtenidos por FRX y las organofacies, se obtuvieron coeficientes de correlación significativos entre valores estimados y medidos de 0,66 a 0,85 para variables como, por ejemplo, contenido relativo de MOA y elementos paleorredox de ambientes reductores. El estadístico F derivado del análisis de la varianza validó la significancia de los modelos de regresión, dando lugar a ecuaciones para un modelo predictivo, indirecto y no destructivo. Por otro lado, los resultados de FTIR, compuestos de un espectro de 3550 frecuencias, se analizaron mediante componentes

principales con el objeto de reducir la dimensionalidad del problema y de poder comparar el resultado de los componentes calculados con las variables orgánicas derivadas de la pirólisis y del análisis de palinofacies. La comparación de los componentes que mostraron mejor correlación con las variables orgánicas permitió identificar las frecuencias del espectro infrarrojo relacionadas a la materia orgánica. Por último, sobre ese conjunto de frecuencias se efectuó un análisis de regresión múltiple para estimar las variables orgánicas derivadas de la pirólisis y el análisis de palinofacies, y así construir un modelo predictivo, directo y no destructivo.

A partir de los datos obtenidos en este trabajo resulta evidente que los estudios *multi-proxy* permiten visualizar con mayor claridad las variaciones que presentan los ambientes de depositación marinos mediante técnicas y metodologías capaces de generar modelos predictivos de variables orgánicas a partir de métodos rápidos y no destructivos. Esta metodología constituye también un aporte novedoso para enriquecer los modelos exploratorios en rocas *shale*, para su utilización en la exploración y desarrollo de hidrocarburos no convencionales, tanto en afloramiento como en pozos verticales y/u horizontales.

Capítulo 1 - INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes

La Cuenca Neuquina registra una columna sedimentaria de más de 6.000 metros de espesor que incluye rocas marinas y continentales del Triásico Superior al Paleoceno (Howell *et al.*, 2005). A fines del Triásico, el margen centro-oeste de la placa de América del Sur estuvo sometido a procesos tectónicos extensionales asociados al desmembramiento de Pangea. El resultado de dichos procesos fue la formación de hemigrábenes de rumbo noroeste-sudeste que se intercomunicaron durante la etapa de enfriamiento térmico. En la etapa de *syn-rift* se intercalaron sucesiones volcánicas y facies continentales (Muravchik *et al.*, 2011). Durante el Jurásico Temprano se restableció en el margen occidental de Gondwana un sistema de subducción, desarrollando el primer arco magmático mesozoico y la formación de cuencas de intraarco y retroarco, caracterizadas por depósitos de ambientes mayormente marinos. Desde el Jurásico Medio hasta el Cretácico Temprano la Cuenca Neuquina se comportó como una cuenca de retroarco y, hacia fines del Cretácico Temprano, se convirtió en una cuenca de antepaís debido al incipiente levantamiento de la Cordillera de los Andes y a la formación de la faja plegada y corrida del Agrio (Casadío y Montagna, 2015).

El Grupo Cuyo (Groeber, 1946) representa el primer episodio importante de depositación después de la configuración de la cuenca. En el centro-sur del Neuquén, el "Cuyano" evidencia un arreglo regresivo dada la progradación de las distintas unidades que lo conforman. Para el sector de estudio, según datos regionales, se depositó entre el Pliensbachiano medio y el Calloviano temprano (Gulisano *et al.*, 1984). En este contexto, la sucesión de pelitas oscuras y areniscas intercaladas de interior de cuenca a plataforma, corresponden a la Formación Los Molles (Weaver, 1931).

A partir del Jurásico Temprano, gran parte de la cuenca fue inundada por aguas oceánicas desde el Pacífico, implantándose en el medio condiciones marinas, con aguas relativamente profundas y fondos moderadamente reductores a disóxicos donde se acumuló una potente sucesión de lutitas oscuras ricas en materia orgánica. Estas lutitas están lateralmente relacionadas con facies deltaicas y fluviales de la Formación Lajas (Weaver, 1931) que en conjunto conforman el Grupo Cuyo. Esta unidad varía lateralmente tanto en espesor, desde decenas hasta más de 800 m, como también en sus características litológicas y geoquímicas, lo cual es particularmente notorio en el ambiente de la Dorsal de Huincul (Legarreta y Villar, 2012).

La Formación Los Molles, asignable a un ambiente de sedimentación marina de baja energía donde se intercalan cuerpos arenosos de flujos de densidad (Arregui *et al.*, 2011a), es una excelente roca madre, con un contenido de materia orgánica que oscila entre 1,6% hasta casi 6% (Jorgensen *et al.*, 2013). El querógeno presente en esta roca es mixto, (marino-terrestre) y terrestre, y puede caracterizarse como tipo II/III a III. El mismo fue depositado en ambientes subóxicos a moderadamente reductores, y está compuesto por material algáceo-amorfo y cantidades variables de elementos terrígenos. En general, la parte inferior de la unidad se muestra más proclive a la generación de petróleo, mientras que la parte superior genera predominantemente gas (Villar *et al.*, 2005). Por otro lado, la mayor parte de los hidrocarburos genéticamente relacionados con esta unidad corresponden a gas en el interior de cuenca (Hechem *et al.*, 2003) y a petróleo en campos de talla media/pequeña en la Dorsal de Huincul (Cruz *et al.*, 2002; Villar *et al.*, 2005). A lo largo de la Dorsal de Huincul, la presencia de depocentros aislados y altos fondos, y su posterior evolución, afectaron el nivel de maduración térmica y el tipo de hidrocarburos generados, los cuales muestran fuertes variaciones laterales en corta distancia. Sobre el flanco oriental de la cuenca, la información de dominio público es escasa como para efectuar un análisis detallado mientras que, a lo largo de la faja plegada

occidental, esta unidad estuvo soterrada a gran profundidad, involucrada dentro de una deformación estructural relativamente compleja y afectada por la presencia de numerosos cuerpos intrusivos mayormente cenozoicos como stocks, filones capa y diques (Legarreta y Villar, 2012). Los estudios palinoestratigráficos específicos de la Formación Los Molles son hasta el presente escasos, en comparación con la abundante información proveniente de la Formación Lajas. Volkheimer (1973, 1974) sintetiza aspectos relativos a su estratigrafía, y se describe e ilustra palinomorfos recuperados de las formaciones Sierra Chacai Co y Los Molles en Sierra de Chacai Co y adyacencias. Scafati y Morbelli (1984) aportaron datos palinológicos de la Formación Lajas y mencionaron e ilustraron algunos taxones recuperados de la Formación Los Molles. Quattrocchio *et al.* (1996), García (1998), Martínez *et al.* (1999, 2001, 2005) y García *et al.* (1994, 2000), realizaron aportes vinculados a la palinoestratigrafía y palinofacies del Grupo Cuyo. Martínez (2002), presentó una nueva zonación palinológica para el Jurásico Medio, en la cuenca, tomando como base el análisis secuencial y la datación con amonoides publicados previamente por otros autores (Zavala, 1993, 1996a, 1996b). Martínez *et al.* (2008) vincularon las palinofacies de la Formación Los Molles con datos de geoquímica orgánica, caracterizando paleoambientes depositacionales y potencialidad oleogénica de las sedimentitas. Olivera *et al.* (2020) estudiaron las palinofacies en las localidades de Puente Picún Leufú y Cordillera del Viento, aportando información sobre paleoambientes, circulación oceánica y relacionando distintas asociaciones palinológicas marinas de la Formación Los Molles.

En la última década se han realizado valiosos aportes respecto a la ocurrencia de metales presentes en sedimentitas con contenido orgánico usando técnicas como la fluorescencia de rayos X (McColloch, 2016; Goldberg y Humayun, 2013), que fueron aplicadas a la Fm. Vaca Muerta, Cuenca Neuquina (Larriestra *et al.* 2015) y a la Fm. D-129 (Lesta, 1968), Cuenca del Golfo San Jorge (Larriestra *et al.* 2015). Más recientemente, los trabajos de Larriestra *et al.*

(2018, 2020, 2021, 2022, 2024), abordaron con distinta profundidad la relación de las organofacies con elementos *proxies* de ambientes reductores de la Fm. Los Molles.

Recientemente Prioul *et al.* (2018) y Beriro y Vane (2023), basados en experiencias previas de Charsky y Herron, (2012), Herron *et al.* (2014) y Chen *et al.* (2015), efectuaron análisis sobre materia orgánica sedimentaria (COT y demás parámetros de la pirólisis) por medios no destructivos en roca total mediante la implementación de la transformada de Fourier del Espectro Infrarrojo (FTIR). Prioul *et al.* (2018) estimaron el %COT y los minerales presentes en muestras de *cutting* de pozos de Vaca Muerta, a fin de obtener datos aplicables a estudios geomecánicos. Beriro y Vane (2023), por otro lado, trabajaron con fragmentos de la corona Karenight -1 de la Bowland Shale Formation, Reino Unido, aplicando modelos de regresión de la materia orgánica para estimar parámetros de pirólisis.

1.2. Objetivos

El objetivo general del presente trabajo es caracterizar las secuencias marinas del Jurásico Medio de las formaciones Los Molles y Sierra de Chacai Co, Grupo Cuyo, Cuenca Neuquina, vinculando análisis palinológicos de detalle, facies orgánicas (análisis físico/ químico del querógeno) y estudios de quimioestratigrafía inorgánica (no destructiva), en muestras de superficie. Se espera así obtener, un patrón de equivalencias entre la geoquímica orgánica e inorgánica, a fin de propiciar y desarrollar el uso rutinario de los análisis quimioestratigráficos (no destructivos) en muestras provenientes del subsuelo.

En cuanto a los objetivos específicos de esta tesis, los mismos se detallan a continuación:

- i) Realizar análisis palinológicos convencionales y palinofaciales utilizando microscopía de luz transmitida (LT) de las asociaciones recuperadas a fin de caracterizar el paleoambiente depositacional y alcanzar, en la medida de lo posible, un marco bioestratigráfico confiable.
- ii) Analizar el querógeno en microscopía de LT y fluorescencia para discriminar el tipo de

materia orgánica amorfa y la madurez térmica.

iii) Caracterizar el querógeno mediante diversos análisis geoquímicos como la cuantificación del carbono orgánico total (COT) y los parámetros de pirólisis Rock Eval (IH, IO, Tmax, S1, S2, S3).

iv) Realizar la integración de los datos de palinofacies y geoquímica orgánica con el fin de determinar los tipos de querógeno presentes y su madurez térmica, el ambiente depositacional y la potencial presencia de rocas madre tratando de predecir los tipos y características de los hidrocarburos generados.

v) Llevar adelante el análisis mineralógico por difracción de rayos X (DRX), con el fin de identificar y cuantificar las fases minerales presentes, así como análisis quimioestratigráfico mediante Fluorescencia de rayos X (FRX) sobre muestras de afloramiento, a fin de identificar las quimiofacies inorgánicas correspondientes a la litología que aloja la materia orgánica, basándose en la presencia de asociaciones de elementos mayoritarios, minoritarios y traza característicos.

vi) El último objetivo, de suma importancia, consiste en efectuar la evaluación e integración de los resultados para desarrollar un modelo geoquímico integrador de facies orgánicas e inorgánicas que permita inferir tipo y carácter de la materia orgánica presente a partir de cálculos de regresión lineal múltiple sobre datos de FRX y FTIR. Esta metodología permitiría realizar una primera y rápida caracterización de la materia orgánica presente en las rocas, tanto en afloramiento como en subsuelo, a partir de ensayos no destructivos de las muestras.

1.3. Hipótesis

Se plantearon 3 hipótesis a contrastar en el presente trabajo. Las mismas se detallan a continuación:

- 1) Los metales que caracterizan las distintas fases orgánicas (querógeno, bitumen, palinomorfos, etc.) están presentes en las sedimentitas que las albergan y se pueden detectar mediante fluorescencia de rayos X.
- 2) Se puede construir un modelo que vincule la presencia de elementos traza medidos mediante FRX en las sedimentitas con aquellos detectados en la materia orgánica y así obtener indicadores (*proxies*), mediante métodos no destructivos de la muestra.
- 3) Se pueden inferir parámetros tales como tipos de querógeno de la roca madre, en base a las relaciones entre los elementos traza detectados mediante FRX.

1.4. Definiciones

- Organofacies

El término facies orgánica u organofacies fue utilizado por primera vez por Rogers (1980). Según Peters y Cassa (1994), muchos autores utilizan el término facies orgánica como sinónimo de facies del querógeno, basado en datos químicos, palinofacies o facies de la asociación de macerales según datos petrográficos. Las facies orgánicas se definieron principalmente por el contenido de materia orgánica y, eventualmente, su cantidad, su fuente y ambiente depositacional. Cornford *et al.* (1980) caracterizan las organofacies en base a parámetros geoquímicos orgánicos y análisis de petrografía orgánica. Por otro lado, Peters *et al.* (1981), consideran que una facies orgánica sedimentaria está determinada por el tipo de organismo precursor, los paleoambientes depositacionales y las condiciones iniciales de diagénesis de la materia orgánica. Habib (1982), en su caracterización de facies orgánicas priorizó el contenido palinológico de las mismas. Jones y Demaison (1982) definieron a la facies orgánica como una subdivisión determinada de una unidad estratigráfica que puede discriminarse por las características de los constituyentes orgánicos sin considerar los aspectos de la fracción inorgánica de la misma. Powell (1987), agrega, a los conceptos anteriores, el

efecto del control depositacional sobre la composición de la materia orgánica de rocas como fuente de hidrocarburos, señalando concretamente la naturaleza de la biomasa primaria algal/bacterial o de plantas terrestres superiores, el grado de degradación bacteriana durante la depositación, la litología de la roca y la composición química de las aguas presentes en el paleoambiente al momento de la depositación (condiciones paleorredox, salinidad). Tuweni y Tyson (1994) han considerado que los datos de COT y pirólisis combinados con el análisis de palinofacies son importantes para caracterizar las facies orgánicas. En este sentido, Tyson (1995) define el concepto de facies orgánica como un grupo de sedimentos que tienen un conjunto distintivo de constituyentes orgánicos y pueden reconocerse mediante microscopía o estar asociados con una composición química orgánica característica. Tyson (1995) considera que la aplicación de este concepto es muy amplia y la introducción de este término en la literatura es una herramienta de exploración indispensable. Por otra parte, en su clásico estudio, Jones (1987) desarrolló el concepto de facies orgánicas definiendo siete facies orgánicas a partir de datos geoquímicos y ópticos, asignándolas a muestras individuales, grupos de muestras o unidades estratigráficas completas de sedimentitas geoquímicamente inmaduras. Este enfoque de facies orgánicas es probablemente más representativo de la realidad que solamente el estudio del tipo de materia orgánica sedimentaria. Al intentar clasificar diferentes conjuntos de materia orgánica sedimentaria, tiene en cuenta que estos conjuntos están controlados por factores como fuente de proveniencia y estados de preservación, que cambian de manera gradacional (Tyson, 1995). Por último, para Mendonça Filho *et al.*, (2011, 2012) el concepto de facies orgánicas u organofacies se relaciona con la integración entre la microscopía y los métodos de geoquímica orgánica, siendo su objetivo principal el de predecir probabilidad de ocurrencia y variabilidad lateral del potencial hidrocarburífero en función del ambiente de depositación, tanto a escala de cuenca como de preparado palinológico. Basándose en una visión paleoecológica y paleoclimática, una facies orgánica puede identificar ciclos de distinta magnitud relacionados

con eventos transgresivos-regresivos. y aquellos paleoambientes depositacionales relacionados a la generación de petróleo.

- Palinofacies

El término palinofacies fue introducido por Combaz (1964), para referirse al conjunto de constituyentes orgánicos microscópicos presentes en una roca, que pueden ser extraídos mediante técnicas de procesamiento palinológico (HCl y HF), concentración y montaje utilizando los procedimientos normales de preparación palinológica. Este autor utilizó técnicas de microscopía para observar en la materia orgánica aislada, regularidades en las proporciones de los distintos componentes: esporas, granos de polen, tejidos leñosos y materia orgánica amorfa. Hughes y Moody-Stuart (1967) propusieron el término facies palinológicas en el mismo sentido general que Combaz para incluir todos los elementos orgánicos. Estos autores, junto a Batten (1973), usaron el término *sensu* Combaz para referirse al aspecto general de la preparación de la materia orgánica sedimentaria. Batten (1982a, 1982b) aplicó este concepto no sólo para estudios paleoambientales y bioestratigráficos, sino también, para la determinación de madurez térmica y estudios de potencial hidrocarburofero. Leopold *et al.* (1982) demostraron que una palinofacies no refleja necesariamente el ambiente biológico del área cercana a la cuenca de depositación, sino que puede ser producida por una variedad de procesos tafonómicos, geológicos y geoquímicos asociados a la sedimentación. Por otra parte, Batten (1987) considera que una palinofacies es una “asociación distintiva de componentes orgánicos resistentes a los ácidos, preservada en una roca sedimentaria bajo condiciones ambientales particulares”.

Van der Zwan (1990) realiza una simplificación del término al referirse al contenido orgánico palinológico total. Whitaker *et al.* (1992) identifican a las palinofacies como una representación geológica de la materia orgánica sedimentaria dispersa, que junto a la litofacies proveen una herramienta útil para caracterizar ambientes depositacionales. Traverse (1994) introduce por

primera vez términos como palinobiofacies, palinolitofacies y palinobiolitofacies, y las describe de la siguiente manera: Palinolitofacies (características de la roca sedimentaria portadora del contenido orgánico en su ambiente depositacional), Palinobiofacies (relación entre asociación de biosfera y concentración de palinomorfos, como el tipo de vegetación) y Palinobiolitofacies (ambiente depositacional y elementos de la biosfera). Powell *et al.* (1990) definieron la palinofacies como un conjunto distintivo de materia orgánica particulada insoluble en HCl y HF (*palinoclastos*) cuya composición refleja un ambiente sedimentario particular.

Tyson (1995) introduce el concepto moderno de palinofacies como “un cuerpo de sedimentita que contiene un conjunto distintivo de materia orgánica palinológica y refleja un conjunto específico de condiciones ambientales o está asociado con un rango característico de potencial generador de hidrocarburos”. Brinda además una definición sobre el análisis de palinofacies siendo el estudio palinológico de los ambientes depositacionales y del potencial de las rocas generadoras de hidrocarburos basado en el conjunto total de materia orgánica particulada. Según Mendonça Filho (1999) el término palinofacies se refiere al estudio de la materia orgánica particulada presente en sedimentos y rocas sedimentarias aislándola para la preparación de muestras en concentrados (querógeno), aplicando técnicas de microscopía como herramienta principal para la adquisición de datos y métodos estadísticos para su interpretación. Para Batten y Stead (2005), las palinofacies son asociaciones de materia palinológica (MP) en sedimentitas, considerando principalmente las razones de la asociación, que suele ser geológica, pero además pudiendo relacionarse con el origen biológico de las partículas. El análisis de palinofacies implica el estudio integrado de todos los aspectos del conjunto de la materia orgánica palinológica, que incluye la identificación de los componentes particulados individuales, la evaluación de sus proporciones absolutas y relativas, el tamaño de las partículas y su estado de conservación. Puede utilizarse en diversos estudios, como

estratigrafía, sedimentología, estudios paleoambientales, bioestratigrafía, exploración petrolífera, etc. (Tyson, 1995).

- Quimioestratigrafía

La quimioestratigrafía consiste en el análisis de las variaciones químicas de los estratos rocosos para comprender e interpretar los procesos geoquímicos. Este enfoque utiliza la medición de elementos mayoritarios minoritarios y traza, expresados en óxidos como Al_2O_3 , Al_2O_3/Fe_2O_3 , KO_2/Al_2O_3 , TiO_2/Al_2O_3 , CaO , así como también elementos traza como Cr, Rb/Sc, y Zr expresados generalmente en ppm. Estos permiten observar y discutir incluso cambios sutiles en la sucesión estratigráfica (Amodio *et al.*, 2008). Existe una técnica de correlación que implica la aplicación de datos geoquímicos de gran utilidad en yacimientos de hidrocarburos y cuya mayor ventaja es la de ofrecer un mayor nivel de resolución que la mayoría de las técnicas (Craigie 2018). Los datos geoquímicos recabados pueden ser indicativos de procesos geológicos, como los cambios en las fuentes de sedimentos, fluctuaciones climáticas, variaciones del nivel del mar y nivel de base o actividad tectónica. (Pearce *et al.*, 1999; Weissert *et al.*, 2008; Montero Serrano *et al.*, 2010; Turner *et al.*, 2015). La quimioestratigrafía permite la correlación de unidades rocosas a partir del reconocimiento de variaciones en los indicadores químicos, proporcionando una poderosa herramienta para comprender la historia geológica regional y reconstruir paleoambientes.

Métodos de determinación como el ICP-MS (plasma acoplado inductivamente – espectrometría de masa) y XRF (fluorescencia de rayos X), ofrecen a la quimioestratigrafía un alto nivel de resolución y precisión. Utilizando las tecnologías ICP - MS y XRF, es posible adquirir datos de alta resolución en relación con el límite de detección para unos 55 y 42 elementos respectivamente, en el rango Na - U de la tabla periódica. Esto da como resultado al menos 42 variables potenciales que pueden utilizarse para la caracterización y correlación quimioestratigráfica, alcanzando un número superior (250) si se tienen en cuenta las

proporciones elementales. Los altos niveles de resolución también se explican por los límites de detección de los instrumentos analíticos, ya que con los espectrómetros de XRF actuales es posible medir la abundancia de la mayoría de los elementos en concentraciones de 1 ppm o menos y, dado que 1wt % equivale aproximadamente a 10.000 ppm, se pueden registrar cambios menores en la mineralogía y la geoquímica. La técnica ICP - MS ofrece incluso mejores niveles de resolución/detección, con algunos oligoelementos y tierras raras registrados en ppb y ppt. En consecuencia, cambios muy sutiles en la mineralogía, como variaciones en la distribución de minerales pesados específicos y otros minerales accesorios que se producen en torno al 0,1 - 2%, pueden modelarse utilizando datos geoquímicos de roca total (Craigie, 2018).

1.5. Geología

- La Cuenca Neuquina.

Extendiéndose sobre al menos 115.000 km², la Cuenca Neuquina se encuentra en la región centro-oeste de la Argentina, entre las latitudes 32° y 40°S. Desde el punto de vista de la producción de hidrocarburos, es la cuenca la más importante del país. Actualmente, el 42% de la producción de petróleo de la Argentina y el 55% de la producción de gas corresponde a yacimientos de esta cuenca. (Stinco y Barredo, 2021). Presenta una configuración amplia con morfología de engolfamiento, aproximadamente triangular en planta, que resultó de un régimen tectónico oblicuo que favoreció el desarrollo de depocentros con orientación NO a O-NO (Charrier, 1979; Franzese y Spalletti, 2001; Llambías *et al.*, 2007; Barredo, 2012, entre otros). Corresponde a un *rift* continental relacionado con el margen de subducción occidental de Gondwana, desarrollado durante el Triásico Medio y el Jurásico Temprano. Este margen conectaba con el Paleo-Océano Pacífico, lo que facilitó ingresiones marinas desde el oeste (Gulisano *et al.*, 1984; Mitchum y Uliana, 1985; Legarreta y Gulisano, 1989; Legarreta *et al.*, 1993). Se pueden distinguir varios elementos morfoestructurales: el cinturón de pliegues

Malargüe-Agrio, la región conocida como Engolfamiento Neuquino (Ramos *et al.*, 2011) en el centro que coincide con el depocentro, la zona oriental, la plataforma nororiental y la estructura del Huincul. La región de alto estructural o levantamiento, junto con la subcuenca de Picún Leufú hacia el sur refleja una evolución de la cuenca marcada por importantes variaciones del nivel del mar interactuando con movimientos tectónicos, que resultaron en una historia de relleno compleja (Ramos, 1988; Vergani *et al.*, 1996; Franzese y Spalletti, 2001). La historia tectónica comprende una etapa de *rift* desde el Triásico Medio-Tardío hasta el Jurásico Medio, seguida de un evento de reactivación tectónica (Fernández Seveso *et al.*, 1996; Barredo *et al.*, 2008) y un prolongado período de *post-rift* térmico desde el Jurásico Medio hasta el Cretácico Temprano. Posteriormente, estos eventos fueron modificados por una etapa de compresión sincrónica y una fase de cuenca de antepaís durante el Cretácico Tardío y el Cenozoico (Vergani *et al.*, 1996; Franzese y Spalletti, 2001; Cristallini *et al.*, 2009; Barredo *et al.*, 2008; Naipauer *et al.*, 2016). La etapa de *rift* dió lugar a depresiones estrechas, limitadas por fallas y con rápida subsidencia (Ramos y Kay, 1991; Rincón *et al.*, 2011; Barredo, 2012). Estas depresiones están delimitadas por fallas de borde escalonado, con orientación predominantemente oblicua respecto a la dirección de máxima extensión, y presentan secciones transversales asimétricas. Los hemigrábenes fueron rellenados por miles de metros de materiales volcánico-sedimentarios dispuestos en cuerpos en forma de cuña, trazables a través de los depocentros aislados (Uliana *et al.*, 1989; Manceda y Figueroa, 1995; Vergani *et al.*, 1996).

- Ciclo Precuyano (etapa de *syn-rift*).

Apoyado sobre un basamento de rocas metamórficas de bajo grado Siluro-Devónico, rocas plutónicas y vulcanitas del Carbonífero-Triásico Inferior que se han incluido, en forma general, dentro del Grupo Choiyoi, se desarrollaron sucesiones de *syn-rift* que contienen el registro de eventos volcánicos y depósitos epiclásticos del Triásico Superior-Jurásico Inferior que se

agrupan bajo la denominación de ciclo Precuyano (Gulisano *et al.*, 1984). Leanza (1990) incluyó a las rocas de este ciclo expuestas en la Sierra de Chacaico, en la Formación Lapa (Groeber, 1958) que representa paleoambientes donde se suceden depósitos piroclásticos, aluviales y lacustres, flujos lávicos e intrusivos someros (Muravchik *et al.*, 2011). Este ciclo está representado por las formaciones Chihuidos, Llantenes (Bohem, 1935), y Remoredo (Stipanovic, 1966) en la Sierra de Reyes, mientras que en la zona de Chos Malal por la Formación Cordillera del Viento (Leanza *et al.*, 2005. Choiyolitense sensu Groeber, 1946) y la Formación Milla Michicó (Freytes, 1969, en Digregorio, 1972) (ver Carbone *et al.*, 2011).

- Etapa de *post-rift*

El comienzo de la subducción del margen occidental gondwánico (Jurásico Temprano y Medio) (Franzese *et al.*, 2003) y el desarrollo del arco magmático a partir del Jurásico Tardío generaron la subsidencia en el retroarco que originó que se produjeran transgresiones desde el Pacífico a través de aperturas en el arco (Spalletti *et al.*, 2000; Macdonald *et al.*, 2003). La topografía heredada de la etapa de *syn-rift* controló la sedimentación, pero posteriormente la subsidencia térmica y la extensión tras arco generaron las condiciones para la depositación de sucesiones sedimentarias de gran potencia en las que se registran cambios en el nivel del mar, tasas de aporte sedimentario y subsidencia (Howell *et al.*, 2005). Según Groeber (1946) y Groeber *et al.* (1953), los depósitos se dividen en dos grandes ciclos sedimentarios separados por discordancias regionales, el ciclo Jurásico y el ciclo Ándico. Al ciclo Jurásico (Hettangiano - Oxfordiano tardío) lo integran dos subciclos denominados subciclo Cuyano y Loteniano-Chacayano.

El subciclo Cuyano, es una supersecuencia que se inicia con la transgresión sobre los depósitos precuyanos (Arregui *et al.*, 2011a), abarcando todos los depósitos del Hettangiano hasta el Calloviano medio y está constituido por las sedimentitas de la Formación Los Molles,

continuando con una serie de progradaciones clásticas correspondientes a la Formación Lajas que culmina con facies aluviales de las formaciones Challacó (de Ferrariís, 1947) y Punta Rosada (Digregorio, 1972), quedando estas últimas cubiertas por depósitos evaporíticos pertenecientes a la Formación Tábanos (Stipanivic, 1966). La sucesión marina del Grupo Cuyo ejemplificada por las formaciones Los Molles y Lajas, alcanza los 2.500 m de espesor y es aquí donde se registra durante su depositación la máxima expansión marina del Pliensbachiano. Posteriormente, el área de sedimentación marina retrocedió originando los niveles evaporíticos de la Formación Tábanos.

El subciclo Loteniano-Chacayano (Digregorio, 1978), también denominado Grupo Lotena, (Leanza, 1992) fue depositado luego de una reactivación tectónica y en contacto discordante, aunque sin relación angular manifiesta, y está comprendido entre el Calloviano medio y el Oxfordiano tardío (Arregui *et al.*, 2011b). Está constituido por sedimentitas clásticas y carbonáticas presentes en las formaciones Lotena (Weaver, 1931) y Barda Negra (Digregorio, 1972; en Leanza y Hugo, 2001) y representa un ciclo transgresivo-regresivo con depósitos de calizas arrecifales en la base (Formación La Manga, ver Stipanivic, 1966) y 350 m de evaporitas en la parte superior (Formación Auquilco, descrita por Schiller, 1912). No existen registros en el Grupo Lotena, tanto en afloramientos como en el subsuelo, de depósitos marinos profundos razón por la cual no presenta rocas madres productoras de hidrocarburos (Casadío y Montagna, 2015).

- La Dorsal de Huincul

La Dorsal de Huincul es un importante elemento morfoestructural que se extiende por más de 200 km con orientación oeste-sudoeste a este-noreste. Ha sido interpretada como una falla de desplazamiento lateral de sentido dextrógiro, donde coexisten estructuras compresionales y extensionales en un mismo régimen rotacional, debido al cambio de rumbo de la falla principal.

Las estructuras compresionales en algunos casos son hemigrábenes que han sufrido inversión tectónica, donde el levantamiento está asociado con escaso acortamiento y el mayor relieve estructural es aproximadamente coincidente con el eje más importante del sistema de grábenes jurásicos (Sigismondí, 2013). Las distintas discordancias registradas durante el Jurásico y Cretácico acentuaron la geometría de cuña del registro sedimentario. La inversión tectónica ocurrida durante el Jurásico Tardío y principalmente durante el Cretácico provocó una condensación de todas las unidades estratigráficas, ya sea por falta de depositación o por erosión, como por ejemplo el Cerro Challacó, donde la Formación Centenario (Weaver, 1931) se encuentra suprayacente a la sección basal de la Formación Los Molles. Esta reducción de la columna sedimentaria en el flanco norte de la Dorsal es un importante factor a tener en cuenta cuando se estudia la maduración térmica de las rocas generadoras y las condiciones petrofísicas de los reservorios. Sobre los depósitos del ciclo Precuyano (productor en Cerro Bandera y Puesto Cortaderas) o directamente sobre el basamento, están los depósitos de la Formación Los Molles. En la zona de la Dorsal, existieron para esta unidad depocentros con subsidencia controlada por fallas y etapas de inversión tectónica, asociadas a eventos de transtensión y transpresión que originaron discordancias y truncamientos con fuertes variaciones faciales y de espesor (Vergani *et al.*, 1995). Los términos psamíticos de la Formación Los Molles se constituyeron como reservorios convencionales de hidrocarburos en Puesto Touquet, Cerro Bandera, Campamento, entre otros (Casadío y Montagna, 2015). Por sobre las sedimentitas marinas se despliegan paquetes de areniscas pertenecientes de la Formación Lajas, donde se identifica un ambiente fluvio-deltaico (Puesto Seguel), a deltaico-marino (Bajada de Los Molles). Esta formación presenta reservorios hidrocarburíferos convencionales importantes como Puesto Touquet, Cutral Có, Octógono y Cerro Bandera. El Grupo Cuyo culmina con la Formación Tábanos (Calloviano medio) que pasa desde su base de calizas oolíticas a pelitas

rojas en la parte media y calizas en su parte superior, aflorando al noroeste de la ciudad de Zapala (Casadio y Montagna, 2015).

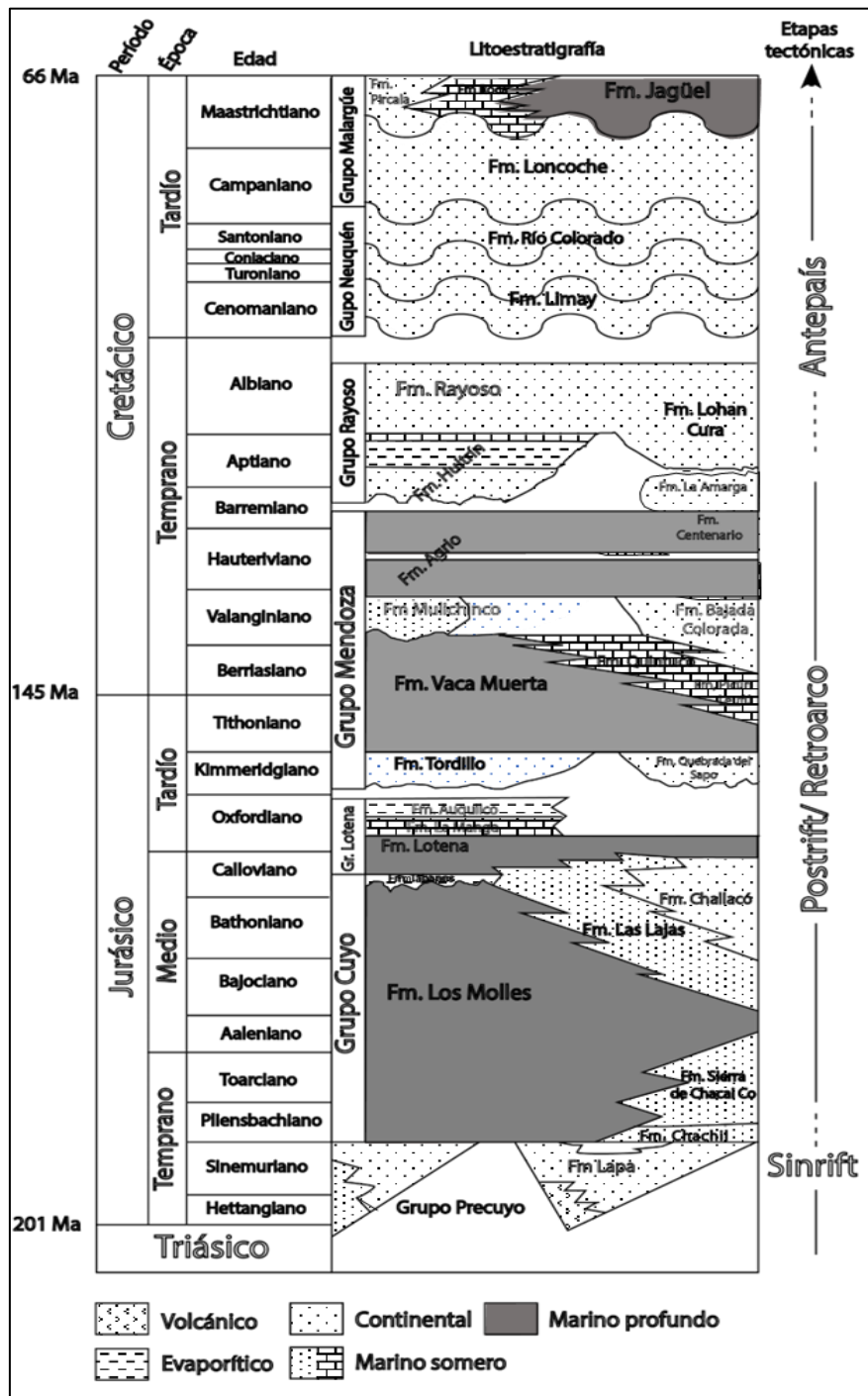


Figura 1.1. Estratigrafía general del Mesozoico de la Cuenca Neuquina (modificado de Howell et al., 2005).

- Formación Los Molles

Al definir esta unidad Weaver (1931), la describe como mayormente integrada por pelitas grises y gris oscuras, de riqueza orgánica variable, que alternan con areniscas finas a gruesas y conglomerados, como por ejemplo en arroyo La Jardinera y Miembro Cutral-Co en el subsuelo. Se registran afloramientos en los flancos del anticlinal de Chacaico hasta el cerro Lohan Mahuida en el suroeste de la provincia del Neuquén, también en el núcleo de los anticlinales de Picún Leufú y Cerro Lotena, así como en el flanco oriental de la Cordillera del Viento (Llambías y Leanza 2005). Es parte del núcleo de la Dorsal de Huincul en la zona del Cerro Lotena y suprayacente al Complejo Plutónico Chachil y la Caliza Chachil en el oeste, o a las formaciones Piedra Pintada y La Primavera (Leanza, 1942) hacia el norte (Chos Malal) y sobre el Grupo Choiyoi o el Ciclo Precuyano en subsuelo. La Formación Los Molles está cubierta por las formaciones Lajas, Tábanos y el Grupo Lotena, presentando espesores variables, con máximos en la región central de la cuenca de más de 2.000 m. particularmente en el área de la Dorsal de Huincul (Gómez Omil *et al.* 2002). Se le asigna un ambiente de sedimentación marina de baja energía donde intercalan cuerpos arenosos de flujos de densidad. Con relación a la cantidad de restos de vegetales, presencia de pirita y su contenido fosilífero, en general, se interpreta como desarrollada en un ambiente marino poco profundo (menor a 400 m). La edad es Pliensbachiano-Toarciano temprano para la Sierra Chacaico (Zona de *Dactylioceras*) hasta el Aaleniano-Bajociano temprano (Zona de *Emileia giebeli*) para la región de Chacay Melehue. Se ha documentado una amplia variedad de fósiles, como amonoides y bivalvos (Riccardi *et al.* 1988a, 1988b, Riccardi 2008b), ictiosaurios y plesiosaurios (Gasparini *et al.* 1992), y microfósiles (Ballent 1987; Kielbowicz 1987). En sus niveles superiores está en contacto con la Fm. Lajas desarrollando un tramo de pelitas y areniscas finas grises denominada Fm. Cura Niyeu (Volkheimer, 1973), en la localidad homónima en la comarca de la Sierra de Chacaico. En el otro extremo hacia los niveles basales está en contacto con las formaciones Chachil

(Weaver, 1942) y Lapa (Groeber, 1958) en el ámbito del Catán Lil, desarrollando una franja con intensa silicificación que evidencia una actividad volcánica aun presente para el tiempo del ambiente marino de la Fm. Los Molles, intervalos éstos citados como “Serie Jaspeada” por de Ferrarís (1947) o “Miembro Piroclástico” por Parker (1965).

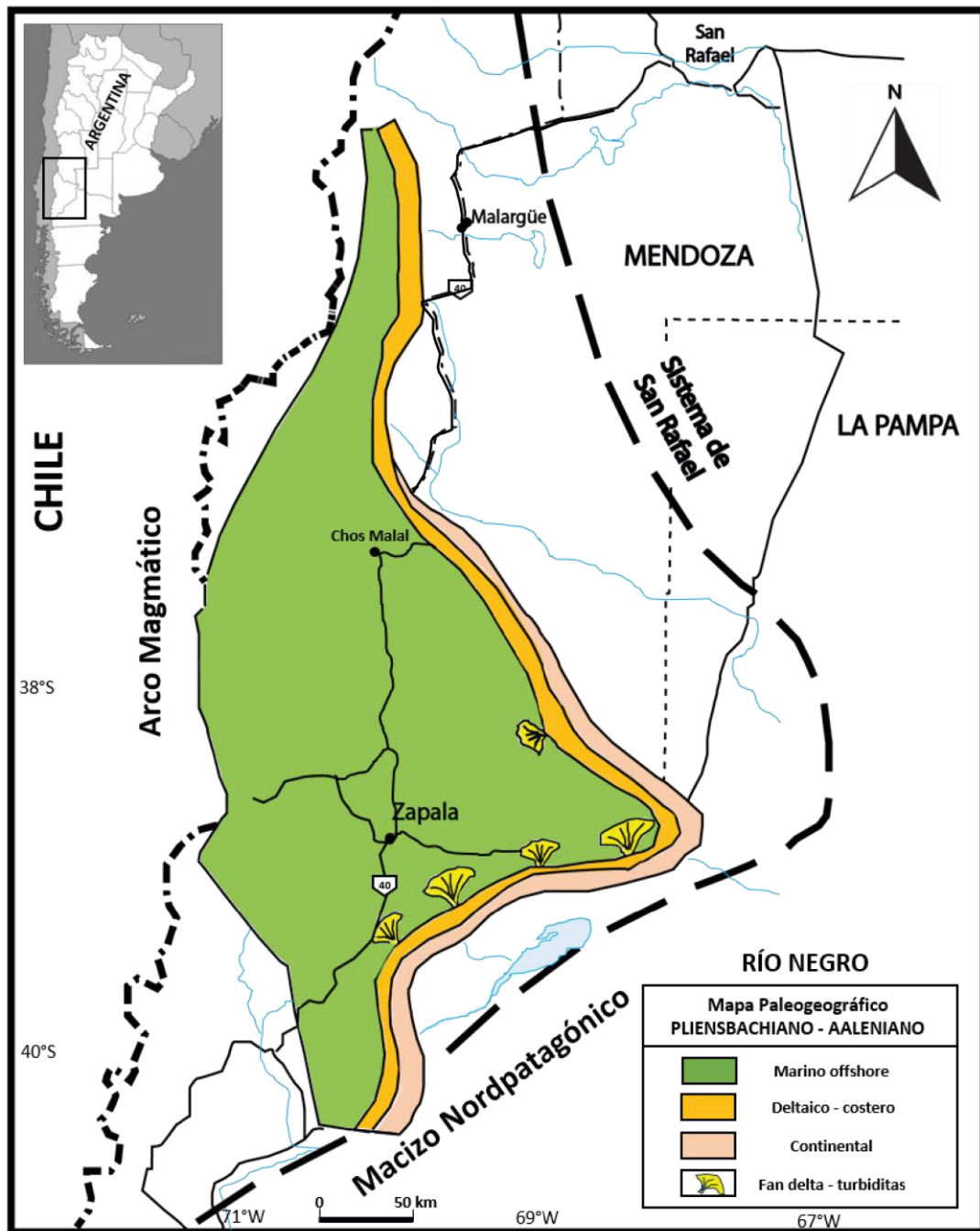


Figura 1.2. Mapa paleogeográfico de la Cuenca Neuquina durante el lapso Pliensbachiano – Aaleniano (modificado de Arregui 2011).

- Formación Chachil

Definida por Weaver (1942), está compuesta por calizas micríticas oscuras con abundantes espículas de esponjas (Arregui *et al.*, 2011). La unidad no supera los 35 m de espesor, aflorando en el curso del arroyo Ñireco, en el oeste de la provincia del Neuquén. Suprayace a la Fm. Lapa (Triásico Superior) y está cubierta por las pelitas oscuras de la Fm. Los Molles. La unidad fue también documentada en el subsuelo de Plaza Huinul. Se le asigna una edad Pliensbachiano temprano por registros de la fauna de *Austromorphites* (Leanza, 1990; Riccardi, 2008).

- Formación Sierra de Chacai Co

Definida por Volkheimer (1973), también se la conoce como Fm. Sierra Chacaicó (Leanza, 1990; Leanza y Hugo, 1997; Leanza *et al.*, 2005; Paim *et al.*, 2008; Carmona *et al.*, 2016; Campetella *et al.*, 2022), Sierra Chacaico (Pángaro *et al.*, 2002, 2009; Franzese *et al.*, 2007), Sierra Chacay Co (Volkheimer y Quattrocchio, 1993) y Sierra de Chacaico (Arregui *et al.*, 2011b). La unidad ha sido referida al Pliensbachiano (Volkheimer, 1973, 1974; von Hillebrandt, 1981; Arregui *et al.*, 2011b). Esta formación yace en discordancia sobre la Fm. Lapa (Groeber 1946) y en contacto con la Fm. Ñireco (ex. Fm. Choiyoi), y está cubierta en concordancia por la Fm. Los Molles. La localidad tipo está en el flanco oriental de la Sierra de Chacaicó donde, junto con la Fm. Lapa, conforman el núcleo de una estructura anticlinal. Está compuesta por areniscas, limolitas y tobas alcanzando los 280 m de espesor. En el arroyo Lapa, Gulisano y Gutiérrez Pleimling (1995) interpretaron la sección basal asociada a un flujo de detritos (*debris flow*), a partir del cual comienza la depositación marina con flujos de turbidez. Carmona *et al.* (2016), para la misma localidad, interpretaron, para su sección basal, un sistema deltaico que alterna con descargas de flujos densos fluvio-derivados (hiperpícnitas), mientras que, la sección media y superior, pertenecerían a ambientes de *offshore*, afectados por tormentas y sistemas de

canales y lóbulos hiperpícnicos. La presencia de trazas fósiles de depositívoros permite inferir un aporte importante de materia orgánica, en tanto que, otras de trazas fósiles asignables a quimiosimbiontes indicarían eventos de anoxia-disoxia locales. Hacia el techo de la sección los sistemas canalizados evolucionan a depósitos de desbordamiento. La presencia de amonoides de la Zona de *Fanninoceras* permite asignar la unidad, sin dudas, al Pliensbachiano (Arregui *et al.* 2011a).

Capítulo 2 - MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Área de estudio

El área de estudio se encuentra en niveles del Jurásico Inferior a Medio aflorantes hacia el sur de la ciudad de Zapala en la provincia del Neuquén. El muestreo se centró en dos zonas: i) Puente Picún Leufú y ii) Morro del Águila (figuras 2.1 y 2.2).

La zona de Puente Picún Leufú está a unos 30 km al sur de Zapala. En esta zona, a la vera de la RN 40, se relevaron tres secciones denominadas Matuasto I, II y III que en conjunto corresponden al perfil El Matuasto. La sección Matuasto I está ubicada a los 39° 11' 17" S, 70° 4' 1.2" O y tiene un espesor de 33 metros. La sección Matuasto II es un poco más potente (63,9 metros) y está ubicada a los 39° 11' 22.3" S, 70° 4' 0.05" O. La sección Matuasto III tiene un espesor de 22,6 metros y está emplazada a los 39° 12' 20,9" S, 70° 4' 22.8" O (Leanza y Hugo, 1997; Naipauer *et al.*, 2015). El perfil Morro del Águila se encuentra a unos 50 km al suroeste de Zapala y aproximadamente a unos 40 km al oeste del perfil El Matuasto (70°32'11.37" O, 39°12'24.04" S). El perfil relevado incluye 276 m y está ubicado a la vera de la ruta 46 (Naipauer *et al.*, 2015).

2.2. Trabajo de campo y toma de muestras

Se relevaron tres secciones denominadas Matuasto I, II y III, las cuales tienen una continuidad bioestratigráfica en función de las edades identificadas por Chaumeil Rodríguez (2023), por lo que en adelante estas secciones en continuidad conformarán el perfil El Matuasto. Si bien inicialmente los perfiles relevados en este trabajo se identificaron como pertenecientes a la Formación Los Molles (Leanza *et al.*, 2011), recientemente Chaumeil Rodríguez (2023) identifica a las secciones Matuasto I y Matuasto II como pertenecientes a la Formación Sierra de Chacai Co (Volkheimer, 1973). Las secciones estudiadas corresponden a una sucesión de

sedimentitas intercaladas con areniscas. La unidad habría sido depositada en un ambiente marino de alta energía, fluctuante entre litoral y nerítico (Volkheimer, 1973; Leanza, 1990; Leanza y Hugo, 1997, 2005). Su base representaría un sistema deltaico, en tanto que su parte media y superior un ambiente *offshore* afectado por tormentas (Carmona *et al.*, 2016). En base al análisis de nanoplancton calcáreo, la edad de la sección Matuasto I sería Pliensbachiano, mientras que la sección Matuasto II podría referirse al lapso Toarciano/ Aaleniano (Chaumeil Rodríguez, 2023).

La sección Matuasto III corresponde a la Formación Los Molles (Weaver, 1931). La Formación Los Molles se habría depositado en un ambiente marino de circulación restringida (Arregui *et al.*, 2011b). Esta unidad que, según su posición en la cuenca, muestra edades variables entre el Pliensbachiano y el Calloviano (Legarreta y Uliana, 1996; Cruz *et al.*, 1999; Riccardi, 2008a, b; Veiga *et al.*, 2009; Legarreta y Villar, 2012; Sales *et al.*, 2014; Casadío y Montagna, 2015), fue referida en el área de estudio al Aaleniano/ Bajociano (Ballent, 2005; Ballent *et al.*, 2000, 2004). Sin embargo, no se han identificado hasta el momento nanofósiles de edad Bajociano en la sección por lo que es probable que la edad del Matuasto III sea Aaleniano (Chaumeil Rodríguez, 2023).

El análisis de las asociaciones de nanofósiles en los perfiles Matuasto I, II y III sugeriría que existe continuidad estratigráfica entre los mismos y que, si bien entre las secciones Matuasto II y III hay discontinuidad por fallas, según datos bioestratigráficos disponibles, el tramo faltante correspondería a un intervalo acotado del Aaleniano (Chaumeil Rodríguez *et al.*, 2019). El perfil de Morro del Águila representaría la sección basal de la Formación Los Molles de edad toarciana (Privat *et al.*, 2021). Estos niveles se habrían depositado en un fondo marino poco oxigenado y de baja tasa de sedimentación, con sedimentitas carbonáticas de grano fino y biodetritos exportados por tormentas desde las plataformas carbonáticas coetáneas y, hacia el tope, lóbulos turbidíticos (Privat *et al.*, 2021). La presencia de *Posidonotis cancellata* (Leanza,

1942) indicaría que el inicio de la depositación de la Formación Los Molles inferior fue en el Pliensbachiano tardío (Riccardi *et al.*, 2011). Por otro lado, la asociación de amonoideos y bivalvos presentes en la subyacente Formación Chachil indicaría una edad Pliensbachiano temprano a tardío (Riccardi, 2008 a, b; Riccardi *et al.*, 2011). Por otro lado, la unidad, cuenta con una edad media ponderada U-Pb de 186,7 - 179 millones de años (Armella *et al.*, 2016; Leanza *et al.*, 2013).



Figura 2.1. Imagen satelital y ubicación de los afloramientos (círculo blanco con punto) de Morro del Águila (margen de la RP46) y secciones Matuasto I, II y III (al margen oeste de la RN40). Al norte, la ciudad de Zapala, provincia del Neuquén.

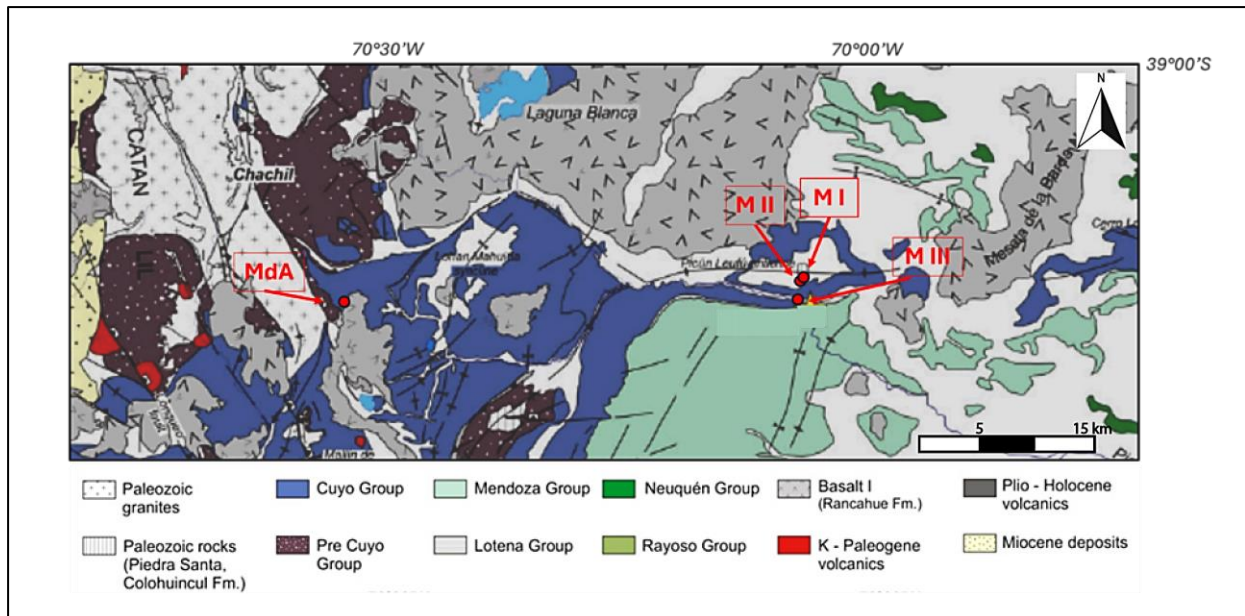


Figura 2.2. Posición de los afloramientos muestreados (secciones Matuasto MI, MII, MIII, y perfil Morro del Águila, MdA) respecto del mapa geológico-estructural de la zona occidental del Arco de Huincul (modificado de Naipauer et al., 2015).

Se relevaron perfiles estratigráficos en el marco de las tareas de campo conjuntamente con la tesis de Chaumeil Rodríguez (2023), del tipo Selley, con brújula y cinta con registro a escala centimétrica de los afloramientos. Se relevaron 3 en la localidad de Puente Picún Leufú y 1 en la localidad de Morro del Águila, en las cercanías del mirador del Cerro Chachil. En total se tomaron 134 muestras pelíticas (de aproximadamente 500 g de roca fresca, no alterada), 89 de las cuales corresponden al perfil El Matuasto (secciones Matuasto I, Matuasto II y Matuasto III) rescatadas en los mismos niveles o muy próximos a aquellos relevados en los trabajos de Chaumeil Rodríguez (2023), y las 45 restantes al perfil denominado Morro del Águila. El muestreo se realizó de manera sistemática manteniendo un espaciado aproximado de 1-2 m en las Secciones Matuasto, mientras que en el perfil Morro del Águila se optó por un muestreo no-sistemático, seleccionando los niveles pelíticos, sin un espaciado previamente establecido. El material recolectado fue rotulado en el campo y almacenado en doble bolsa tipo Ziploc.

Se colectaron también amonoides y otros invertebrados ingresados en el Repositorio de Paleontología de la UNLP para su posterior identificación. Asimismo, se tomaron muestras para el estudio de nanoplancton, las que fueron descriptas por Chaumeil Rodríguez (Tesis Doctoral, 2023).

2.3. Procesamiento en el laboratorio. Extracción ácida de la materia orgánica y montaje

Para microscopía óptica, el procesamiento de laboratorio consistió en la extracción de la materia orgánica por digestión ácida del sedimento y luego, el montaje del residuo orgánico. El aislamiento de la materia orgánica sedimentaria se realizó a partir de aproximadamente 10 g de roca, que fue molida con mortero y filtrada en tamices de tamaño de malla 2 mm, equivalente a tamaño arena muy gruesa, de acuerdo con procedimientos estándar de digestión ácida en laboratorio según protocolo desarrollado, entre otros autores, por Volkheimer y Melendi (1976).

En el laboratorio: 1) la roca se molió manualmente con un mortero de porcelana, 2) el molido se tamizó en columna de tamices de los cuales se usó el sedimento entre la malla nro. 60 (0.26 mm) y nro.10 (2 mm), 3) se atacó la roca molida con HCl al 10% (bajo campana extractora de gases, para eliminar los carbonatos), 4) se lavó hasta neutralización (tres lavados, ya que es importante neutralizar porque de lo contrario al agregar HF se forma CaF₂), 5) se atacó luego el residuo con HF al 40 % (bajo campana extractora de gases, para eliminar todo el material silíceo), 6) se lavó hasta neutralización (tres lavados), 7) se controló el residuo orgánico en microscopio de luz blanca transmitida (en aquellos casos donde se identificó la presencia CaF₂, se trató con HCl caliente), 8) se filtró el residuo orgánico (25 µm, 10 µm), 9) se colocaron una o dos gotas de la fracción filtrada de 10 µm en un portaobjeto de vidrio, 10) se homogenizó con gelatina/ glicerina, 11) se agregó el cubreobjeto, completando el montaje del preparado.

El trabajo de laboratorio se realizó en los laboratorios del Instituto de Estudios Andinos, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas – Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, en el laboratorio 95 de la División Paleobotánica del Museo de La Plata (FCNyM – UNLP) y en el laboratorio 15 y 16 de Y-TEC (YPF Tecnología S.A.). El material estudiado está alojado en la Colección de la División Paleobotánica de la Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata bajo la sigla LPPB - EM. Los palinomorfos ilustrados en el texto están referenciados con la sigla institucional, número de colección y preparado, así como su registro en coordenadas de *England Finder*.

2.4. Microscopía óptica

Se utilizó un microscopio Zeiss modelo M2M de luz blanca transmitida y epifluorescencia de luz azul (filtro de 405-450nm) con el cual se caracterizó el tipo de materia orgánica sedimentaria y sus elementos constituyentes. Se efectuaron análisis de palinofacies siguiendo el esquema propuesto por Tyson (1995) aunque con modificaciones, realizando un conteo de entre 400 - 500 partículas en preparados de 10 µm y se tomaron fotografías usando software de edición ZEN (Zeiss).

2.4.1. Análisis de palinofacies

El análisis de palinofacies se llevó a cabo siguiendo los esquemas propuestos por Tyson (1995) y Batten (1996a) modificando el conteo de partículas por muestra (entre 400 - 500), por considerarse suficientemente representativo para un análisis integrado de la organofacies. Estos autores diferencian cuatro tipos de materia orgánica sedimentaria, que comprenden elementos estructurados (palinomorfos, fitoclastos translúcidos y fitoclastos opacos) y sin estructura: materia orgánica amorfa (MOA).

La evaluación de la materia orgánica sedimentaria se realizó a partir del recuento de, al menos,

400 partículas por muestra. Se calcularon las frecuencias relativas tomando en cuenta el total de partículas y los porcentajes relativos de cada uno de los componentes presentes.

Para la caracterización cuantitativa de las asociaciones palinológicas presentes en las secciones Matuasto I, II y III, se contabilizó un total de, al menos, 400 palinomorfos por muestra, teniendo en cuenta su estado de conservación y tipo de deterioro (Delcourt y Delcourt, 1980; Martínez *et al.*, 2016). Las formas halladas se agruparon en distintos grupos taxonómicos en función de sus afinidades biológicas, ej. Hirmeriellaceae (Cheirolepidiaceae), Araucariaceae, Podocarpaceae, polen monosulcado de exina lisa (presente en Cycadales, Bennettitales y Ginkgoales), acritarcas, prasinofitas, dinoquistes y microforaminíferos.

Para la caracterización de las asociaciones palinológicas presentes en la sección Morro del Águila, debido al bajo porcentaje de palinomorfos presentes (<2% de la materia orgánica sedimentaria total en las muestras fértiles), sólo se refirió la cantidad de individuos reconocidos por clase taxonómica.

Por último, para los fines de esta tesis, se utiliza el término "querógeno" en su sentido amplio abarcando toda la MO rescatada de las rocas sedimentarias, visualizado bajo microscopio óptico y utilizando solamente digestión ácida de la muestra mediante HCl y HF.

2.4.2. Índice de alteración térmica (TAI)

Esta técnica de estudio se denomina TAI por sus siglas en inglés (*Thermal Alteration Index*). Se trata de un indicador que se basa en la observación del cambio en la coloración de partículas de polen o esporas a medida que avanza la madurez (Staplin, 1969). Dicha observación se realiza en luz transmitida en un preparado de materia orgánica sedimentaria. El TAI es entonces un indicador indirecto de la temperatura a la que las rocas han sido sometidas y, por lo tanto, de su madurez térmica. La primera escala formal fue realizada por Staplin (1969) y utiliza valores numéricos que van desde el 1 al 5, y adicionan "+" o "-" para valores intermedios. En

esta contribución los valores de TAI se referirán a la tabla colorimétrica (figura 2.3) publicada por Traverse (2007).

El análisis del TAI tiene como limitación principal la subjetividad, debido a que depende de la percepción visual del analista que observa la muestra. Por otra parte, el espesor de las paredes de diferentes formas de palinomorfos o fitoplancton, pueden generar distintos valores de TAI (figura 2.3) por lo tanto es recomendable que la estimación se realice seleccionando formas de pared homogénea y lisa, principalmente esporas psiladas, que se encuentren presentes en toda la sección analizada.

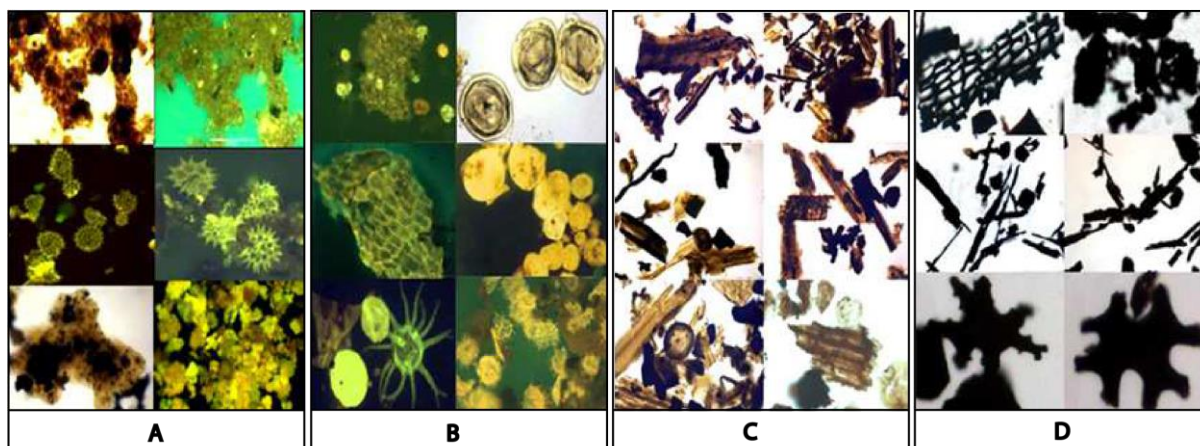
Madurez termal orgánica	Color de esporas y polen fósil	CORRELACION APROXIMADA CON OTRAS ESCALAS				RANGO DEL CARBON	FLUORESCENCIA DE LA EXINITA: CANTIDAD Y COLOR
		TAS	TAI	SCI	Reflectancia vitrinita (Ro%)		
INMADURO		1	1	1	0.2%	Turba	Alto a medio. Azul verdoso
		1.5	1+	2			
		2	2-	3	0.3%	Lignito	Alto a medio. Verde claro
		2.5	2	4			
MADURO, FASE PRINCIPAL DE GENERACIÓN DE PETRÓLEO		3	2	4	0.5%	Semibituminoso	Alto a medio. Amarillo claro
		3.5	2+	5			
		4	3-	6	0.9%	Bituminoso, alto vol. C Bituminoso, vol. medio B Bituminoso, alto vol. A	Alto a bajo. Amarillo
		4.5	3	7			
		5	3+	8	1.3%	Bituminoso, volumen medio	Bajo. Amarillo oscuro a anaranjado-marrón
		5.5	4-	9			
GAS SECO O INERTE		6	4	9	2.0%	Bituminoso, bajo volumen	Edna de esporas y polen no fluorescentes
		6.5	4	10			
		7			2.5%	Semiantracita	
	Negro y deformado				Antracita		

Figura 2.3. Valores de TAI y la reflectancia de la vitrinita (Ro%), para la estimación de la madurez de la materia orgánica (Traverse, 2007).

2.4.3. Epifluorescencia

La microscopía de luz fluorescente azul es una técnica que se utiliza en una variedad de campos científicos, desde biología celular hasta ciencias de los materiales. Esta técnica se basa en la

capacidad de ciertas moléculas, llamadas fluoróforos, para absorber luz de una longitud de onda específica y luego emitir luz a una longitud de onda mayor. Cuando se ilumina una muestra con luz azul, los fluoróforos presentes en la muestra pueden absorber esta luz y emitir luz de diferentes colores, lo que permite visualizar estructuras específicas con una alta sensibilidad y resolución (figura 2.4). Al exponer un preparado de materia orgánica sedimentaria a la emisión de luz azul los componentes ricos en hidrógeno como la telalginita, absorben parte de la energía y emiten fluorescencia debido a moléculas como fluoróforos, que son los que poseen los mayores niveles de fluorescencia. La intensidad puede variar también en relación con el tipo de material, por ejemplo, esporas y quistes de dinoflagelados: las primeras presentan por lo general una intensidad menor de fluorescencia que los segundos, con una emisión de colores que difiere en intensidad y longitud de onda (sobre todo en muestras inmaduras). Factores como la oxidación por retrabajo o la exposición subaérea pueden ocasionar una pérdida de la fluorescencia debido a la alteración de los fluoróforos. El incremento de la madurez de la roca (la máxima temperatura a la que estuvo expuesta durante su soterramiento) se correlaciona también con un cambio en la intensidad del color de fluorescencia que emiten los fluoróforos (Tyson, 1995) y, de esta forma, pueden tener una fluorescencia menor a la esperada según la observación del TAI. La fluorescencia de los palinomorfos varía según aumenta la madurez térmica de la siguiente manera: verde/amarillo (540 nm) para muestras inmaduras a poco maduras, naranja (600 nm) / rojo (650 nm) en muestras maduras, hasta finalizar en un rango sin fluorescencia para muestras de madurez elevada (figura 2.4).



*Figura 2.4. Fotografías de materia orgánica sedimentaria vistas al microscopio en luz transmitida blanca y epifluorescencia. A: materia orgánica amorfa (MOA), **Pediastrum** y **Botryococcus** (algas) relacionadas a querógeno tipo I. B: MOA, grano de polen, cutícula, prasinofitas, dinoquistes y acritarcas relacionados a un querógeno marino tipo II. C: tejidos leñosos (fitoclastos traslúcidos), relacionados a querógeno tipo III. D: tejidos leñosos y demás constituyentes carbonizados relacionados a querógeno tipo IV (modificado de Mendonça Filho et al., 2012).*

2.5. Geoquímica Orgánica

Se prepararon 134 muestras para análisis de geoquímica orgánica por pirólisis Rock Eval, siendo 89 de ellas analizadas en un equipo Rock Eval 6 Turbo (pertenecientes a las 3 secciones del perfil El Matuasto) y las restantes 45 (del perfil Morro del Águila) en un equipo Rock Eval 2. Este segundo grupo de 45 muestras fueron además analizadas mediante un equipo LECO C230CH para obtener los contenidos de carbono orgánico total. Las muestras fueron tamizadas mediante tamices de número malla 60 – 30 (U.S. Std. Sieve). El equipo Rock Eval 6 Turbo se encuentra en los laboratorios de geoquímica orgánica de YPF Tecnología S.A. (Y-TEC), mientras que el Rock Eval 2 y el LECO están situados en laboratorio GeolabSur S.A.

La pirólisis de la materia orgánica se realizó siguiendo el método descrito por Behar *et al.*,

(2001). Los parámetros obtenidos IH (índice de hidrógeno) e IO (índice de oxígeno) se graficaron en el diagrama de Van Krevelen modificado (Van Krevelen, 1961), con el fin de diferenciar los distintos tipos de querógeno presente, ver figuras 4.12 y 4.17 (Espitalié *et al.*, 1985; Fantasia *et al.*, 2018a). El parámetro Tmax se tuvo en cuenta para estimar la madurez térmica (Espitalié, 1985; Peters, 1986).

2.5.1. Pirólisis Rock Eval

La pirólisis Rock Eval es un método analítico utilizado para evaluar tipo y calidad de la materia orgánica presente en las rocas sedimentarias. La pirólisis produce la descomposición térmica de la materia orgánica a diferentes temperaturas controladas, analizándose posteriormente los productos liberados durante este proceso. Los dispositivos del tipo Rock Eval 6 (figura 2.6) constan de un horno de pirólisis controlada que calienta la muestra de roca en condiciones anaeróbicas a diferentes temperaturas, generalmente entre 300°C y 650°C. Durante este proceso de pirólisis, la materia orgánica presente en la muestra se descompone en diferentes fracciones, incluyendo hidrocarburos gaseosos, líquidos y sólidos, así como otros productos como agua y dióxido de carbono.

El procedimiento analítico consiste en colocar entre 50 - 200 mg de roca en un crisol que luego ingresará al horno del pirolizador. La roca es calentada dentro de una atmósfera de helio, inicialmente a 300 °C, manteniendo dicha temperatura por 5 minutos donde se liberan los hidrocarburos libres presentes en la roca. El material orgánico volátil es medido por un detector de ionización de flama (FID) por sus siglas en inglés, y se conoce como pico S1. El hidrocarburo así generado es expresado en mg de HC/g. Conforme la muestra de roca continúa calentándose y alcanza, a una tasa de 25°C por minuto, los 300 a 550 °C, se obtiene el pico S2. Este pico, que también se expresa en mg de hidrocarburo/g roca, refleja la cantidad de hidrocarburo generado por transformación térmica (*cracking*) del querógeno presente en la

roca, por lo que expresa el potencial generador de hidrocarburos de la roca analizada.

El pico S3, que se expresa en mg CO₂/g roca, indica el dióxido de carbono emitido durante el calentamiento de la muestra de roca en un gradiente de temperatura que abarca desde 300 a 390 °C aproximadamente. Este pico indica la cantidad de oxígeno asociado al querógeno presente (Peters, 1986).



Figura 2.6. Equipo de pirólisis Rock Eval 6 Turbo en los laboratorios de Y-TEC S.A.

2.5.2. Carbono Orgánico Total mediante equipo LECO

Para medir el carbono orgánico total (%COT - gramos de carbono orgánico/ 100 gramos de roca), antes de llevar la muestra de roca al carbonímetro, se la trata con HCl a fin de eliminar el carbono de origen inorgánico. El análisis consiste en la exposición de la muestra, a una temperatura de aproximadamente 1100 °C, en una atmósfera de oxígeno de alta pureza, que provoca la conversión del carbono a dióxido de carbono, el cual es medido y calculado como porcentaje de la roca original.

El procedimiento detallado consiste en: 1) lavado de las muestras con agua destilada; 2)

molienda de los fragmentos de roca y tamizado en malla nro. 40, hasta alcanzar aproximadamente 150 mg de roca pulverizada; 3) el material se coloca en un recipiente Pyrex haciéndolo reaccionar con HCl concentrado para disolver los carbonatos presentes; 4) una vez que la reacción se completa, la muestra es transferida a un filtro de microfibra de vidrio utilizando un aparato de filtrado de miniporo; 5) el papel de filtro con la muestra es luego transferido a un crisol LECO y secado en estufa; 6) se adiciona acelerador según recomendación del fabricante y la muestra se ingresa en el horno del carbonímetro, previa calibración con patrones de rutina; 7) el CO₂ generado por la combustión de la materia orgánica presente en la muestra es cuantificado mediante un detector infrarrojo y luego reportado como % de COT.

Todos los pasos involucrados en el proceso de medición de COT tuvieron lugar en el laboratorio GeolabSur S.A.

2.5.3. Parámetros de la pirólisis

La información obtenida a través de la pirólisis Rock Eval brinda una serie de parámetros que son útiles para la evaluación de cantidad y calidad del querógeno presente en las rocas sedimentarias, así como para estimar el potencial de generación de hidrocarburos de la roca (tabla 2.1). Esta información es crucial para evaluar la migración y acumulación de hidrocarburos en cuencas sedimentarias, así como para la exploración y explotación de recursos de petróleo y gas (Tissot y Welte, 1978).

- **Carbono orgánico total (COT)**

Se calcula el contenido de carbono orgánico total en la muestra basándose en la cantidad de carbono detectado en los compuestos volátiles liberados durante la pirólisis. Este cálculo se realiza utilizando estándares de calibración y ecuaciones específicas proporcionadas por el fabricante del equipo empleado en la medición. El contenido de carbono orgánico total se

expresa en porcentaje en peso (gramos de carbono por cada 100 gramos de roca). Este parámetro normalmente se utiliza como indicador de la riqueza de la materia orgánica presente en las sedimentitas y se asocia al potencial generador de hidrocarburos de esa roca (Tissot y Welte, 1978). Para que una roca madre sea considerada de alta calidad, se asume que necesita un mínimo de alrededor de 2 % de COT para funcionar eficientemente como roca madre (Tissot y Welte, 1978).

Es importante tener en cuenta que el procedimiento detallado puede variar ligeramente dependiendo de las especificaciones del equipo (Rock Eval o LECO) y de los protocolos de análisis utilizados por el laboratorio. Además, la interpretación de los resultados de COT puede requerir consideraciones adicionales, como la corrección por carbono inorgánico presente en la muestra.

- **Índice de Hidrógeno (IH)**

Es el cociente entre el valor de S2 y el COT ($S2/COT \times 100$) y representa la cantidad de hidrocarburos que pueden ser generados, respecto de la cantidad de materia orgánica presente en la roca. El tipo de materia orgánica presente en el querógeno determinará la cantidad de hidrocarburos que pueden ser generados. Al incrementarse el IH, crece también la proporción de petróleo que puede ser generada por la roca madre (Peters, 1986).

- **Índice de Oxígeno (IO)**

Es el cociente $S3/COT \times 100$ y representa la cantidad de CO_2 que puede ser generado en relación con la materia orgánica presente. Es mayor en tanto son importantes en el querógeno los componentes derivados de plantas terrestres como la lignina. (Peters, 1986).

- **Tmax**

Denominada temperatura máxima de pirólisis es la temperatura a la cual el pico S2 alcanza su nivel máximo (Peters, 1986). Este parámetro aumenta linealmente con el grado de maduración de la materia orgánica, dando una estimación de madurez térmica (Espitalié, 1986).

- **Índice de Producción (IP)**

Está representado por la relación $S1/(S1+S2)$ y es la cantidad de hidrocarburo generado respecto de la cantidad total de hidrocarburo que potencialmente puede ser generado (Peters, 1986).

- **Índice de madurez S2/S3**

Proporciona información sobre el tipo de materia orgánica presente y su grado de madurez térmica. Se utiliza para estimar la temperatura de generación de hidrocarburos y la ventana de generación de petróleo y gas. (Peters, 1986).

Potencial	COT (%peso)	S1 (mgHC/g roca)	S2 (mgHC/g roca)
Pobre	<0.5	<0.5	<1
Moderado	0.5-1	<0.5	1-5
Bueno	1-2	1-2	5-10
Muy Bueno	>2-4	2-4	10-20
Excelente	>4	>4	>20

Tabla 2.1. Potencial generador de una roca según los parámetros COT, S1 y S2, con una madurez de 0.6 %Ro (modificado de Baskin, 1997).

2.5.4. Tipos de querógeno

La clasificación del querógeno en Tipo I, II y III fue usada por primera vez por Tissot *et al.* (1974), como una extrapolación del trabajo de Van Krevelen (1961) realizado desde carbones hacia el querógeno disperso en rocas sedimentarias. Los tipos de querógeno pueden definirse por las proporciones atómicas de hidrógeno/carbono y oxígeno/carbono, determinadas por análisis elemental (Durand y Monin, 1980). Un gráfico cruzado de estos parámetros ahora denominado «diagrama de Van Krevelen» puede mostrar tanto la composición de la materia orgánica y la forma en que ésta se ve modificada durante la maduración, y la oxidación bioquímica o meteorización (por pérdida de agua, dióxido de carbono e hidrocarburos). Los

tipos de querógeno se definieron principalmente en referencia a cuatro muestras puras, es decir, atípicas, de macerales: liptinita/ telalginita (Tipo I), esporinita/ liptinita (Tipo II), vitrinita/ huminita (Tipo III) e inertinita (Tipo IV). Sin embargo, en la práctica, los diagramas de Van Krevelen muestran una dispersión continua de datos en lugar de agrupaciones claras (Durand y Monin, 1980; Thomas *et al.*, 1985). La considerable dispersión y superposición en los datos se debe a la mezcla de querógenos y a variaciones en el origen de los componentes, su estado de preservación, su nivel de madurez y los efectos de la meteorización. Los diagramas de Van Krevelen son relativamente limitados en la asignación definitiva de los tipos de querógeno, especialmente para valores de reflectancia de la vitrinita superiores a 0,7%. En este sentido, el tipo de querógeno dominante suele determinarse por la combinación de la posición de las muestras en el diagrama y su madurez. El uso de gráficos como el parámetro de pirólisis S2 vs. %TOC exhibe, en cambio, una separación más clara de los tipos de querógeno (Langford y Blanc-Valleron, 1990). Las características generales de los tipos de querógeno se resumen a continuación:

- **Querógeno Tipo I**

Se caracteriza por poseer un índice H/C alto en el inicio (1,5 - 1,8) y O/C <0,1 (Tyson, 1995). El alto contenido en lípidos es resultado de la presencia de cianobacterias, de la acumulación algal o del retrabajo de varios tipos de materia orgánica por microbios (Tissot, 1977). El ejemplo tipo del Querógeno Tipo I proviene del Eoceno (56,5-35,4 Ma) de la Formación Green River de Estados Unidos (Durand y Monin, 1980). En algunos querógenos Tipo I se pueden identificar algas chlorococcales (*Botryococcus*), prasinofitas (*Tasmanites*) y cianobacterias crococcales (*Gloeocapsomorpha*). La abundancia de lípidos resulta en una composición química dominada por compuestos alifáticos saturados (acíclicos) y una abundancia de parafinas normales y parafinas ramificadas (hidrocarburos alcanos), pero también con algunos hidrocarburos de tipo cicloalcano. La mayoría de las rocas madre productivas del querógeno

Tipo I se encuentran en facies lacustres, situadas principalmente en cuencas a lo largo de los márgenes del Atlántico Sur y en China (Demaison, 1993).

- **Querógeno Tipo II**

Presenta relativamente alto H/C (entre 1,0 y 1,3) y bajo contenido de O/C (Tyson, 1995). Se encuentra relacionado a sedimentos marinos donde la materia orgánica es autóctona y deriva de la mezcla de fitoplancton, zooplancton y microorganismos (bacterias) que fueron depositados en un ambiente reductor (Tissot, 1984). Probablemente cerca del 90% de las rocas madres poseen una composición tipo II. Se encuentra conformado normalmente por materia orgánica amorfa derivada de una biomasa planctónica algal, aunque también bacterial (Gutjahr, 1983). Este tipo de querógeno tiene su formación tipo en las pelitas negras del Toarciano de la Cuenca de París (187-178 Ma). Los sulfuros se pueden encontrar en grandes cantidades en querógenos Tipo II denominándose entonces “Tipo II/S”. El querógeno de Tipo II suele estar asociado con una mezcla de hidrocarburos parafínicos y nafténicos, con una menor contribución de compuestos aromáticos derivados del benceno.

- **Querógeno Tipo III**

Este tipo de querógeno posee una proporción inicial de H/C baja ($<1,0$) y de O/C alta ($>0,2$ o $0,3$). Son derivados de plantas continentales y poseen gran cantidad de detritos vegetales identificables. Bajo el microscopio se observa como un cemento amorfo que posee fragmentos identificables de plantas superiores (Tyson, 1995). El ejemplo tipo es la facies deltaica del Cretácico de la cuenca de Douala en el Camerún, pero la mayoría de los carbones húmicos y muchas facies marinas óxicas tienen una composición de Tipo III. Químicamente está constituido por hidrocarburos aromáticos policíclicos y grupos funcionales oxigenados (fenoles), con posibles contribuciones microbianas. La degradación microbiana no obstante suele ser limitada debido a la elevada tasa de acumulación del sedimento y al rápido soterramiento (Welte y Leythaeuser, 1983).

- **Querógeno Tipo IV**

Definido por Harwood (1977) como un querógeno generador de gas seco y por Powell y Snowdon (1980) como aquel querógeno que, en luz transmitida, se observa compuesto por partículas de leño y carbón opaco, con una relación H/C inicial $< 0,8$. Tissot *et al.* (1980) definieron esta materia orgánica residual como un material con contenidos de hidrógeno anormalmente bajos, asociado con contenidos de oxígeno relativamente altos (relación O/C generalmente 0,2 – 0,3), producto de la oxidación en ambientes subaéreos y/o de tránsito de sedimentos, o bien originado por retrabajo de sedimentos más antiguos. Al microscopio se observan generalmente como una asociación de restos vegetales y fragmentos carbonosos de materia orgánica oxidada. La composición química refleja el dominio de los compuestos aromáticos policíclicos, con algunos restos de componentes fenólicos. Es importante señalar que los conjuntos de querógeno de Tipo IV pueden no necesariamente estar relacionados con una materia orgánica originalmente leñosa, ya que la materia orgánica degradada aeróbicamente en los sedimentos también suele dar un querógeno Tipo IV reflejando entonces una alteración oxidativa (Ingall *et al.*, 1993; Kenig *et al.*, 1994). La disminución de las relaciones H/C o de los índices de hidrógeno por otro lado, ocurren generalmente durante la diagénesis anaeróbica (Hatcher *et al.*, 1985; Hollander *et al.*, 1990).

Tipo de Querógeno	% Conversión de hidrocarburo*	IH ** promedio	wt% C	Densidad
IV	0 - 10	0 - 50	≥ 87	1.30 - 1.45
III	8 - 25	25 - 250	68	1.25 - 1.35
II	50 - 60	150 - 700	60 - 75	1.15 - 1.25
I	80 - 90	700 - 900	80	0.95 - 1.10

*** % de peso en peso**
**** Índice de hidrógeno (mgHC/COT)**

Tabla 2.2. Características fisicoquímicas principales de tipos de querógenos inmaduros promedio (Tyson, 1995).

2.5.5. Correlación de la pirólisis con datos ópticos

Los análisis de geoquímica orgánica indican la naturaleza del querógeno presente, pero no sus proporciones relativas ni el tipo de sus componentes individuales. El análisis óptico (luz transmitida, reflejada y fluorescencia), sumado a la caracterización geoquímica posibilita la caracterización general del querógeno, como así también realizar inferencias acerca de su origen y potencial hidrocarburífero (Hutton *et al.*, 1980; Leythaeuser *et al.*, 1980; Dow, 1982; Jones y Demaison, 1982; Mukhopadhyay *et al.*, 1985; 1989a; 1989b; Larter, 1985; Stein *et al.*, 1986; Senftle *et al.*, 1987; Jones, 1987; Hartman-Stroup, 1987; Boreham *et al.*, 1988; Nohr-Hansen, 1989; Tyson, 1989; 1990; Wiesner *et al.*, 1990; Cook y Sherwood, 1991; Buchardt y Nielsen, 1991; Pasley *et al.*, 1991; Curiale y Lin, 1991; Stein, 1991; Powell *et al.*, 1991; Horsfield *et al.*, 1992; Pradier y Bertrand, 1992; Curiale *et al.*, 1992).

FACIES ORGÁNICAS	A	AB	B	BC	C	CD	D
Características de la palinofacies							
%MOA del querógeno	dominante			moderado	usualmente bajos/ ausentes		
Fluorescencia de matriz de MOA	muy alto		moderada - débil		buena	usualmente ausente	
% Prasinofitas del plancton	muy alto	moderado	raro	normalmente muy raro			
% Fitoclastos del querógeno	bajo (dilución)			moderado	usualmente dominante		
Fitoclastos opacos / translúcidos	a menudo alto			gral. bajo		aumenta	
Características geoquímicas (para sedimentos inmaduros)							
Índice de hidrógeno (IH)	≥850	≥650	≥400	≥250	≥125	50 - 125	≥50
Tipo de querógeno	I	I/II	II	II/III	III	III/IV	IV
% COT	5 - 20+	3 - 10+		3 - 3+	≤3	<0.5	
Factores ambientales							
Tendencia próximo/distal	Distal			Proximal		Distal	
Régimen de oxígeno	Anóxico	Anóxico - disóxico			Óxico		Muy óxico
Tasa de acumulación de sedimento	Bajo	Variado		Alto		Moderado	Bajo
FACIES ORGÁNICAS	A	AB	B	BC	C	CD	D

Tabla 2.3. Relación entre palinofacies y facies orgánicas sensu Jones (1987) en facies marinas ideales (modificado de Tyson, 1995).

2.5.6. Evolución y transformación de la materia orgánica

La transformación fisicoquímica de la materia orgánica durante la historia geológica de las cuencas sedimentarias está controlada por los mismos factores que determinan las variaciones de composición de la fase sólida inorgánica y del agua intersticial de sedimentos y rocas: la actividad biológica en una primera fase y, después, la temperatura y la presión. Además, la interacción orgánico-inorgánica puede producirse en diferentes etapas de la evolución de los sedimentos. La naturaleza y abundancia de la materia orgánica puede dar lugar a comportamientos diferentes de la fase mineral, poco después de la depositación. La mineralogía y estructura de la roca pueden influir en la composición y distribución de las fases orgánicas fluidas en profundidad (Tissot y Welte, 1978). Para visualizar un esquema general de la evolución de la materia orgánica se tienen en cuenta las siguientes etapas:

- **Diagénesis**

La diagénesis es un proceso a través del cual el sistema tiende a aproximarse al equilibrio en condiciones de enterramiento poco profundo y a través del cual el sedimento se consolida, siendo el intervalo de profundidad del orden de unos cientos de metros. En este intervalo, el aumento de temperatura y presión es pequeño y las transformaciones se producen en condiciones leves. Durante la diagénesis temprana, uno de los principales agentes de transformación es la actividad microbiana aeróbica de la capa superior de los sedimentos mientras los microorganismos anaerobios reducen los sulfatos para obtener el oxígeno necesario. Los biopolímeros (proteínas, carbohidratos) son destruidos por la actividad microbiana durante la sedimentación en la diagénesis temprana y sus constituyentes se incorporan progresivamente a nuevas estructuras policondensadas (geopolímeros) precursoras del querógeno. El hidrocarburo formado durante la diagénesis es el metano. Además, la materia orgánica produce CO_2 , H_2O y, durante las últimas fases de la diagénesis, algunos compuestos heteroatómicos pesados. El final de la diagénesis de la materia orgánica sedimentaria se sitúa

más convenientemente en el nivel en que los ácidos húmicos y la mayoría de los grupos carboxilos han sido eliminados. Esto equivale a una reflectancia de la vitrinita de aproximadamente 0,5% (Tissot y Welte, 1978).

- **Catagénesis**

Término inicialmente propuesto por Vassoevich *et al.*, (1970) y Strakhov (1967) para sedimentos sometidos a una profundidad de soterramiento de varios kilómetros de sobrecarga con el consiguiente aumento de la temperatura y la presión. La temperatura puede oscilar entre unos 50 y 150°C y la presión geostática debido a la sobrecarga puede variar de 300 a 1000 o 1500 bares. Este aumento sitúa el sistema fuera de equilibrio y da lugar a nuevos cambios, donde la principal modificación inorgánica es la compactación de la roca, de modo que el agua es expulsada, la porosidad y la permeabilidad disminuyen y la salinidad del agua intersticial aumenta acercándose a la saturación. La materia orgánica experimenta cambios importantes ya que, progresivamente, el querógeno comienza a producir petróleo líquido y, posteriormente, gas húmedo y condensado, acompañados de cantidades significativas de metano. La etapa final de la catagénesis se alcanza en el rango en el que desaparecen las cadenas alifáticas de carbono, alcanzándose un cierto ordenamiento de las unidades básicas del querógeno. En este punto ya no hay generación de petróleo y sólo quedan cantidades limitadas de metano, correspondiendo a una reflectancia de la vitrinita de aproximadamente 2,0 (Tissot y Welte, 1984).

- **Metagénesis**

En estas condiciones los minerales de arcilla pierden el agua intercalar y adquieren un mayor grado de cristalinidad. Los óxidos de hierro que contienen agua estructural (goethita) se transforman en óxidos anhidros (hematita), pudiéndose dar la desaparición de la estructura original de la roca. En esta fase, la materia orgánica está compuesta únicamente por metano y un residuo de carbono en el que puede comenzar a desarrollarse cierto ordenamiento cristalino. El carbón se transforma en antracita, con una reflectancia de la vitrinita superior a 4 % mientras

que los componentes del querógeno residual se transforman en carbono grafitico (Tissot y Welte, 1984).

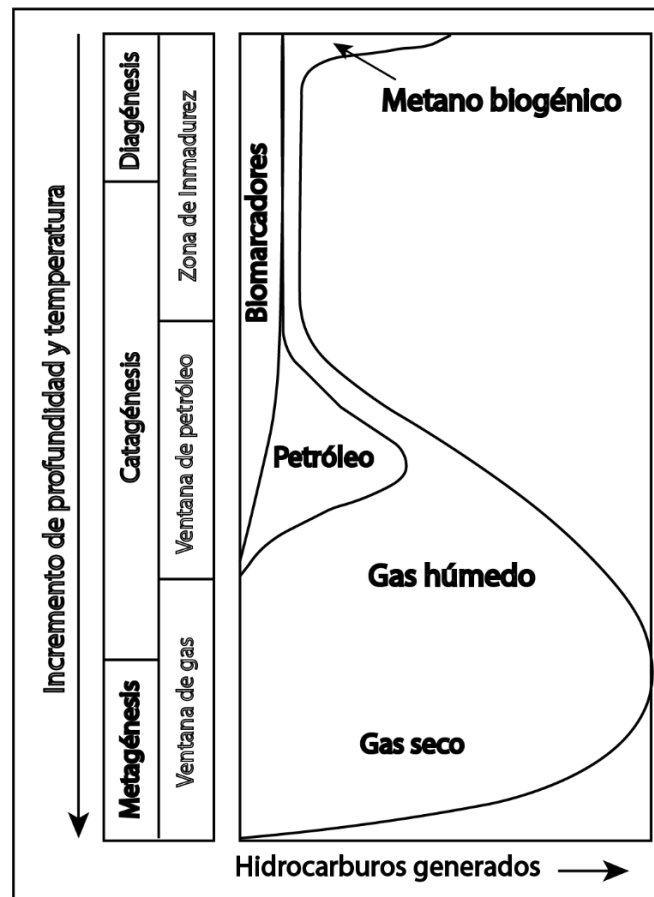


Figura 2.7. Esquema general de la evolución del querógeno (tomado y modificado de McCarthy et al., 2011).

2.6. Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

El equipo utilizado para este análisis es un Perkin Elmer Spectrum Two que procesa muestras en polvo mediante un periférico llamado ATR (Reflexión Total Atenuada), siendo necesario 1g de muestra como máximo. El aparato consta de un detector DTGS (*Deuterated Triglycine Sulfate*) estándar y un interferómetro de diseño compacto, robusto y de alineación automática basado en un sistema de espejo de esquina cubierto. Se controla mediante el software *Spectrum* de Perkin Elmer, que ofrece herramientas para análisis cualitativo y cuantitativo, manejo de

datos, y generación de informes. Estos análisis se llevaron a cabo en los laboratorios de Equilab S.A.

- **Aplicación de (FTIR) para el estudio de la materia orgánica**

En la exploración de hidrocarburos los principales parámetros geoquímicos orgánicos se obtienen a partir de la interpretación de los análisis de pirólisis Rock-Eval y de carbono orgánico total (COT%), validados mediante métodos ópticos como la reflectancia de la vitrinita (Whitelaw *et al.*, 2019).

Un enfoque complementario para evaluar la capacidad de generación de hidrocarburos y caracterizar el tipo de materia orgánica en las rocas sedimentarias es la espectrometría infrarroja, junto con métodos estadísticos denominados colectivamente quimiometría (Leach *et al.*, 2008; Mas *et al.*, 2010; Mostert *et al.*, 2010; Tinti *et al.*, 2015; Vane *et al.*, 2003; Washburn y Birdwell, 2013; Craddock *et al.*, 2017; El-Rub *et al.*, 2019; Varma *et al.*, 2018).

La espectroscopía IR cuantifica las transiciones entre estados de energía después de que se excitan las moléculas que poseen momentos dipolares (Chen *et al.*, 2015). La ventaja de la técnica sobre la pirólisis Rock-Eval es que no es destructiva y se puede ejecutar en el laboratorio o en el campo con un costo bajo por muestra (Washburn y Birdwell, 2013). El principio de funcionamiento se basa en que la luz infrarroja tiene longitudes de onda más largas que la luz visible (el rango de 2,5 a 25 micrómetros en el espectro electromagnético). Cuando la radiación infrarroja incide sobre una muestra, los enlaces químicos de las moléculas absorben energía en frecuencias específicas que corresponden a las vibraciones y rotaciones de estos enlaces. Los movimientos vibratorios incluyen estiramiento, flexión, torsión, balanceo, movimiento y deformación fuera del plano. Cada tipo de vibración se relaciona con los enlaces moleculares correspondientes, como por ejemplo C-H, O-H y C-O, siendo la intensidad de la respuesta proporcional a la abundancia de los grupos funcionales presentes en la muestra (Chen *et al.*, 2014). El espectro infrarrojo muestra la intensidad de la radiación absorbida en función

de la longitud de onda o el número de onda (que es inversamente proporcional a la longitud de onda). Cada pico en el espectro representa una vibración molecular específica. En un espectrómetro FTIR, la radiación infrarroja que atraviesa la muestra se convierte en una señal eléctrica mediante un detector sensible. Esta señal se descompone en componentes de frecuencia por medio de la Transformada de Fourier, lo que proporciona un espectro infrarrojo. La cuantificación en muestras geológicas se dificulta debido a la heterogeneidad intrínseca de una muestra de roca como por ejemplo, una roca generadora de hidrocarburos que incluye minerales varios y distintos tipos de componentes orgánicos (Chen *et al.*, 2014, Fletcher *et al.*, 2014, Leach *et al.*, 2008).

Los espectros FTIR se utilizan para identificar sustancias desconocidas comparando sus espectros con archivos de datos conocidos, por lo que se pueden identificar los componentes químicos presentes en la roca. Cada sustancia tiene un patrón de absorción único en el espectro infrarrojo, lo que permite determinar la composición mineralógica de la roca, incluyendo minerales como cuarzo, feldespatos, calcita, arcillas y, además, los componentes orgánicos, como los hidrocarburos alifáticos u aromáticos (figura 2.8).

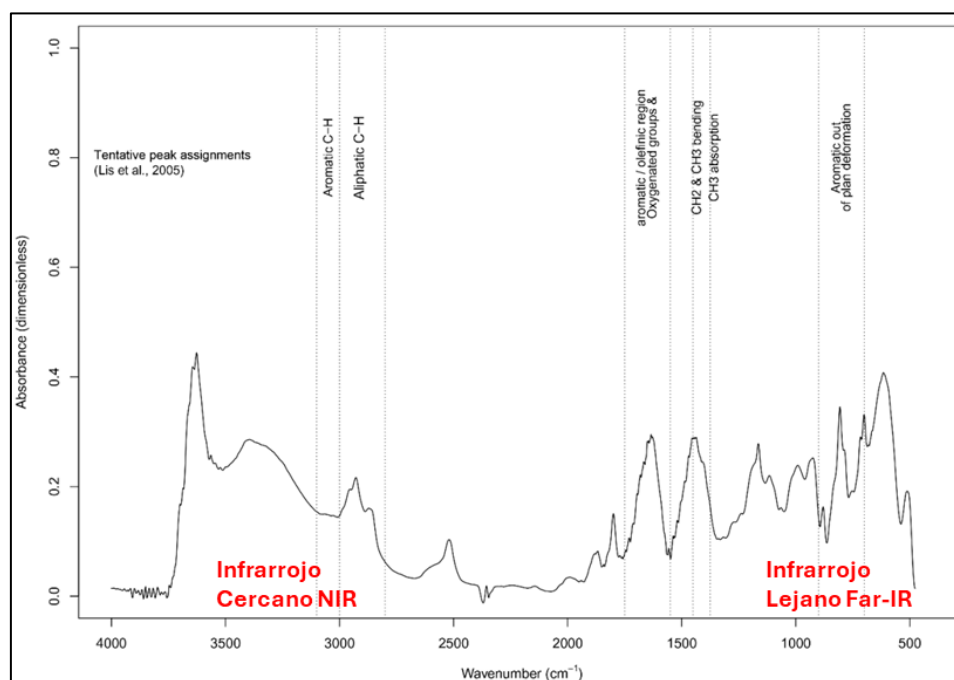


Figura 2.8. Espectro de FTIR tipo de una muestra de roca (modificado de Beriro y Vane,

2023).

2.7. Fluorescencia de rayos X (FRX)

La preparación del material consistió en pulverizar 1 g de muestra de las rocas sedimentarias depositando el polvo en tubos plásticos cuya base está provista de un *film* de mylar para realizar el análisis de fluorescencia de rayos X.

Los elementos principales (ME, *main elements*) y traza (TE, *trace elements*) se determinaron utilizando un dispositivo portátil de fluorescencia de rayos X (FRX), que arroja resultados en ppm (partes por millón) de acuerdo con el método descrito en Marguá y Queralt (2024). El instrumento utilizado para este estudio fue un analizador FRX portátil Thermo Scientific Niton XL3t 900 GOLDD+ (Geometrically Optimized Large Area Drift Detector; Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, EE.U.U.) para las muestras provenientes del afloramiento Morro del Águila y un analizador FRX portátil Thermo XI5 Plus para las secciones Matuasto I, II y III, ambos equipos con un tubo de rayos X de 50 kV con un objetivo de plata (ánodo Ag).

Para las mediciones se utilizaron cuatro estándares certificados diferentes (SiO₂ 99,995% PP, NIST 2709 PP, USGS SdAR-M2, RCRApp) bajo el seteo “*Mining*”. Se midieron un total de 43 elementos en las tres secciones del perfil El Matuasto (Mo, Zr, Sr, U, Rb, Th, Pb, Au, Se, As, Hg, Zn, W, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, V, Ti, Sc, Ca, K, S, Ba, Cs, Te, Sb, Sn, Cd, Ag, Pd, Nb, Bi, Re, Ta, Hf, Al, P, Si, Cl, Mg) y 34 elementos en el perfil Morro del Águila, ya que se usaron dos dispositivos portátiles distintos (figura 2.9). La duración de cada medición fue de 120 segundos o más, utilizando cuatro filtros de energía ('Principal', 'Baja', 'Alta' y 'Ligera'). Este procesamiento tomó lugar en la Planta Piloto de Y-TEC para el afloramiento Morro del Águila y en el laboratorio de FRX del Instituto Malvinas para las tres secciones (Matuasto I, II y III) del perfil El Matuasto. El porcentaje de óxidos se calculó a partir los elementos mayoritarios, mientras que los elementos minoritarios y traza se representaron en cuanto a sus factores de

enriquecimiento en curvas longitudinales paralelas a los perfiles estratigráficos, así como también las relaciones entre elementos para determinar diversos gradientes ambientales y depositacionales como aporte terrígeno, ambientes subóxico-anóxicos, etc.



Figura 2.9. Analizadores portátiles de fluorescencia de rayos X. Thermo XL5 Plus (izq.) y Thermo Scientific Niton XL3t 900 GOLDD (der.).

A continuación, se detallan algunos usos relacionados a la aplicación en quimioestratigrafía de los elementos detectados por FRX:

- Elementos redox sensitivos: Mo, V, Cu, Ni, Zn, S, As, Cr.

Se definen como redox sensitivos a todos aquellos elementos de comportamiento geoquímico originado por las condiciones redox de Eh y pH correspondientes a ambientes anóxicos y euxínicos. Estas condiciones de Eh pH predominantes en estos ambientes promueven a la conservación de la materia orgánica originando una relación directa entre los elementos redox sensitivos y la materia orgánica preservada en los sedimentos. Dentro de este grupo, el Mo y el V tienen especial relación con el comportamiento de la materia orgánica, sobre todo en ambientes euxínicos, mientras que el Cu y el Ni tienen una afinidad algo más ligera (Tribovillard *et al.*, 2006).

- Elementos indicadores de productividad primaria o paleoproduktividad: P y Ba.

El indicador de productividad primaria, es decir, la tasa a la cual la energía lumínica es

transformada por las plantas en fitomasa (azúcares) durante el proceso de la fotosíntesis) más directo es el contenido de C orgánico en los sedimentos (COT) como producto del flujo de la materia orgánica exportada. Sin embargo, la interpretación de la fluctuación de C orgánico en función de estudios de paleoproduktividad no es necesariamente directa, debido a los procesos que afectan la preservación de la materia orgánica en los sedimentos por lo tanto es necesario utilizar otros indicadores como fósforo y bario (McManus *et al.*, 1994; Benitez-Nelson, 2000; Hoppie and Garrison, 2001,).

- Elementos de afinidad extracuenal terrígena (elementos representativos de aporte terrígeno): Al, Zr, Th, Ti, Si.

El aporte de material extracuenal terrígeno en geoquímica sedimentaria es representado principalmente por el aluminio (elemento principal del grupo de las arcillas) y el grupo del titanio, circonio y torio (elementos formadores de minerales pesados), ver Souza (2010).

Al utilizar las concentraciones de oligoelementos para reconstruir las condiciones paleoambientales, se debe evaluar si están relativamente enriquecidas o empobrecidas. Comúnmente, el grado de enriquecimiento o empobrecimiento de un oligoelemento en una muestra se evalúa en relación con su concentración en una referencia que suele ser el promedio de las rocas corticales o la lutita promedio (Wedepohl, 1971, 1991; McLennan, 2001). La mayoría de las veces, los oligoelementos se utilizan para trabajos paleoambientales, con énfasis en sedimentos siliciclásticos de grano fino y rocas sedimentarias relativamente ricas en materia orgánica (MO), como las lutitas grises y negras. El estándar clásico de comparación es la lutita promedio (Wedepohl, 1971; Taylor y McLennan, 1985; Wedepohl, 1991; McLennan, 2001). Los sedimentos y las rocas sedimentarias pueden tener proporciones variables de fases minerales, a menudo de origen biogénico, que diluyen la abundancia de oligoelementos en una muestra. Los diluyentes biogénicos más comunes son el carbonato de calcio y el ópalo. Por lo tanto, para poder comparar las proporciones de oligoelementos en muestras con contenidos

variables de carbonato y ópalo, se acostumbra normalizar las concentraciones de oligoelementos al contenido de aluminio (Calvert y Pedersen, 1993). Para la mayoría de los depósitos sedimentarios, el aluminio se considera un indicador de la fracción de aluminosilicato de los sedimentos, con muy poca capacidad de movimiento durante la diagénesis (Brumsack, 1989; Calvert y Pedersen, 1993; Morford y Emerson, 1999; Piper y Perkins, 2004).

2.8. Difracción de Rayos X (DRX)

Para el análisis mineralógico se realizaron análisis de fracciones de roca y arcilla a granel. Para el análisis de roca a granel, se analizaron 10 muestras pertenecientes al perfil Morro del Águila en los laboratorios de Y-TEC y 20 muestras repartidas en las tres secciones del perfil El Matuasto en el laboratorio de Rayos X del Centro de Investigaciones Geológicas (CIG – UNLP). Estos estudios tuvieron el objetivo de caracterizar los principales componentes minerales en los intervalos pelíticos de las secciones.

Con respecto a la preparación del material, se molieron las muestras hasta obtener un tamaño de partícula fina ($<0,25$ mm) utilizando un molino mezclador Retsch MM400. Los patrones de difracción de rayos X se recogieron en muestras de polvo aleatorias utilizando un difractómetro de rayos X D8 Advance Bruker ($\text{CuK}\alpha$ filtrado con Ni, 40 kV, 40 mA) en los laboratorios de Y-TEC y un difractómetro X-Pert Pro Panalytical en el CIG. Se adquirió un rango de 2θ de 5 a 70 grados, con pasos de 0,02 grados y un tiempo de conteo de 0,5 segundos. Los datos de difracción se analizaron utilizando el software DIFFRAC.EVA para la identificación de las fases mineralógicas. Los porcentajes en peso de las fases observadas se calcularon usando análisis Rietveld cuantitativo con DIFFRAC.TOPAS. La determinación de minerales arcillosos se realizó en la fracción inferior a 2 μm . Se prepararon tres agregados orientados (secado al aire, solvatado con etilenglicol y calcinado) y se recolectaron sus patrones XRD en el rango de 3-30 grados 2θ con pasos de 0,02 grados y 0,5 segundos de tiempo de conteo. La identificación

de las fases minerales arcillosas se basó en picos de diagnóstico según Moore y Reynolds (1997) y su cuantificación usando el programa NEWMOD como se describe en Moore y Reynolds (1997).

2.9. Trabajo de gabinete

2.9.1. Regresión lineal múltiple

Mediante el uso del software IBM SPSS Statistics 20 se realizaron análisis de regresiones lineales múltiples con el objetivo de predecir una variable dependiente (ej., materia orgánica amorfa, COT, etc.) mediante el uso de variables independientes (elementos de FRX, longitudes de onda de FTIR) para finalmente generar modelos de regresión. Este análisis se aplicó sobre las 89 muestras de las secciones Matuasto I, II y III, donde se buscó obtener ecuaciones de predicción de características orgánicas a partir de FTIR y FRX. Para el afloramiento Morro del Águila se obtuvieron ecuaciones de predicción de MO basadas solamente en FRX.

Como primer paso se confeccionó una matriz de correlación en Microsoft Excel, cargando los datos de palinofacies, pirólisis, FTIR y FRX. Los mayores coeficientes de correlación obtenidos entre los elementos predictores y aquellos que se pretende predecir, son tenidos en cuenta para realizar la correlación lineal múltiple. Mediante la función “*Multiple Linear Regression*” se obtuvieron modelos de regresión. De esta forma se obtienen ecuaciones con distinto R^2 que predicen una variable dependiente a partir de múltiples variables independientes.

- **Fundamentos de la regresión lineal múltiple**

La regresión múltiple se utiliza cuando existen más de dos variables de medición, siendo una la variable dependiente (Y) y el resto variables independientes (X), y se puede usar para predecir valores de la variable dependiente, o también para plantear hipótesis sobre qué variables independientes tienen un efecto importante sobre la variable dependiente a estudiar.

El propósito de una regresión múltiple es encontrar una ecuación que prediga mejor la variable Y como una función lineal de las variables X. (McDonald, 2014; Davis, 2002).

- **Aplicaciones del análisis de regresión lineal múltiple**

Predicción

Es la estimación de un valor Y desconocido correspondiente a un conjunto de valores X. Por ejemplo, el cálculo de un parámetro de pirólisis (ej., IH) en función de otras variables como elementos paleorredox típicos de un ambiente reductor. Se puede usar una ecuación de regresión múltiple para predecir los valores de IH (variable dependiente Y) en muestras donde no se haya hecho pirólisis Rock Eval con variables medidas relacionadas como elementos traza de ambientes anóxicos (variables independientes X).

Identificación de causas

Se intenta comprender las relaciones funcionales entre las variables dependientes e independientes, para tratar de ver qué podría estar causando la variación de la variable dependiente. Una variable dependiente puede estar relacionada a dos variables independientes que a su vez tienen relación entre sí, pero solo una de éstas tendrá sentido en relación con la variable dependiente. Por lo tanto, hay que elegir con cautela las variables independientes para el análisis de regresión múltiple y las conclusiones causales del mismo. Los resultados son más una sugerencia que una prueba de hipótesis (McDonald, 2014).

Hipótesis nula

La principal hipótesis nula de una regresión múltiple postula que no existe relación entre las variables X e Y, es decir, los valores de Y predichos a partir de la ecuación de regresión múltiple no están más cerca de los valores reales de Y de lo que se podría esperar por mera casualidad. Al realizar una regresión múltiple, también se prueba una hipótesis nula: para cada variable X que se agrega a la regresión múltiple, esta no mejorará el ajuste de la ecuación de regresión múltiple más de lo esperado por azar. Por último, los valores **P** obtenidos para las hipótesis

nulas (“p-valor”, la probabilidad de obtener un resultado igual o más extremo que el observado, si la hipótesis nula fuera cierta) serán usados como guía para construir una ecuación de regresión múltiple. No se deben utilizar los valores **P** como prueba de hipótesis nulas sobre si una variable **X** particular causa variación en **Y**. (McDonald, 2014; Zuur *et al.*, 2007; Davis (2002).

- **Cálculo**

El objetivo es lograr encontrar una ecuación que proporcione una relación lineal entre variables **X** y la variable **Y** de la forma siguiente:

$$\hat{Y}=a+b_1X_1+b_2X_2+b_3X_3\dots$$

\hat{Y} es el valor esperado de **Y** para un conjunto dado de valores de **X**. **b1** es la pendiente estimada de la regresión de **Y** en **X1**, si todas las demás variables **X** pudieran mantenerse constantes, y así sucesivamente para **b2**, **b3**, etc. Por último, **a** es la intersección u ordenada al origen.

La regresión múltiple encuentra valores de **b** (coeficientes de regresión parcial) y el intercepto (**a**) que minimice las desviaciones al cuadrado entre lo esperado y los valores observados de **Y**. Qué tan bien se ajusta la ecuación a los datos se expresa mediante **R²**, el “coeficiente de determinación múltiple.” Esto puede variar desde 0 (no hay relación entre las variables **Y** y **X**) a 1 (ajuste perfecto, no hay diferencia entre los valores de **Y** observados y esperados). El valor de **p** es una función del **R²**, el número de observaciones y el número de variables **X** (Zuur *et al.*, 2007).

Predicción:

Cuando el propósito de la regresión múltiple es la predicción, se trata de lograr una ecuación que contenga coeficientes de regresión parcial. Al tener los coeficientes parciales y habiéndose medido las variables **X**, se pueden introducir en la ecuación para predecir el valor

correspondiente de **Y**. La magnitud del coeficiente de regresión parcial depende de la unidad utilizada para cada variable, por lo que no dice nada sobre la importancia relativa de cada variable. Cuando el propósito de la regresión múltiple es comprender las relaciones funcionales, el resultado importante es una ecuación que contiene coeficientes de regresión parcial estándar, como este:

$$\hat{Y}'=a+b'1x'1+b'2x'2+b'3x'3...$$

donde **b'1** es el coeficiente de regresión parcial estándar de **Y** en **X1**. Es el número de desviaciones estándar que **Y** cambiaría por cada cambio de desviación estándar en **X1**, si todas las demás variables **X** se mantuviesen constantes. Las variables **X** con coeficientes de regresión parcial estándar más grandes tienen una mayor relación con la variable **Y**.

Selección de variables en regresión múltiple

Cada vez que se agrega una variable a una regresión múltiple, el **R²** aumenta (a menos que la variable sea una función lineal simple de una de las otras variables, en cuyo caso **R²** permanecerá igual). Por lo tanto, el modelo que mejor se ajusta es el que incluye todas las variables **X**. Sin embargo, si el propósito de una regresión múltiple es la predicción o la comprensión de relaciones funcionales, normalmente se pretende decidir qué variables son importantes y cuáles no.

Criterios de elección de variables

Selección hacia adelante (*forward*): consiste en hacer una regresión lineal para cada una de las variables **X**, una a la vez, luego se procede a elegir la variable **X** que tuvo el **R²** más alto. A continuación, se efectúa una regresión múltiple con la variable **X** del paso 1 y cada una de las otras variables **X**. Se suma luego la variable **X** que aumenta el **R²** en mayor cantidad, si el **P**, el valor del aumento en **R²**, está por debajo del límite deseado (el "P-para-entrar", que puede ser 0,05, dependiendo de la valorización de las variables adicionadas en la regresión). Se continúa agregando variables **X** hasta que agregar otra variable **X** no aumente

significativamente el R^2 . Para calcular el valor F de un aumento en R^2 al aumentar el número de variables X de “ d ” – “ e ”, donde el tamaño total de la muestra es n , se usa la fórmula:

$$F_s = \frac{(R_e^2 - R_d^2)/(e-d)}{(1-R_e^2)/(n-e-1)}$$

El método Forward resultó ser el más usado en el presente trabajo.

Un criterio importante a tener en cuenta es que se debe realizar un examen cuidadoso de las relaciones entre las variables y su comprensión del sistema, para construir un modelo de regresión múltiple que incluya todas las variables independientes que se cree que pertenecen a él.

Supuestos

- Homocedasticidad: las variables se distribuyen normalmente y el valor intragrupo de las desviaciones estándar de los grupos son todos iguales.
- Cada variable independiente está relacionada linealmente con la variable dependiente, si todas las demás variables independientes se mantuvieran constantes. Se debe observar la correlación entre la variable dependiente y cada variable independiente por separado, pero sólo porque una correlación individual parece lineal, no significa que la relación sería lineal si todo lo demás se mantuviera constante.
- Multicolinealidad: ocurre cuando dos variables independientes son altamente correlacionadas entre sí. Cuando el objetivo es la predicción, la multicolinealidad no es tan importante; se obtendrían casi los mismos valores “ Y ” predichos. Sin embargo, cuando el objetivo es comprender las causas, la multicolinealidad puede llevar a confusión. Por ende, al efectuar una regresión múltiple, se debe verificar la correlación entre cada par de variables independientes, y si dos están altamente correlacionadas, se deberá elegir solo una (McDonald, 2014).

2.9.2. Análisis de Componentes Principales (PCA)

Se efectuó un análisis de componentes principales sobre las muestras con datos de FTIR de las 89 muestras de las tres secciones del perfil El Matuasto (en Morro del Águila no se aplicó FTIR sobre las muestras), con el fin de encontrar aquel componente principal cuya correlación con un parámetro determinado fuera más cercana a 1.

- Fundamentos del PCA

Para la ejecución del análisis de componentes principales se utilizó el programa de cálculo estadístico IBM SPSS Statistics 20, sobre las 89 muestras de las 3 secciones de los perfiles Matuasto I, II y III a las que se les aplicó el análisis de FTIR.

El análisis de componentes principales (PCA) es una técnica de reducción de dimensionalidad lineal con aplicaciones en el análisis exploratorio de datos, la visualización y el preprocesamiento de datos. Los datos se transforman linealmente en un nuevo sistema de coordenadas de modo que las direcciones (componentes principales) que capturan la mayor variación en los datos se puedan identificar fácilmente (Jolliffe y Cadima, 2016).

Los componentes principales de una colección de puntos en un espacio de coordenadas real son una secuencia de vectores unitarios p donde el i -ésimo vector es la dirección de una línea que se ajusta mejor a los datos y es ortogonal a los primeros $i-1$ vectores. Aquí, una línea de mejor ajuste se define como aquella que minimiza la distancia perpendicular al cuadrado promedio de los puntos a la línea. Estas direcciones (es decir, componentes principales) constituyen una base ortonormal en la que las diferentes dimensiones individuales de los datos no están correlacionadas linealmente. Muchos estudios utilizan los dos primeros componentes principales para representar gráficamente los datos en dos dimensiones e identificar visualmente grupos de puntos de datos estrechamente relacionados (Jolliffe y Cadima, 2016).

PCA se define como una transformación lineal ortogonal en un espacio de producto interno real que transforma los datos a un nuevo sistema de coordenadas de modo que la mayor

varianza según alguna proyección escalar de los datos queda en la primera coordenada (llamada primer componente principal), la segunda variación más grande en la segunda coordenada, y así sucesivamente (Jolliffe, 2002). Para la definición matemática puede consultarse los trabajos de Jolliffe (2002) y Davis (2002).

2.9.3. Análisis estadístico de los datos

Se efectuaron análisis de la varianza (ANOVA) y test F sobre la totalidad de las muestras analizadas en este trabajo mediante el uso del software IBM SPSS Statistics 20.

- Análisis de la varianza (ANOVA)

El análisis de varianza o ANOVA (por sus siglas en inglés, *Analysis of Variance*) se define como la media de los cuadrados de las desviaciones de la media. Es una técnica estadística que se utiliza para comparar las medias de tres o más grupos y determinar si existen diferencias significativas entre ellas. Se basa en la partición de la variabilidad total en diferentes componentes asociadas a diferentes fuentes de variación, como el tratamiento o el grupo. El principal objetivo del ANOVA es verificar si las diferencias observadas entre las medias de los grupos son debidas al azar o si son estadísticamente significativas (Spiegel y Stephens, 2009).

Situaciones en las que se utiliza el ANOVA:

- Comparación de grupos: cuando se pretende comparar las medias de tres o más grupos (por ejemplo, la efectividad de tres tratamientos médicos diferentes).
- Detección de efectos significativos: permite identificar si los factores (variables independientes) tienen un efecto significativo sobre la variable dependiente.

Tipos principales de ANOVA:

- ANOVA de una vía (*one-way ANOVA*): se utiliza cuando solo hay un factor de interés con varios niveles.

- ANOVA de dos vías (*two-way* ANOVA): se usa cuando hay dos factores y se quieren analizar sus efectos, tanto individualmente como su interacción.
- ANOVA de medidas repetidas: se utiliza cuando las mismas muestras son evaluadas en diferentes condiciones o tiempos.

Funcionamiento:

- Hipótesis nula (H_0): supone que no hay diferencias significativas entre las medias de los grupos.
- Hipótesis alternativa (H_1): supone que al menos una de las medias es diferente.
- Cálculo de la F de Fisher: se compara la variabilidad entre grupos (tratamientos) con la variabilidad dentro de los grupos (error). si la F es suficientemente grande, se rechaza la hipótesis nula.
- El ANOVA es útil para analizar si las diferencias entre varias medias son significativas o si se deben al azar (Spiegel y Stephens, 2009).

Capítulo 3 – RESULTADOS

3.1. Perfiles sedimentológicos

A continuación, se presentan los perfiles columnares (figs. 3.1, 3.2 y 3.3) levantados en el campo correspondientes a las 3 secciones del perfil El Matuasto (Matuasto I, Matuasto II y Matuasto III) y del perfil Morro del Águila. Ambas secuencias se caracterizan por sucesiones de fangolitas siliciclásticas grises y frecuentes fangolitas calcáreas (sedimentación de fondo de cuenca), interrumpidas por paquetes areniscosos (relacionados a flujos densos, hiperpícnicos y turbiditas). Para más detalle consultar: Chaumeil Rodríguez (2023, Perfil El Matuasto) e informe interno YPF S.A. (Proyecto Levantamiento en Fm. Los Molles, Cuenca Neuquina, 2019, inédito).

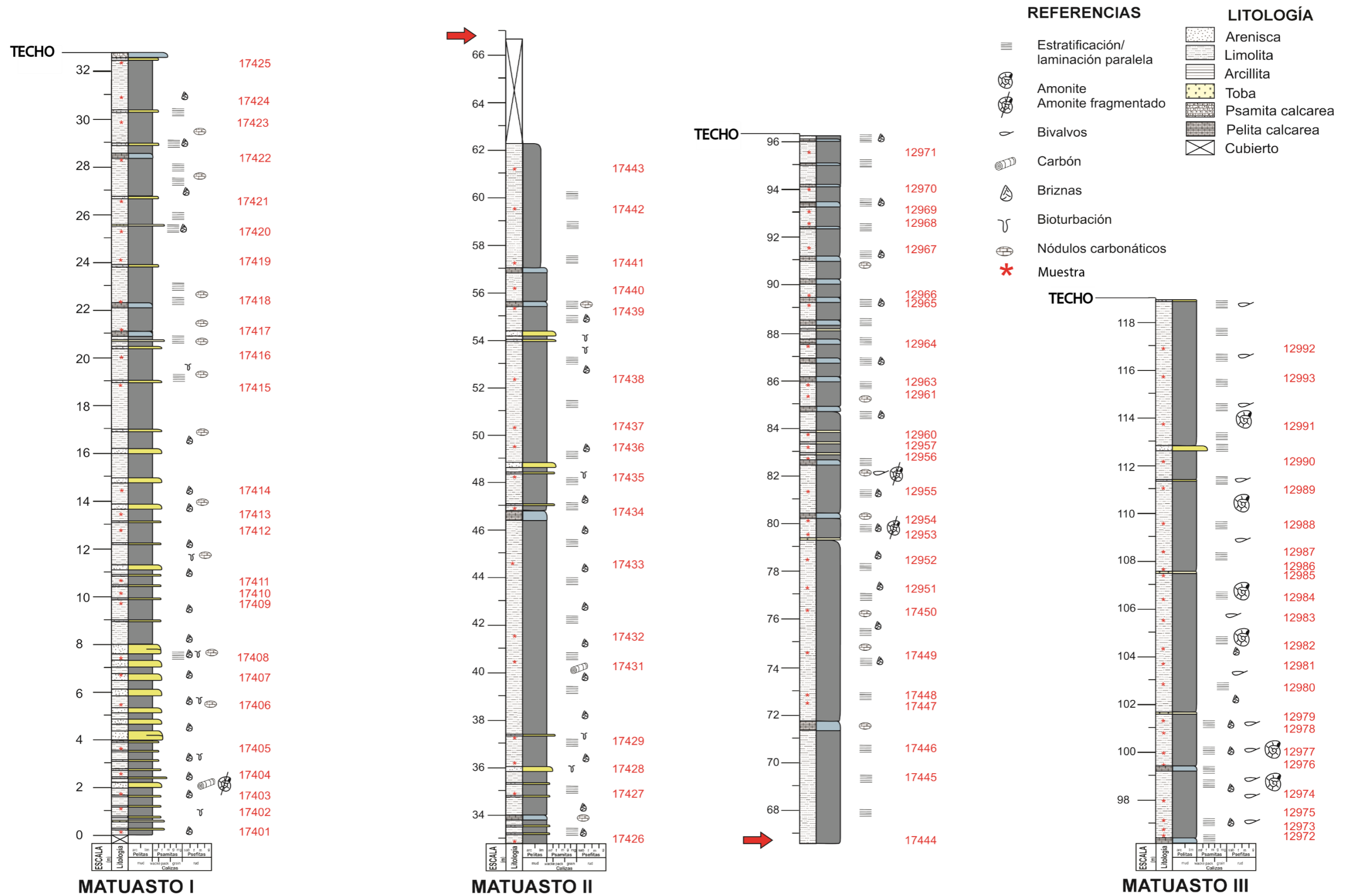


Figura 3.1. Perfil El Matuasto con sus 3 secciones (Matuasto I, II y III).

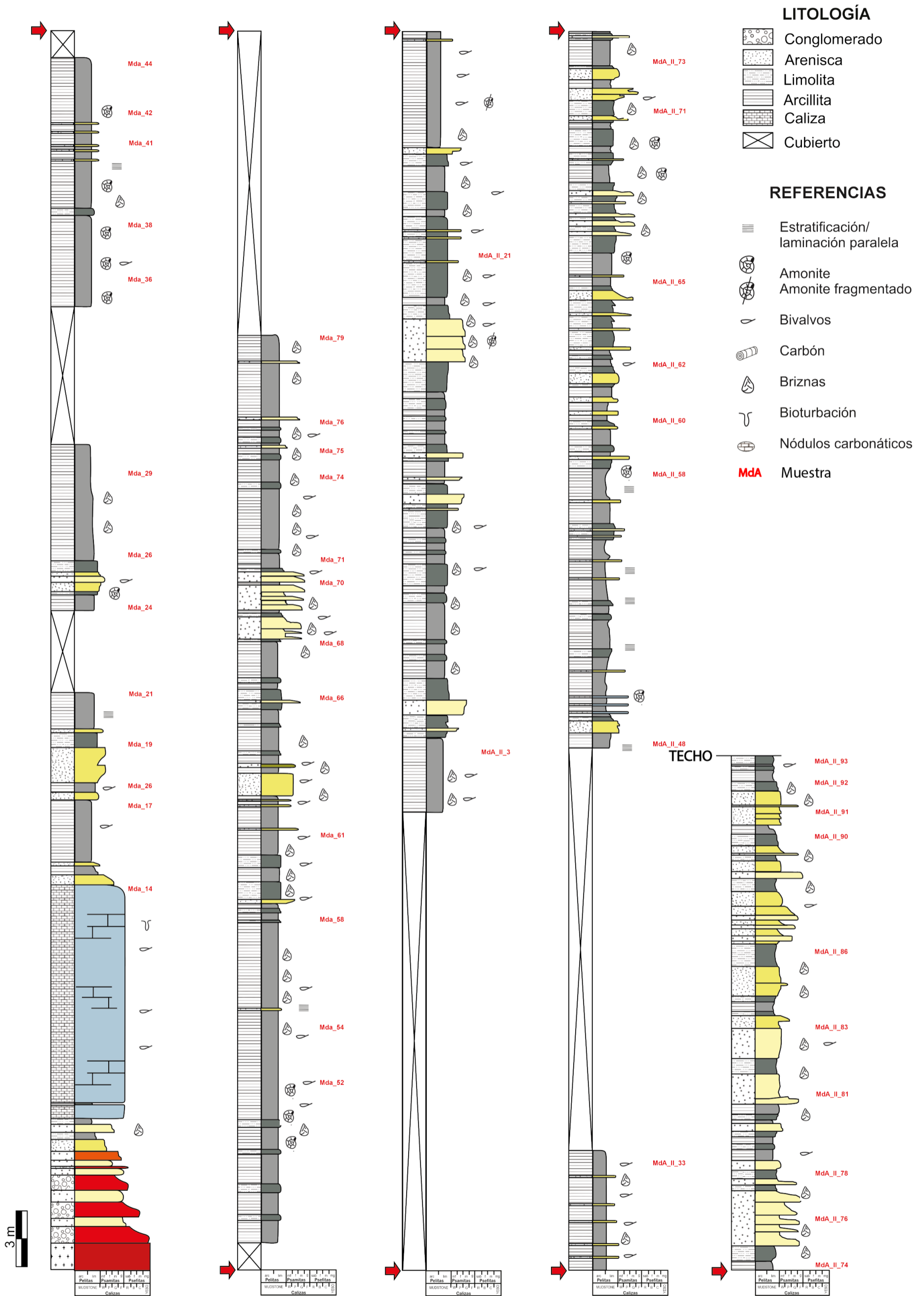


Figura 3.2. Perfil Morro del Águila (modificado de “YPF - Proyecto Levantamiento en Fm. Los Molles, Cuenca Neuquina, 2019”, inédito).

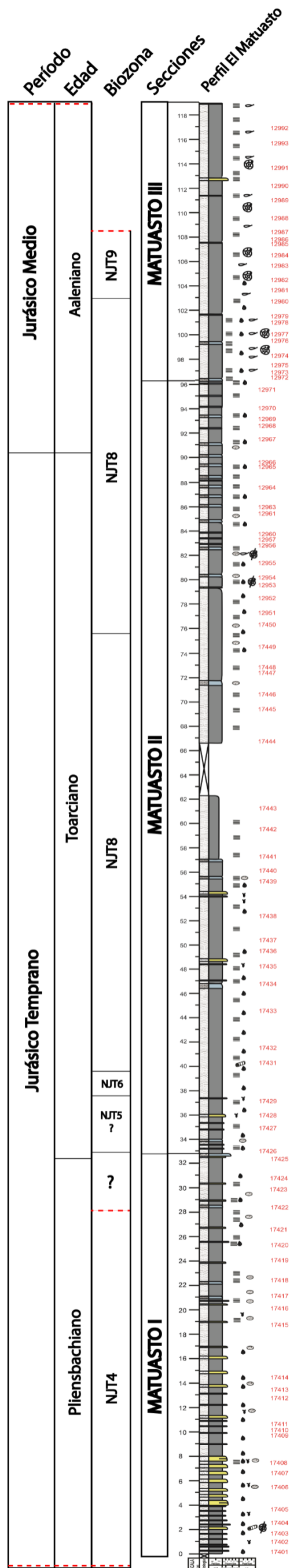


Figura 3.3. Perfil El Matuasto con unidades crono y bioestratigráficas (modificado de Chaumeil Rodríguez, 2023). Muestras en rojo.

3.2. Análisis de palinofacies

3.2.1. Perfil El Matuasto

La totalidad de las 89 muestras relevadas en el perfil El Matuasto resultaron ser fértiles en cuanto a material palinológico (exceptuando la muestra 17425). La materia orgánica amorfa (MOA) identificada es de tipo granular con contornos subredondeados y bordes irregulares, en ocasiones netos, a veces difusos, con frecuentes inclusiones de fitoclastos y ocasionales cristales de pirita framboidal. La coloración es marrón claro a marrón oscuro con fluorescencia media a alta de color amarillo pálido a naranja. Ocasionalmente se identificaron resinas de contorno subredondeado, color anaranjado en luz transmitida y color de fluorescencia amarillo vivo. Los fitoclastos presentan una mala selección, son mayoritariamente opacos, equidimensionales y en tablilla, mientras que en menor proporción se registran fitoclastos bioestructurados translúcidos, equidimensionales y en tablilla, asociados a tejidos leñosos (traqueidas con punteaduras areoladas) Subordinadamente, se registran fitoclastos translúcidos de origen herbáceo, así como también fitoclastos no bioestructurados, equidimensionales y formando tablillas. Las palinomorfos muestran un estado de preservación regular a malo en sectores basales y medios del perfil (secciones Matuasto I y Matuasto II) mientras que en la sección cuspidal la preservación es buena.

Desde la base del perfil (figura 3.4 y tabla 3.1) hasta los 50 m aproximadamente (muestra 17435) se evidencia una clara la dominancia de fitoclastos opacos y translúcidos (40 - 50%) y palinomorfos (40 - 50%, mayoritariamente *Classopollis* sp.), por sobre la MOA (que resulta escasa, menos de 5%). En la sección media del perfil, hasta los 95 m aprox. (muestra 12971), se pueden visualizar tres intervalos: A (17436 - 17444), B (17450 - 17456) y C (12961 - 12969), donde los valores de MOA fluctúan entre 40 - 60% del total, los fitoclastos totales se ubican entre 15 - 25% y las palinomorfos totales varían entre 15 - 45%. A los 72,8 m, una muestra

solitaria llega a valores de hasta 85 % MOA (muestra 17448). A continuación, se registra un intervalo entre los 96,5 m y los 102,9 m (muestras 12972 - 12981) donde el componente de MOA alcanza valores de 30 - 60%, los fitoclastos 20 - 50% y los palinomorfos apenas alcanzan el 10%. Por último, desde los 103,7 m hasta los 116,9 m, donde culmina el perfil muestreado (muestras 12981 - 12992), se identifica un paulatino descenso en el contenido de MOA y, hacia el tope de la secuencia, un aumento de los fitoclastos totales y los palinomorfos con valores cercanos al 10%.

A nivel específico, se registra un dominio del polen de Hirmeriellaceae (*Classopollis* sp.) a lo largo de toda la columna, con valores de hasta 97% del porcentaje de palinomorfos totales. Sin embargo en el último tramo del perfil, desde de los 95 m hasta su final, se registra una mayor proporción de Araucariaceae (*Callialasporites turbatus*, *C. dampieri*, *C. trilobatus*, *Araucariacites australis*), que llegan a representar un 40% de la palinoflora, con registros asociados que no sobrepasan el 2% de total de Podocarpaceae (*Podocarpidites* sp.), Caytoniaceae (*Vitreisporites pallidus*), esporas de Schizaceae (*Klukisporites* sp.), Cyatheaceae/Dicksoniaceae/Dipteridaceae/Matoniaceae (*Deltoidospora australis*), Dipteridaceae (*Cibotiumspora jurienensis*), Marchantiidae (*Staplinisporites* sp.), Lycopsidea (*Retitriletes* sp.) y Gleicheniaceae (*Gleicheniidites* sp.). Hacia la mitad de la sección se registra también la presencia ocasional de revestimientos orgánicos de microforaminíferos, particularmente bentónicos (planoespiralados) en horizontes con presencia de materia orgánica sedimentaria enriquecida en MOA (tipo II). Entre los 110 m y el tope del perfil aumenta levemente la presencia de ficomas de prasinofitas (*Tasmanites* sp.), mientras que, entre los 40 y 90 m, se registran ocasionalmente ejemplares de *Botryococcus* sp. como material alóctono en un ambiente marino (figura 3.5).

En base a la distribución de los componentes del material palinológico se identificaron tres palinofacies (figura 3.6):

Palinofacies A: ubicada entre los 0 - 48 m, está compuesta por menos de un 5% de MOA aproximadamente un 25 - 65% de palinomorfos y un 35 - 70% de fitoclastos. *Classopollis* sp. domina ampliamente (95 - 99%) la asociación microflorística de esta palinofacies, con Araucariaceae subordinadas (<5%).

Palinofacies B: entre los 48 - 57 m, está caracterizada por 30 - 70% de MOA, 20 - 60 % fitoclastos y 5 - 20 % de palinomorfos. La asociación microflorística está dominada por Hirmeriellaceae (>80%), con presencia subordinada de Araucariaceae (<7%), Podocarpaceae (3%), *Botryococcus* sp. (<3%), revestimientos orgánicos de caparzones de microforaminíferos (<2%), Caytoniaceae (<2%), ficomas de prasinofitas (<0.5%) y esporas de helechos (<1%).

Palinofacies C: esta palinofacies, ubicada desde los 109 m hasta el final de la secuencia, se caracteriza por poseer de 2 - 10% de MOA, 80 - 95% de fitoclastos y 1 - 10% de palinomorfos. La asociación microflorística está caracterizada por Hirmeriellaceae (50 - 70%), Araucariaceae (20 - 40%), Podocarpaceae (<2%), ficomas de prasinofitas (<15%) esporas de helechos y licofitas (<2%).

El diagrama ternario de la Figura 3.7 relaciona palinofacies con paleoambientes, y su interpretación está desarrollada en el capítulo 4 (Discusión). Para más detalles sobre el análisis de palinofacies realizado sobre el perfil El Matuasto, consultar el Anexo 1.

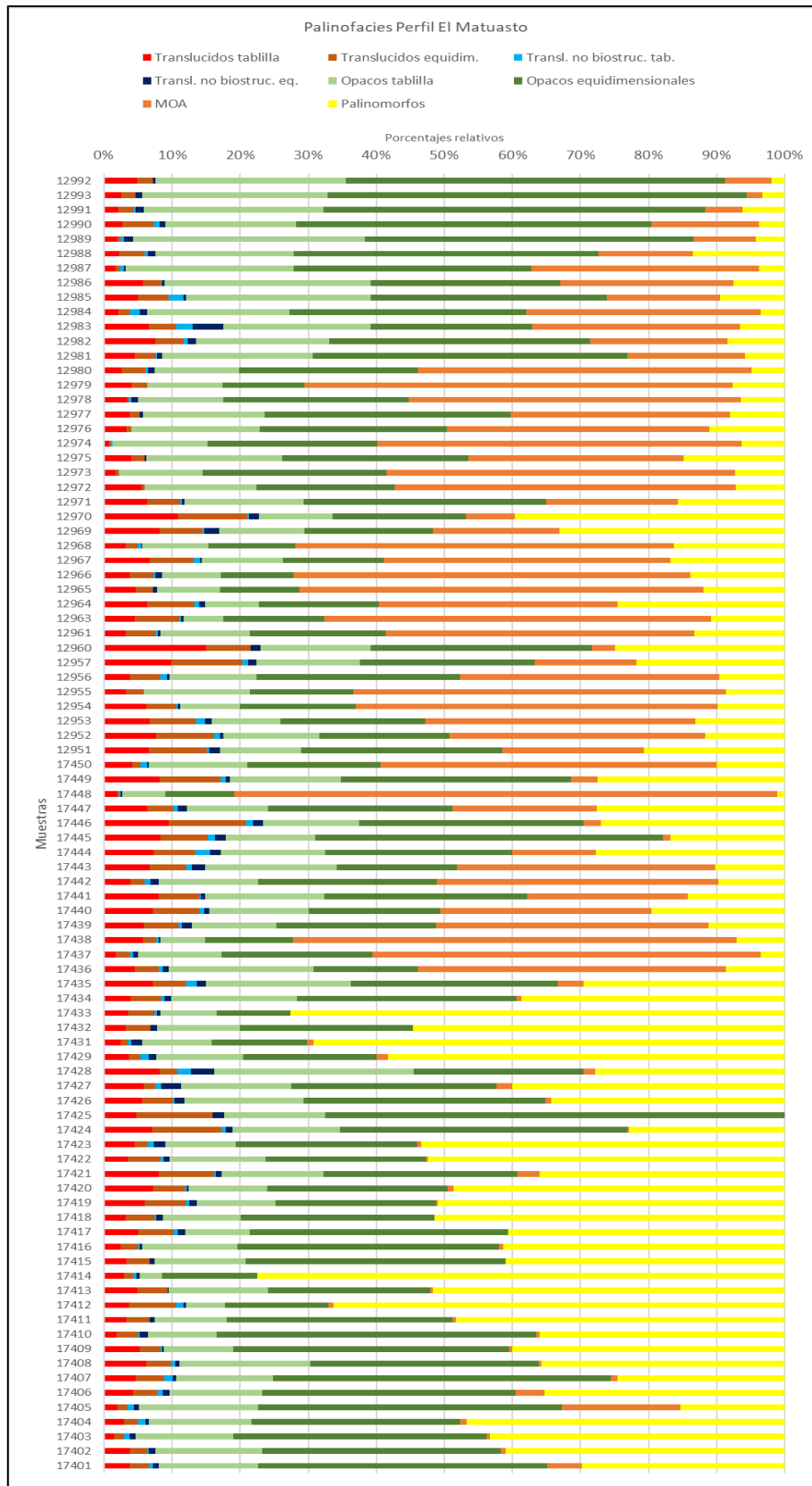


Figura 3.4. Diagrama de palinofacies del perfil El Matuasto con sus elementos constituyentes al 100%.

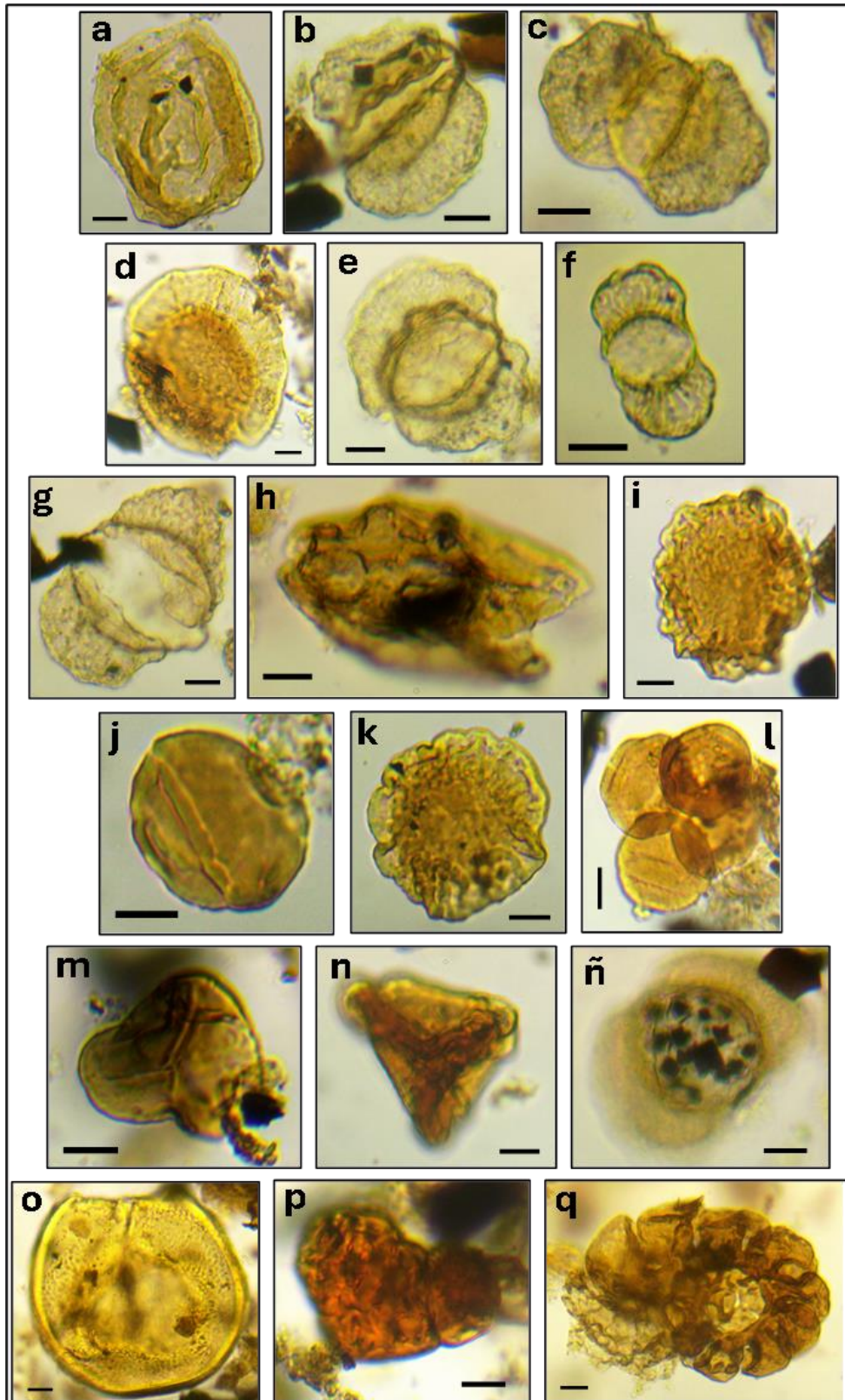


Figura 3.5. Diferentes taxones identificados en el perfil Matuasto: a) *Araucariacites australis* Cookson 1947, LPPM – EM112972(1), EF J29/2; b) *Alisporites* sp., LPPM – EM12970(1), EF M42/3; c) *Podocarpidites* sp., LPPM – EM12970(1), EF H40/2 d)

Callialasporites turbatus (Balme) Schulz, 1967 LPPM – EM12972(1), EF H29/3; e) *Podocarpidites* sp., LPPM – EM12970(1), EF L42/3; f) *Vitreisporites pallidus* (Reissinger) Nilsson, 1958, LPPM – EM12970(1), EF N55; g) *Podocarpidites* cf. *P. ellipticus* Cookson, 1947, LPPM – EM12970(1), EF O43; h) *Cycadopites* sp., LPPM – EM12966(1), EF G39/4; i) *Callialasporites segmentatus* (Balme) Srivastava, 1963, LPPM – EM12978(1), EF G38; j) *Classopollis* sp., LPPM – EM12972(1), EF F28/4; k) *Callialasporites dampieri* (Balme) Dev, 1961, LPPM – EM12972(1), EF G38/4; l) *Tétrada de Classopollis* sp. LPPM – EM12980(1), EF G39/4; m) *Deltoidospora australis* (Couper) Pocock, 1970, LPPM – EM12971(1), EF F47/3; n) *Dictyophyllidites harrisii* Couper 1958 LPPM – EM12978(1), EF G50/3; ñ) *Grano de polen bisacado con pirita euedral*; LPPM – EM12970(1), EF O44/1 o) *Tasmanites* sp., en: Martínez et al. 2002, LPPM – EM12968(1), EF M43/2. ; p) *Botryococcus* sp., LPPM – EM12971(1), EF N65; g) *Microforaminífero*, LPPM – EM12966(1), EF S52.

La escala en todas las fotos equivale a 10 µm.

Taxa	Afinidades botánicas
<i>Cibotiumspora juriensis</i>	Dipteridaceae
<i>Deltoidospora sp.</i>	Cyatheaceae/Dicksoniaceae/Dipteridaceae/ Matoniaceae
<i>Staplinisporites sp.</i>	Marchantiidae
<i>Retitriteles sp.</i>	Lycopsida
<i>Gleicheniidites sp.</i>	Gleicheniaceae
<i>Dictyophyllidites harrisii</i>	Matoniaceae
<i>Klukisporites sp.</i>	Schizaceae
<i>Callialasporites tubatus</i>	Araucariaceae
<i>Callialasporites dampieri</i>	
<i>Callialasporites minus</i>	
<i>Callialasporites trilobatus</i>	
<i>Araucariacites australis</i>	
<i>Alisporites sp.</i>	Umkomasiaceae/Corytospermaceae
<i>Vitreisporites pallidus</i>	Caytoniaceae
<i>Microcachryidites sp.</i>	Podocarpaceae
<i>Podocarpidites sp.</i>	
<i>Cycadopites sp.</i>	Cycadales/Bennettitales/Gingkoales
<i>Classopollis sp.</i>	Cheirolepidiaceae
<i>Tasmanites sp.</i>	Prasinophyceae
<i>Botryococcus sp.</i>	Chlorophyta

Tabla 3.1. Afinidades botánicas del conjunto de taxa identificados a lo largo el perfil El Matuasto. Las afinidades botánicas sugeridas pueden consultarse en Olivera et al. (2025).

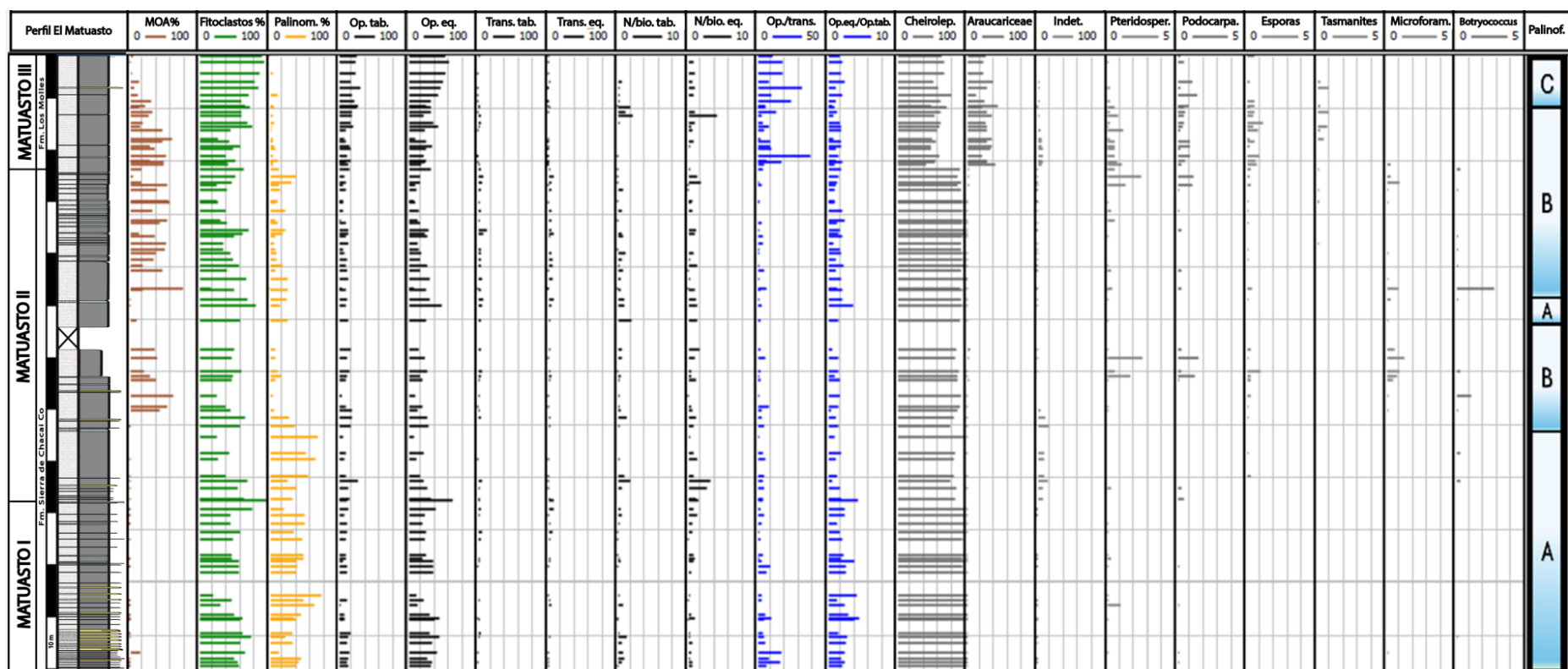


Figura 3.6. Perfil El Matuasto. Diagrama de palinofacies. Carrera 1: perfil sedimentológico. Carreras 2 - 4: porcentajes relativos de MOA (barras marrones), fitoclastos (barras verdes) y palinomorfos (barras amarillas). Carreras 5 - 10: detalle de porcentajes de los constituyentes de las palinofacies (barras negras). Carreras 11 - 12: relaciones entre fitoclastos opacos vs. translúcidos y relación fitoclastos opacos equidimensionales vs. opacos en tablilla (barras azules). Carreras 13 - 21: análisis sistemático de las palinofacies con los porcentajes de familias representadas (barras grises). Carrera 22: palinofacies (campos celestes, A, B, C).

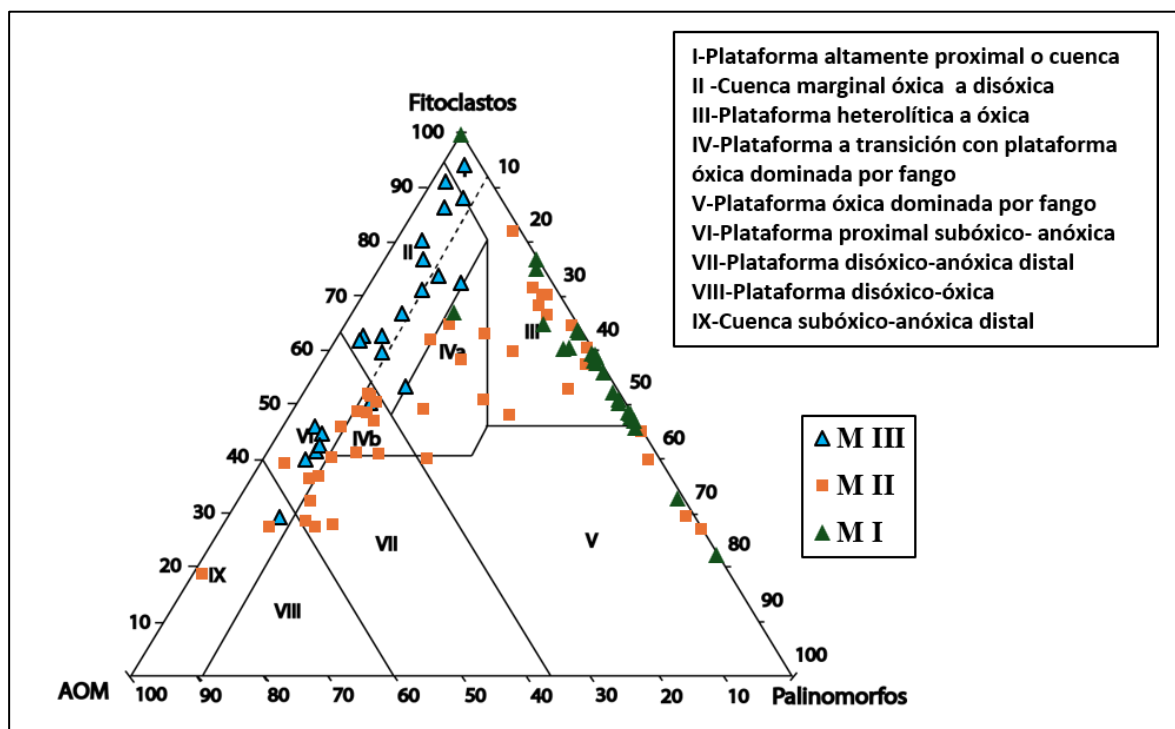


Figura 3.7. Diagrama ternario de paleoambientes inferidos a partir de cantidades relativas de fitoclastos, MOA y palinomorfos de las tres secciones del perfil El Matuasto (modificado de Tyson, 1995).

3.2.2. Perfil Morro del Águila

Las 45 muestras relevadas en el perfil Morro del Águila incluyen abundante materia orgánica sedimentaria. Sin embargo, solo 7 resultaron fértiles en cuanto a material palinológico, alcanzando los palinomorfos, en estos casos, un máximo de 2% de la materia orgánica sedimentaria recuperada. Los horizontes analizados incluyen, principalmente, cantidades variables de componentes de origen continental (fitoclastos) y materia orgánica amorfa. La MOA conforma cúmulos de tamaño variable, nunca superando los 80 μm de diámetro, de contorno subcircular a irregular, carácter granular a esponjosa, color pardo medio a oscuro y en ocasiones de naturaleza fibrosa, con frecuentes inclusiones. Los fitoclastos son mayoritariamente opacos y equidimensionales, en menor medida elongados con forma de

tablilla. En segundo lugar, en cuanto a la abundancia, se encuentran los fitoclastos translúcidos equidimensionales y en tablilla, en proporciones similares, mayormente de origen leñoso y en mucho menor frecuencia, origen herbáceo. Finalmente se reconocen escasos fitoclastos sin bioestructura reconocible, tanto equidimensionales como elongados. Se observa un predominio de fitoclastos en todo el tramo, especialmente entre la base y hasta los 210 m aproximadamente, a partir de donde se registran niveles con un aumento de MOA. Hacia el tope (228 - 277 m) hay un incremento en la MOA llegando a valores de 30 - 68 %. La MOA alcanza 15% en promedio, con min. de 1% y máx. del 68% (figuras 3.8 y 3.9). En las muestras fértiles, las palinofacies están compuestas por palinomorfos indeterminables y polen de Hirmeriellaceae (*Classopollis* sp.), con presencia ocasional de polen de Araucariaceae (*Callialasporites turbatus*) y Podocarpaceae (*Podocarpidites* sp.), junto a esporas de helechos (*Deltoidospora* sp., *Dyctiophyllidites harrisii*). A continuación, el diagrama ternario de la figura 3.10 relaciona palinofacies con paleoambientes, y su interpretación está desarrollada en el capítulo 4 (Discusión). Para consultas de detalle de las palinofacies identificadas en el perfil Morro del Águila, ver Anexo 1.

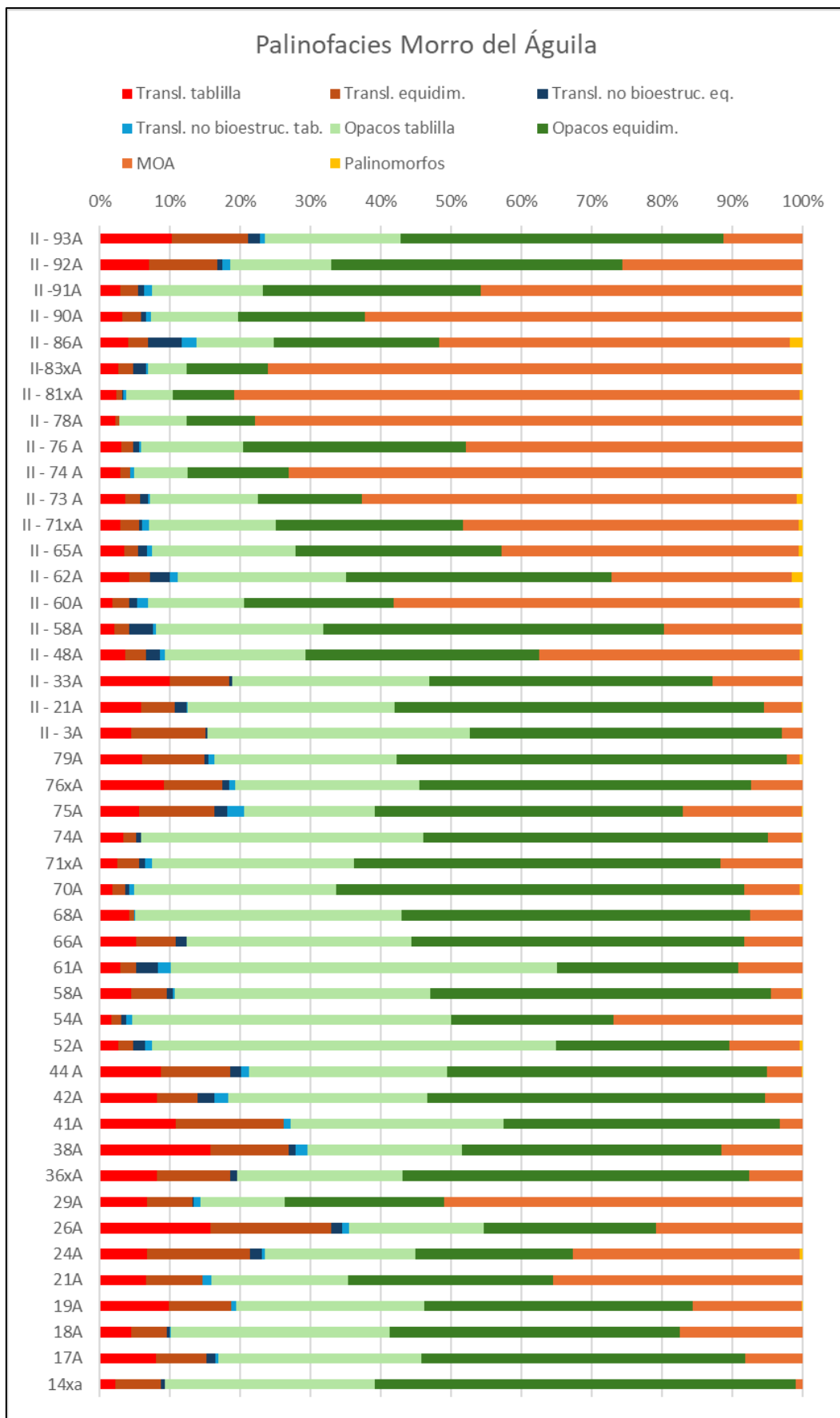


Figura 3.8. Palinofacies del perfil Morro del Águila, con sus constituyentes al 100%.

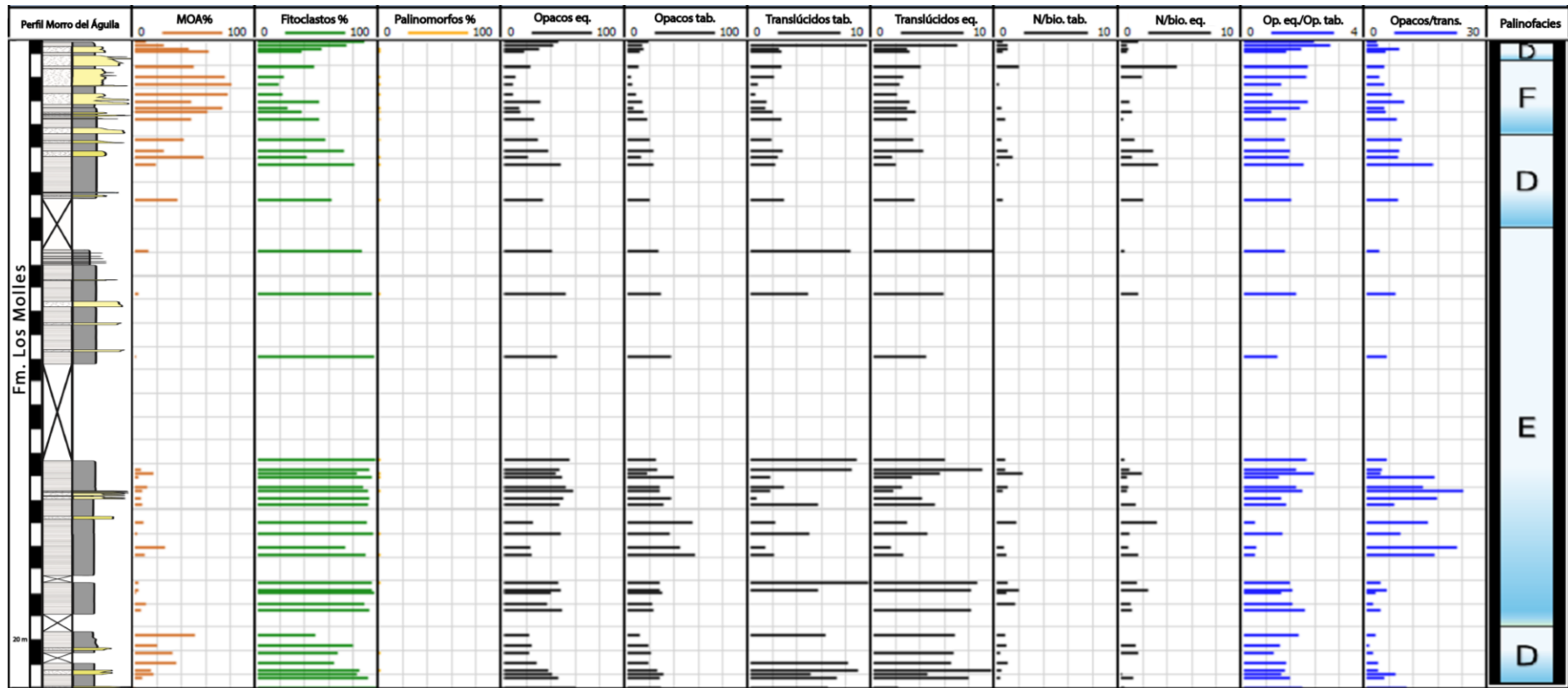


Figura 3.9. Perfil Morro del Águila. Diagrama de palinofacies. Carrera 1: perfil sedimentológico Morro del Águila. Carreras 2 - 4: porcentajes relativos de MOA (barras marrones), fitoclastos (barras verdes) y palinomorfos (barras amarillas). Carreras 5 - 10: detalle de porcentajes de los constituyentes de las palinofacies (barras negras). Carreras 11 - 12: relaciones entre fitoclastos opacos equidimensionales vs. opacos en tablilla y fitoclastos opacos vs. translúcidos (barras azules). Carrera 13: palinofacies.

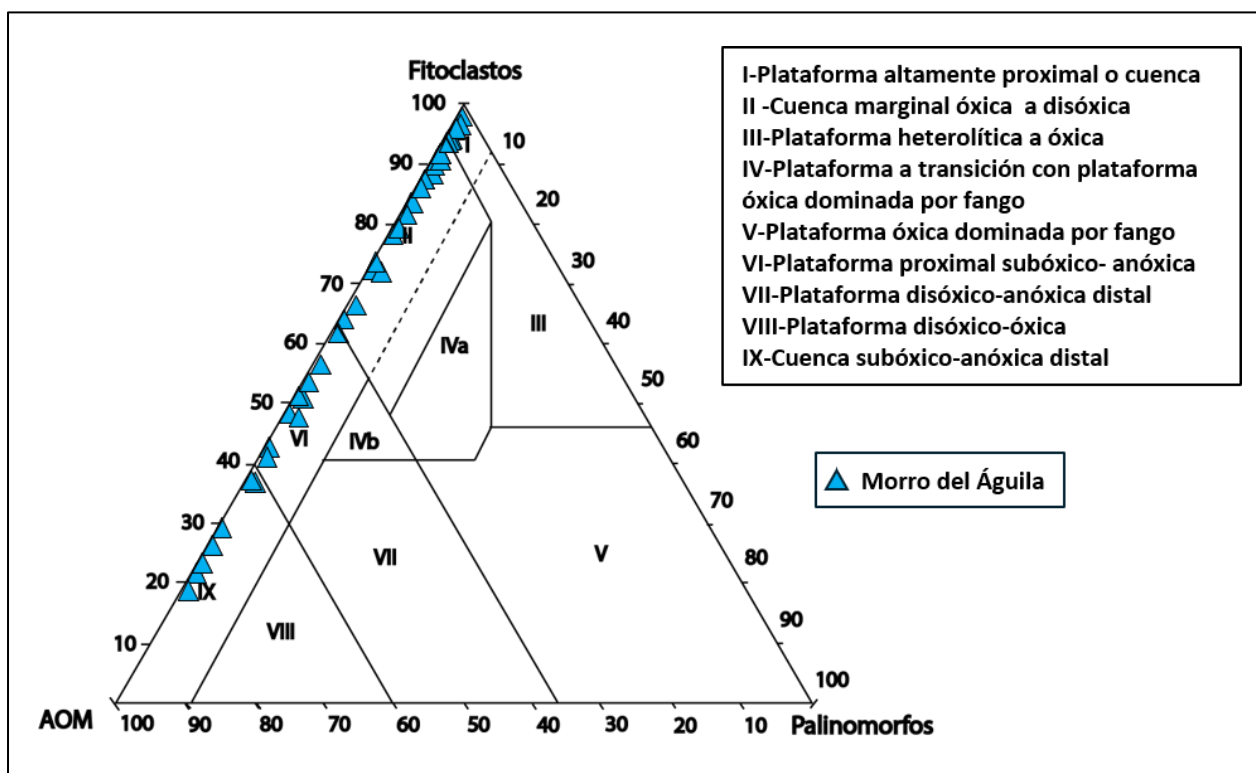


Figura 3.10. Diagrama ternario de paleoambientes inferidos a partir de cantidades relativas de fitoclastos, MOA y palinomorfos del perfil Morro del Águila (modificado de Tyson, 1995).

3.3. Geoquímica orgánica

3.3.1. Perfil El Matuasto

El intervalo estudiado muestra un contenido orgánico total que oscila entre un mínimo de 0,3% y un máximo de 4,1 % COT, con un valor medio de 1,2 %. Los valores de IH oscilan entre 30 - 313 mgHC/gCOT, con un valor medio de 90 mg HC/gCOT. Los valores de IO oscilan entre 23 y 326 mgCO₂/g COT, con un valor medio de 100,1 mgCO₂/gCOT. El diagrama de Van Krevelen modificado ubica geoquímicamente a las muestras del perfil en un querógeno de tipo II/III a IV (figuras 3.12, 3.15).

Carbono orgánico total (%COT): Se identifica una primera zona basal (0 - 45 m) con valores que oscilan entre 0 y 1, y un promedio de 0,5%. Luego desde los 45 - 67 m se observa un

aumento de la riqueza orgánica, con valores buenos a muy buenos que alcanzan casi el 3% de COT y un promedio de 2%. En el tramo 67 - 75m, el %COT desciende a valores menores a 0,5%, para luego aumentar nuevamente exhibiendo fluctuaciones mayores a 1 y menores a 3 %, desde 77 m hasta los 100 m de la sección. A partir de los 100 m se registra una disminución paulatina del %COT llegando a valores promedio de 1,5% hasta el tope. En la muestra 17449 se registra, de manera aislada, una riqueza excepcional de 4% (figura 3.11).

Se registraron valores de IH con una distribución que permitió diferenciarlos en 3 zonas: Desde los 0 - 40 m se registra un aumento del IH con valores máximos de 70 mgHC/gCOT. Luego existe una segunda región con 2 pulsos marcados de aumento de los valores alcanzando máximos de entre 200 y 300 mgHC/gCOT aprox. Luego, en el tramo final (100 - 116,9 m) se registran fluctuaciones con un leve descenso de los valores medios, nunca superando los 140 mgHC/gCOT.

Los valores de IO de base a techo exhibieron con una gran dispersión, con los mayores valores en la base de la secuencia (0 - 25 m), llegando a un máximo de 326 mgCO₂/gCOT. Luego se registra un descenso en la parte media hasta los 90 m, con valores que oscilan en torno a los 70 mgCO₂/gCOT y hacia el tope se registra un leve ascenso hasta el final de la secuencia (90 - 166,9 m), con un valor medio en torno a los 100 mgCO₂/gCOT (figura 3.11).

Por último, la temperatura máxima del pico S2 (Tmax) oscila entre 422 y 481°C con un promedio de 436,1°C situando el estado de madurez del perfil como inmaduro a inicio de ventana de generación de petróleo (figura 3.14), con un potencial de generador pobre a regular (figura 3.13). Para consultas de detalle sobre datos de geoquímica orgánica, consultar Anexo

1.

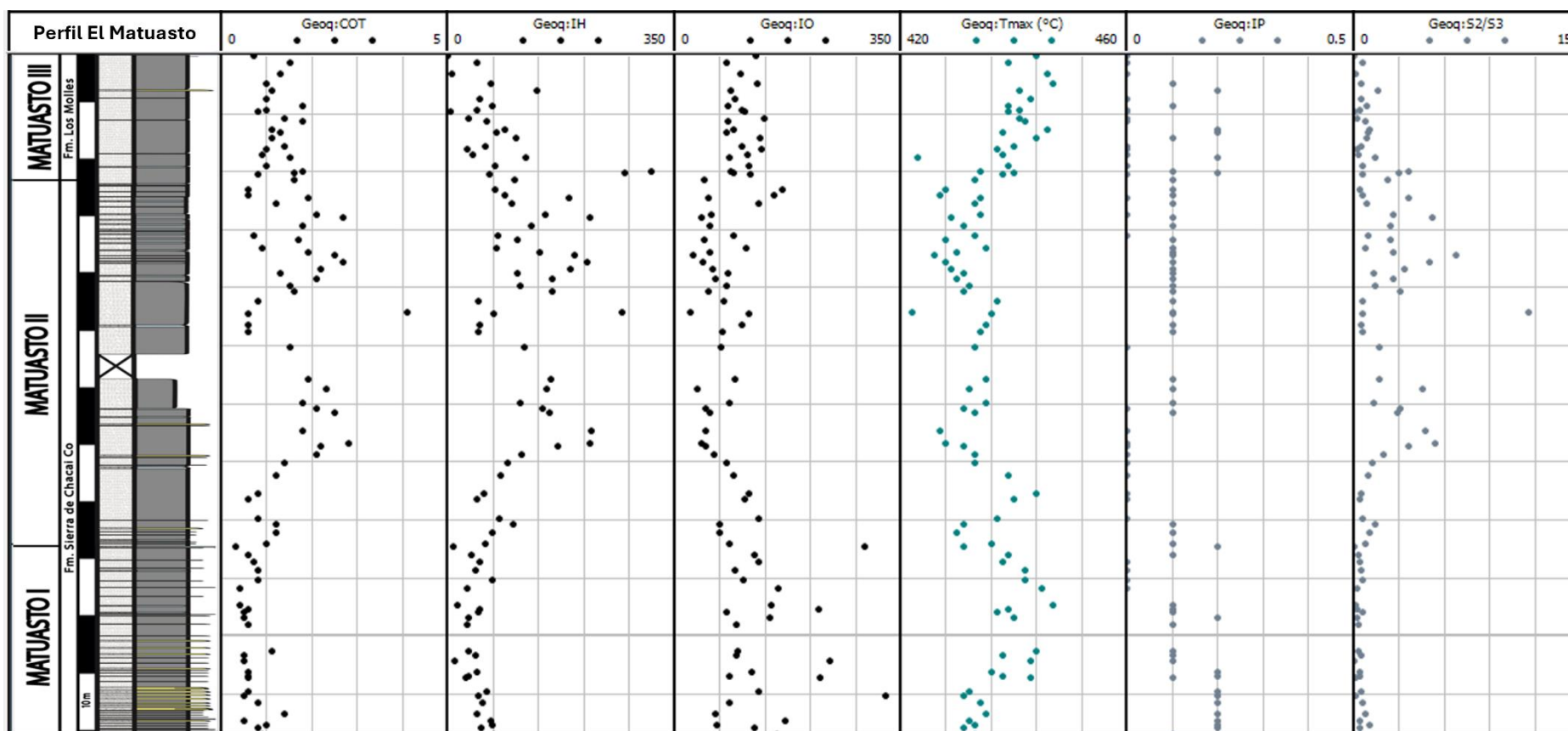


Figura 3.11. Diagrama de parámetros de geoquímica orgánica obtenido a partir de pirólisis Rock Eval 6. Carrera 1: perfil sedimentológico.

Carreras 2 - 7: parámetros de la pirólisis. Perfil El Matuasto.

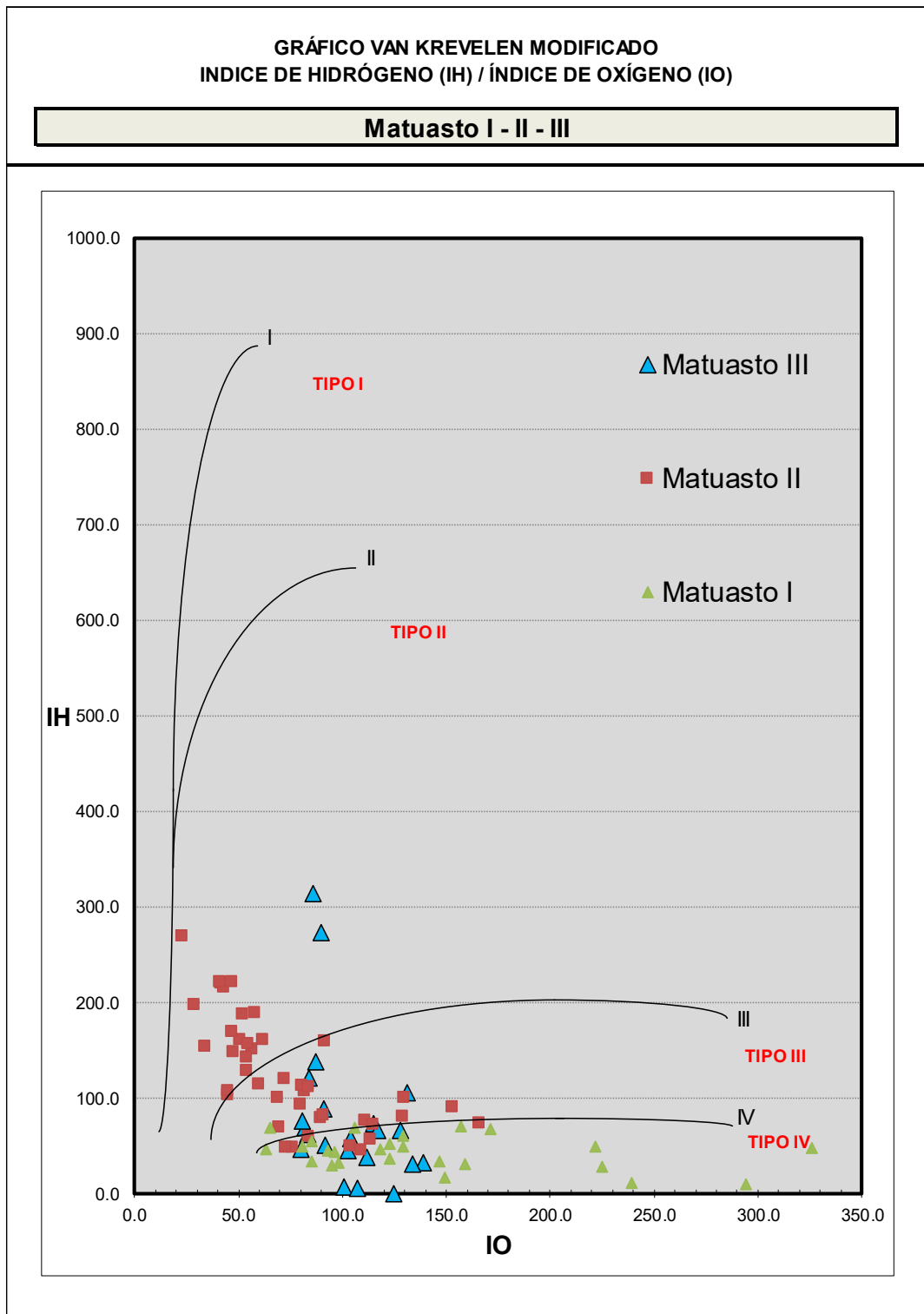


Figura 3.12. Diagrama Van Krevelen modificado de caracterización del tipo de querógeno a partir de parámetros IO e IH de la pirólisis. Perfil El Matuasto.

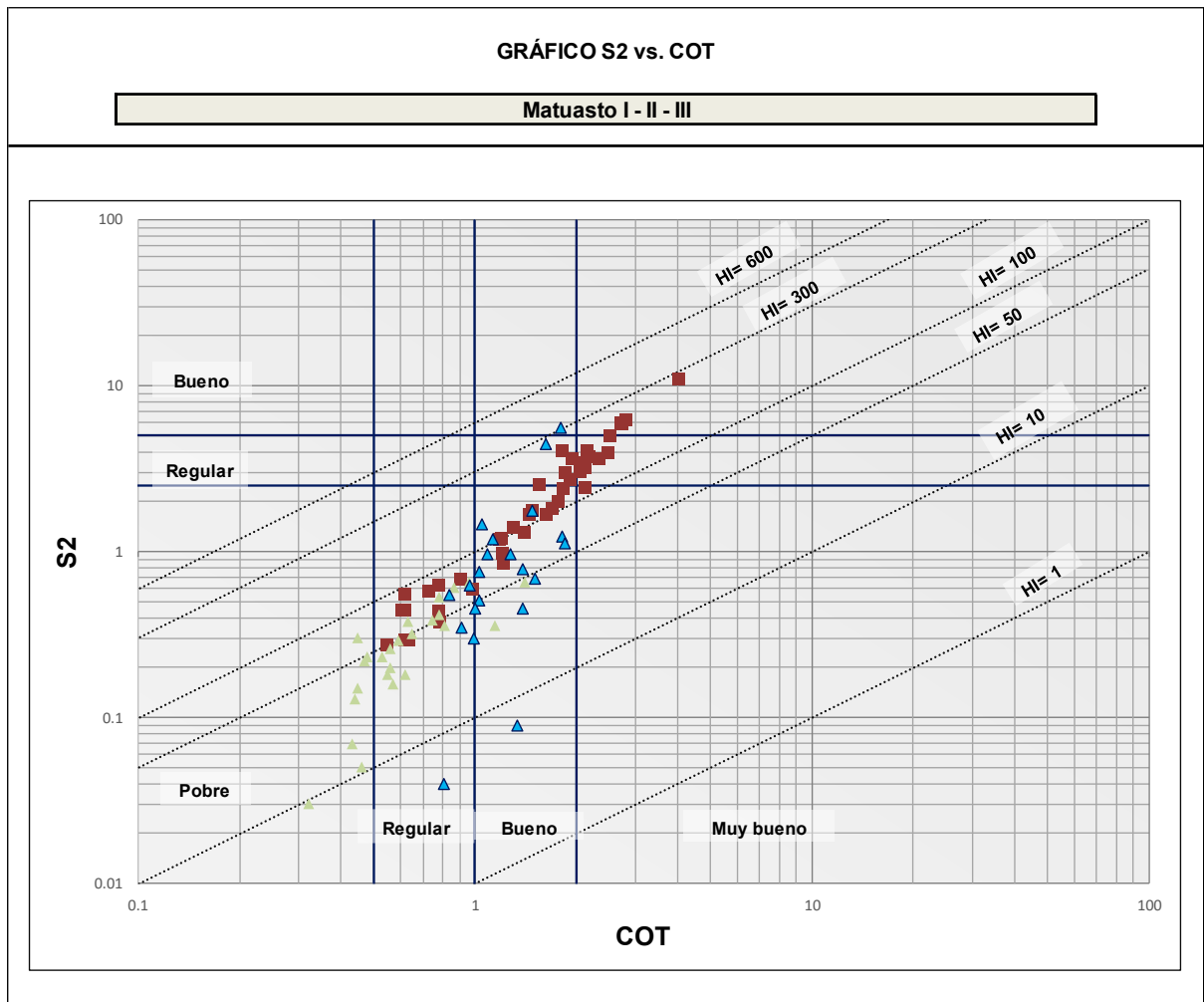


Figura 3.13. Perfil El Matuasto. Diagrama de potencial generador (S2) y riqueza orgánica (%COT) de muestras de las secciones del Matuasto. El potencial de generación es mayoritariamente pobre a regular, mientras que la riqueza orgánica es mayormente regular a buena, hasta muy buena para la sección Matuasto II. Sección MI (triángulos verdes), sección MII (cuadrados marrones), sección MIII (triángulos azules).

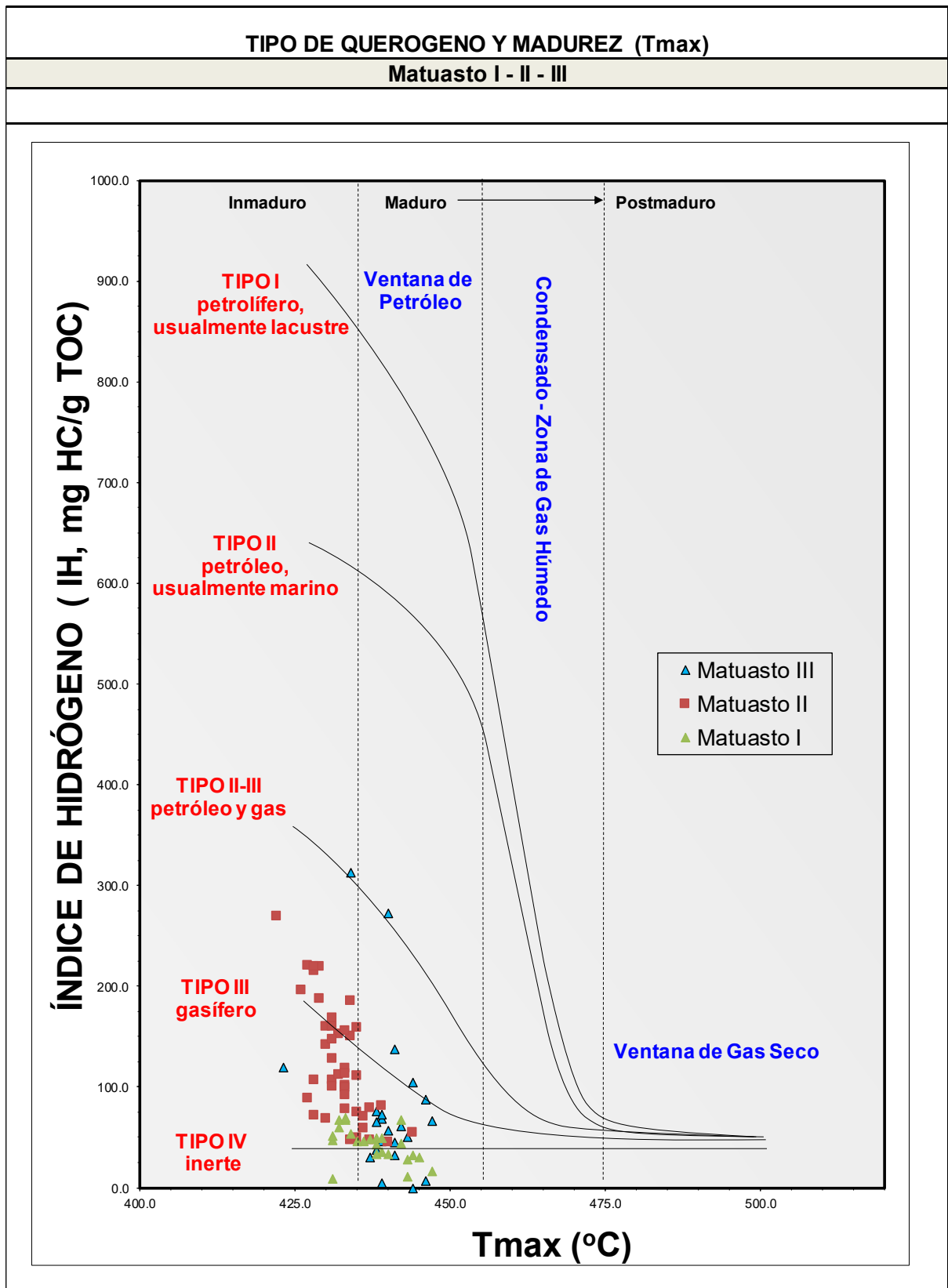


Figura 3.14. Diagrama de tipos de querógeno y madurez estimada por Tmax. Las muestras se sitúan en estado inmaduro a inicio de ventana de madurez. Perfil El Matuasto.

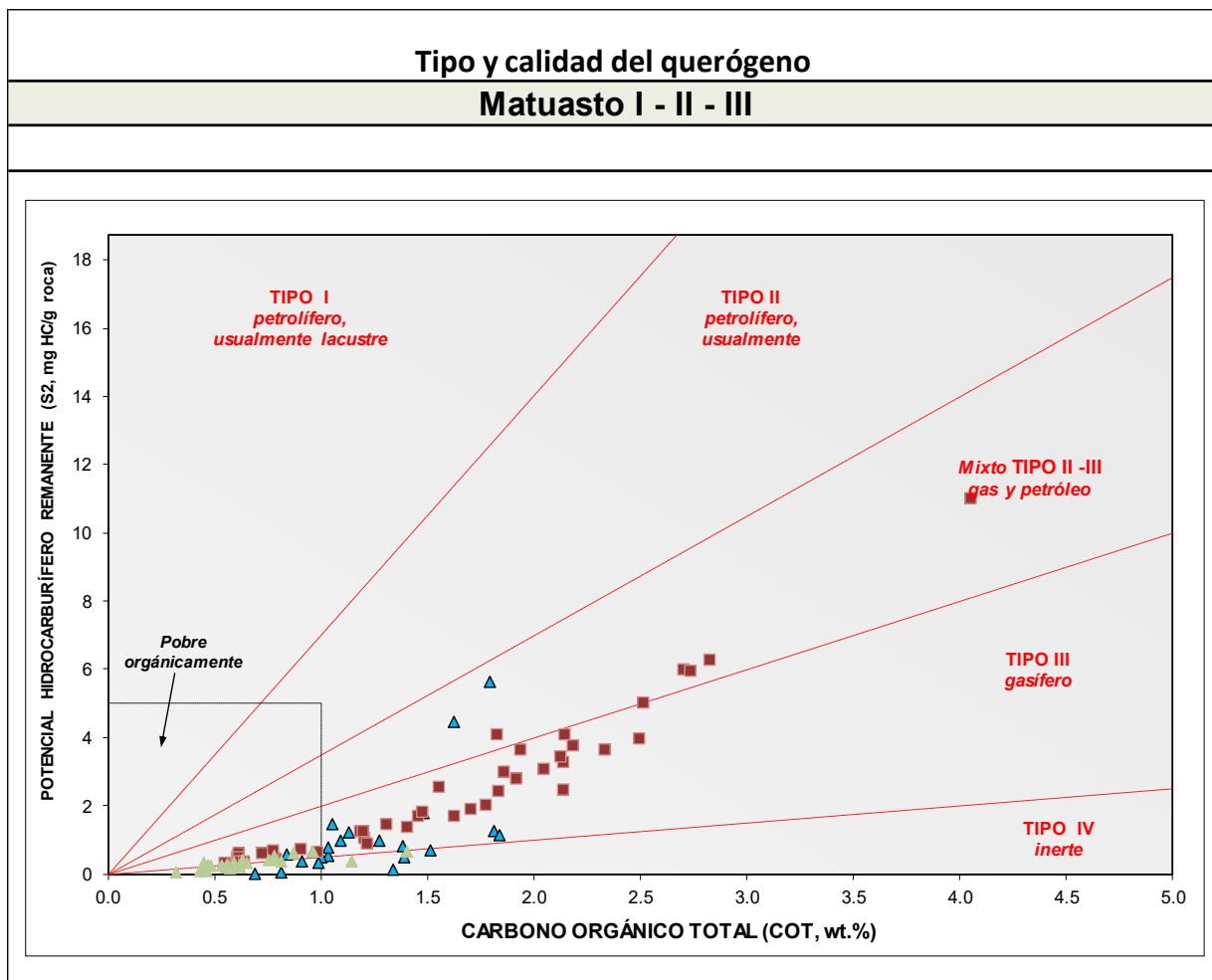


Figura 3.15. Diagrama de tipos de querógeno generados a partir de los parámetros S₂ y el COT. El tipo de querógeno es mayoritariamente del tipo III, gasífero. Sección MI (triángulos verdes), sección MII (cuadrados marrones), sección MIII (triángulos azules). Perfil El

Matuasto

3.3.2. Perfil Morro del Águila

Se analizaron 45 muestras del perfil Morro del Águila para estudios de geoquímica orgánica mediante pirólisis Rock-Eval 2 y análisis LECO (medición de carbono orgánico total). La materia orgánica sedimentaria se presenta madura a post madura con un T_{max} = 483 °C en promedio, considerando valores de S₂ superiores a 1 mg HC/g roca (ver figura 3.19).

El intervalo estudiado muestra que los contenidos orgánicos totales oscilan entre un mínimo de 1,18 % y un máximo de 4,60 % COT, con un valor medio de 2,89. Los valores de IH oscilan

entre 3 y 313 mgHC/gCOT, con un valor medio de 79,9 mgHC/g COT, y los valores IO oscilan entre 5 y 139 mgCO₂/g COT, con un valor medio de 72 mgCO₂/g COT. El diagrama de Van Krevelen modificado evidencia que el querógeno analizado geoquímicamente se ubica en el tipo IV (figuras 3.17 y 3.20). En síntesis, la roca posee una riqueza orgánica mayormente buena a muy buena, pero con un potencial de generación pobre (figura 3.18).

El %COT muestra un aumento gradual de 1 a 4% en los primeros 85 m de la columna, luego se mantiene constante hasta los 245 m con un nuevo pico de 4,65% a los 250 m y finalmente una disminución general hacia el tope, con oscilaciones entre 1 y 2%. El IH exhibe un incremento en sus valores hacia la parte superior de la unidad, mientras el IO muestra un comportamiento opuesto, con valores que tienden a disminuir hacia el tope de la sección (figura 3.16).

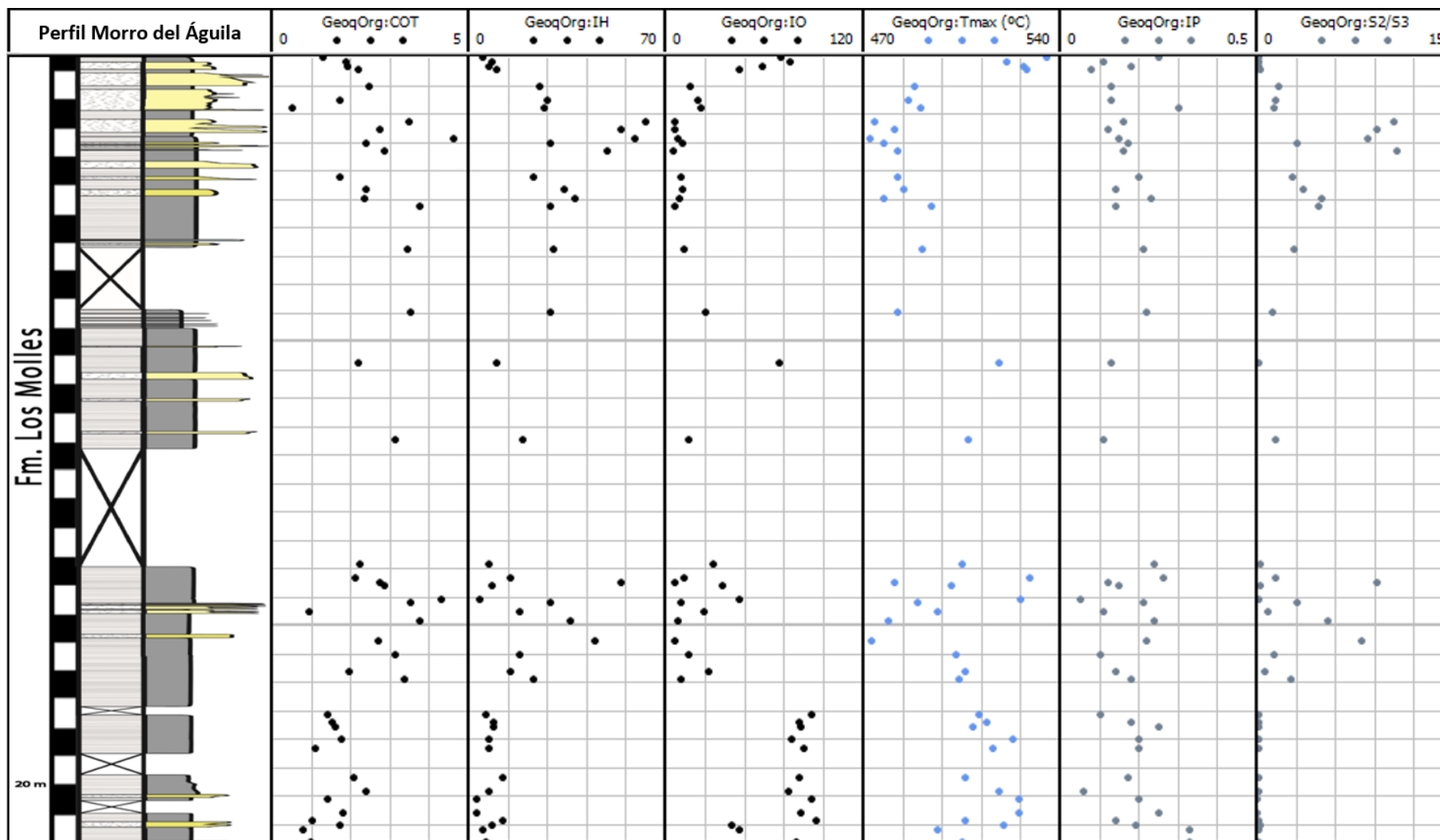


Figura 3.16. Diagrama de parámetros de geoquímica orgánica obtenida a partir de pirólisis Rock Eval 2 y %COT por LECO. Carrera 1: perfil sedimentológico. Carreras 2 - 7: parámetros de la pirólisis. Perfil Morro del Águila.

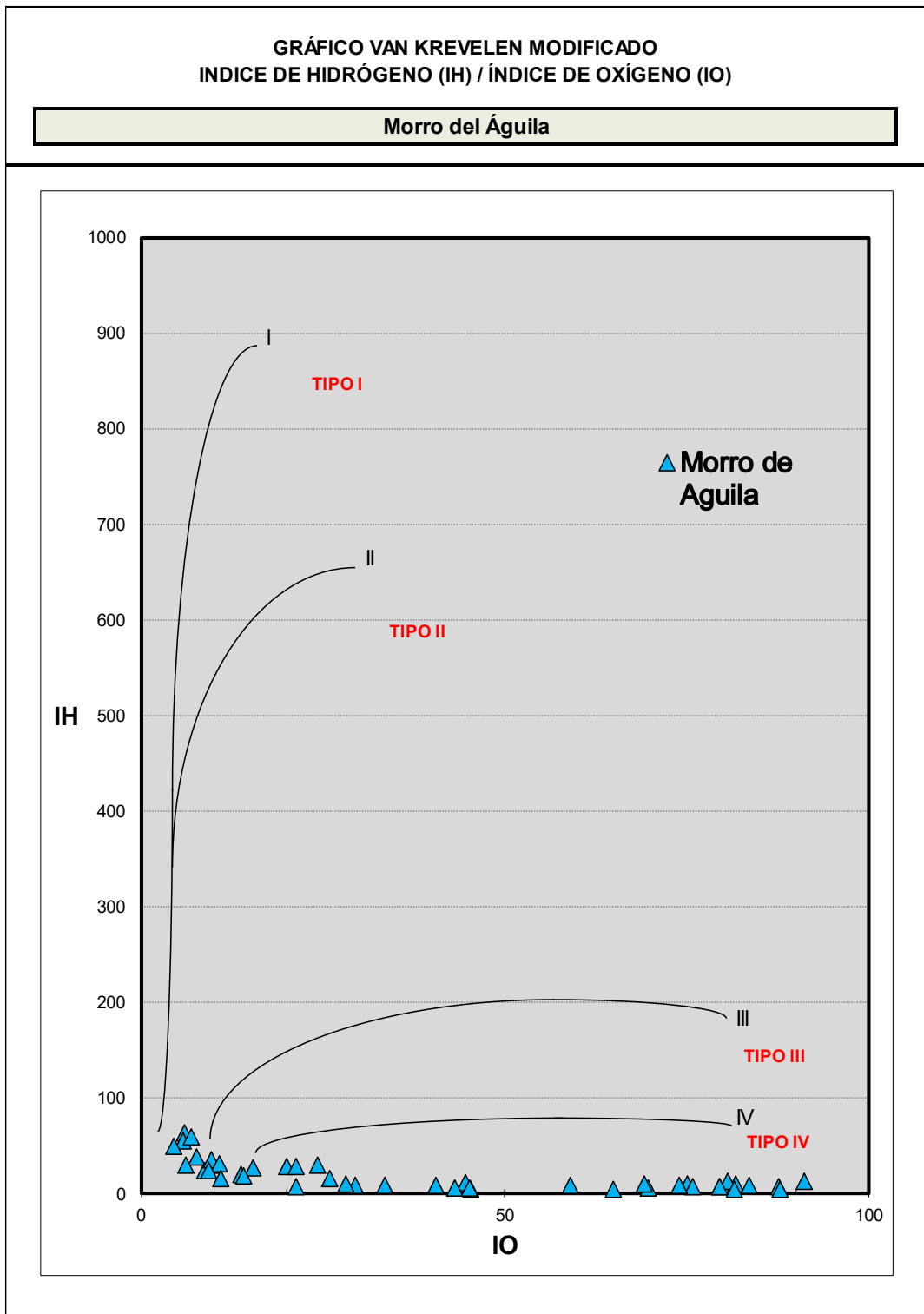


Figura 3.17. Diagrama Van Krevelen modificado donde se observa el tipo de querógeno presente (tipo IV, inerte). Perfil Morro del Águila.

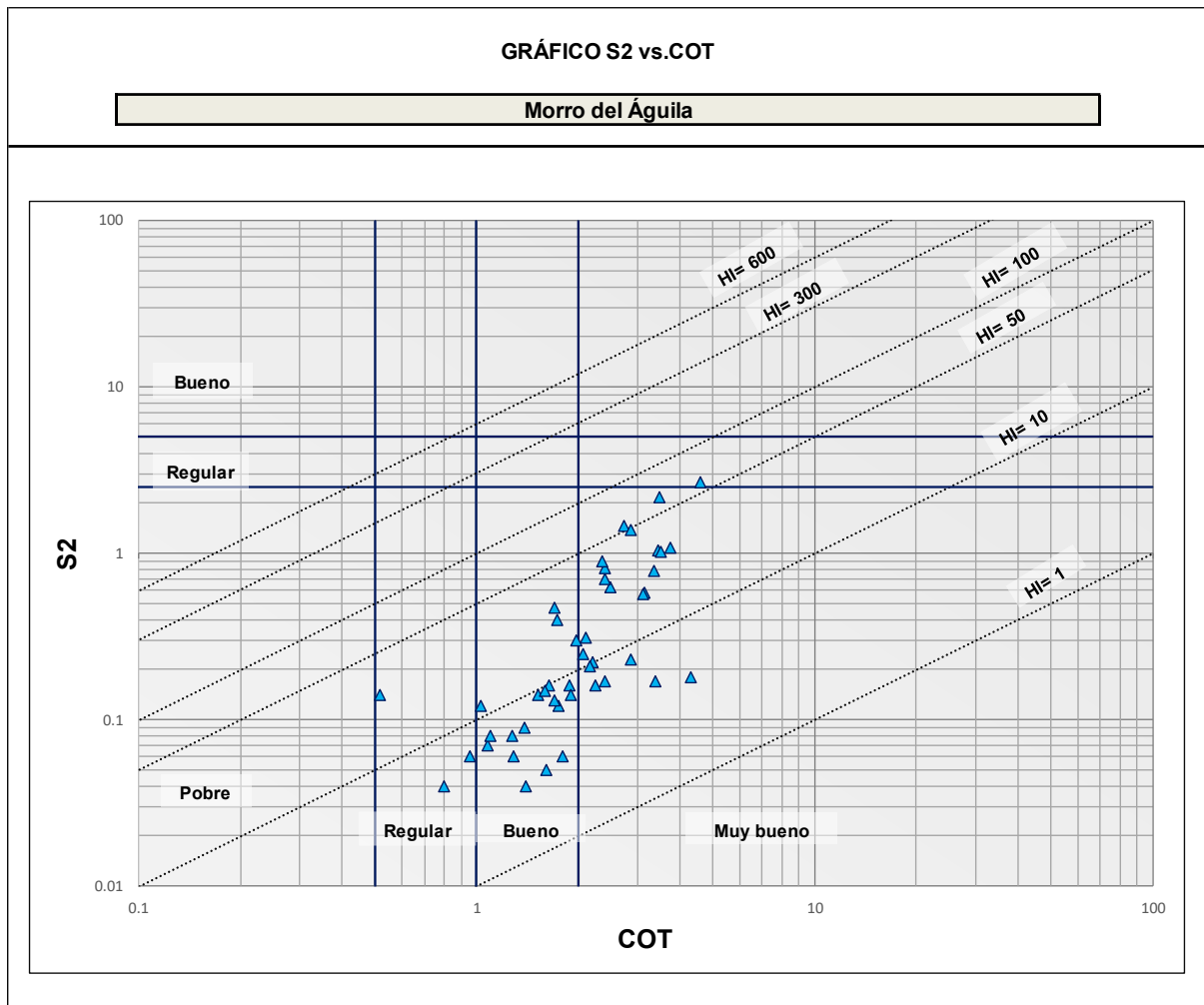


Figura 3.18. Gráfico del parámetro de pirólisis S2 (potencial hidrocarbúfero) y la riqueza orgánica (%COT). En base al COT, el querógeno es mayormente bueno a muy bueno, pero con un potencial de generación pobre. Perfil Morro del Águila.

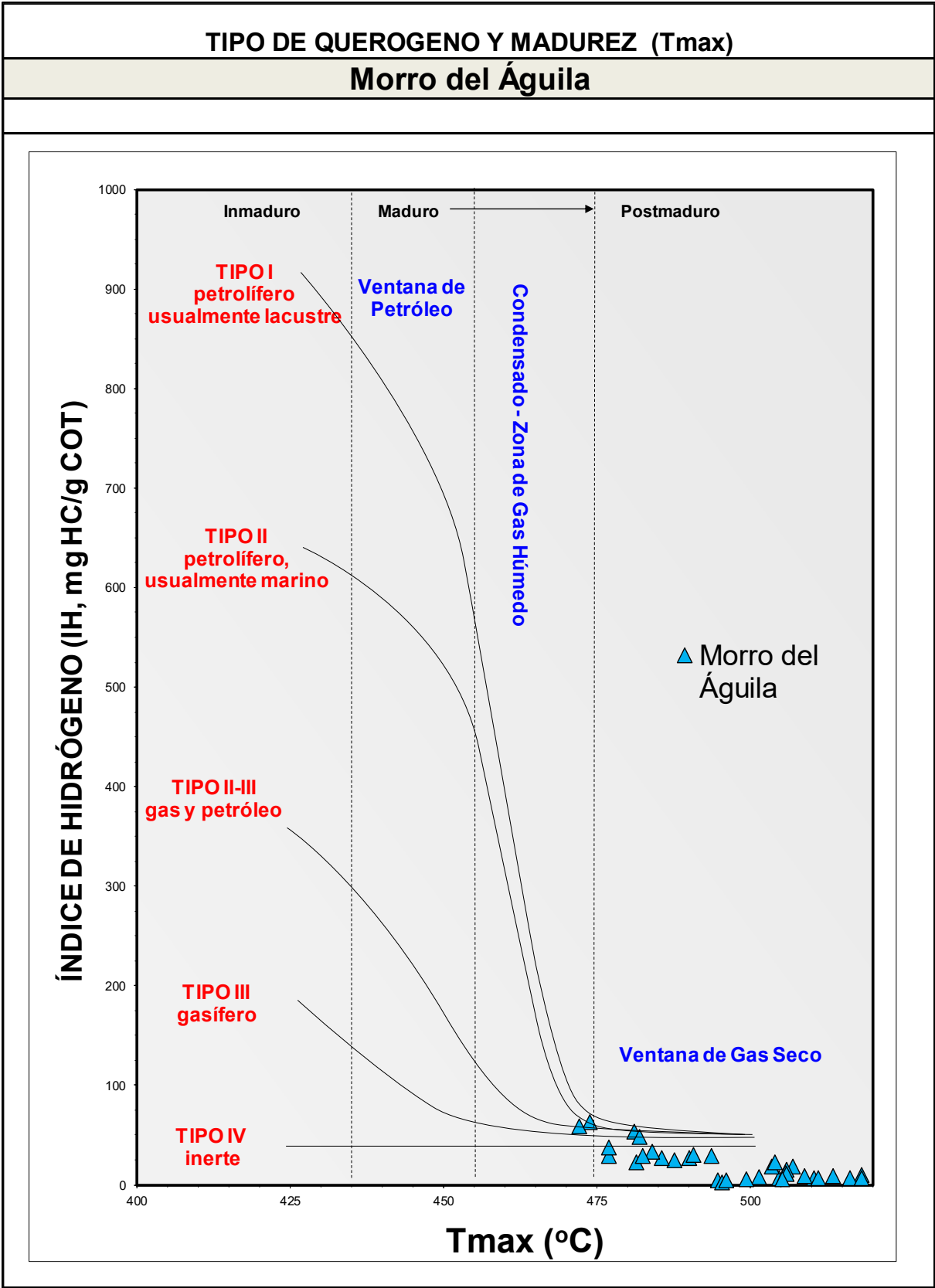


Figura 3.19. Gráfico que detalla la madurez en ventana de gas seco perteneciente a un tipo de querogeno IV en las muestras del perfil Morro del Águila.

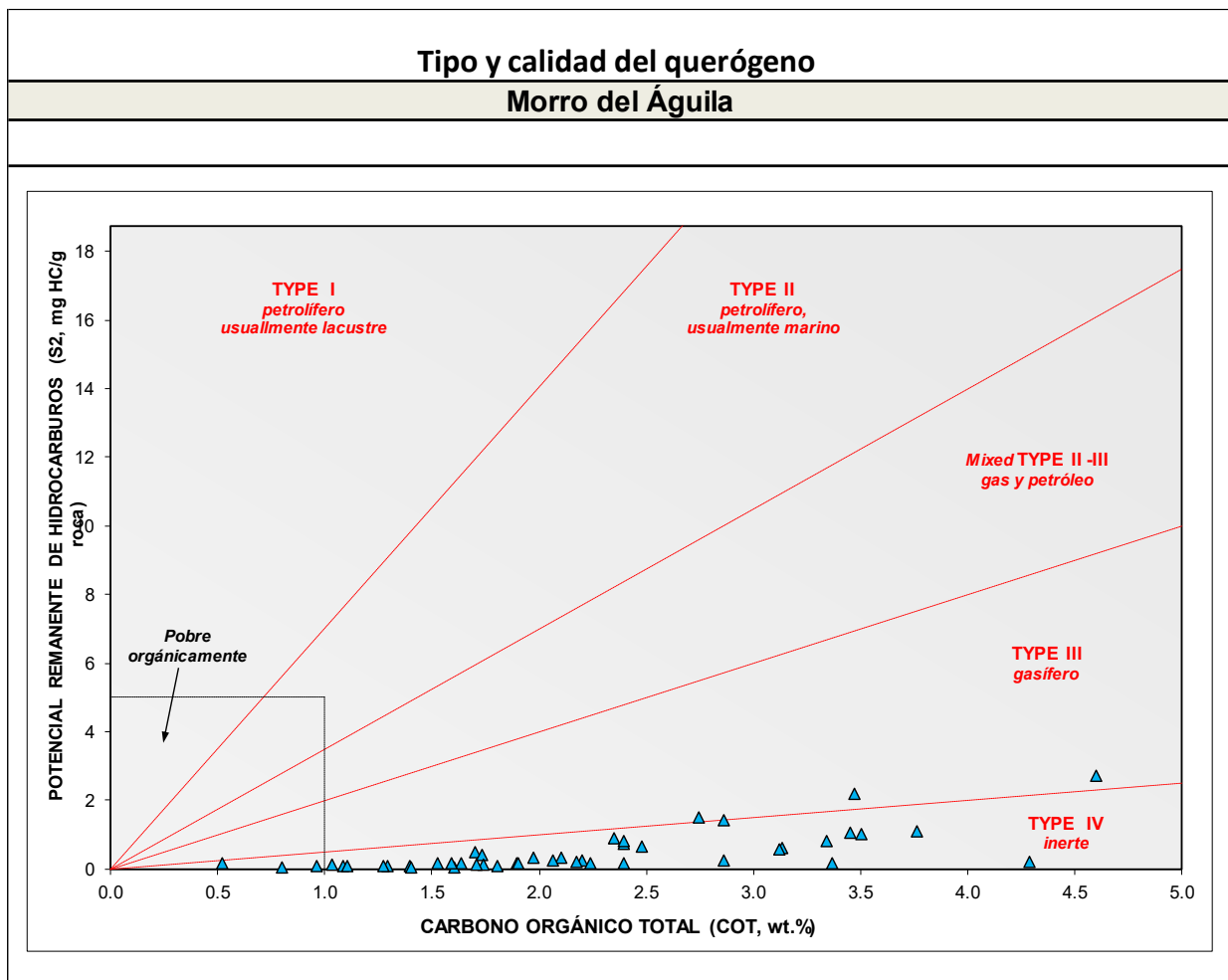


Figura 3.20. Gráfico de tipos de querógeno en base a los parámetros S2 (pirólisis) y COT (LECO) señalados por triángulos azules. El querógeno en Morro del Águila es mayoritariamente del tipo IV, inerte.

3.4. Madurez térmica en microscopía de luz transmitida

3.4.1. Perfil el Matuasto

La materia orgánica sedimentaria analizada en el perfil El Matuasto presenta un índice de alteración térmica (TAI) de 2- a 2+ mientras que la epifluorescencia de los palinomorfos es de tonos amarillos dorados a naranja de intensidad media (figura 3.21).

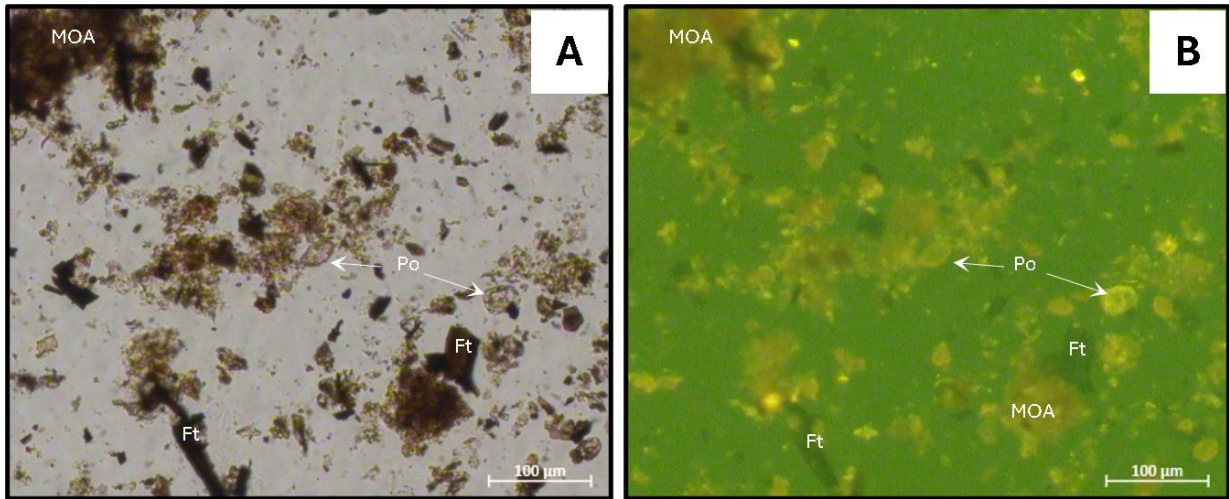


Figura 3.21. A) Fotografía mediante microscopio de luz transmitida de la materia orgánica sedimentaria (muestra 12953, sección Matuasto II) detallando sus componentes: materia orgánica amorfa (MOA), fitoclastos (Ft), Po (granos de polen). B) Fotografía en microscopía de fluorescencia con luz azul del querógeno destacando el color amarillo dorado de los granos de polen y tonos algo más castaños en la MOA.

3.4.2. Perfil Morro del Águila

El querógeno perteneciente al perfil Morro del Águila presenta un índice de alteración térmica (TAI) de 4-, mientras que la epifluorescencia de los palinomorfos resulta nula (ver figura 3.22).

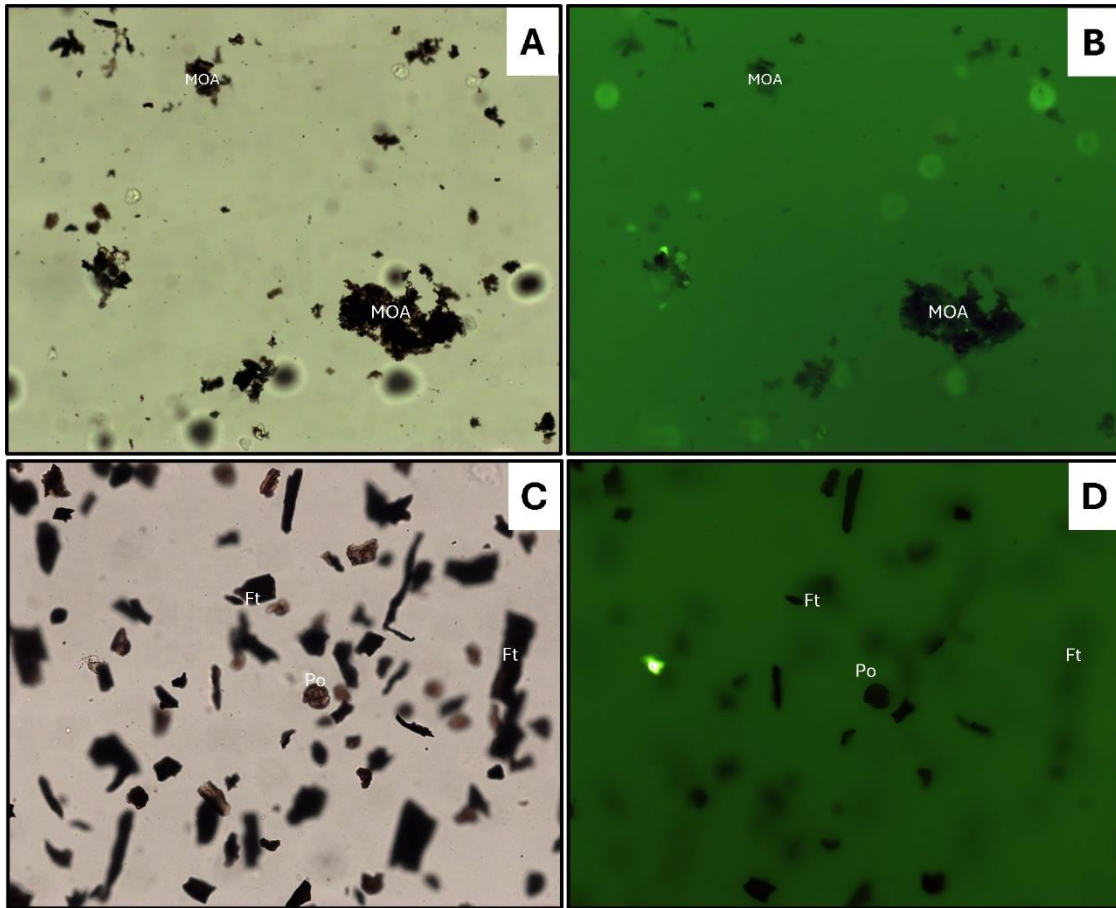


Figura 3.22. A y B) Fotografía mediante microscopio de luz transmitida de la materia orgánica sedimentaria (muestras 13 y 19, de la sección basal de Morro del Águila) y microscopía de fluorescencia con luz azul evidenciando MOA no fluorescente. C -D) fitoclastos (Ft) y Po (grano de polen) en luz transmitida y microscopía de fluorescencia con luz azul del querógeno, destacando la ausencia de fluorescencia en el grano de polen.

3.5. Fluorescencia de rayos X (FRX)

Con el fin de analizar la distribución y características de los elementos químicos estudiados en 134 muestras pertenecientes a los perfiles El Matuasto y Morro del Águila, se procedió a confeccionar una tabla de los elementos obtenidos con el fluorómetro de rayos X (archivo de salida en formato tabla Excel, ver anexos) detallando valores de concentración en partes por millón (ppm), valores medios, máximos, mínimos y desvío standard de cada uno de los

elementos registrados (tablas 3.2 y 3.3). Por cuestiones de operabilidad se optó por asignar el valor cero a aquellos elementos que originalmente se presentaron por debajo del límite inferior de detección del dispositivo. Además, se generaron figuras basadas en *plots* con relaciones entre elementos y así posibilitar inferencias sobre variaciones en los ambientes de depositación. Para consultar las matrices de datos de FRX originales utilizadas en este trabajo, consultar el Anexo 1.

3.5.1. Perfil El Matuasto

A continuación, se despliega la tabla 3.2 con los valores de los principales estadísticos de los elementos detectados por FRX. Luego se detallan figuras con relaciones entre elementos químicos relevados en muestras del Perfil El Matuasto (V/ (V+Ni), V/Cr, V/Ni, figuras 3.23, 3.24 y 3.25), un diagrama de litologías de Herron en la figura 3.26 (Herron 1988) y más abajo un diagrama comparativo resaltando las variaciones relativas de los elementos mediante perfiles quimioestratigráficos (curvas y puntos) de cada elemento analizado (figura 3.27). Por último, se realiza una síntesis de estas variaciones verticales.

Matuasto I, II y III - FRX (ppm)				
	Media	Máximo	Mínimo	Desv.est.
Ag				0.00
Al	73323.88	98013.00	45904.00	10869.71
As	1.93	15.00	0.00	2.60
Au	0.03	3.00	0.00	0.32
Ba	378.40	853.00	148.00	117.06
Bal	613284.84	697442.00	546711.00	24734.06
Bi	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca	19378.65	72514.00	1161.00	12114.78
Cd	0.00	0.00	0.00	0.00
Cl	833.66	9715.00	0.00	1734.17
Co	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr	46.84	96.00	20.00	13.26
Cu	12.24	26.00	0.00	6.37
Fe	23652.63	48767.00	11563.00	6168.12
Hf	0.00	0.00	0.00	0.00
Hg	0.51	14.00	0.00	1.77
K	24681.09	38728.00	9649.00	5940.34
Mg	8240.48	18927.00	2620.00	2836.13
Mn	369.72	1290.00	49.00	241.06
Mo	1.33	12.00	0.00	2.90
Nb	7.37	12.00	3.00	2.28
Ni	45.49	105.00	0.00	20.70
P	268.21	1352.00	105.00	144.49
Pb	23.08	35.00	14.00	5.10
Pd	0.00	0.00	0.00	0.00
Rb	144.45	198.00	75.00	32.99
Re	0.00	0.00	0.00	0.00
S	4306.16	21203.00	243.00	4568.95
Sb	0.00	0.00	0.00	0.00
Se	0.04	2.00	0.00	0.26
Si	227384.11	284286.00	158207.00	31345.41
Sn	7.48	17.00	0.00	3.52
Sr	313.85	943.00	122.00	131.51
Ta	0.00	0.00	0.00	0.00
Th	9.02	17.00	3.00	3.80
Ti	2866.03	5310.00	1524.00	558.57
U	3.69	10.00	0.00	1.89
V	125.62	215.00	48.00	37.44
W	0.00	0.00	0.00	0.00
Y	23.07	65.00	13.00	7.75
Zn	101.65	269.00	41.00	34.21
Zr	164.48	363.00	116.00	38.87

Tabla 3.2. Elementos químicos detectados por fluorescencia de rayos X (FRX) en 89 muestras de roca (fangolitas) del perfil El Matuasto, con sus valores en ppm y estadísticos calculados (media, máximo, mínimo y desvío estándar) para cada elemento.

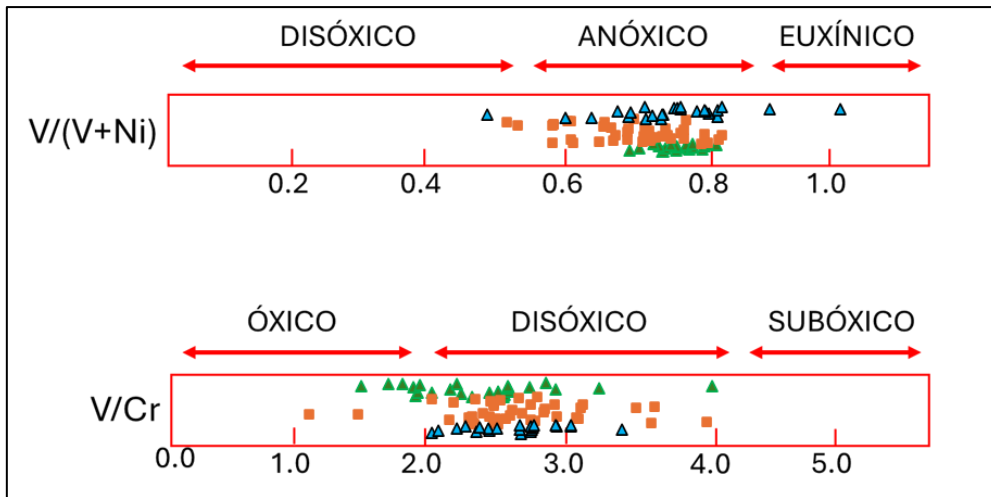


Figura 3.23. Plots $V/(V+Ni)$ y V/Cr de estimación de ambientes sedimentarios de depositación de materia orgánica (Jones y Manning, 1994; Arora et al., 2015). Sección Matuasto I, (triángulo verde), sección Matuasto II (cuadrado naranja), sección Matuasto III (triángulo celeste).

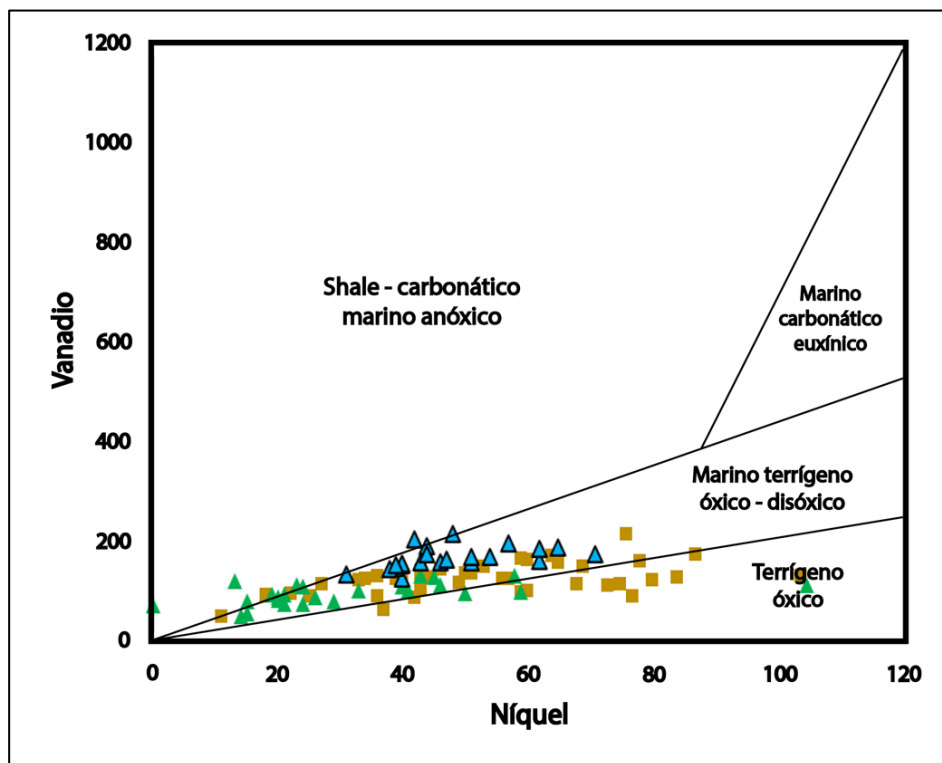


Figura 3.24. Diagrama de ambientes sedimentarios a partir de la relación vanadio - níquel (Amiewalan y Lucas, 2020) detectados en las sedimentitas relevadas en el perfil El Matuasto. Sección Matuasto I, (triángulo verde), sección Matuasto II (cuadrado marrón) y sección

Matuasto III (triángulo celeste).

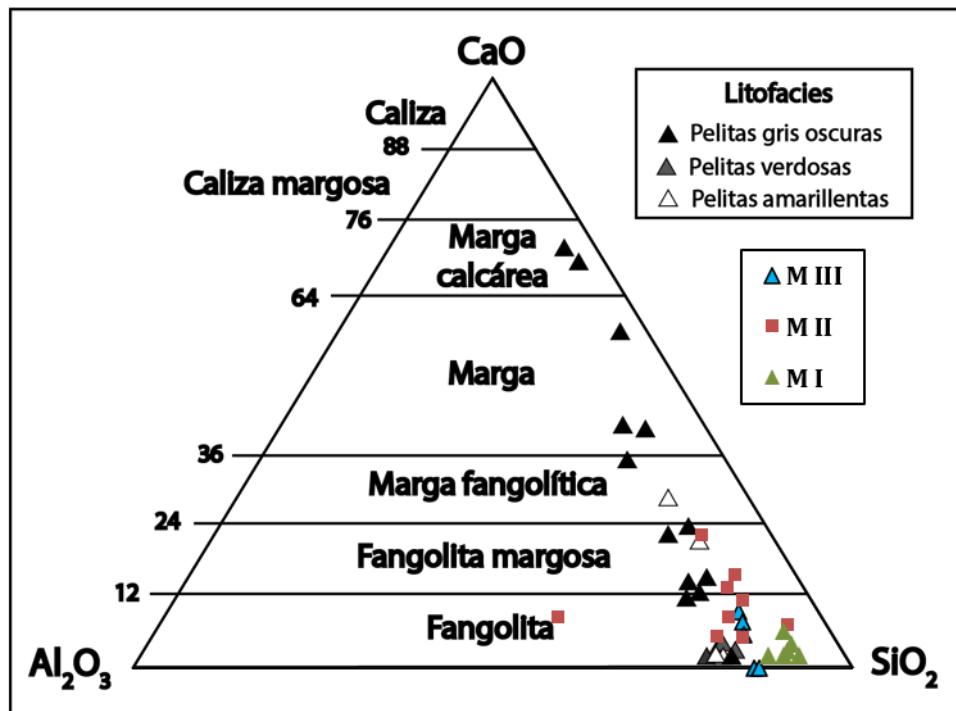


Figura 3.25. Diagrama ternario de tipo de litología de muestras del perfil El Matuasto secciones Matuasto I (MI), Matuasto II (MII) y Matuasto III (MIII). Modificado de Spalletti et al. (2014), sobre muestras de la Fm. Vaca Muerta (triángulos negros, grises, blancos).

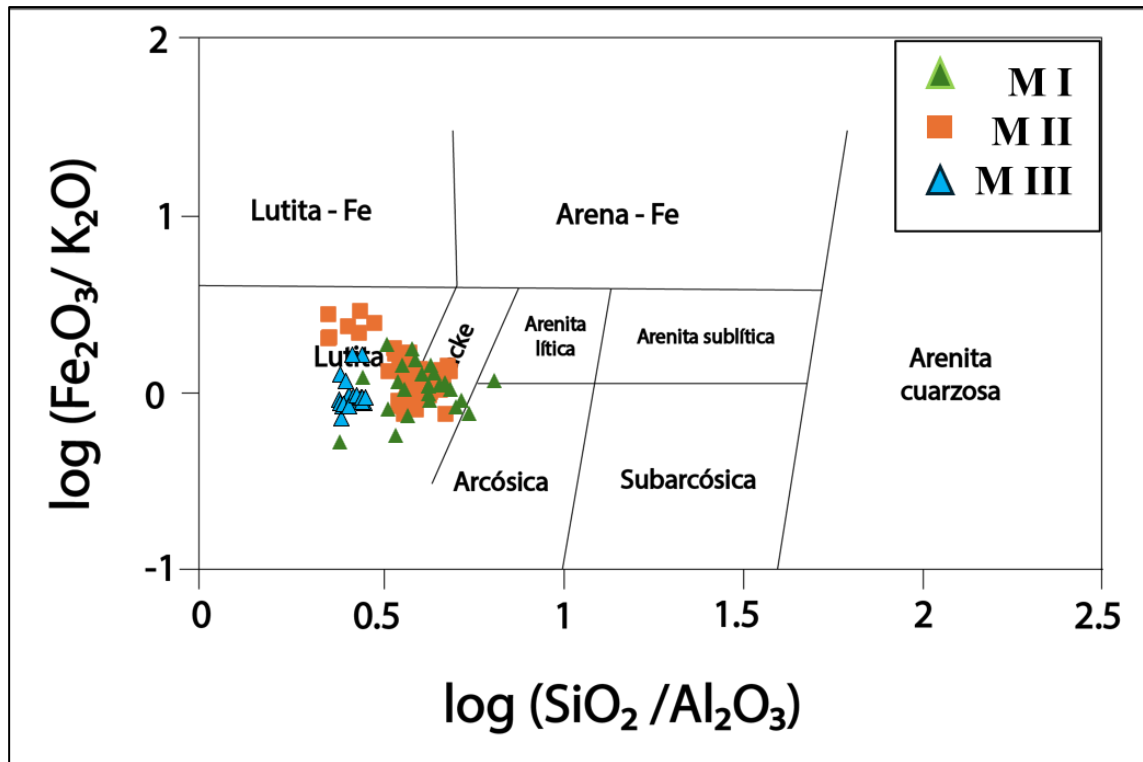


Figura 3.26. Diagrama de tipo de litología (modificado de Herron, 1988) para muestras del perfil El Matuasto, secciones Matuasto I (MI), Matuasto II (MII) y Matuasto III (MIII).

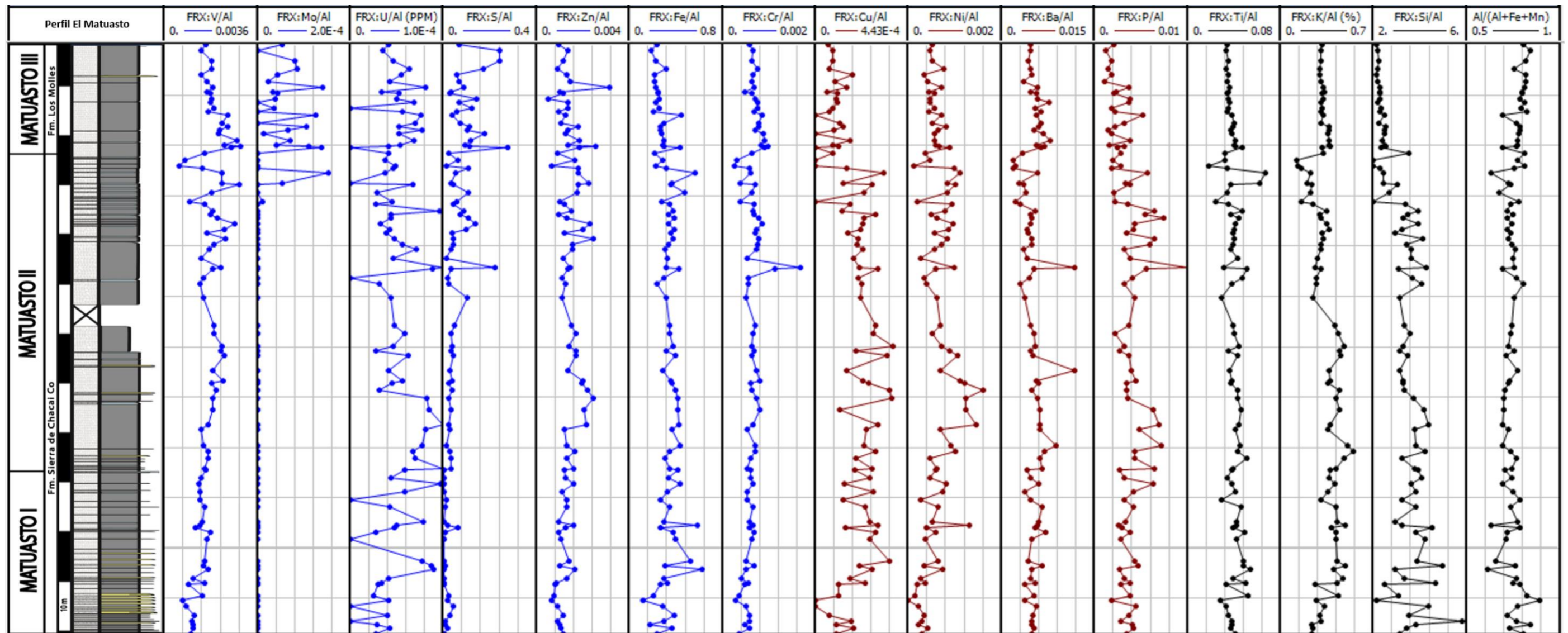


Figura 3.27. Perfiles de concentración de cada elemento estudiado estandarizado con el aluminio de cada elemento. Carrera 1: perfil sedimentológico. Carreras 2 - 8: elementos característicos de ambientes reductores como V, Mo, U, S, Zn, Fe, Cr (curvas y puntos azules). Carreras 9 - 12: elementos relacionados a la paleoproduktividad y materia orgánica como Cu, Ni, Ba, P, (curvas y puntos marrones). Carreras 13 - 16: elementos relacionados a tipos de aporte Ti, K, Si y relación $Al/(Al+Fe+Mn)$ (curvas y puntos negros).

Para facilitar la observación, en el gráfico de la figura 3.27 se agruparon por colores las curvas de aquellos elementos cuya ocurrencia y concentración tuvieran una implicancia similar. A continuación, se describen las variaciones verticales de los elementos registrados en el perfil El Matuasto estandarizados al aluminio:

Vanadio (V): desde la base hacia la zona media del perfil se identifica un progresivo aumento en su concentración hasta los 55 m, donde declina levemente hasta los 74 m, punto en el que aumenta paulatinamente con un pico máximo a los 85 m, para luego evidenciar un descenso. Este descenso se interrumpe en un nuevo pulso de aumento a los 90 m y luego a los 100 m aproximadamente, manteniendo luego hasta el tope del perfil un amesetamiento con un leve declive en la concentración.

Molibdeno (Mo): solo se observa la presencia de este metal desde los 90 m hasta el final de la sección y presenta picos de hasta 12 ppm.

Uranio (U): desde la base, se identifican 2 pulsos a los 15 y 25 m que llegan hasta los 7 ppm, para registrarse un nuevo aumento sostenido desde los 31 m hasta los 50 m. Luego la concentración baja a un promedio de 3 ppm, continuando con esta tendencia, sólo interrumpida por dos picos máxima concentración a los 33 y 44 m.

Azufre (S): desde la base hasta los 50 m de la secuencia se registran valores de S de 200 a 3000 ppm. A partir de esta profundidad hasta el tope de la sección, los valores de S comienzan a aumentar sostenidamente pudiendo alcanzar picos de hasta 21200 ppm.

Zinc (Zn): exhibe concentraciones en torno a los 40 - 100 ppm a lo largo de todo el perfil, exceptuando un aumento en dos pulsos, entre los 40 - 53 m y 85 y 110 m, donde ronda valores de 150 ppm

Hierro (Fe): con valores que promedian los 2300 ppm aproximadamente, posee dos pulsos de aumento de concentraciones sobre la base del perfil (10 - 25 m) y sobre la porción superior (85 - 95 m).

Cromo (Cr): registra valores muy poco fluctuantes en torno a los 45 ppm, con un pico aislado (96 ppm) seguido de un leve descenso de concentración promedio entre los 86 y 97 m.

Cobre (Cu): desde los 10 m a los 95 m se registra un aumento de valores del Cu (media de 15 ppm aprox.), para luego disminuir a valores con una media menor (menos de 10 ppm) que se sostiene hasta el final de la sección.

Níquel (Ni): se registra un pulso de aumento en las concentraciones entre los 27 - 55 m y luego otro pequeño pulso a los 85 - 95 m, para luego descender hasta valores basales hacia el final de la sección.

Bario (Ba): su concentración no exhibe tendencias de base a techo que se alejen de los valores medios (380 ppm) registrados, a excepción de dos muestras situadas a 52 m (853 ppm) y 74 m (674 ppm).

Fósforo (P): se identifican dos pulsos de aumento entre los 26 y 47 m y otro segmento con 3 picos de aumento desde 72 a los 94 m. Luego en el tamo de los 7 m finales se regulariza la concentración en valores mínimos.

Titanio (Ti) se registran fluctuaciones mínimas en torno a los valores medios registrados en toda la sección, exceptuando dos muestras a los 91 m.

Potasio (K): a partir de los 6 m se observa un incremento representado por 3 pulsos que se mantienen hasta los 68 m, donde se registra una disminución en las concentraciones, siendo la más pronunciada entre los 86 y 95 m, para volver a los valores registrados en la base. Luego, hasta el techo de la sección, se registran valores medios sostenidamente, sin fluctuaciones.

Silicio (Si): se registran valores altos desde el comienzo de la secuencia hasta los 87 m, con valores que promedian los 220000 ppm. Luego se evidencia un descenso hasta valores mínimos que se sostienen sin fluctuaciones hasta el tope de la secuencia.

Relación $Al/(Al+Fe+Mn)$: sus valores máximos se registran en los primeros 15 m de la secuencia (0,85) luego vira hacia una leve disminución en sus valores (0,7) que se mantiene

con leves fluctuaciones para luego volver a aumentar hacia valores mayores a 0,8 desde los 83 m hasta el tope del perfil.

3.5.2. Perfil Morro del Águila

Se confeccionó una tabla de estadísticos de los elementos obtenidos con el fluorómetro de rayos X (archivo de salida como tabla Excel, ver anexos) detallando valores de concentración en partes por millón (ppm), valores medios, máximos, mínimos y desvío standard de cada uno de los elementos registrados (tabla 3.3). Se resolvió asignarle el valor de cero a aquellos elementos que originalmente se presentaron por debajo del límite inferior de detección del dispositivo, por cuestiones de operabilidad. Se confeccionaron figuras basadas en *plots* que permitan graficar relaciones entre elementos ($V/(V+Ni)$, V/Cr , V/Ni , figuras 3.28, 3.29 y 3.30), un diagrama de tipo de litología de Herron en la figura 3.31 (Herron, 1988) y un diagrama comparativo para resaltar las variaciones relativas mediante perfiles quimioestratigráficos (curvas y puntos) de cada elemento analizado (figura 3.32). Por último, se realiza una síntesis de estas variaciones verticales para posibilitar inferencias paleoambientales.

Morro del Aguila - FRX (ppm)				
	Media	Maximo	Mínimo	Desvío est.
Si	230211.23	378111.06	184246.27	39453.75
Al	34215.26	48033.18	6563.97	9227.30
Fe	31615.15	63994.25	2914.74	10925.68
K	14420.17	20517.64	704.62	4450.72
Ca	12113.78	72553.05	300.00	18862.38
Mg	2542.15	7970.87	0.00	2282.17
P	60.76	2855.82	0.00	416.56
Ti	2680.88	3801.11	255.34	760.30
Mn	261.30	1522.30	0.00	350.12
Mo	3.49	24.97	0.00	5.66
Zr	185.95	270.64	25.43	49.78
Sr	129.33	284.61	58.52	68.08
U	5.83	12.96	0.00	4.52
Rb	97.75	138.28	6.80	31.35
Th	10.92	18.54	2.00	3.66
Pb	20.56	48.56	3.83	8.49
Au	0.00	0.00	0.00	0.00
As	16.58	51.06	3.79	8.96
Zn	116.73	494.95	8.06	92.55
Cu	24.82	42.69	0.00	9.96
Ni	48.19	87.99	12.50	18.59
Co	36.92	166.05	0.00	58.72
Cr	41.31	123.62	0.00	23.82
V	183.92	425.72	38.87	80.21
Sc	19.87	150.09	0.00	43.55
S	2032.58	11230.08	0.00	2808.24
Ba	543.67	2140.58	197.18	359.01
Cs	43.96	73.90	12.25	14.88
Te	59.51	116.34	0.00	25.23
Sb	20.46	36.17	0.00	9.75
Sn	9.75	19.83	0.00	5.51
Cd	5.65	24.68	0.00	7.23
Ag	0.13	5.91	0.00	0.86

Tabla 3.3. Elementos químicos detectados por fluorescencia de rayos X (FRX) en 45 muestras de fangolitas del perfil Morro del Águila. Sus valores se detallan en ppm junto con estadísticos calculados (media, máximo, mínimo y desvío estándar) de cada elemento.

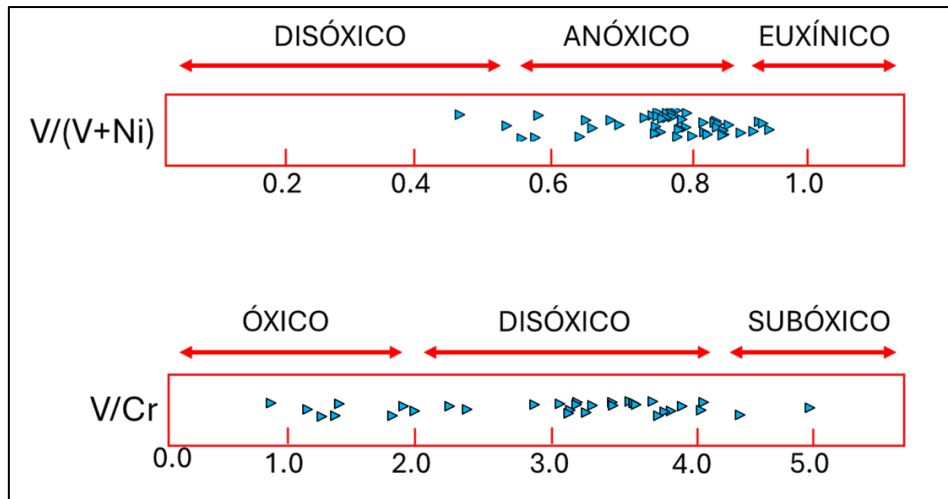


Figura 3.28. Plots $V/(V+Ni)$ y V/Cr de estimación de ambientes sedimentarios de depositación de materia orgánica (Jones y Manning, 1994; Arora et al., 2015). Las muestras de la sección se detallan como triángulos azules. Perfil Morro del Águila.

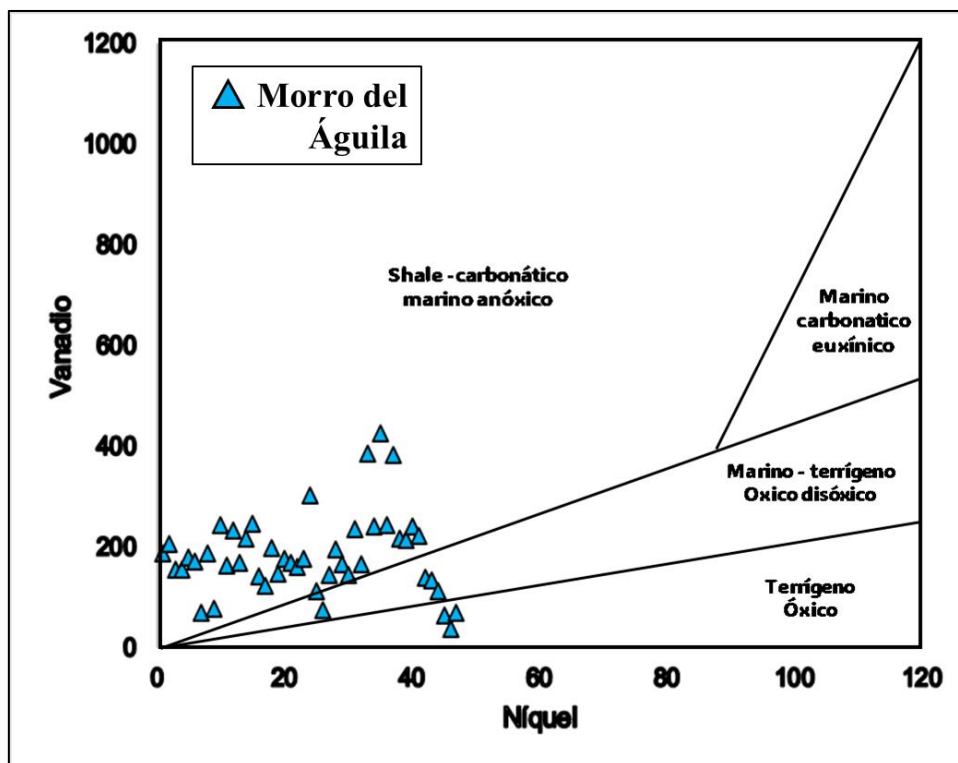


Figura 3.29. Diagrama de inferencia de ambientes sedimentarios a partir de la relación vanadio – níquel (Amiewalan y Lucas, 2020) detectados en las sedimentitas del perfil Morro del Águila. Las muestras de la sección se detallan como triángulos azules.

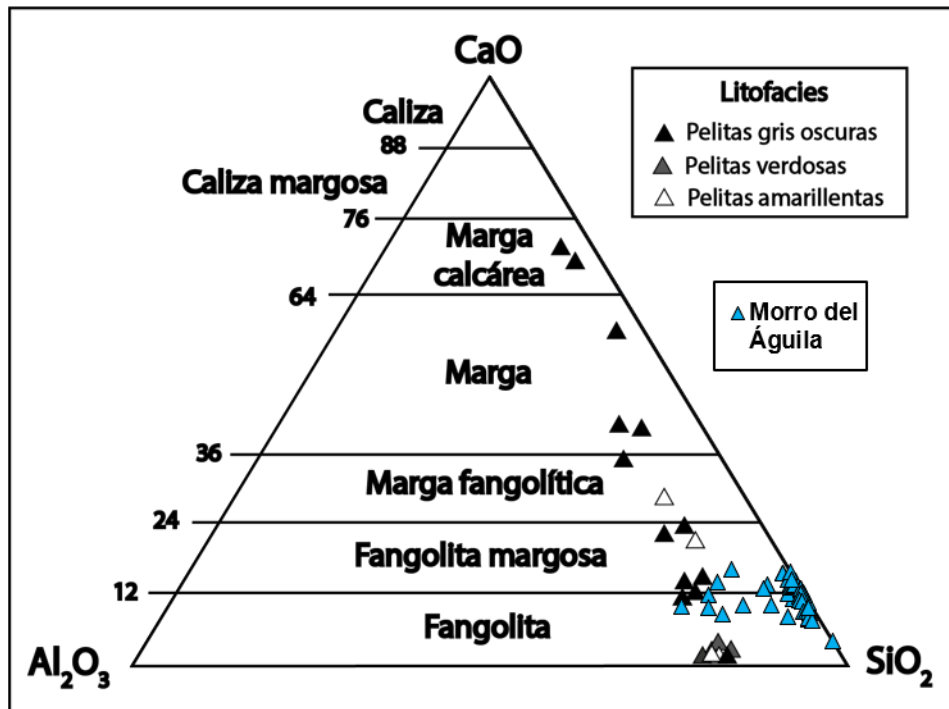


Figura 3.30. Diagrama ternario $Al_2O_3 - CaO - SiO_2$ de tipo de litología de muestras del perfil Morro del Águila (triángulos celestes). Modificado de Spalletti et al. (2014), sobre muestras de la Fm. Vaca Muerta (triángulos negros, grises, blancos).

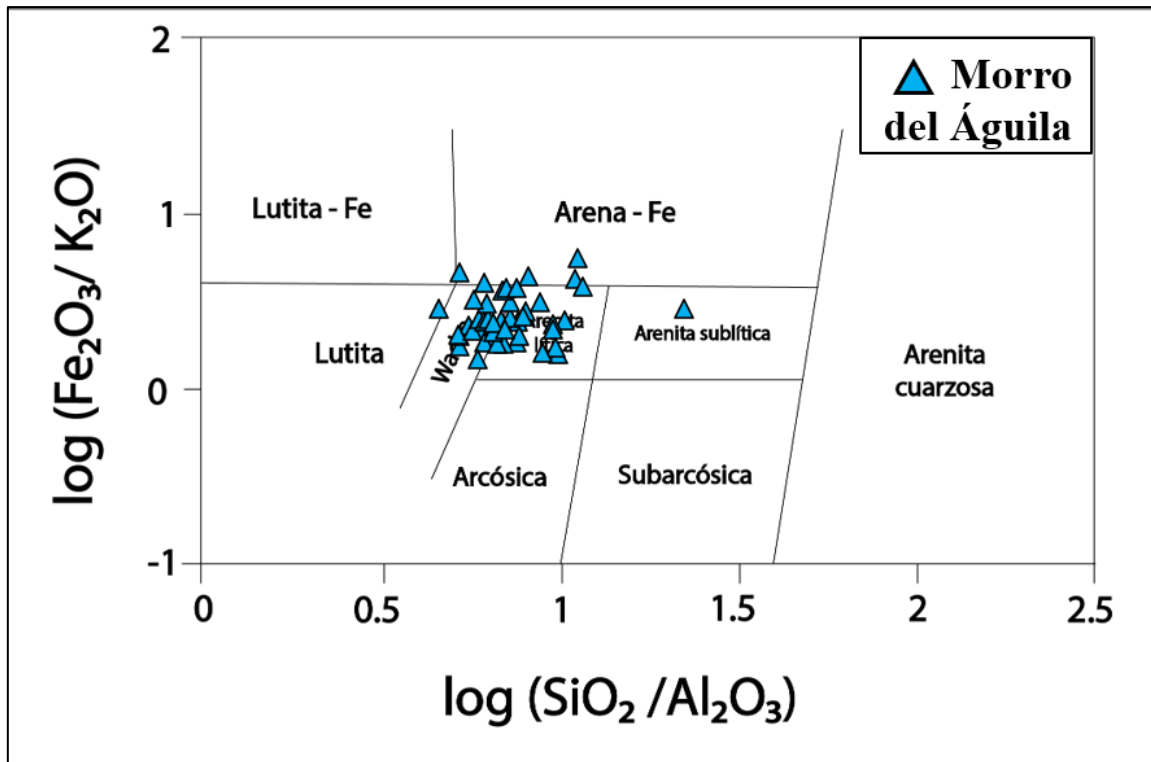


Figura 3.31. Diagrama ternario de tipo de litología (modificado de Herron, 1988) para muestras del perfil Morro del Águila.

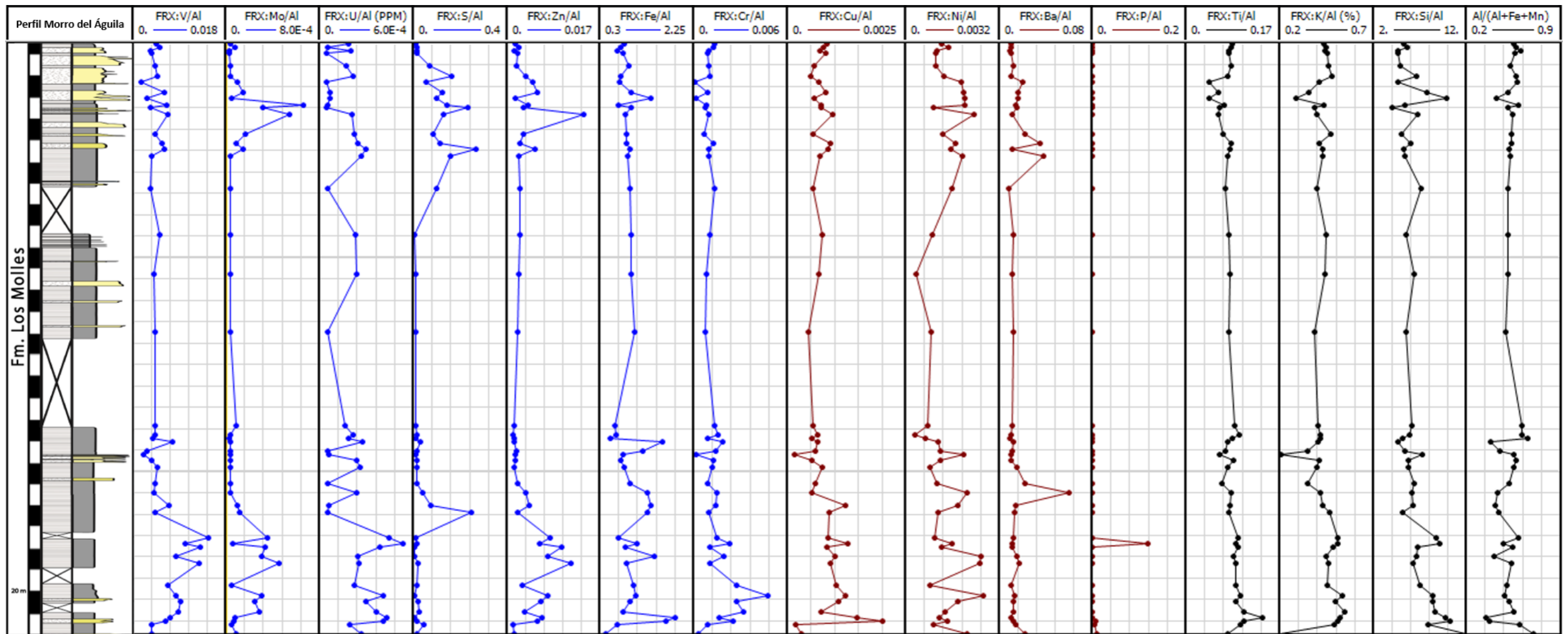


Figura 3.32. Perfiles de concentración de cada elemento estudiado estandarizado con el aluminio. Carrera 1: perfil sedimentológico. Carreras 2 - 8: elementos característicos de ambientes reductores como V, Mo, U, S, Zn, Fe, Cr (curvas y puntos azules). Carreras 9 - 12: elementos relacionados a la paleoproduktividad y materia orgánica como Cu, Ni, Ba, P, (curvas y puntos marrones). Carreras 13 - 16: elementos relacionados a tipos de aporte y ambientes como Ti, K, Si y la relación $Al/(Al+Fe+Mn)$ en curvas y puntos negros. Perfil Morro del Águila.

Vanadio (V): desde la base del perfil hacia los 60 m se observa un pulso incremental en la concentración (430 ppm aprox.), que luego disminuye en torno a los 140 ppm y se mantiene hasta el tope del perfil.

Molibdeno (Mo): se observa un incremento en tres pulsos desde los 5 a los 60 m (hasta 14 ppm), luego disminuyendo a valores mínimos hasta los 230 m, donde se registra un nuevo incremento de magnitudes similares al indicado para la porción basal del perfil.

Uranio (U): de manera similar al Mo y V, el uranio presenta un pulso de enriquecimiento (hasta 13 ppm) hacia la base del perfil, para luego exhibir una disminución, con fluctuaciones a partir de los 160 m, no llega a superar las concentraciones alcanzadas en la base.

Azufre (S): se registran valores bajos sobre la base del perfil, a excepción de un pico a los 65 m. Esta tendencia continúa hasta registrar un pulso de aumento en la concentración a los 225 m, que luego disminuye a 4 metros del final del perfil.

Zinc (Zn): se observa un pulso de aumento desde los 5 a 56 m, desde donde disminuye hasta los valores mínimos registrados (en torno a los 50 ppm) hacia el final del perfil, a excepción de un nivel aislado en los 241 m.

Hierro (Fe): se identifica un pulso de enriquecimiento en el tercio basal del perfil (5 – 90 m) caracterizado por 3 picos donde se alcanzan los valores máximos de hierro. Luego los valores se mantienen en torno al promedio, con la excepción de un nivel ubicado a los 251 m.

Cromo (Cr): de manera similar a otros elementos paleorredox anteriormente descritos, el cromo evidencia un pulso de aumento en la concentración en la base del perfil (5 - 35 m) para luego disminuir sus valores en torno a los 40 ppm y continuar con leves fluctuaciones de concentración hasta el final de la secuencia.

Cobre (Cu): el cobre registra una tendencia en sus valores máximos en la base del perfil no demarcando nítidamente pulsos durante el primer tercio de éste. Luego se registran

disminuciones leves en las concentraciones que se mantienen con leves fluctuaciones hasta el tope de la sección.

Níquel (Ni): Se registra un aumento en la concentración evidenciado por picos entre los 27 - 35 y 72 - 78 m. Luego las concentraciones disminuyen en toda la sección media del perfil para volver a aumentar en el tercio superior, con pulsos de magnitud algo menor que en la base del perfil.

Bario (Ba): se evidencian valores bajos promediando los 350 ppm en la sección basal, registrándose un pico máximo a los 65 m. Luego se mantiene la misma tendencia hasta el tope de la secuencia, con dos picos de menor magnitud a los 218 - 220 m.

Fósforo (P): no se detectan valores en toda la sección salvo una muestra a los 42 m.

Titanio (Ti): se registran las mayores concentraciones de este elemento en el tercio basal del perfil, que disminuyen paulatinamente hacia valores medios. En el tercio final se evidencia un descenso de la concentración en el intervalo 247 - 265 m.

Potasio (K): desde el comienzo del perfil hasta los 70 m se aprecia un pulso de alta concentración de potasio. Luego esta tendencia se hace menor hacia la sección media, aumentando levemente en el tercio final.

Silicio (Si): se registran altas concentraciones en la primera mitad del tercio basal de la secuencia. Luego, a partir de los 58 m, descienden a valores menores y se mantiene la tendencia con fluctuaciones menores hacia el tramo apical, registrándose, sin embargo, un pico de aumento en la concentración a los 250 m.

Relación $Al/(Al+Fe+Mn)$: se registran valores fluctuantes de este cociente en el primer tercio del perfil (0 - 100 m) con valores que no sobrepasan el 0,7 y exhiben 3 disminuciones respecto de los valores medios, tocando los valores mínimos registrados en torno al 0,4. Luego la tendencia es a mantenerse estable en torno a los 0,55 hasta el tope de la secuencia.

3.6. Difracción de rayos X (XRD)

3.6.1. Perfil Matuasto

A continuación, se expone la tabla de resultados obtenidos del análisis de DRX sobre 20 muestras del perfil El Matuasto (tablas 3.4 y 3.5). Luego se disponen diagramas ternarios litológicos de *shale* donde se volcaron los valores de cada mineral obtenido (minerales de sílice, carbonatos y arcillas), resaltando las características silíceas del perfil El Matuasto (figura 3.33).

En los primeros cuatro valores de la sección (0 - 30 m) se observa una disminución de feldespato potásico con aumento de caolinita, el cual comienza a disminuir hacia el techo de este intervalo. Esta región basal se caracteriza por poseer minerales como cuarzo y feldespato potásico en fracción arena, y van acompañados de la disminución de los términos pelíticos.

La sección media del perfil (30 - 90 m) se caracteriza por la disminución de cuarzo, el incremento notable de carbonato de calcio y, en menor medida, de arcilla total, con predominio de esmectita, aunque los porcentajes de arcilla del análisis son menores al 20%.

En el tercio superior del perfil (90 - 116 m) se aprecia un intervalo pelítico más definidamente silicoclástico con disminución de carbonatos. A diferencia de las secciones subyacentes, las arcillas de este intervalo se caracterizan por el incremento de la caolinita y del interestratificado illita/esmectita.

De acuerdo con la figura 3.33, al comparar la composición mineral de las rocas del perfil El Matuasto con algunas rocas *shale* del hemisferio norte (Wu *et al.*, 2016) como las presentes en las formaciones Barnett (Plummer y Moore, 1922) del Carbonífero Superior, Marcellus (Hall, 1839) de edad Devónico Medio a Superior, Haynesville (Goebel, 1950) del Jurásico Superior, Fayetteville (Simonds, 1891) del Pennsylvaniano, Eagle Ford (Hill, 1887) de edad Cenomaniano-Turoniano y Wolfcamp (Udden, 1917) del Cisuraliano, los tramos estudiados tienen una composición similar en cuarzo y carbonatos, pero con menos filosilicatos: los valores de arcilla total están en su mayoría por debajo del 20% con un promedio de 10%. Las

shales previamente mencionadas estudiadas por Wu *et al.* (2016) por otro lado, tienen valores de arcilla en torno a un 25% y 50% en su composición promedio. En la figura 3.35 Se puede apreciar con mayor detalle en la variación vertical de los perfiles mineralógicos de las 3 secciones del perfil El Matuasto.

Perfil El Matuasto - Difracción de rayos X								
Muestra	Roca Total							
	Cuarzo	Feldespatos		Carbonatos	Sulfatos	Pirita	Otros	Arcillas
		F. postásico	Plagioclasa	Calcio	Yeso			
12992	68	3	5	Traza	7		5	12
12989	69	4	8	Traza	2		5	12
12984	58	2	6	8	12		5	9
12978	61	4	7	7	6		5	10
12973	67	2	5	5	5		5	11
12969	47	2	2	8	2		5	34
12965	73	3	2	5	T		5	12
12960	66	2	5	8	2		5	12
12954	65	4	4	5	2		5	15
17449	65	3	4	13			5	10
17443	55	4	4	21	2		5	9
17439	66	5	4	11	Traza		5	9
17434	64	4	4	15			5	8
17428	76	5	2	7			5	5
17424	79	4	Traza	6			5	6
17419	80	5	Traza	2			5	8
17414	82	3	Traza	4			5	6
17409	80	3	Traza	2			5	10
17405	84	3	Traza	2			5	6
17401	83	2	Traza	3			5	7

Tabla 3.4. Valores de difracción de rayos x (DRX) en 20 muestras de roca total del perfil El Matuasto.

Perfil El Matuasto - Difracción de rayos X											
Muestra	Arcillas										
	I / M	cristalin.	Smectita	cristalin.	Interestrat. Illita-Esmectita			Clorita	cristalin.	Caolinita	cristalin.
					Indif.						
					%	cristalin.	c. exp.				
12992	30	Buena	15	Mala	10	Mala	No cuant.			45	Muy buena
12989	20	Buena	15	Mala	10	Mala	No cuant.			55	Muy buena
12984	20	Buena	10	Mala	10	Mala	No cuant.			60	Buena
12978	25	Buena	10	Mala	15	Mala	No cuant.			50	Muy buena
12973	20	Buena	15	Mala	15	Mala	No cuant.			50	Muy buena
12969	5	Buena	75	Buena	5	Mala	No cuant.	Traza		15	Buena
12965	5	Buena	60	Buena	5	Mala	No cuant.	5	Mala	25	Buena
12960	10	Buena	50	Mala	10	Mala	No cuant.	Traza		30	Buena
12954	15	Buena	60	Regular	5	Mala	No cuant.	Traza		20	Buena
17449	10	Buena	60	Buena	5	Mala	No cuant.			25	Buena
17443	10	Buena	65	Regular	5	Mala	No cuant.			20	Buena
17439	15	Buena	60	Regular	5	Mala	No cuant.			20	Buena
17434	15	Buena	45	Mala	5	Mala	No cuant.	Traza		35	Buena
17428	15	Buena	35	Mala	10	Mala	No cuant.			40	Buena
17424	15	Buena	Traza	Buena	25	Regular	40			60	Buena
17419	15	Buena	Traza	Buena	20	Mala	No cuant.			65	Buena
17414	15	Buena	Traza	Buena	25	Mala	No cuant.			60	Muy buena
17409	10	Buena	Traza	Buena	20	Mala	No cuant.			70	Buena
17405	5	Buena	5	Mala	10	Mala	No cuant.			80	Buena
17401	10	Buena	5	Mala	10	Mala	No cuant.			75	Muy buena

Tabla 3.5. Valores de difracción de rayos x (DRX) de 20 muestras de arcillas pertenecientes al perfil El Matuasto.

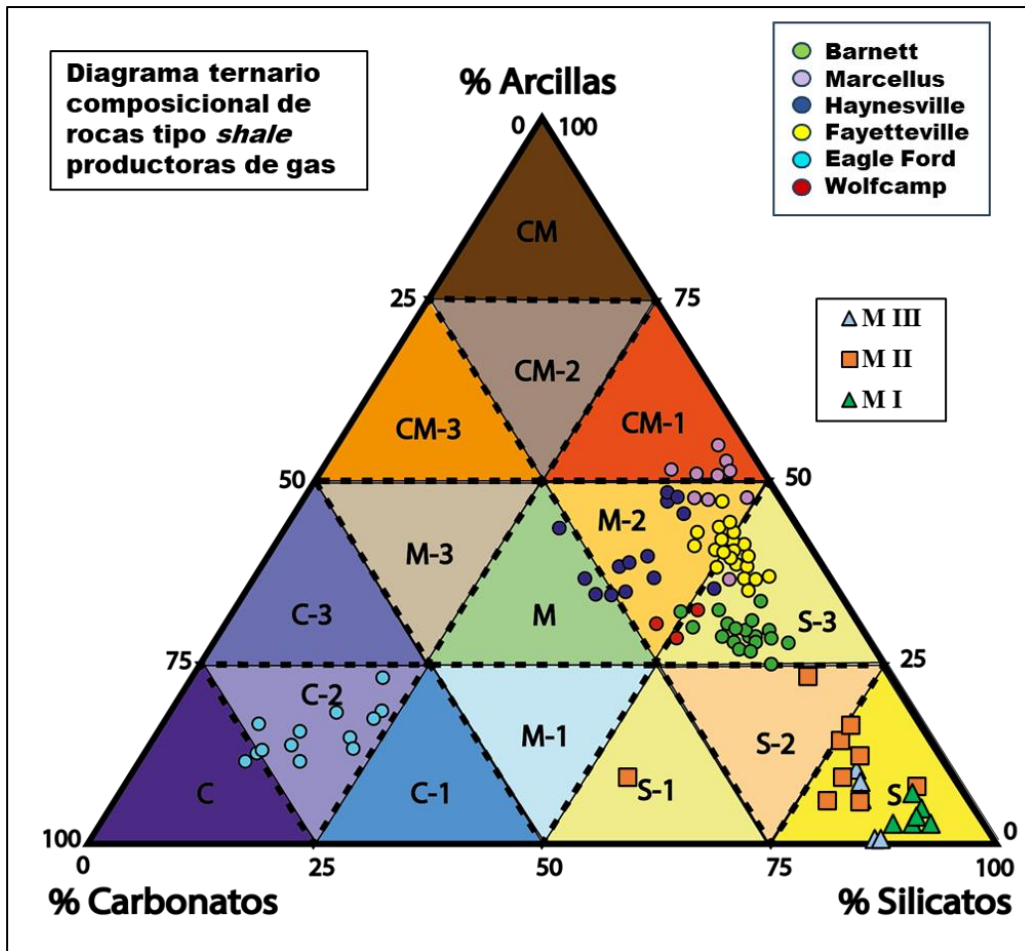


Figura 3.33. Diagrama ternario de litofacies de shale del perfil El Matuasto (con sus tres secciones, MI en triángulos verdes, MII como cuadrados anaranjados, y MIII en triángulos celestes), comparado con rocas shale del hemisferio norte (círculos de colores) elaborado a partir de datos de minerales de sílice, carbonatos y arcillas obtenidos por DRX. Referencias de los campos: 1) Grupo de litofacies de shale silíceas, S: litofacies de shale silícea, S-1: litofacies de shale silícea rica en carbonato, S-2: litofacies shale mixta, S-3: litofacies de shale rica en arcillas. 2) Grupo de litofacies de shale calcáreas: C: litofacies de shale calcárea, C-1: litofacies de shale calcárea rica en sílice, C-2: litofacies de shale calcárea mixta, C-3 litofacies de shale calcárea rica en arcillas. 3) Grupo de litofacies de shale arcillosa: CM: litofacies de shale arcillosa, CM-1: litofacies de shale arcillosa rica en sílice, CM-2: litofacies de shale arcillosa mixta, C-M3: litofacies de shale arcillosa rica en carbonato. 4) Grupo de litofacies de shale mixta: M: litofacies de shale mixta, M-1: litofacies

de shale mixta calcáreo/silíceo, M-2: litofacies de shale mixta arcilloso/silíceo, M-3: litofacies de shale mixta arcilloso/calcáreo (modificado de Wu et al., 2016).

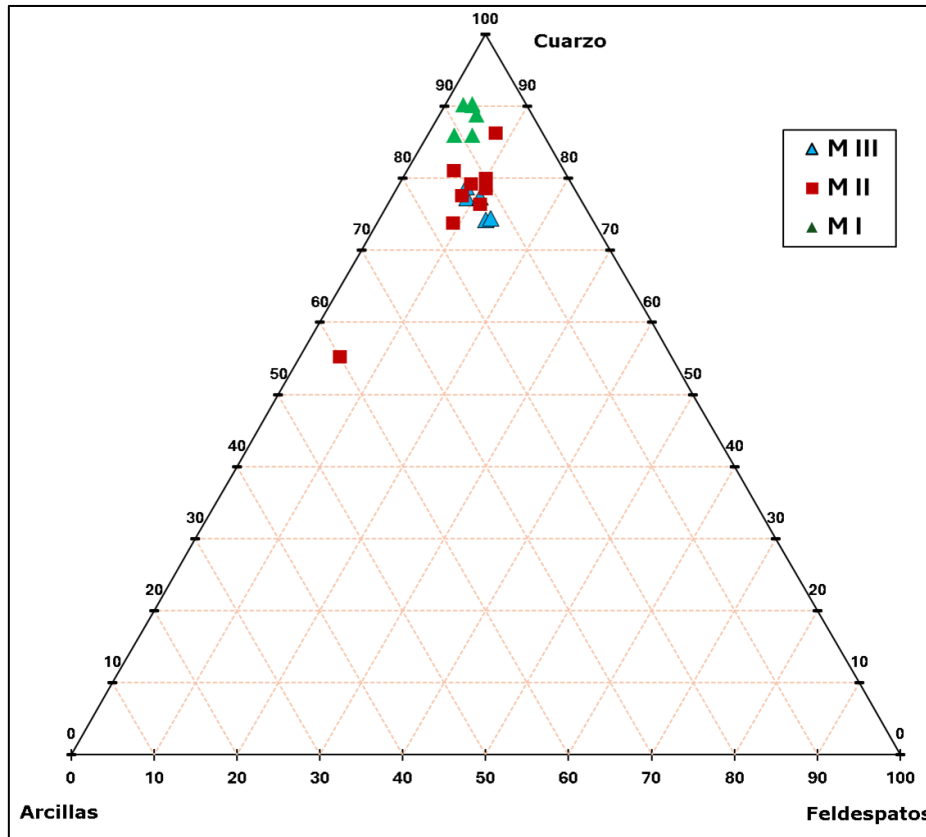


Figura 3.34. Diagrama ternario de composición mineralógica con porcentaje de feldespatos – cuarzo -arcillas a partir de la cuantificación de los difractogramas de la roca total perfil El Matuasto, secciones Matuasto I (MI), Matuasto II (MII) y Matuasto III (MIII).

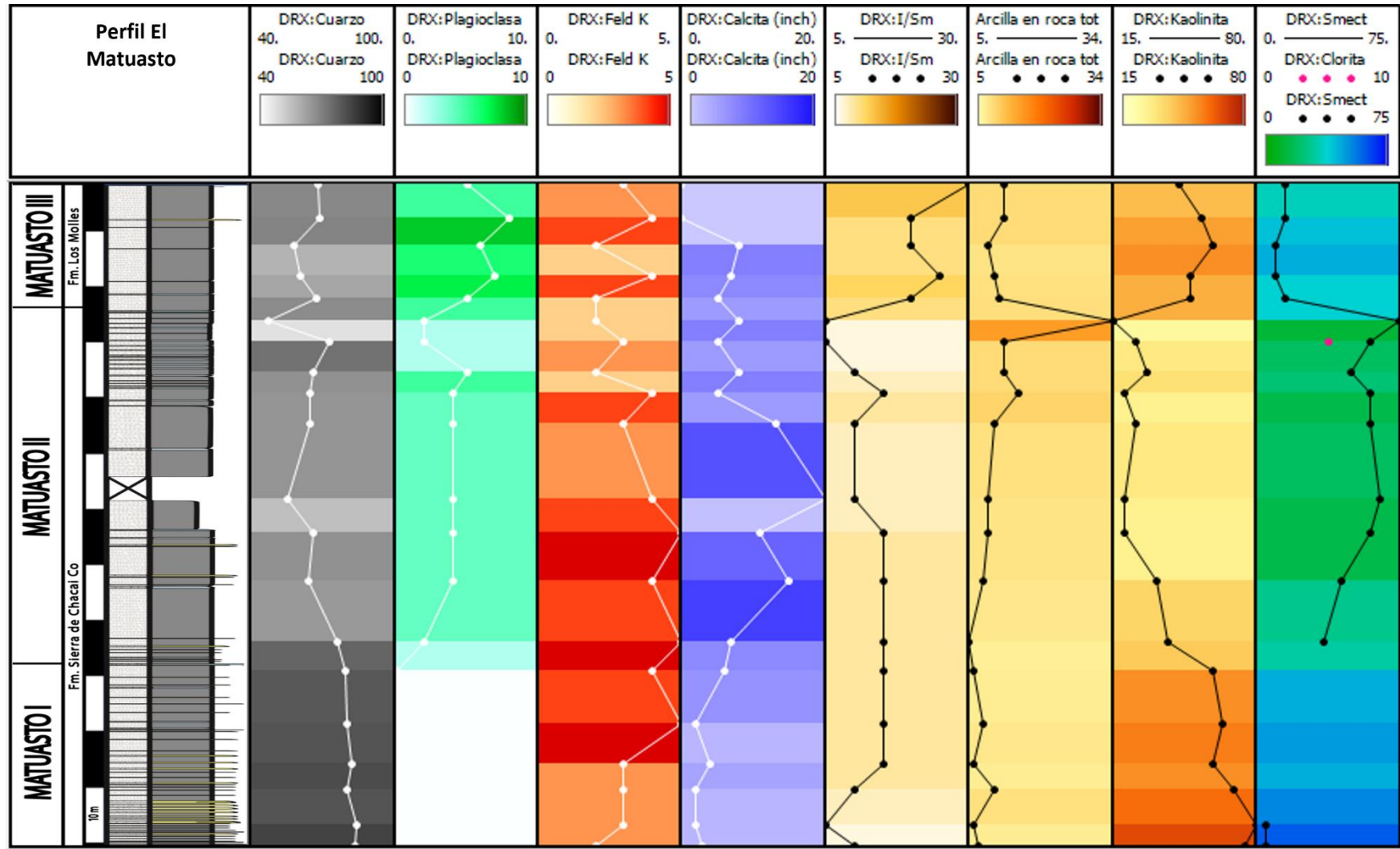


Figura. 3.35. Perfiles mineralógicos a partir de difractogramas de roca total en 10 muestras del perfil El Matuasto.

3.6.2. Perfil Morro del Águila

En el análisis de la composición total de la roca se identifica una alta participación de filosilicatos (promedio 45% del volumen total de la roca), lo cual se corresponde con el tipo de litología (lutitas) analizada. El cuarzo es el mineral más abundante (figura 3.37), fundamentalmente en la base del perfil, con un 39% de media en volumen total de roca y, por último, los minerales del grupo de los feldespatos, en los que se documenta un predominio de las plagioclasas, sobre los feldespatos alcalinos. Como mineral accesorio se registra la presencia de pirita, aunque en cantidades no cuantificables, apenas expresada en trazas. La ausencia de carbonatos (por ejemplo, calcita, dolomita) en las lutitas analizadas (tabla 3.6), impidió la realización de un diagrama ternario de carbonatos - arcillas - minerales de sílice.

De los resultados de la fracción arcilla, resulta evidente que los minerales intercalados de illita/esmectita representan la fase más abundante. Debido al alto contenido de capas no expandibles (80% de capas de illita en las interestratificadas), se asume una composición para estos minerales de tipo illita, con la fórmula general: $(Al, Fe, Mg, Ti)_{2-3} (Si, Al)_4 O_{10} (OH)_2 (K^+, Na^+, Ca^{2+})_{0,5-1}$. En estos minerales predominan los cationes K, Al, Ti y, en menor medida, Mg y Na, por lo que en primera instancia se interpretan como la principal fuente de estos elementos. En las muestras Mda II 3A y Mda 26A, cercanas a la base del perfil analizado, se destaca la participación de clorita del orden del 10%, que, según los picos obtenidos en los difractogramas, corresponde a clorita rica en hierro. Hacia la parte superior del perfil se observan una muestra en la que se registra clorita con un contenido inferior al 5%. Finalmente, se menciona la presencia de caolinita, aunque con una participación muy baja (trazas).

Perfil Morro del Águila - Difracción de rayos X										
Muestra	Roca Total					Fracción Arcilla <2µm				
	Filosilicatos	Cuarzo	Feldespatos		Pirita	Interestrat. illita/esmectita		Illita	Clorita	Caolinita
			Plagioclasas	Potásicos		% illita en interestrat.	%			
Mda II 91 A	55	24	14	7		80	100			
Mda II 86 A	50	29	14	7		80	96		4	
Mda II 33 A	38	43	12	7	Trazas	80	100			
Mda II 3A	49	35	15	1		80	87		13	
Mda 79 A	42	36	15	7		80	98		2	
Mda 75 A	50	29	12	9		80	100		Trazas	Trazas
Mda 58 B	35	54	7	4		80	100			
Mda 41 A	46	38	10	6		80	100		Trazas	
Mda 26 A	46	47	2	5		80	88		12	Trazas
Mda 17 A	41	57		2		80	99			1

Tabla 3.6. Composición mineralógica a través de difracción de rayos X (roca total y fracción arcilla) en 10 muestras del perfil Morro del Águila.

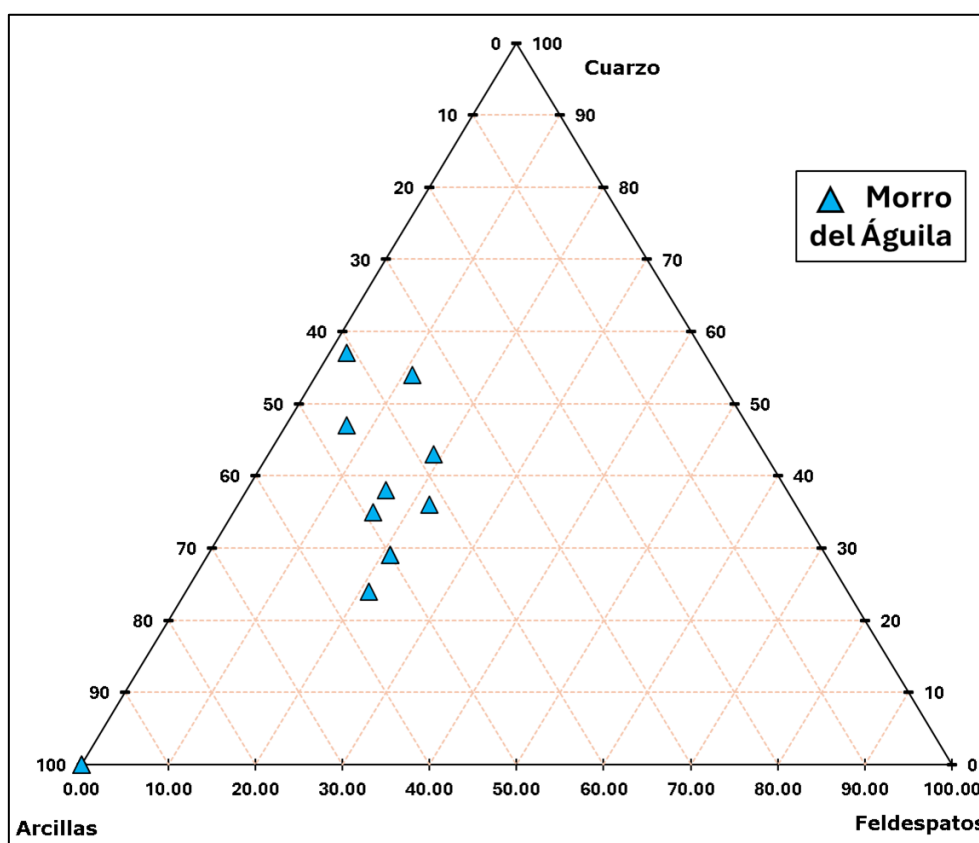


Figura. 3.36. Diagrama ternario de composición mineralógica con porcentaje de feldespatos - cuarzo - arcillas a partir de la cuantificación de los difractogramas de roca total del perfil Morro del Águila.

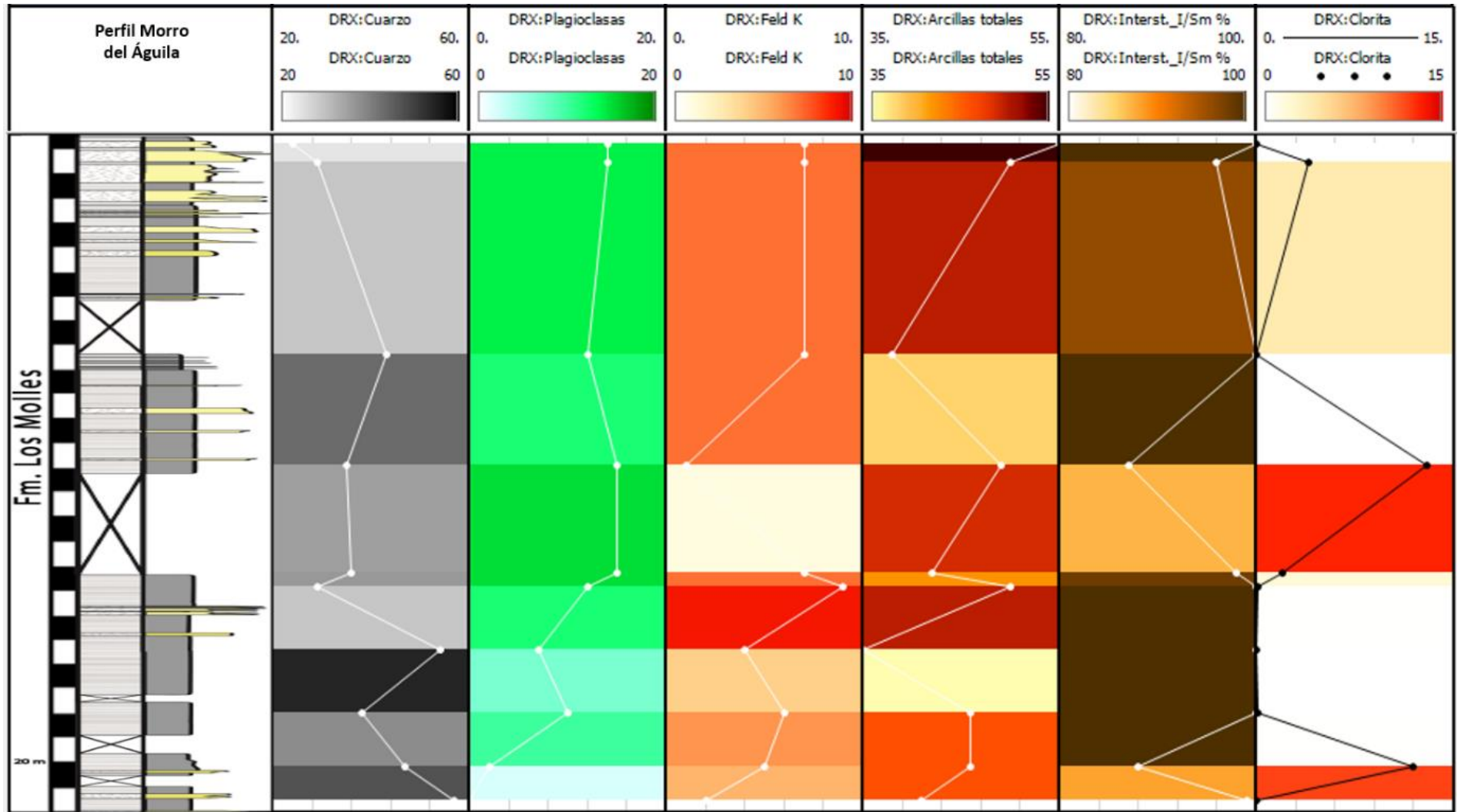


Figura 3.37. Perfiles mineralógicos a partir de difractogramas de roca total en 10 muestras del perfil Morro del Águila.

3.7. Transformada de Fourier del espectro infrarrojo (FTIR)

Se analizaron 89 muestras pertenecientes al perfil El Matuasto, donde se obtuvo una matriz de 3500 números de onda del espectro infrarrojo cercano a medio ($450 - 4000 \text{ cm}^{-1}$), con las cuales se efectuaron gráficos de curvas de cada muestra del perfil El Matuasto en las figuras 3.38 y 3.39.

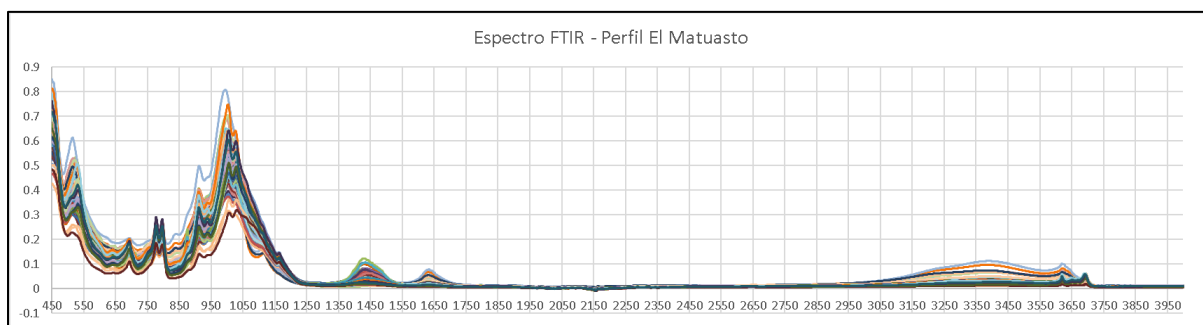


Figura 3.38. Curvas de frecuencias en números de onda pertenecientes a las 89 muestras del perfil El Matuasto.

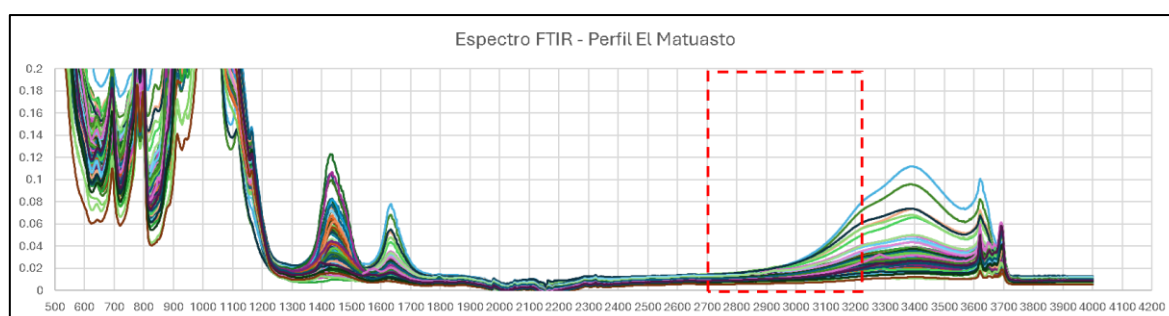


Figura 3.39. Detalle del espectro utilizado para la caracterización de la materia orgánica (cuadro rojo). Perfil El Matuasto.

La información obtenida en dicho análisis se utilizó para caracterizar la materia orgánica de las muestras de fangolitas relevadas en el perfil mediante procesamientos estadísticos detallados a continuación. Para consultas de mayor detalle, revisar las matrices del Anexo 2.

3.8. Procesamientos estadísticos: análisis de componentes principales (PCA)

Como paso previo a cualquier estudio que involucre un número grande de variables a analizar,

se procede a realizar un análisis exploratorio de los datos disponibles. Con ese objetivo, se busca reducir las dimensiones del espacio multivariado (frecuencias) que supone el procesamiento del espectro infrarrojo total sobre muestras de roca, procediendo a hacer un análisis de componentes principales (PCA). Sobre un rango de 100 frecuencias del FTIR (2925 cm^{-1} - 3025 cm^{-1}) que corresponde a la absorbancia de la materia orgánica (Beriro y Vane, 2023), se investigó mediante análisis de componentes principales la relación entre esas 100 frecuencias y el carbono orgánico total (COT), la variable orgánica más inclusiva. Finalmente se encontró la mejor correlación entre el COT y el componente 2, como muestra la figura 3.40. A continuación, se exhibe la tabla con el análisis de la varianza total explicada (tabla 3.7) donde el componente 1 explica el 99,41%, el componente 2 el 0,54% y el componente 3 el 0,22%.

Varianza total explicada						
Componente	Autovalores iniciales			extracción		
	Total	% de la varianza	% acumulado	Total	% de la varianza	% acumulado
1	100.407	99.412	99.412	100.407	99.412	99.412
2	.551	.545	99.958	.551	.545	99.958
3	.022	.022	99.980	.022	.022	99.980
4	.010	.010	99.989			
5	.002	.002	99.991			
6	.001	.001	99.992			
7	.001	.001	99.993			
8	.000	.000	99.993			
9	.000	.000	99.994			
10	.000	.000	99.994			

Tabla 3.7. Varianza total explicada mediante 3 componentes que acumulan el 99,980 % del total.

En las figuras 3.40 y 3.41 se demuestra cómo los valores de COT registrados en las 89 muestras del perfil El Matuasto están relacionados en su magnitud con los valores positivos del componente 2 (“factor score 2”). Este resultado confirma que ese rango de frecuencias corresponde con la absorbancia de la materia orgánica total de la roca. El resto de los componentes no tienen relación alguna con el COT. Por último, en la figura 3.42 se detalla el

coeficiente de regresión de la correlación COT – Componente 2 ($R^2=0,535$).

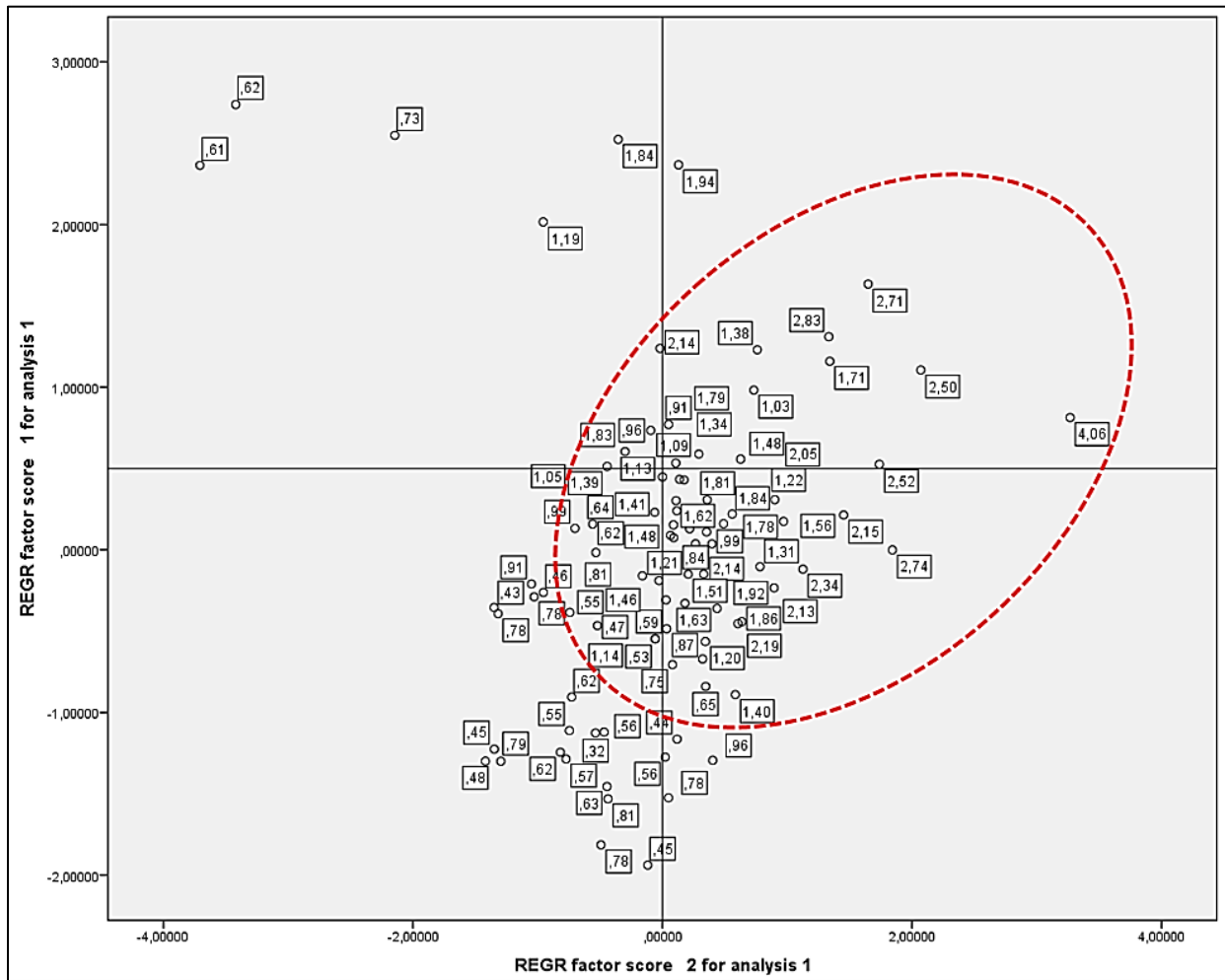


Figura 3.40. Distribución de valores de COT sobre los dos primeros componentes. ("factor score" 1 y 2). Notar la ubicación de los mayores valores (circulo punteado rojo) de COT de las 89 muestras del perfil El Matuasto en el espacio de ambos componentes y su relación con valores positivos del componente 2 ("factor score" 2).

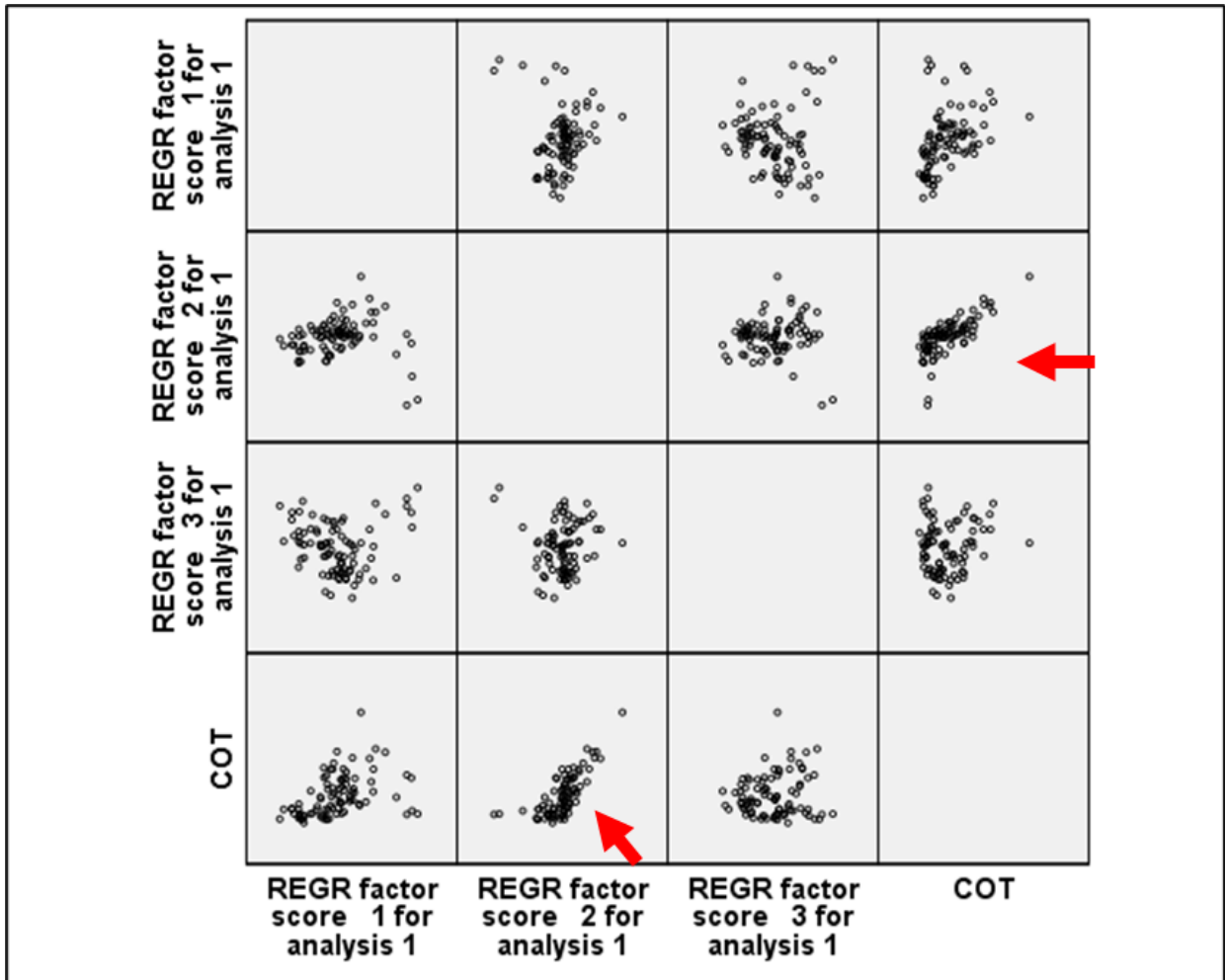


Figura 3.41. Matriz de correlación gráfica entre valores de COT y los 3 componentes principales del estudio. Nótese la correlación del COT (flecha roja) con el componente principal 2 (“factor score 2”). Análisis realizado sobre 89 muestras del perfil El Matuasto.

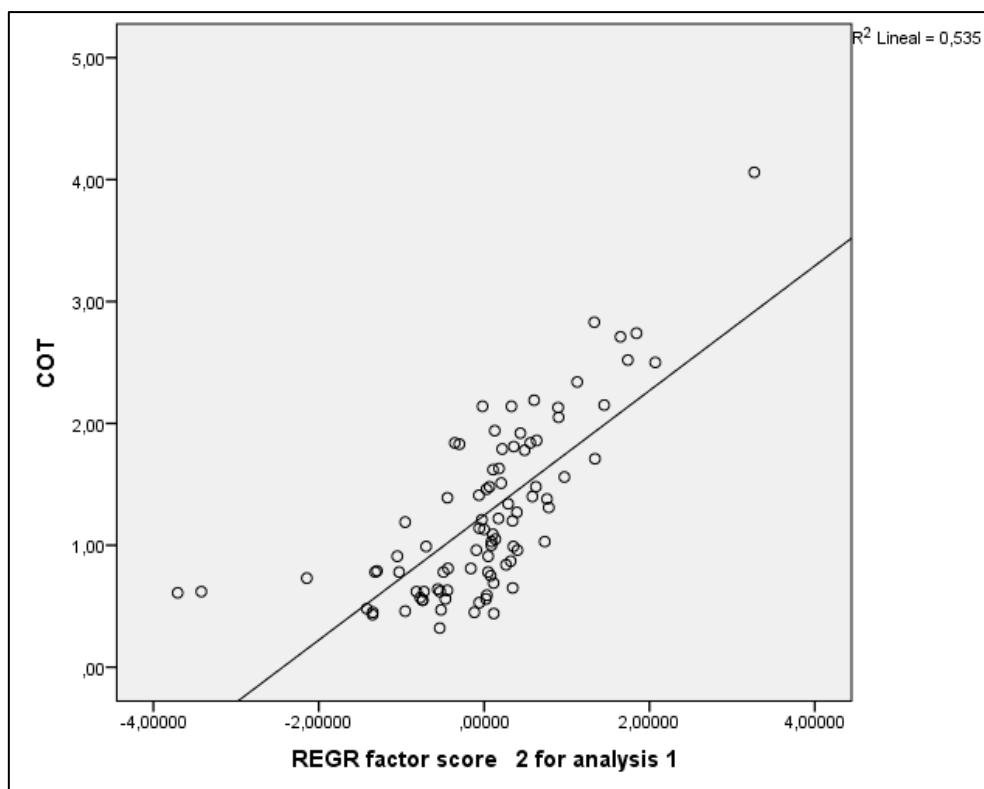


Figura 3.42. Gráfico de correlación entre COT y componente principal 2 (“factor score 2”), con un $R^2=0,535$. Análisis realizado sobre 89 muestras del perfil El Matuasto.

3.9. Procesamientos estadísticos: análisis de regresión lineal múltiple (MLR)

Como segunda etapa del análisis estadístico se procedió a distinguir, entre las 100 frecuencias identificadas como correspondientes a la materia orgánica, a aquellas relacionadas a variables analíticas de interés mediante análisis de regresión múltiple (para ver el proceso en detalle, revisar matrices y tablas del Anexo 2).

3.9.1. MLR entre datos de FTIR y parámetros de pirólisis (El Matuasto)

A continuación, se detallan los resultados del análisis de regresión múltiple entre datos de geoquímica orgánica y Transformada de Fourier del Espectro infrarrojo (FTIR), usando las 100 frecuencias ($2925 - 3025 \text{ cm}^{-1}$) que corroboraron el estudio de Beriro y Vane (2023) y pertenecen a la absorbancia de IR por parte de materia orgánica presente en la roca. El nivel de

significancia elegido para todos los casos es 0,05 (IBM SPSS Statistics). Para aquellos valores menores a 0,05 se rechaza la hipótesis nula (no existe relación entre las variables predictoras y la variable dependiente). El modelo elegido será el más simple (menor cantidad de variables predictoras) y es aquel que presente la mayor correlación y satisfaga el modelo geoquímico conceptual. El método de selección de variables utilizado es “hacia adelante” (*forwards*) que consiste en agregar las variables predictoras de a una recalculando el modelo, o hacia atrás (*backwards*) cuando se indique. La variable será aceptada cuando el valor de F sea significativo. Cabe señalar que este procesamiento solo tuvo lugar en las muestras del perfil El Matuasto ya que éstas muestras fueron analizadas con FTIR.

- **Análisis de regresión múltiple entre FTIR y COT**

Resumen del modelo ^f				
Modelo	R	R cuadrado	R cuadrado corregida	Error típ. de la estimación
1	,520 ^a	.271	.262	.60114
2	,843 ^b	.711	.704	.38081
3	,857 ^c	.734	.725	.36709
4	,884 ^d	.782	.771	.33471
5	,894 ^e	.800	.788	.32230

a. Variables predictoras: (Constante), @2925
b. Variables predictoras: (Constante), @2925, @3004
c. Variables predictoras: (Constante), @2925, @3004, @3024
d. Variables predictoras: (Constante), @2925, @3004, @3024, @2941
e. Variables predictoras: (Constante), @2925, @3004, @3024, @2941,
f. Variable dependiente: COT

Tabla 3.8. Perfil El Matuasto. Resumen de bondad de ajuste de los 5 modelos generados para caracterización del COT a partir de frecuencias de FTIR. Se trabaja finalmente con el

modelo 5. $R^2=0.8$

ANOVA ^a						
Modelo		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
5	Regresión	34.480	5	6.896	66.387	.000 ^f
	Residual	8.622	83	.104		
	Total	43.102	88			

a. Variable dependiente: COT
f. Variables predictoras: (Constante), @2925, @3004, @3024, @2941, @2967

Tabla 3.9. Perfil El Matuasto. Análisis de la varianza (ANOVA) del modelo 5. Suma de cuadrados: regresión (superior), residuos (central), total (inferior). Gl: grados de libertad del modelo, de los residuos y total. Media cuadrática: regresión (superior) y residuos (inf.).

Test F (F) de la regresión. Significancia de la regresión.

Coeficientes ^a						
Modelo		Coeficientes no estandarizados		Coeficientes tipificados	t	Sig.
		B	Error típ.	Beta		
5	(Constante)	-.154	.178		-.861	.391
	@2925	-331.287	247.885	-1.608	-1.336	.185
	@3004	-1745.674	684.448	-10.114	-2.550	.013
	@3024	1186.754	398.107	7.476	2.981	.004
	@2941	2647.706	517.179	12.975	5.120	.000
	@2967	-1607.385	583.226	-8.273	-2.756	.007

a. Variable dependiente: COT

Tabla 3.10. Perfil El Matuasto. Coeficientes del modelo 5. Constante y frecuencias seleccionadas. Coeficientes no estandarizados: coeficiente (B), error típico del coeficiente. Coeficientes tipificados (Beta). Estadístico t (Student). Significancia del coeficiente. La frecuencia 2925 cm^{-1} , es levemente menos significativa que el resto de los coeficientes.

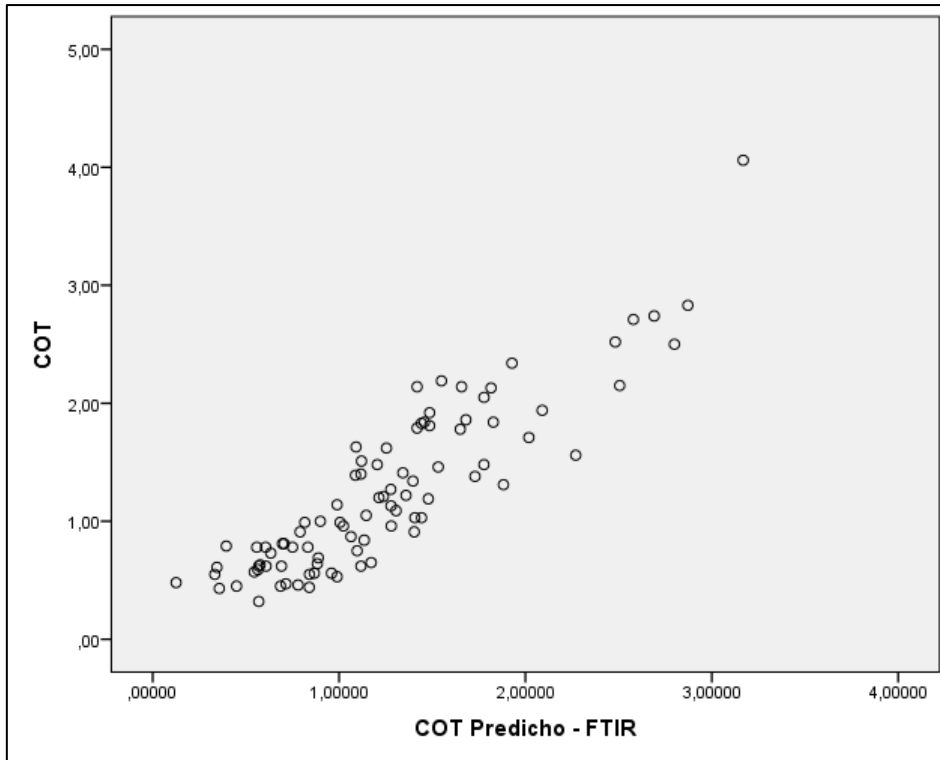


Figura 3.43. Gráfico de dispersión entre los valores medidos por pirólisis del COT y el COT predicho por el modelo generado a partir de frecuencias de FTIR. Análisis realizado sobre 89 muestras del perfil El Matuasto.

- **Análisis de regresión múltiple entre FTIR y el IH.**

Resumen del modelo ^g				
Modelo	R	R cuadrado	R cuadrado corregida	Error típ. de la estimación
1	,454 ^a	.206	.197	58.43889
2	,652 ^b	.426	.412	49.98643
3	,699 ^c	.489	.471	47.44058
4	,741 ^d	.549	.528	44.79965
5	,763 ^e	.583	.557	43.37914
6	,777 ^f	.604	.575	42.48362

f. Variables predictoras: (Constante), @2925, @2968, @2941, @3020, @3009, @2932
g. Variable dependiente: IH

Tabla 3.11. Perfil El Matuasto. Resumen de bondad de ajuste de los 6 modelos de caracterización del IH generados a partir del FTIR. Se trabaja finalmente con el modelo 6, con sus frecuencias detalladas como variables predictoras (f). $R^2=0.604$.

ANOVA ^a						
Modelo		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
6	Regresión	226109.849	6	37684.975	20.880	,000 ^g
	Residual	147998.353	82	1804.858		
	Total	374108.202	88			

a. Variable dependiente: IH
g. Variables predictoras: (Constante), @2925, @2968, @2941, @3020, @3009, @2932

Tabla 3.12. Perfil El Matuasto. Análisis de la varianza (ANOVA) del modelo 6. Suma de cuadrados: regresión (superior), residuos (central), total (inferior). Gl: grados de libertad del modelo, de los residuos y total. Media cuadrática: regresión (superior) y residuos (inf.).

Test F (F) de la regresión. Significancia de la regresión.

Coeficientes ^a						
Modelo		Coeficientes no estandarizados		Coeficientes tipificados	t	Sig.
		B	Error típ.	Beta		
6	(Constante)	-7.539	24.326		-310	.757
	@2925	-5896.550	49436.903	-.307	-.119	.905
	@2968	-276624.746	68910.929	-15.325	-4.014	.000
	@2941	440528.244	84020.807	23.172	5.243	.000
	@3020	238319.679	65748.334	15.812	3.625	.001
	@3009	-239229.330	91249.787	-15.170	-2.622	.010
	@2932	-148361.739	69659.999	-7.755	-2.130	.036

a. Variable dependiente: IH

Tabla 3.13. Perfil El Matuasto. Coeficientes del modelo 6 para la caracterización del IH. Constante y 6 frecuencias seleccionadas. Coeficientes no estandarizados: coeficiente (B), error típico del coeficiente. Coeficientes tipificados (Beta). Estadístico t (Student).

Significancia del coeficiente.

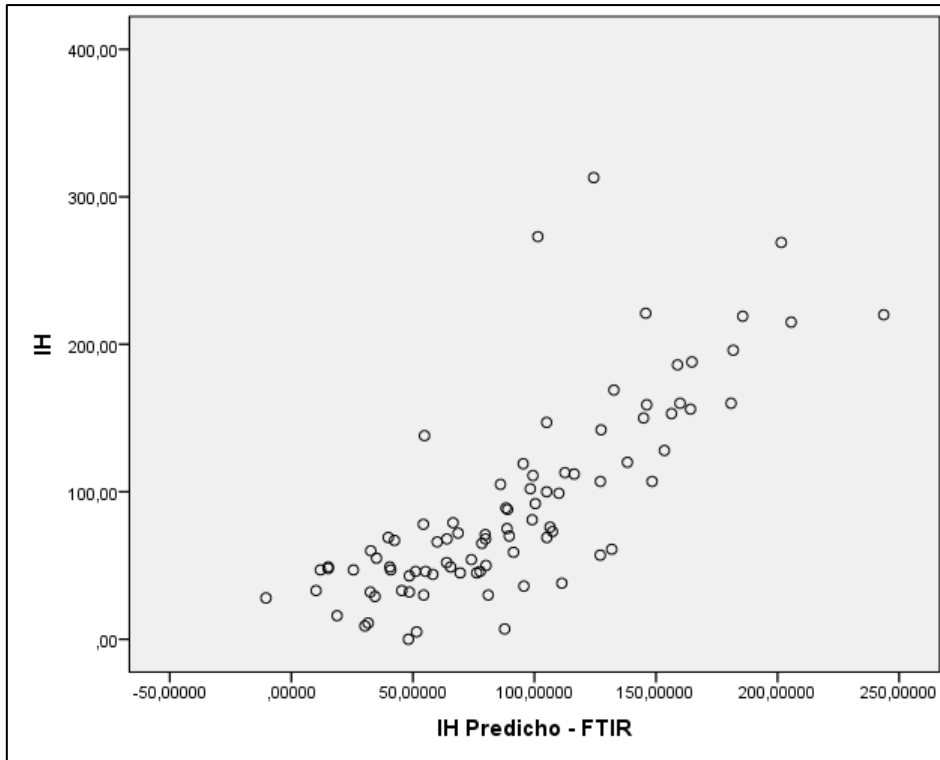


Figura 3.44. Perfil El Matuasto. Gráfico de dispersión entre los valores del IH medidos por pirólisis y el IH predicho por el modelo generado a partir de frecuencias de FTIR.

- **Análisis de regresión múltiple entre FTIR y el IO**

Resumen del modelo ^g				
Modelo	R	R cuadrado	R cuadrado corregida	Error típ. de la estimación
1	,309 ^a	.095	.085	50.18479
2	,540 ^b	.292	.276	44.65472
3	,637 ^c	.406	.385	41.13121
4	,675 ^d	.455	.429	39.63870
5	,711 ^e	.505	.476	37.99509
6	,728 ^f	.531	.496	37.23520

f. Variables predictoras: (Constante), @2925, @2973, @2951, @2998, @2937, @2965
g. Variable dependiente: IO

Tabla 3.14. Perfil El Matuasto. Resumen de bondad de ajuste de los 6 modelos de caracterización del IO generados. Se trabaja finalmente con el modelo 6. $R^2=0.531$.

ANOVA ^a						
Modelo		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
6	Regresión	128542.037	6	21423.673	15.452	.000 ^g
	Residual	113689.716	82	1386.460		
	Total	242231.753	88			

a. Variable dependiente: IO
g. Variables predictoras: (Constante), @2925, @2973, @2951, @2998, @2937, @2965

Tabla 3.15. Perfil El Matuasto. Análisis de la varianza (ANOVA) del modelo 6. Suma de cuadrados: regresión (superior), residuos (central), total (inferior). Gl: grados de libertad del modelo, de los residuos y total. Media cuadrática: regresión (superior) y residuos (inf.).

Test F (F) de la regresión. Significancia de la regresión.

Coeficientes ^a						
Modelo		Coeficientes no estandarizados		Coeficientes tipificados	t	Sig.
		B	Error típ.	Beta		
6	(Constante)	191.196	21.633		8.838	.000
	@2925	167971.132	39966.542	10.877	4.203	.000
	@2973	382877.731	89149.055	26.626	4.295	.000
	@2951	-340105.609	68467.647	-22.510	-4.967	.000
	@2998	-151677.795	38355.145	-11.423	-3.955	.000
	@2937	-236288.817	65178.794	-15.397	-3.625	.000
	@2965	169348.869	80530.454	11.586	2.103	.039

a. Variable dependiente: IO

Tabla 3.16. Perfil El Matuasto. Coeficientes del modelo 6 para la caracterización del IO. Constante y sus 6 frecuencias seleccionadas. Coeficientes no estandarizados: coeficiente (B), error típico del coeficiente. Coeficientes tipificados (Beta). Estadístico t (Student).

Significancia del coeficiente.

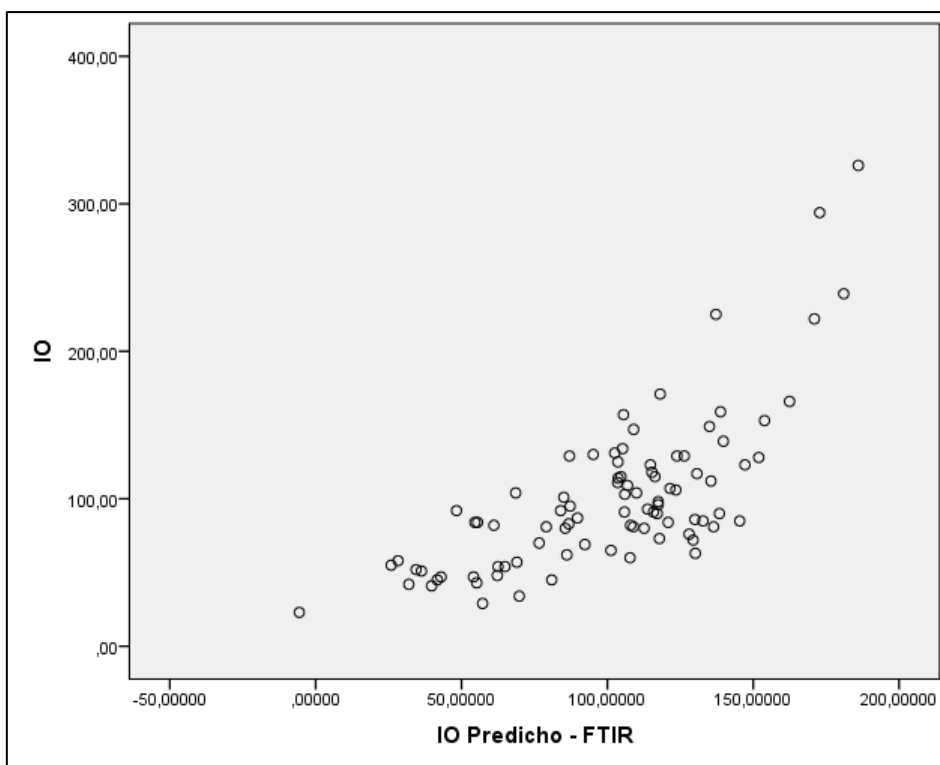


Figura 3.45. Perfil El Matuasto. Gráfico de dispersión entre los valores del IO medidos por pirólisis y aquel predicho por el modelo generado a partir de frecuencias de FTIR.

- **Análisis de regresión múltiple entre FTIR y Tmax**

Para la variable Tmax, se eligió el método de selección de variables independientes “hacia atrás” (“backwards”) ya que éste presentó una mejor correlación de que el método “hacia adelante” (“forwards”). Además, se procedió a eliminar un valor anómalo (“outlier”) de 480 °C.

Resumen del modelo ^p				
Modelo	R	R cuadrado	R cuadrado corregida	Error típ. de la estimación
15	,720 ^o	,518	,482	4.03479

o. Variables predictoras: (Constante), @3025, @2946, @2978, @2941, @2932, @2948
p. Variable dependiente: Tmax_sin_outlier_480

Tabla 3.17. Perfil El Matuasto. Resumen de bondad de ajuste de los 15 modelos de caracterización del Tmax generados, eligiéndose el último modelo (15). Se eliminó un valor de 480 °C por tratarse de un “outlier” anómalo. $R^2=0.518$.

ANOVA ^a						
Modelo		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
15	Regresión	1417.721	6	236.287	14.514	.000 ^p
	Residual	1318.643	81	16.280		
	Total	2736.364	87			

a. Variable dependiente: Tmax_sin_outlier_480
p. Variables predictoras: (Constante), @3025, @2946, @2978, @2941, @2932, @2948

Tabla 3.18. Perfil El Matuasto. Análisis de la varianza (ANOVA) del modelo 15. Suma de cuadrados: regresión (superior), residuos (central), total (inferior). Gl: grados de libertad del modelo, de los residuos y total. Media cuadrática: regresión (superior) y residuos (inf.).

Test F (F) de la regresión. Significancia de la regresión.

Coeficientes ^a						
Modelo		Coeficientes no estandarizados		Coeficientes tipificados	t	Sig.
		B	Error típ.	Beta		
15	(Constante)	435.150	2.223		195.714	.000
	@3025	-12482.949	1919.803	-9.822	-6.502	.000
	@2978	35296.817	5644.361	23.198	6.253	.000
	@2948	24825.108	10984.348	15.260	2.260	.027
	@2946	-37666.892	8586.657	-23.020	-4.387	.000
	@2941	-26598.956	6013.450	-16.200	-4.423	.000
	@2932	17000.947	4915.777	10.284	3.458	.001

a. Variable dependiente: Tmax_sin_outlier_480

Tabla 3.19. Perfil El Matuasto. Coeficientes del modelo 15 para la caracterización del Tmax. Constante y las 6 frecuencias seleccionadas. Coeficientes no estandarizados: coeficiente (B), error típico del coeficiente. Coeficientes tipificados (Beta). Estadístico t (Student).

Significancia del coeficiente.

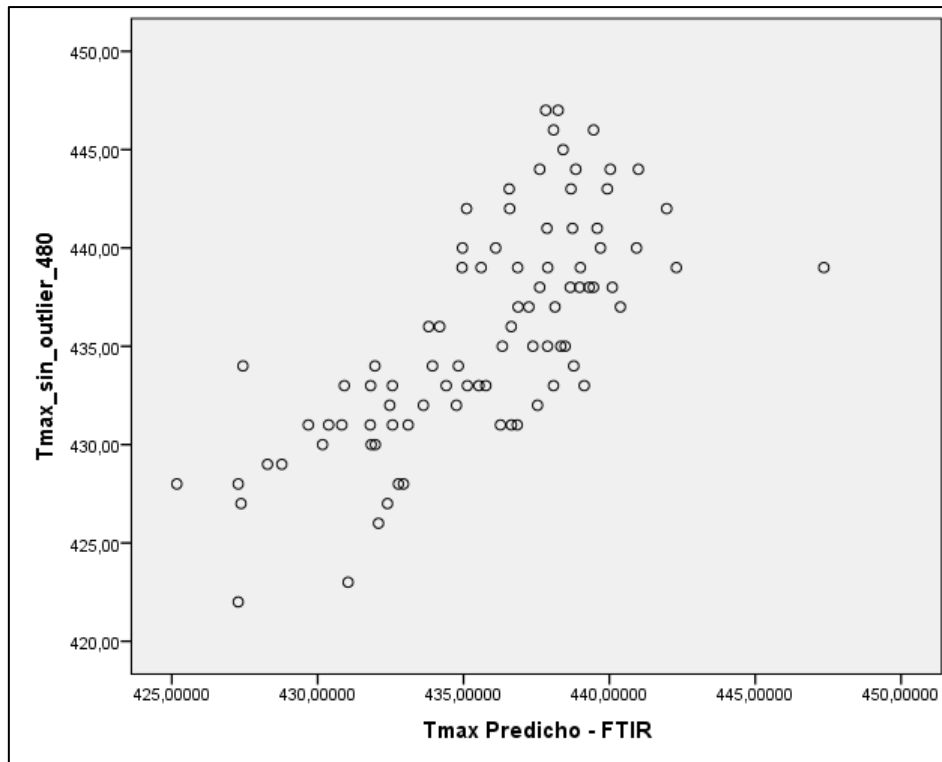


Figura 3.46. Perfil El Matuasto. Gráfico de dispersión entre los valores del T_{max} (con un valor “outlier” eliminado por tratarse de un valor anómalo) medidos por pirólisis y aquél predicho por el modelo generado a partir de frecuencias de FTIR.

3.9.2. MLR entre FTIR sobre datos de análisis de palinofacies (El Matuasto)

A continuación, se detallan los resultados del análisis de regresión múltiple entre datos de materia orgánica palinológica y la Transformada de Fourier del Espectro infrarrojo (FTIR), usando las 100 frecuencias de absorbancia de la MO (2925 – 3025 cm⁻¹).

- **Análisis de regresión múltiple entre FTIR y materia orgánica amorfa**

Resumen del modelo ⁱ				
Modelo	R	R cuadrado	R cuadrado corregida	Error típ. de la estimación
1	,664 ^a	.441	.435	16.415
2	,781 ^b	.610	.600	13.805
3	,798 ^c	.637	.625	13.379
4	,810 ^d	.656	.639	13.116
5	,824 ^e	.679	.660	12.735
6	,839 ^f	.705	.683	12.294
7	,857 ^g	.734	.711	11.744
8	,866 ^h	.751	.726	11.440

h. Variables predictoras: (Constante), @2927, @3004, @2925, @2989, @3020, @2939, @2934, @2991
i. Variable dependiente: Amorfo

Tabla 3.20. Perfil El Matuasto. Resumen de bondad de ajuste de los 8 modelos de caracterización de la materia orgánica amorfa total (“amorfo”) generados, trabajando con el último modelo (8). $R^2=0.751$

ANOVA ^a						
Modelo		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
8	Regresión	31502.244	8	3937.780	30.090	,000 ⁱ
	Residual	10469.346	80	130.867		
	Total	41971.590	88			

a. Variable dependiente: Amorfo
i. Variables predictoras: (Constante), @2927, @3004, @2925, @2989, @3020, @2939, @2934, @2991

Tabla 3.21. Perfil El Matuasto. Análisis de la varianza (ANOVA) del modelo 8. Suma de cuadrados: regresión (superior), residuos (central), total (inferior). Gl: grados de libertad del modelo, de los residuos y total. Media cuadrática: regresión (superior) y residuos (inf.). Test F (F) de la regresión. Significancia de la regresión.

Coeficientes ^a						
Modelo		Coeficientes no estandarizados		Coeficientes tipificados	t	Sig.
		B	Error típ.	Beta		
8	(Constante)	-41.898	6.546		-6.400	.000
	@2927	60176.303	28325.564	9.369	2.124	.037
	@3004	-107934.933	22538.432	-20.041	-4.789	.000
	@2925	-35360.694	28349.279	-5.501	-1.247	.216
	@2989	93150.288	30551.291	16.351	3.049	.003
	@3020	51829.638	14238.339	10.267	3.640	.000
	@2939	85381.206	21813.392	13.389	3.914	.000
	@2934	-82212.166	26318.223	-12.876	-3.124	.002
	@2991	-58658.953	25334.912	-10.346	-2.315	.023

a. Variable dependiente: Amorfo

Tabla 3.22. Perfil El Matuasto. Coeficientes del modelo 8 para la caracterización de la materia orgánica amorfa (“amorfo”). Constante y 8 frecuencias seleccionadas. Coeficientes no estandarizados: coeficiente (B), error típico del coeficiente. Coeficientes tipificados (Beta). Estadístico t (Student). Significancia del coeficiente.

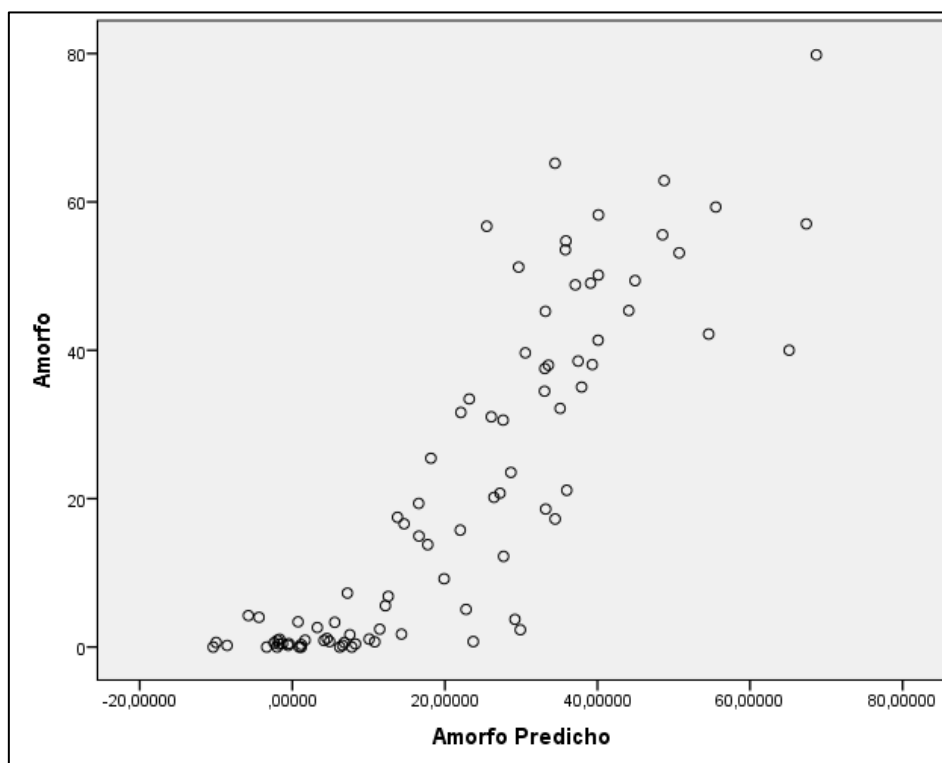


Figura 3.47. Perfil El Matuasto. Gráfico de dispersión entre los valores totales de la materia orgánica amorfa (“amorfo”) relevados por análisis de palinofacies y aquéllos predichos por el modelo generado a partir de frecuencias de FTIR.

- **Análisis de regresión múltiple entre FTIR y fitoclastos**

Resumen del modelo ^o				
Modelo	R	R cuadrado	R cuadrado corregida	Error típ. de la estimación
1	,640 ^a	.409	.247	14.555
2	,640 ^b	.409	.257	14.452
3	,639 ^c	.409	.267	14.357
4	,639 ^d	.408	.276	14.268
5	,638 ^e	.406	.284	14.185
6	,637 ^f	.406	.293	14.099
7	,636 ^g	.404	.301	14.024
8	,634 ^h	.402	.308	13.950
9	,632 ⁱ	.399	.314	13.893
10	,629 ^j	.396	.319	13.841
11	,626 ^k	.392	.323	13.797
12	,621 ^l	.386	.325	13.781
13	,613 ^m	.375	.321	13.816
14	,603 ⁿ	.364	.317	13.854

n. Variables predictoras: (Constante), @2969, @2936, @3017, @2956, @2953, @2932

o. Variable dependiente: Fitoclastos

Tabla 3.23. Perfil El Matuasto. Resumen de bondad de ajuste de los 14 modelos de caracterización de los fitoclastos totales relevados por análisis de palinofacies, trabajando con el último modelo (14). $R^2=0.364$. Método de selección de variables: “backwards” (hacia atrás).

ANOVA ^a						
Modelo		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
14	Regresión	9007.653	6	1501.276	7.822	,000 ^o
	Residual	15738.738	82	191.936		
	Total	24746.391	88			

a. Variable dependiente: Fitoclastos

o. Variables predictoras: (Constante), @2969, @2936, @3017, @2956, @2953, @2932

Tabla 3.24. Perfil El Matuasto. Análisis de la varianza (ANOVA) del modelo 14. Suma de cuadrados: regresión (superior), residuos (central), total (inferior). Gl: grados de libertad del modelo, de los residuos y total. Media cuadrática: regresión (superior) y residuos (inf).

Test F (F) de la regresión. Significancia de la regresión.

Coeficientes ^a						
Modelo		Coeficientes no estandarizados		Coeficientes tipificados	t	Sig.
		B	Error típ.	Beta		
14	(Constante)	66.920	7.508		8.913	.000
	@3017	-24377.882	6184.491	-6.220	-3.942	.000
	@2969	62621.981	23173.967	13.521	2.702	.008
	@2956	85542.952	28005.735	17.995	3.054	.003
	@2953	-89980.014	23912.708	-18.763	-3.763	.000
	@2936	-71975.869	24693.059	-14.679	-2.915	.005
	@2932	38168.966	21445.891	7.757	1.780	.079

a. Variable dependiente: Fitoclastos

Tabla 3.25. Perfil El Matuasto. Coeficientes del modelo 14 para la caracterización de los fitoclastos totales. Constante y 6 frecuencias seleccionadas. Coeficientes no estandarizados: coeficiente (B), error típico del coeficiente. Coeficientes tipificados (Beta). Estadístico t (Student). Significancia del coeficiente.

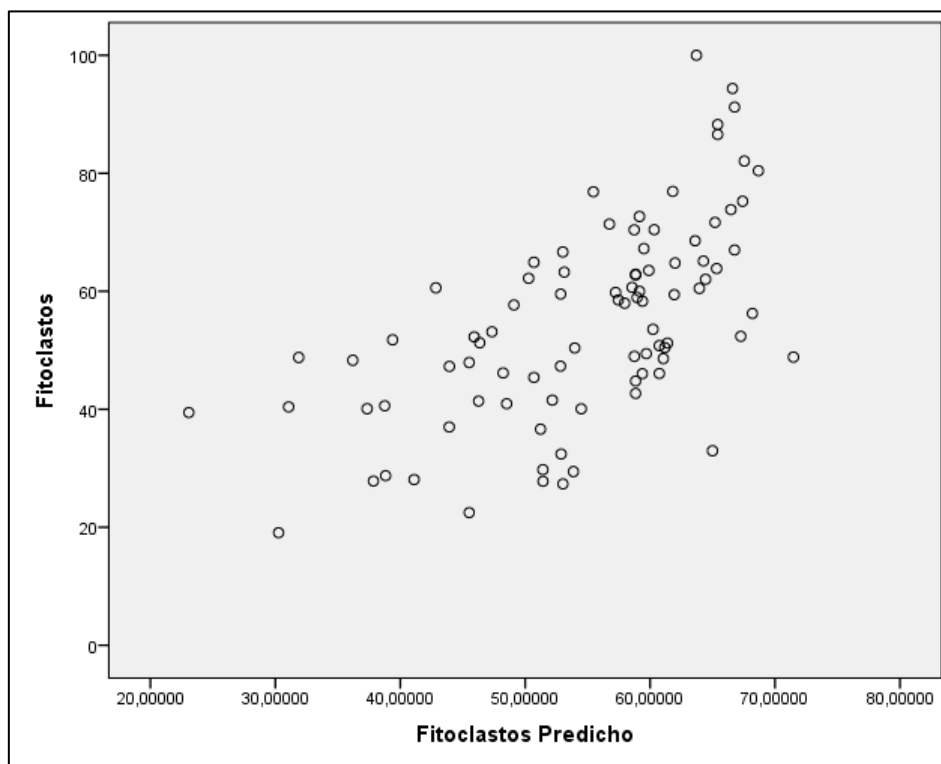


Figura 3.48. Perfil El Matuasto. Gráfico de dispersión entre los valores totales los fitoclastos relevados por análisis de palinofacies y aquéllos predichos por el modelo generado a partir de frecuencias de FTIR.

- **Análisis de regresión múltiple entre FTIR y Palinomorfos**

Resumen del modelo ^r				
Modelo	R	R cuadrado	R cuadrado corregida	Error típ. de la estimación
1	,709 ^a	.503	.366	15.071
2	,709 ^b	.503	.375	14.963
3	,709 ^c	.503	.383	14.857
4	,709 ^d	.502	.391	14.760
5	,708 ^e	.502	.399	14.666
6	,707 ^f	.500	.406	14.586
7	,706 ^g	.499	.412	14.514
8	,704 ^h	.496	.417	14.451
9	,704 ⁱ	.495	.423	14.375
10	,701 ^j	.491	.426	14.333
11	,698 ^k	.487	.429	14.304
12	,693 ^l	.480	.429	14.304
13	,693 ^m	.480	.435	14.226
14	,689 ⁿ	.474	.436	14.216
15	,686 ^o	.471	.439	14.167
16	,680 ^p	.463	.437	14.192
17	,670 ^q	.448	.429	14.301

q. Variables predictoras: (Constante), @2936, @2956, @2996
r. Variable dependiente: Palinomorfos

Tabla 3.26. Perfil El Matuasto. Resumen de bondad de ajuste de los 17 modelos de caracterización de las palinomorfos totales relevadas por análisis de palinofacies, trabajando con el último modelo (17). $R^2=0.448$. El método de selección de variables fue el “backwards” (hacia atrás).

ANOVA ^a						
Modelo		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
17	Regresión	14123.671	3	4707.890	23.021	,000 ^r
	Residual	17382.914	85	204.505		
	Total	31506.585	88			

a. Variable dependiente: Palinomorfos
r. Variables predictoras: (Constante), @2936, @2956, @2996

Tabla 3.27. Perfil El Matuasto. Análisis de la varianza (ANOVA) del modelo 17. Suma de cuadrados: regresión (superior), residuos (central), total (inferior). Gl: grados de libertad del modelo, de los residuos y total. Media cuadrática: regresión (superior) y residuos (inf.).

Test F (F) de la regresión. Significancia de la regresión.

Coeficientes ^a						
Modelo		Coeficientes no estandarizados		Coeficientes tipificados	t	Sig.
		B	Error típ.	Beta		
17	(Constante)	69.308	6.421		10.795	.000
	@2996	42188.332	7783.218	8.743	5.420	.000
	@2956	-90566.729	21358.966	-16.885	-4.240	.000
	@2936	43075.290	13840.711	7.786	3.112	.003

a. Variable dependiente: Palinomorfos

Tabla 3.28. Perfil El Matuasto. Coeficientes del modelo 17 para la caracterización de las palinomorfos totales. Constante y frecuencias seleccionadas (3 frecuencias). Coeficientes no estandarizados: coeficiente (B), error típico del coeficiente. Coeficientes tipificados (Beta).

Estadístico t (Student). Significancia del coeficiente.

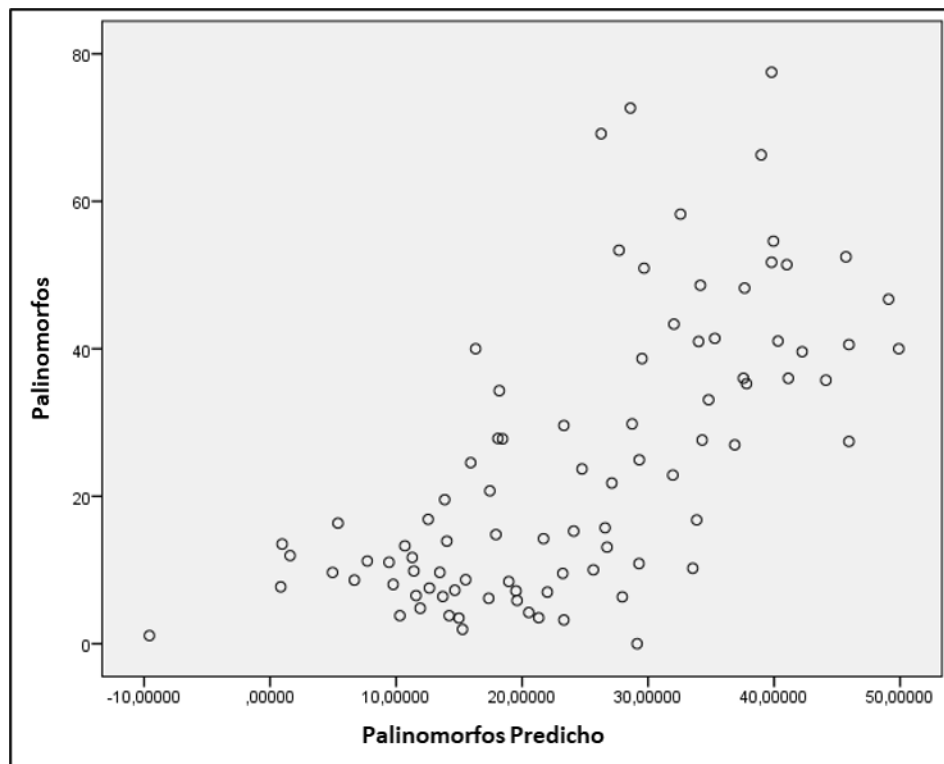


Figura 3.49. Perfil El Matuasto. Gráfico de dispersión entre los valores de palinomorfos totales relevados por análisis de palinofacies y aquéllos predichos por el modelo generado a partir de frecuencias de FTIR.

3.9.3. MLR entre FRX y parámetros de la pirólisis (El Matuasto)

A continuación, se detallan los resultados del análisis de regresión parcial entre datos de geoquímica orgánica y fluorescencia de rayos X (FRX). El nivel de significancia elegido para todos los casos es 0,05 (IBM SPSS Statistics). Para aquellos valores menores a 0,05 se rechaza la hipótesis nula (no existe relación entre las variables predictoras y la variable dependiente). El modelo elegido será el más simple (menor cantidad de variables predictoras) y es aquél que presenta la mayor correlación y que satisface el modelo geoquímico conceptual. El método de selección de variables utilizado es “hacia adelante” (*forwards*) que consiste en agregar las variables predictoras de a una recalculando el modelo. La variable es aceptada cuando el valor de F sea significativo.

- **Análisis de regresión múltiple entre FRX y COT**

Resumen del modelo ^k				
Modelo	R	R cuadrado	R cuadrado corregida	Error típ. de la estimación
1	,465 ^a	.216	.207	.62320
2	,582 ^b	.339	.324	.57554
3	,668 ^c	.446	.426	.53015
4	,703 ^d	.494	.470	.50942
5	,760 ^e	.577	.552	.46865
6	,803 ^f	.646	.620	.43165
7	,829 ^g	.687	.660	.40793
8	,848 ^h	.719	.691	.38932
9	,858 ⁱ	.737	.707	.37888
10	,866 ^j	.750	.718	.37148

j. Variables predictoras: (Constante), As, Cr, Ti, V, P, Mo, S, Zn, Sr, Mn
k. Variable dependiente: COT

Tabla 3.29. Perfil El Matuasto. Resumen del modelo aplicado, con 10 modelos generados. Se toma el modelo 10, con 10 variables predictoras (elementos medidos por FRX) de la variable COT, y un $R^2=0,750$. El método de selección de variables es el “forward” (hacia adelante).

ANOVA ^a						
Modelo		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
10	Regresión	32.338	10	3.234	23.434	.000 ^k
	Residual	10.764	78	.138		
	Total	43.102	88			

a. Variable dependiente: COT
k. Variables predictoras: (Constante), As, Cr, Ti, V, P, Mo, S, Zn, Sr, Mn

Tabla 3.30. Perfil El Matuasto. Análisis de la varianza (ANOVA) del modelo 10. Suma de cuadrados: regresión (superior), residuos (central), total (inferior). Gl: grados de libertad del modelo, de los residuos y total. Media cuadrática: regresión (superior) y residuos (inf.).

Test F (F) de la regresión. Significancia de la regresión.

Coeficientes ^a						
Modelo		Coeficientes no estandarizados		Coeficientes tipificados	t	Sig.
		B	Error típ.	Beta		
10	(Constante)	.326	.296		1.104	.273
	As	.026	.023	.096	1.141	.257
	Cr	-.012	.006	-.232	-2.111	.038
	Ti	.000	.000	-.316	-4.503	.000
	V	.012	.002	.659	5.515	.000
	P	.003	.000	.558	5.597	.000
	Mo	-.102	.019	-.423	-5.295	.000
	S	4.052E-05	.000	.265	3.410	.001
	Zn	.005	.002	.252	3.270	.002
	Sr	-.001	.000	-.240	-2.685	.009
	Mn	.000	.000	.138	2.044	.044

a. Variable dependiente: COT

Tabla 3.31. Perfil El Matuasto. Coeficientes del modelo 10. Constante y elementos seleccionados. Coeficientes no estandarizados: coeficiente (B), error típico del coeficiente. Coeficientes tipificados (Beta). Estadístico t (Student). Significancia del coeficiente.

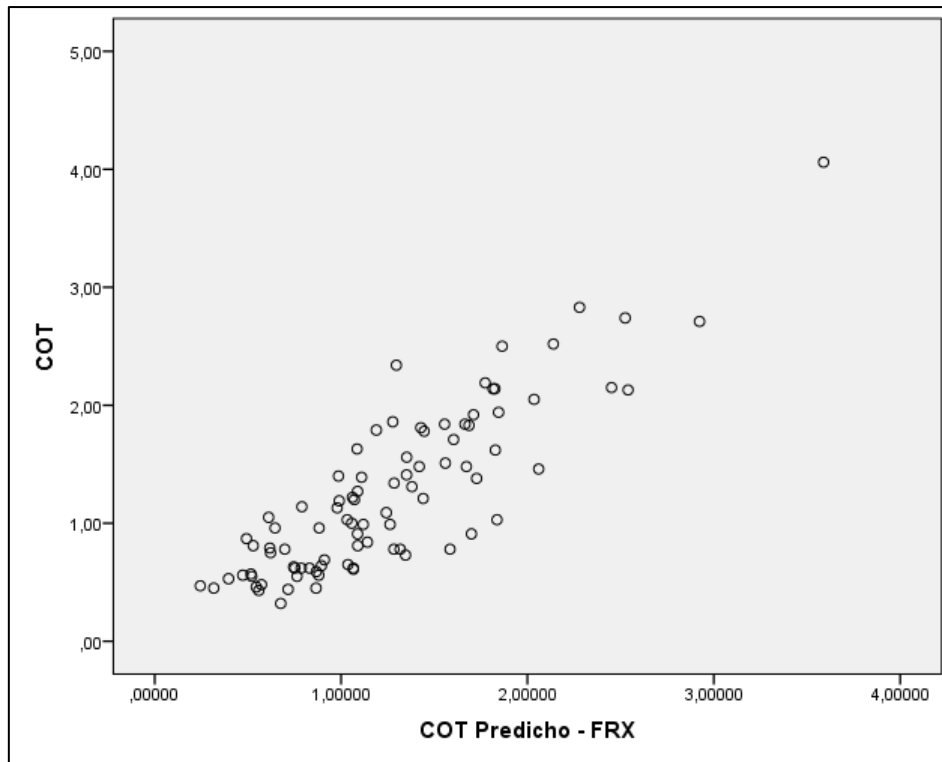


Figura 3.50. Perfil El Matuasto. Gráfico de dispersión entre los valores medidos por pirólisis del COT y el COT predicho por el modelo generado a partir de elementos medidos por FRX.

- **Análisis de regresión múltiple entre FRX y el IH**

Resumen del modelo ^f				
Modelo	R	R cuadrado	R cuadrado corregida	Error típ. de la estimación
1	,452 ^a	.205	.196	58.48068
2	,544 ^b	.296	.279	55.35373
3	,650 ^c	.422	.401	50.44321
4	,689 ^d	.474	.449	48.38099
5	,716 ^e	.512	.483	46.89013

e. Variables predictoras: (Constante), As, Ti, V, Mo, K
f. Variable dependiente: IH

Tabla 3.32. Perfil El Matuasto. Resumen del modelo aplicado, con 5 modelos generados. Se toma el modelo 5, con 5 variables predictoras (elementos medidos por FRX) del índice de hidrógeno (IH), y un $R^2=0,512$. El método de selección de variables es el “forward” (hacia adelante).

ANOVA ^a						
Modelo		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
5	Regresión	191617.377	5	38323.475	17.430	.000 ^f
	Residual	182490.825	83	2198.685		
	Total	374108.202	88			

a. Variable dependiente: IH
f. Variables predictoras: (Constante), As, Ti, V, Mo, K

Tabla 3.33. Perfil El Matuasto. Análisis de la varianza (ANOVA) del modelo 5. Suma de cuadrados: regresión (superior), residuos (central), total (inferior). Gl: grados de libertad del modelo, de los residuos y total. Media cuadrática: regresión (superior) y residuos (inf.).

Test F (F) de la regresión. Significancia de la regresión.

Coeficientes ^a						
Modelo		Coeficientes no estandarizados		Coeficientes tipificados	t	Sig.
		B	Error típ.	Beta		
5	(Constante)	114.520	31.665		3.617	.001
	As	8.975	2.170	.358	4.135	.000
	Ti	-.039	.011	-.334	-3.565	.001
	V	1.116	.186	.641	5.991	.000
	Mo	-7.564	2.219	-.336	-3.408	.001
	K	-.002	.001	-.222	-2.535	.013

a. Variable dependiente: IH

Tabla 3.34. Perfil El Matuasto. Coeficientes del modelo 5. Constante y elementos seleccionados. Coeficientes no estandarizados: coeficiente (B), error típico del coeficiente.

Coeficientes tipificados (Beta). Estadístico t (Student). Significancia del coeficiente.

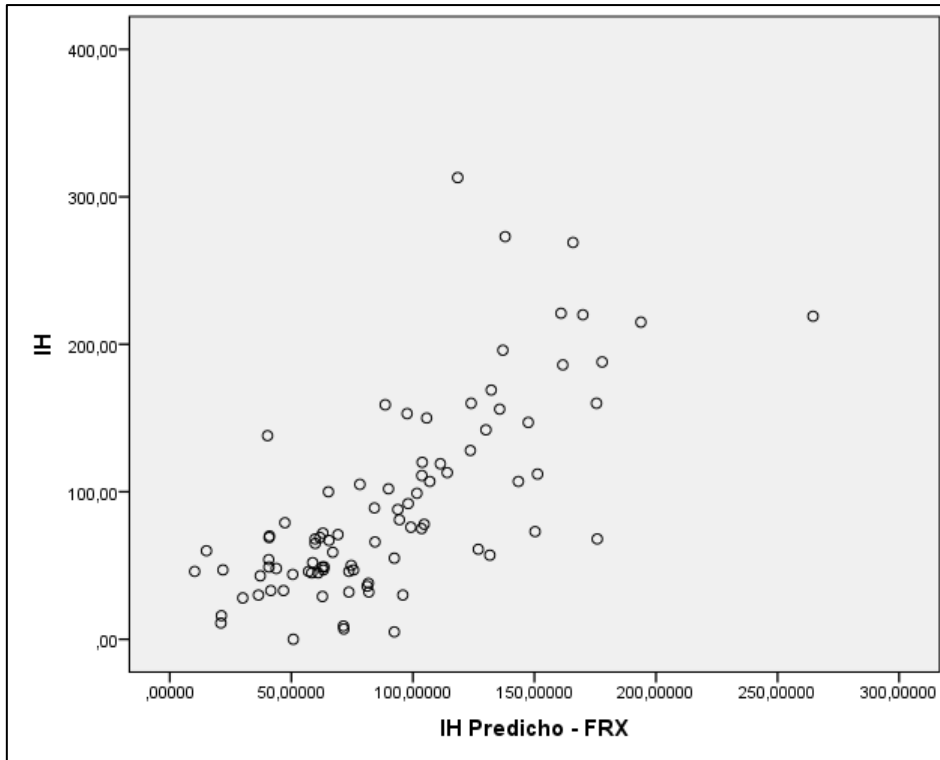


Figura 3.51. Perfil El Matuasto. Gráfico de dispersión entre los valores medidos por pirólisis del IH y aquellos valores predichos por el modelo generado a partir de elementos medidos por FRX.

- **Análisis de regresión múltiple entre FRX y el IO**

Resumen del modelo ^h				
Modelo	R	R cuadrado	R cuadrado corregida	Error típ. de la estimación
1	,302 ^a	.091	.081	50.30701
2	,488 ^b	.238	.220	46.32939
3	,572 ^c	.327	.303	43.80177
4	,615 ^d	.379	.349	42.32509
5	,644 ^e	.414	.379	41.34151
6	,681 ^f	.464	.424	39.80334
7	,704 ^g	.496	.452	38.83263

g. Variables predictoras: (Constante), As, Zr, Mg, Fe, Cr, Al, Sr
h. Variable dependiente: IO

Tabla 3.35. Perfil El Matuasto. Resumen del modelo aplicado (7), con las variables predictoras (elementos medidos por FRX) del Índice de oxígeno (IO), obteniéndose un $R^2=0,496$. El método de selección de variables predictoras es el “forward” (hacia adelante).

ANOVA ^a						
Modelo		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
7	Regresión	120085.910	7	17155.130	11.376	.000 ^h
	Residual	122145.843	81	1507.973		
	Total	242231.753	88			

a. Variable dependiente: IO
h. Variables predictoras: (Constante), As, Zr, Mg, Fe, Cr, Al, Sr

Tabla 3.36. Perfil El Matuasto. Análisis de la varianza (ANOVA) del modelo 7. Suma de cuadrados: regresión (superior), residuos (central), total (inferior). Gl: grados de libertad del modelo, de los residuos y total. Media cuadrática: regresión (superior) y residuos (inf.).

Test F (F) de la regresión. Significancia de la regresión.

Coeficientes ^a						
Modelo		Coeficientes no estandarizados		Coeficientes tipificados	t	Sig.
		B	Error típ.	Beta		
7	(Constante)	-29.916	38.989		-.767	.445
	As	-6.144	1.858	-.305	-3.307	.001
	Zr	.222	.147	.164	1.509	.135
	Mg	-.005	.002	-.296	-3.483	.001
	Fe	.002	.001	.283	3.178	.002
	Cr	-1.397	.368	-.353	-3.796	.000
	Al	.002	.001	.379	3.467	.001
	Sr	.082	.036	.204	2.270	.026

a. Variable dependiente: IO

Tabla 3.37. Perfil El Matuasto. Coeficientes del modelo 7. Constante y elementos seleccionados. Coeficientes no estandarizados: coeficiente (B), error típico del coeficiente. Coeficientes tipificados (Beta). Estadístico t (Student). Significancia del coeficiente.

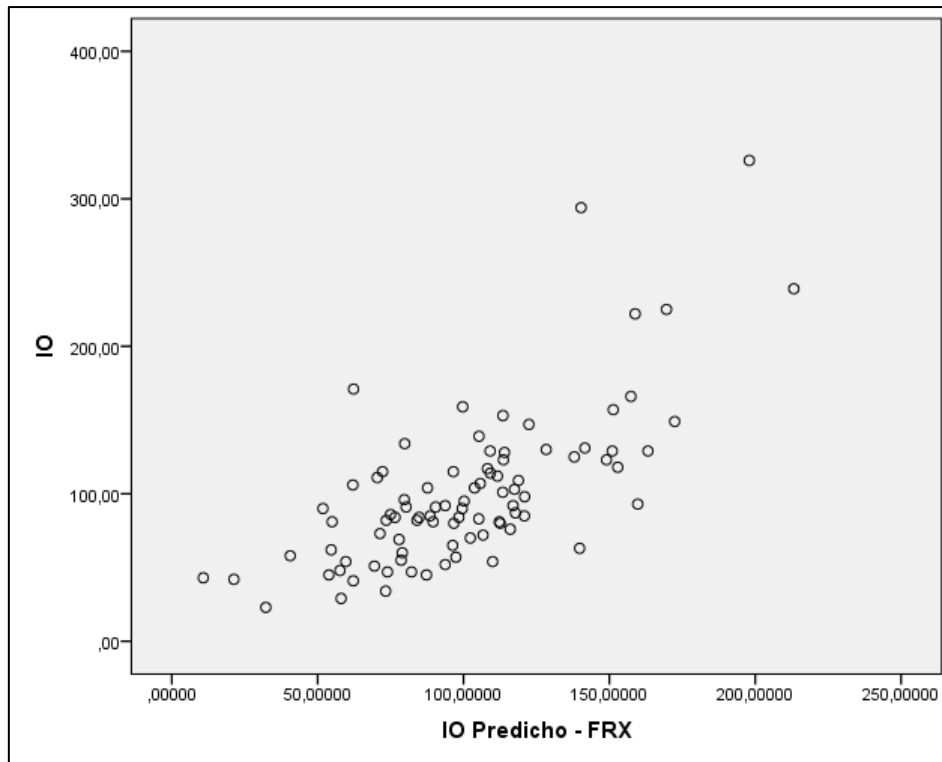


Figura 3.52. Perfil El Matuasto. Gráfico de dispersión entre los valores medidos por pirólisis del IO y el predicho por el modelo generado a partir de elementos medidos por FRX.

3.9.4. MLR entre datos de FRX y datos de material palinológico (análisis de palinofacies)

A continuación, se detallan los resultados del análisis de regresión múltiple entre datos de materia orgánica palinológica y fluorescencia de rayos X (FRX), teniendo como variables independientes del modelo los elementos detectados por el fluorómetro de rayos X y como variable dependiente los distintos datos del análisis de palinofacies del perfil El Matuasto.

- **Análisis de regresión múltiple entre FRX y amorfo**

Resumen del modelo ^h				
Modelo	R	R cuadrado	R cuadrado corregida	Error típ. de la estimación
1	,638 ^a	.408	.401	16.907
2	,771 ^b	.594	.585	14.075
3	,791 ^c	.626	.613	13.590
4	,809 ^d	.654	.637	13.153
5	,820 ^e	.672	.652	12.886
6	,830 ^f	.689	.666	12.622
7	,841 ^g	.708	.683	12.303

g. Variables predictoras: (Constante), V, K, Ti, As, P, Sr, Si
h. Variable dependiente: Amorfo

Tabla 3.38. Perfil El Matuasto. Resumen del modelo aplicado, con 7 modelos generados. Se toma el modelo 7, con 7 variables predictoras (elementos medidos por FRX) de la materia orgánica amorfa (“amorfo”), con un $R^2=0,708$.

ANOVA ^a						
Modelo		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
7	Regresión	29711.567	7	4244.510	28.043	,000 ^h
	Residual	12260.023	81	151.358		
	Total	41971.590	88			

a. Variable dependiente: Amorfo
h. Variables predictoras: (Constante), V, K, Ti, As, P, Sr, Si

Tabla 3.39. Perfil El Matuasto. Análisis de la varianza (ANOVA) del modelo 7. Suma de cuadrados: regresión (superior), residuos (central), total (inferior). Gl: grados de libertad del modelo, de los residuos y total. Media cuadrática: regresión (superior) y residuos (inf.). Test F (F) de la regresión. Significancia de la regresión.

Coeficientes ^a						
Modelo		Coeficientes no estandarizados		Coeficientes tipificados	t	Sig.
		B	Error típ.	Beta		
7	(Constante)	45.686	15.986		2.858	.005
	V	.359	.054	.615	6.697	.000
	K	-.001	.000	-.222	-2.833	.006
	Ti	-.009	.003	-.219	-3.014	.003
	As	1.228	.613	.146	2.004	.048
	P	.053	.015	.351	3.619	.001
	Sr	-.038	.015	-.230	-2.482	.015
	Si	.000	.000	-.187	-2.305	.024

a. Variable dependiente: Amorfo

Tabla 3.40. Perfil El Matuasto. Coeficientes del modelo 7. Constante y elementos seleccionados. Coeficientes no estandarizados: coeficiente (B), error típico del coeficiente. Coeficientes tipificados (Beta). Estadístico t (Student). Significancia del coeficiente.

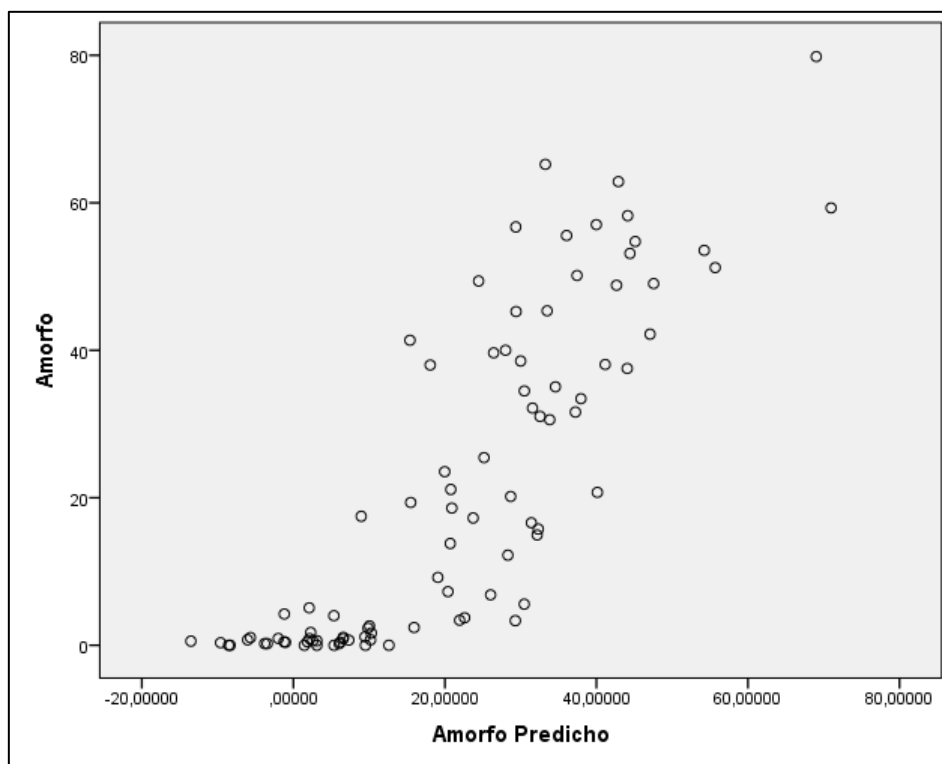


Figura 3.53. Perfil El Matuasto. Gráfico de dispersión entre los valores medidos por pirólisis de la MOA (“amorfo”) y la MOA predicha por el modelo generado a partir de elementos medidos por FRX.

- **Análisis de regresión múltiple entre FRX y fitoclastos**

Resumen del modelo ^r				
Modelo	R	R cuadrado	R cuadrado corregida	Error típ. de la estimación
17	,681 ^q	.464	.403	12.958
q. Variables predictoras: (Constante), Cu, S, Fe, As, Mo, Al, Si, Sr, V				
r. Variable dependiente: Fitoclastos				

Tabla 4.41. Perfil El Matuasto. Resumen del modelo aplicado, con 17 modelos generados. Se toma el modelo 17, con sus variables predictoras (elementos medidos por FRX) de la variable dependiente “fitoclastos”, y un $R^2=0,464$. El método de elección de toma de variables es el “backwards” (hacia atrás).

ANOVA ^a						
Modelo		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
17	Regresión	11481.574	9	1275.730	7.598	,000 ^r
	Residual	13264.817	79	167.909		
	Total	24746.391	88			
a. Variable dependiente: Fitoclastos						
r. Variables predictoras: (Constante), Cu, S, Fe, As, Mo, Al, Si, Sr, V						

Tabla 4.42. Perfil El Matuasto. Análisis de la varianza (ANOVA) del modelo 17. Suma de cuadrados: regresión (superior), residuos (central), total (inferior). Gl: grados de libertad del modelo, de los residuos y total. Media cuadrática: regresión (superior) y residuos (inf). Test F (F) de la regresión. Significancia de la regresión.

Coeficientes ^a						
Modelo		Coeficientes no estandarizados		Coeficientes tipificados	t	Sig.
		B	Error típ.	Beta		
17	(Constante)	6.658	22.956		.290	.773
	Al	.001	.000	.399	3.839	.000
	As	-2.204	.626	-.342	-3.523	.001
	Cu	.879	.305	.334	2.888	.005
	Fe	-.001	.000	-.337	-3.383	.001
	Mo	2.025	.674	.350	3.006	.004
	S	.001	.000	.241	2.106	.038
	Si	.000	.000	.307	2.662	.009
	Sr	-.028	.012	-.220	-2.382	.020
	V	-.133	.056	-.297	-2.368	.020

a. Variable dependiente: Fitoclastos

Tabla 3.43. Perfil El Matuasto. Coeficientes del modelo 17. Constante y elementos seleccionados. Coeficientes no estandarizados: coeficiente (B), error típico del coeficiente. Coeficientes tipificados (Beta). Estadístico t (Student). Significancia del coeficiente.

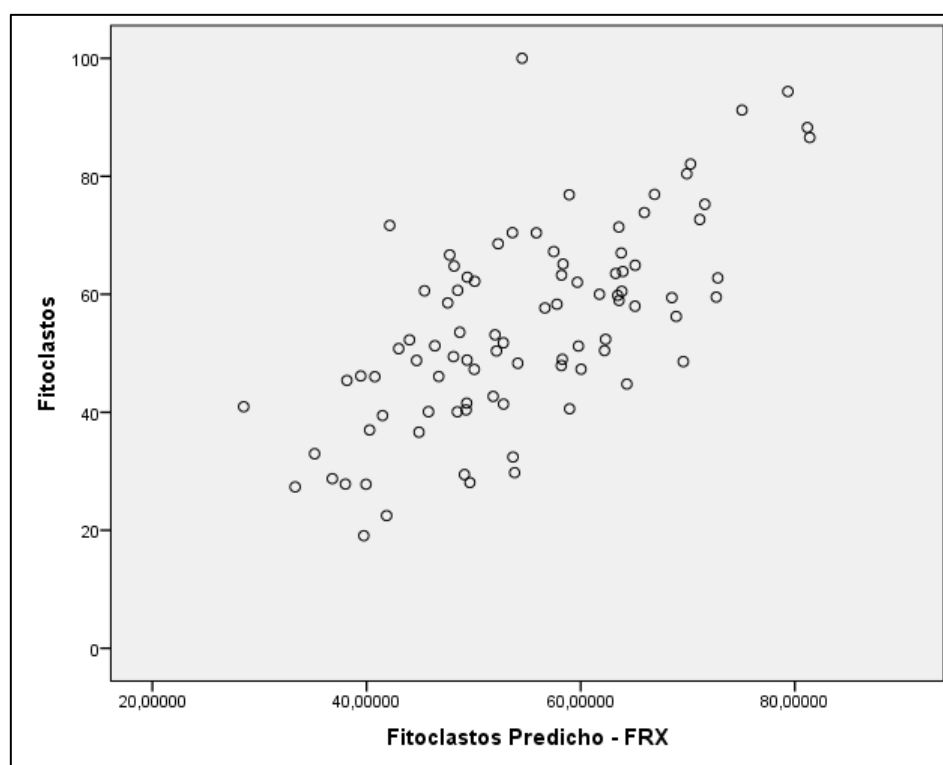


Figura 3.54. Perfil El Matuasto. Gráfico de dispersión entre los valores de fitoclastos totales (análisis de palinofacies) y fitoclastos predichos por el modelo generado a partir de elementos medidos por FRX.

- **Análisis de regresión múltiple entre FRX y Palinomorfos**

Resumen del modelo ^f				
Modelo	R	R cuadrado	R cuadrado corregida	Error típ. de la estimación
1	,608 ^a	.370	.362	15.109
2	,702 ^b	.493	.482	13.623
3	,744 ^c	.554	.538	12.864
4	,772 ^d	.596	.577	12.310
5	,793 ^e	.629	.607	11.864

e. Variables predictoras: (Constante), V, Fe, K, Al, Ti
f. Variable dependiente: Palinomorfos

Tabla 3.44. Perfil El Matuasto. Resumen del modelo aplicado, con 5 realizaciones. Se toma el modelo 5, con 5 variables predictoras (elementos medidos por FRX) de la variable dependiente “palinomorfos”, con un $R^2=0,629$. El método de selección de variables es el “forward” (hacia adelante).

ANOVA ^a						
Modelo		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
5	Regresión	19823.051	5	3964.610	28.165	,000 ^f
	Residual	11683.534	83	140.765		
	Total	31506.585	88			

a. Variable dependiente: Palinomorfos
f. Variables predictoras: (Constante), V, Fe, K, Al, Ti

Tabla 3.45. Perfil El Matuasto. Análisis de la varianza (ANOVA) del modelo 5. Suma de cuadrados: regresión (superior), residuos (central), total (inferior). Gl: grados de libertad del modelo, de los residuos y total. Media cuadrática: regresión (superior) y residuos (inf.).

Test F (F) de la regresión. Significancia de la regresión.

Coeficientes ^a						
Modelo		Coeficientes no estandarizados		Coeficientes tipificados	t	Sig.
		B	Error típ.	Beta		
5	(Constante)	47.348	10.031		4.720	.000
	V	-.380	.039	-.752	-9.766	.000
	Fe	.001	.000	.242	3.145	.002
	K	.001	.000	.242	3.338	.001
	Al	.000	.000	-.280	-3.736	.000
	Ti	.008	.003	.242	2.725	.008

a. Variable dependiente: Palinomorfos

Tabla 3.46. Perfil El Matuasto. Coeficientes del modelo 5. Constante y elementos seleccionados. Coeficientes no estandarizados: coeficiente (B), error típico del coeficiente. Coeficientes tipificados (Beta). Estadístico t (Student). Significancia del coeficiente.

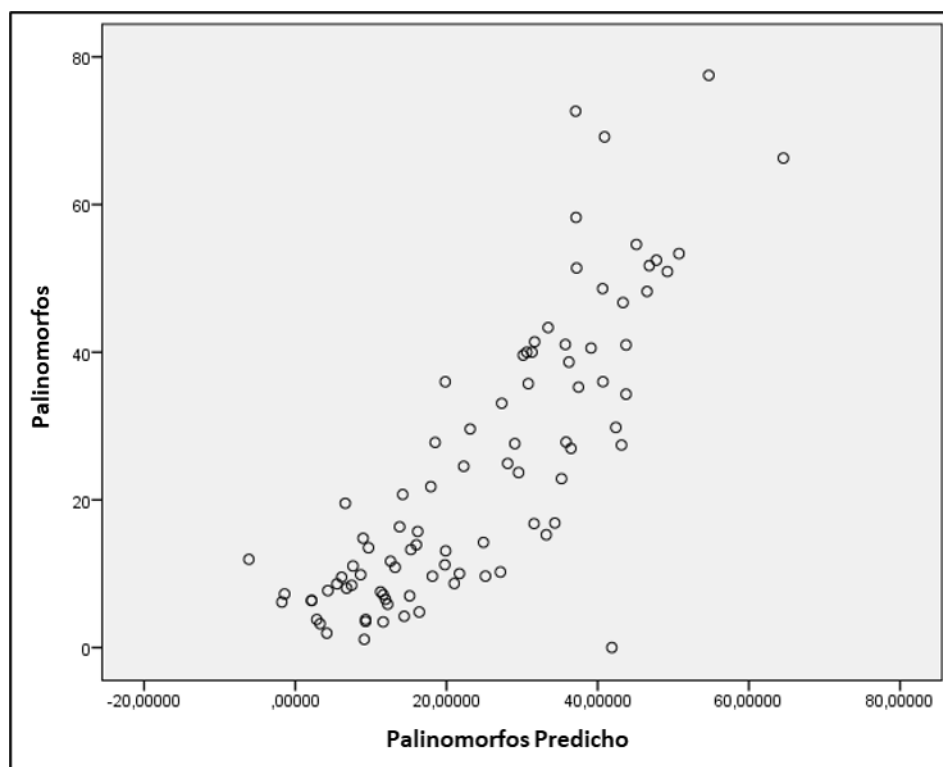


Figura 3.55. Perfil El Matuasto. Gráfico de dispersión entre los valores de palinomorfos totales (análisis de palinofacies) y valores predichos predichos por el modelo de regresión múltiple generado a partir de elementos medidos por FRX.

Se generó un gráfico de perfiles (figura 4.56) a fin de comprar las correlaciones entre las variables medidas analíticamente (geoquímica orgánica, análisis de palinofacies) y aquellas generadas a partir de modelos de regresión múltiple con datos de FRX y FTIR.

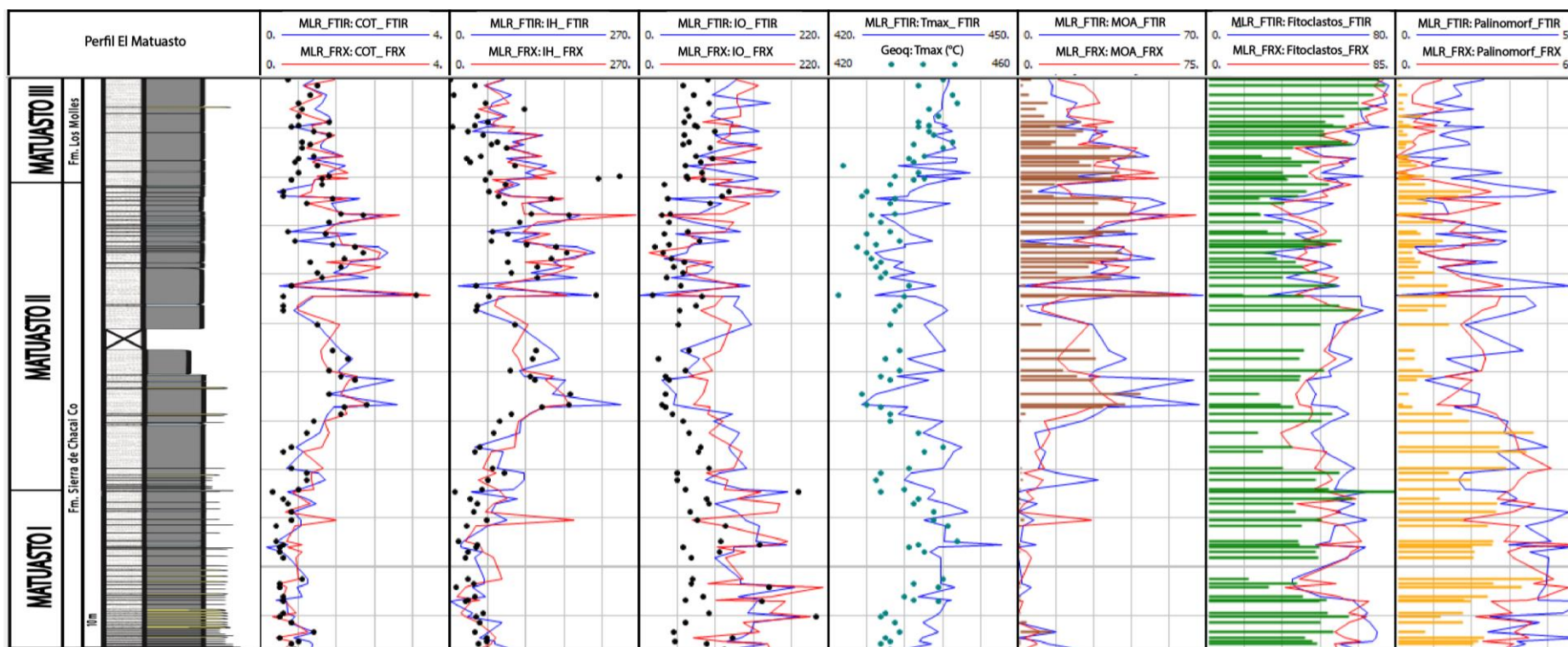


Figura 3.56. Diagrama de curvas longitudinales a lo largo del perfil El Matuasto a partir de modelos de estimación de materia orgánica (geoquímica orgánica y palinofacies) calculados por MLR con datos de FTIR (curva azul) y datos de FRX (curva roja). Carrera 1: perfil sedimentológico El Matuasto. Carreras 2-5: parámetros de la pirólisis Rock Eval 6 como carbono orgánico total (COT, puntos negros), índice de hidrógeno (IH, puntos negros), índice de oxígeno (IO, puntos negros) y Tmax (puntos celestes). Carreras 6-8: materia orgánica amorfa relativa (MOA, barras marrones), fitoclastos relativos (barras verdes) y palinomorfos relativos (barras amarillas).

3.9.5. MLR entre FRX y parámetros de la pirólisis (Morro del Águila)

- Análisis de regresión múltiple entre FRX y COT

Resumen del modelo ^v				
Modelo	R	R cuadrado	R cuadrado corregida	Error típ. de la estimación
21	,701 ^u	.492	.379	0.744

u. Variables predictoras: (Constante), As, Ca, Fe, Zn, Mo, Rb, Si, Cs
v. Variable dependiente: COT

Tabla 3.47. Perfil Morro del Águila. Resumen del modelo aplicado, con 21 realizaciones. Se toma el modelo 20, con 8 variables predictoras (elementos medidos por FRX) de COT, y un $R^2=0,492$. El método de selección de variables es el “backwards” (hacia atrás).

ANOVA ^a						
Modelo		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
21	Regresión	19.277	8	2.410	4.355	,001 ^v
	Residual	19.916	36	.553		
	Total	39.193	44			

a. Variable dependiente: COT
v. Variables predictoras: (Constante), As, Ca, Fe, Zn, Mo, Rb, Si, Cs

Tabla 3.48. Perfil Morro del Águila. Análisis de la varianza (ANOVA) del modelo 21. Suma de cuadrados: regresión (superior), residuos (central), total (inferior). Gl: grados de libertad del modelo, de los residuos y total. Media cuadrática: regresión (superior) y residuos (inf.).

Test F (F) de la regresión. Significancia de la regresión.

Coeficientes ^a						
Modelo		Coeficientes no estandarizados		Coeficientes tipificados	t	Sig.
		B	Error típ.	Beta		
21	(Constante)	-7.529	2.445		-3.080	.004
	Si	2.793E-05	.000	.781	3.495	.001
	Fe	9.399E-05	.000	.964	4.385	.000
	Ca	2.643E-05	.000	.535	2.578	.014
	Mo	.069	.031	.420	2.204	.034
	Rb	.022	.007	.594	3.352	.002
	As	-.036	.021	-.284	-1.743	.090
	Zn	-.004	.002	-.414	-2.273	.029
	Cs	-.031	.014	-.495	-2.262	.030

a. Variable dependiente: COT

Tabla 3.49. Perfil Morro del Águila. Coeficientes del modelo 21. Constante y elementos seleccionados. Coeficientes no estandarizados: coeficiente (B), error típico del coeficiente. Coeficientes tipificados (Beta). Estadístico t (Student). Significancia del coeficiente.

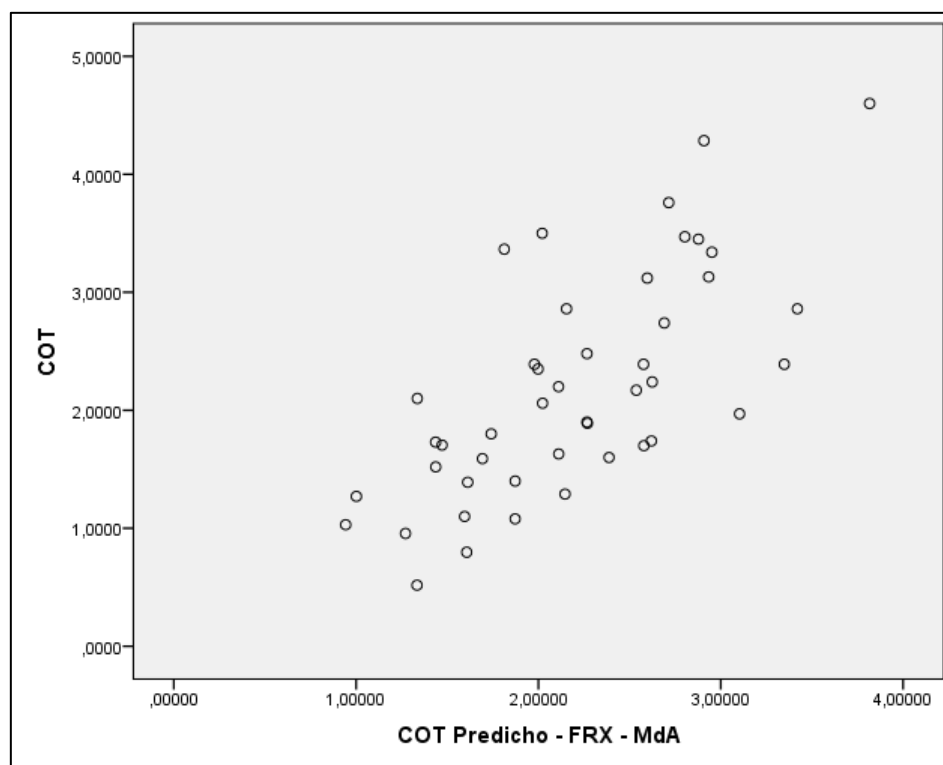


Figura 3.57. Perfil Morro del Águila. Gráfico de dispersión entre los valores de COT medido por LECO y aquellos estimados por MLR. En el eje de vertical se encuentran los valores medidos de COT y en el eje horizontal los valores predichos a partir de modelo de elementos del FRX.

- **Análisis de regresión múltiple entre FRX y el IH (Forwards)**

Resumen del modelo ^e				
Modelo	R	R cuadrado	R cuadrado corregida	Error típ. de la estimación
1	,627 ^a	.393	.378	12.2124546
2	,718 ^b	.516	.493	11.0338694
3	,765 ^c	.585	.554	10.3407340
4	,800 ^d	.640	.604	9.7455386

d. Variables predictoras: (Constante), S, Ca, Cd, Si
e. Variable dependiente: IH

Tabla 3.50. Perfil Morro del Águila. Resumen del modelo aplicado, con 4 realizaciones. Se toma el modelo 4, con sus 4 variables predictoras (elementos medidos por FRX) del índice de hidrógeno (IH), y un $R^2=0,640$. El método de selección de variables es el “forward” (hacia adelante).

ANOVA ^a						
Modelo		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
4	Regresión	6758.492	4	1689.623	17.790	,000 ^e
	Residual	3799.021	40	94.976		
	Total	10557.513	44			

a. Variable dependiente: IH
e. Variables predictoras: (Constante), S, Ca, Cd, Si

Tabla 3.51. Perfil Morro del Águila. Análisis de la varianza (ANOVA) del modelo 4. Suma de cuadrados: regresión (superior), residuos (central), total (inferior). Gl: grados de libertad del modelo, de los residuos y total. Media cuadrática: regresión (superior) y residuos (inf.).

Test F (F) de la regresión. Significancia de la regresión.

Coeficientes ^a						
Modelo		Coeficientes no estandarizados		Coeficientes tipificados	t	Sig.
		B	Error típ.	Beta		
4	(Constante)	-26.963	13.242		-2.036	.048
	S	.003	.001	.481	4.706	.000
	Ca	.000	.000	.405	4.026	.000
	Cd	.575	.209	.270	2.757	.009
	Si	.000	.000	.242	2.482	.017

a. Variable dependiente: IH

Tabla 3.52. Perfil Morro del Águila. Coeficientes del modelo 4. Constante y elementos seleccionados. Coeficientes no estandarizados: coeficiente (B), error típico del coeficiente. Coeficientes tipificados (Beta). Estadístico t (Student). Significancia del coeficiente.

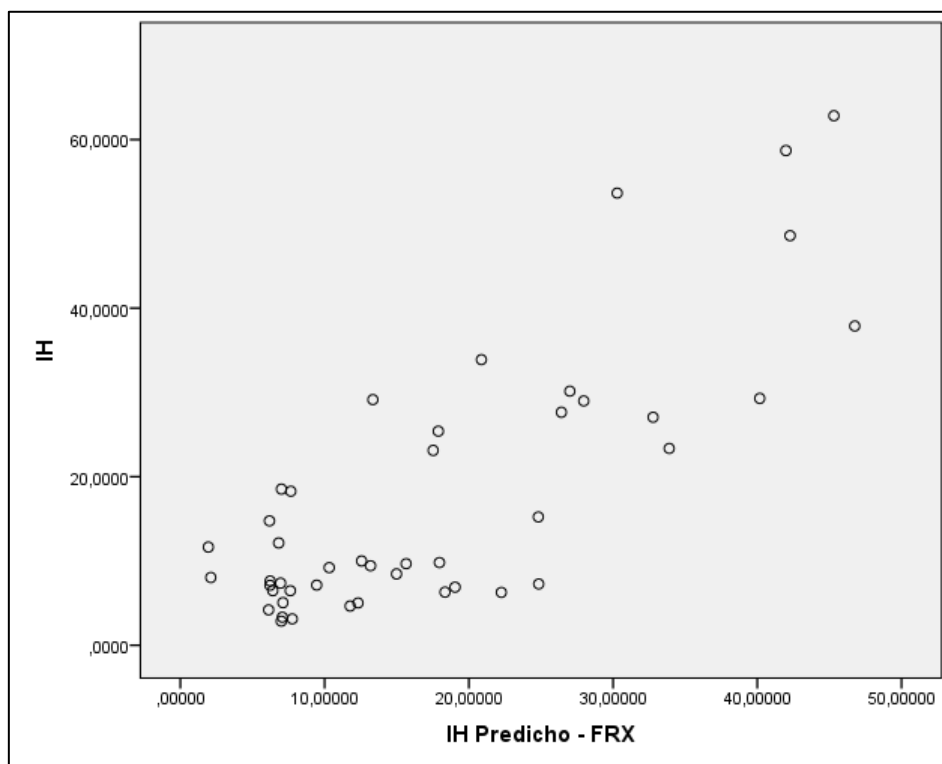


Figura 3.58. Perfil Morro del Águila. Gráfico de dispersión entre los valores del (IH) arrojado por la pirólisis y el predicho por regresión lineal múltiple. En el eje de vertical se encuentran los valores medidos por el pirolizador y en el eje horizontal los valores predichos a partir del modelo de elementos detectados por el FRX.

- **Análisis de regresión múltiple entre FRX y el IO (forwards)**

Resumen del modelo ^f				
Modelo	R	R cuadrado	R cuadrado corregida	Error típ. de la estimación
1	,632 ^a	.399	.385	24.0769285
2	,743 ^b	.552	.531	21.0341903
3	,780 ^c	.608	.580	19.9058991
4	,804 ^d	.646	.611	19.1638297
5	,829 ^e	.686	.646	18.2638968

e. Variables predictoras: (Constante), Cs, S, Zr, Ti, As
f. Variable dependiente: IO

Tabla 3.53. Perfil Morro del Águila. Resumen del modelo aplicado, con 5 realizaciones. Se toma el modelo 5, con sus 5 variables predictoras (elementos medidos por FRX) del IO, y un $R^2=0,686$. El método de selección de variables es el “forward” (hacia adelante).

ANOVA ^a						
Modelo		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
5	Regresión	28486.951	5	5697.390	17.080	,000 ^f
	Residual	13009.227	39	333.570		
	Total	41496.178	44			

a. Variable dependiente: IO
f. Variables predictoras: (Constante), Cs, S, Zr, Ti, As

Tabla 3.54. Perfil Morro del Águila. Análisis de la varianza (ANOVA) del modelo 5. Suma de cuadrados: regresión (superior), residuos (central), total (inferior). Gl: grados de libertad del modelo, de los residuos y total. Media cuadrática: regresión (superior) y residuos (inf.).

Test F (F) de la regresión. Significancia de la regresión.

Coeficientes ^a						
Modelo		Coeficientes no estandarizados		Coeficientes tipificados	t	Sig.
		B	Error típ.	Beta		
5	(Constante)	136.215	18.648		7.305	.000
	Cs	-.919	.233	-.446	-3.948	.000
	S	-.005	.001	-.436	-4.318	.000
	Zr	-.431	.129	-.521	-3.347	.002
	Ti	.019	.008	.357	2.328	.025
	As	-.915	.408	-.223	-2.245	.031

a. Variable dependiente: IO

Tabla 3.55. Perfil Morro del Águila. Coeficientes del modelo 5. Constante y elementos seleccionados. Coeficientes no estandarizados: coeficiente (B), error típico del coeficiente. Coeficientes tipificados (Beta). Estadístico t (Student). Significancia del coeficiente.

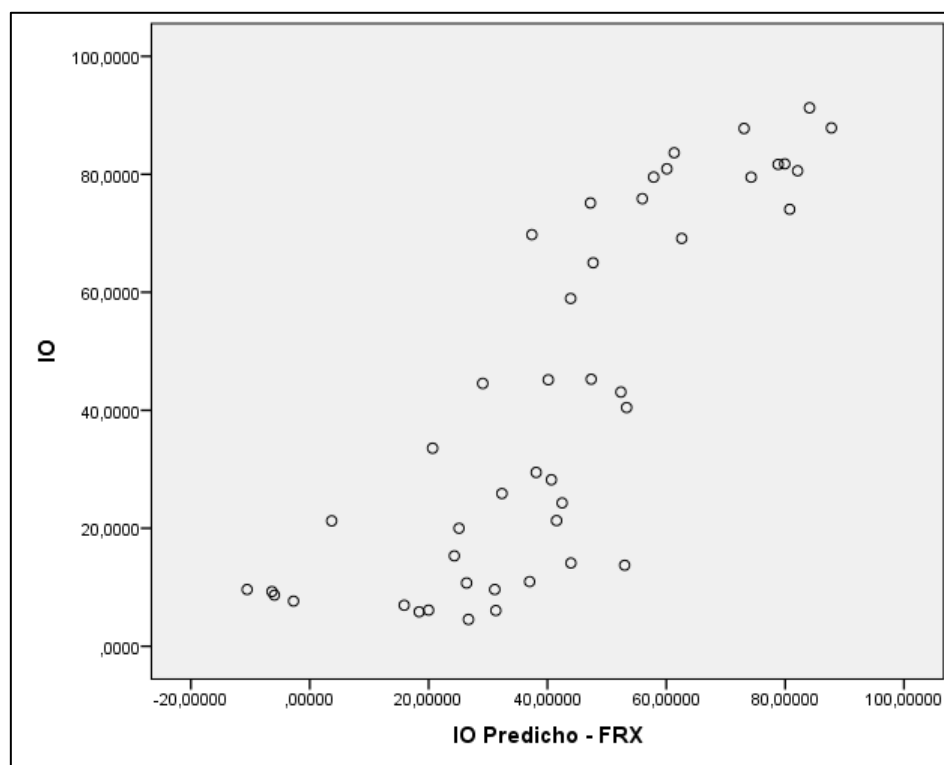


Figura 3.59. Perfil Morro del Águila. Gráfico de dispersión entre los valores del IO medido por pirólisis y los valores de IO predichos por el modelo de regresión lineal múltiple. En el eje de vertical se encuentran los valores medidos y en el eje horizontal los valores predichos a partir del modelo estadístico con elementos detectados por FRX.

3.9.6. MLR entre FRX y análisis de palinofacies (Morro del Águila)

- **Análisis de regresión múltiple entre FRX y amorfo**

Resumen del modelo ^e				
Modelo	R	R cuadrado	R cuadrado corregida	Error típ. de la estimación
4	,729 ^d	.532	.485	16.943
d. Variables predictoras: (Constante), S, Mg, Fe, Cu				
e. Variable dependiente: Amorfo_100%				

Tabla 3.56. Perfil Morro del Águila. Resumen del modelo aplicado (4). Se toma el modelo 4, con sus 4 variables predictoras (elementos medidos por FRX) de la MOA (“amorfo”), y un $R^2=0,532$. El método de selección de variables es el “forward” (hacia adelante).

ANOVA ^a						
Modelo		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
4	Regresión	13041.487	4	3260.372	11.358	,000 ^e
	Residual	11482.473	40	287.062		
	Total	24523.961	44			
a. Variable dependiente: Amorfo_100%						
e. Variables predictoras: (Constante), S, Mg, Fe, Cu						

Tabla 3.57. Perfil Morro del Águila. Análisis de la varianza (ANOVA) del modelo 4. Suma de cuadrados: regresión (superior), residuos (central), total (inferior). Gl: grados de libertad del modelo, de los residuos y total. Media cuadrática: regresión (superior) y residuos (inf.). Test F (F) de la regresión. Significancia de la regresión.

Coeficientes ^a						
Modelo		Coeficientes no estandarizados		Coeficientes tipificados	t	Sig.
		B	Error típ.	Beta		
4	(Constante)	16.507	10.143		1.627	.112
	S	.005	.001	.595	5.210	.000
	Mg	.005	.001	.458	4.135	.000
	Fe	-.001	.000	-.351	-2.866	.007
	Cu	.641	.302	.253	2.124	.040
a. Variable dependiente: Amorfo_100%						

Tabla 3.58. Perfil Morro del Águila. Coeficientes del modelo 4. Constante y elementos seleccionados. Coeficientes no estandarizados: coeficiente (B), error típico del coeficiente. Coeficientes tipificados (Beta). Estadístico t (Student). Significancia del coeficiente.

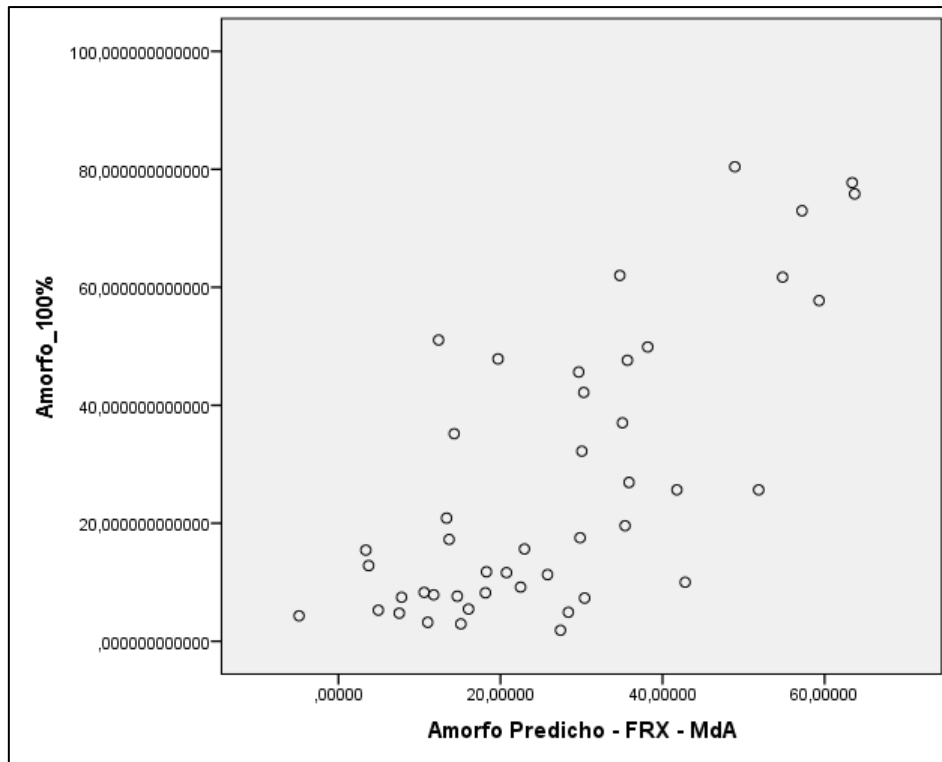


Figura 3.60. Perfil Morro del Águila. Gráfico de dispersión entre los valores de MOA (“amorfo”) relevada a través del análisis de palinofacies y los valores de MOA predichos por el modelo de regresión lineal múltiple. En el eje de vertical se encuentran los valores de MOA contabilizados y en el eje horizontal los valores predichos a partir de modelo con elementos detectados por FRX.

- **Análisis de regresión múltiple entre FRX y fitoclastos**

Resumen del modelo ^e				
Modelo	R	R cuadrado	R cuadrado corregida	Error típ. de la estimación
4	,732 ^d	.536	.490	16.952

d. Variables predictoras: (Constante), S, Mg, Fe, Cu
e. Variable dependiente: Fitoclastos_100%

Tabla 3.59. Perfil Morro del Águila. Resumen del modelo aplicado, con 4 realizaciones. Se toma el modelo 4, con 4 variables predictoras (elementos medidos por FRX) de fitoclastos, y un $R^2=0,536$. El método de selección de variables es el “forward” (hacia adelante).

ANOVA ^a						
Modelo		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
4	Regresión	13299.218	4	3324.805	11.570	.000 ^e
	Residual	11494.235	40	287.356		
	Total	24793.453	44			

a. Variable dependiente: Fitoclastos_100%

e. Variables predictoras: (Constante), S, Mg, Fe, Cu

Tabla 3.60. Perfil Morro del Águila. Análisis de la varianza (ANOVA) del modelo 4. Suma de cuadrados: regresión (superior), residuos (central), total (inferior). Gl: grados de libertad del modelo, de los residuos y total. Media cuadrática: regresión (superior) y residuos (inf.).

Test F (F) de la regresión. Significancia de la regresión.

Coeficientes ^a						
Modelo		Coeficientes no estandarizados		Coeficientes tipificados	t	Sig.
		B	Error típ.	Beta		
4	(Constante)	83.455	10.148		8.223	.000
	S	-.005	.001	-.599	-5.275	.000
	Mg	-.005	.001	-.459	-4.161	.000
	Fe	.001	.000	.349	2.868	.007
	Cu	-.643	.302	-.252	-2.127	.040

a. Variable dependiente: Fitoclastos_100%

Tabla 3.61. Perfil Morro del Águila. Coeficientes del modelo 4. Constante y elementos seleccionados. Coeficientes no estandarizados: coeficiente (B), error típico del coeficiente.

Coeficientes tipificados (Beta). Estadístico t (Student). Significancia del coeficiente.

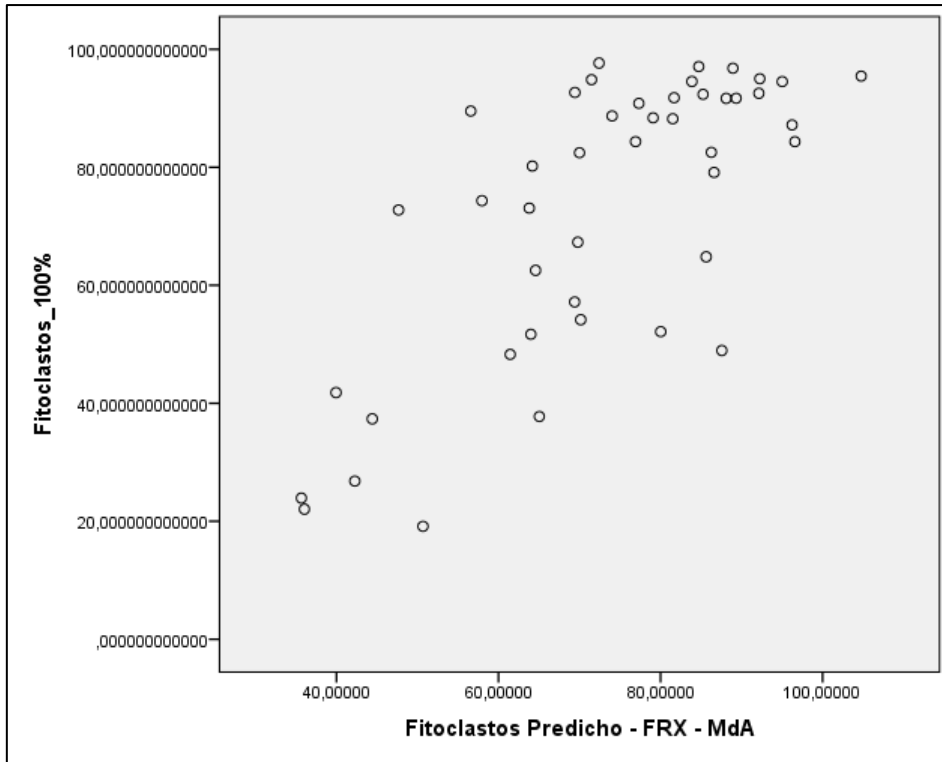


Figura 3.61. Perfil Morro del Águila. Gráfico de dispersión entre los valores de fitoclastos totales relevados a través del análisis de palinofacies y los valores de fitoclastos totales predichos por el modelo de regresión lineal múltiple. En el eje de vertical se encuentran los valores de fitoclastos totales por muestra y en el eje horizontal los valores predichos a partir del modelo generados por MLR de elementos medidos por FRX.

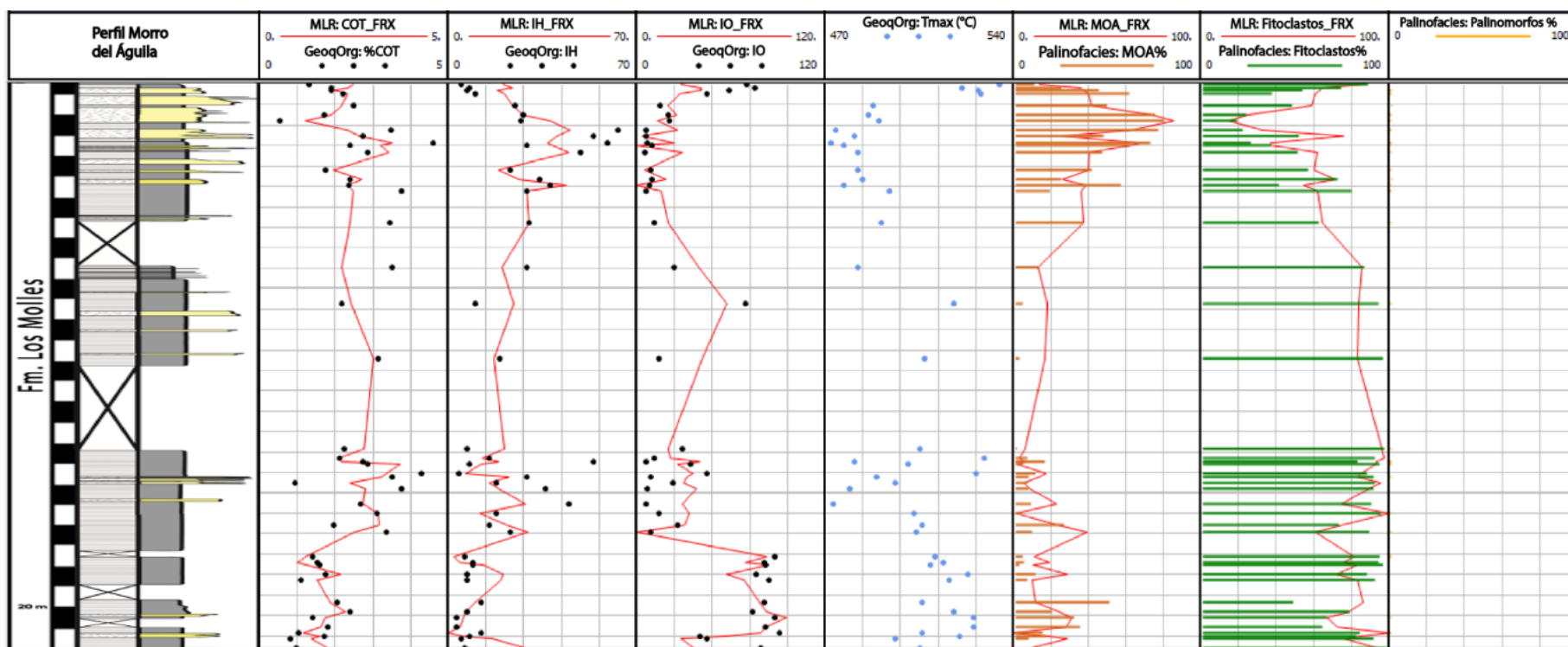


Figura 3.62. Perfil Morro del Águila. Diagrama de curvas longitudinales a lo largo del perfil Morro del Águila generados por modelos de estimación de materia orgánica (geoquímica orgánica y palinofacies) calculados por RLM con datos de FRX (curva roja). Carrera 1: perfil sedimentológico Morro del Águila. Carreras 2: valores de carbono orgánico total (COT, puntos negros) medidos por equipo LECO., Carreras 2-5: parámetros de la pirólisis por Rock Eval 2, como índice de hidrógeno (IH, puntos negros), índice de oxígeno (IO, puntos negros) y Tmax (puntos celestes). Carreras 6-8: materia orgánica amorfa relativa (MOA, barras marrones), fitoclastos relativos (barras verdes) y palinomorfos relativos (barras amarillas). Los palinomorfos no fueron agregadas por tratarse de valores discontinuos y representar menos del 2% del total.

Capítulo 4 – DISCUSION

4.1. Organofacies

Siguiendo la definición de *facies orgánica* de Mendonça Filho *et al.* (2011, 2012) previamente expuesta en el capítulo “Antecedentes”, donde los autores la definen como la búsqueda de la integración de la microscopía (palinofacies) y la geoquímica orgánica para predecir la probabilidad, ocurrencia y variabilidad lateral del potencial hidrocarburífero en función del ambiente de depositación, se discuten los resultados obtenidos para los perfiles El Matuasto y Morro del Águila.

4.1.1. Organofacies del perfil El Matuasto

Trabajos recientes como el de Olivera *et al.* (2020), cuyo perfil estudiado se ubica muy próximo a la primera sección del perfil El Matuasto (Matuasto I) han caracterizado la secuencia expuesta en el área de Puente Picún Leufú como un ambiente marino de *offshore* a prodelta parcialmente desconectado del mar abierto, cuyas fangolitas portan con frecuencia abundantes restos vegetales dispuestos sobre límites erosivos que sugieren la ocurrencia de flujos hiperpícnicos fangosos. Estos estarían probablemente ocasionados por procesos normales de caída de plumas flotantes hipopícnicas (Zavala y Arcuri, 2016). Por otro lado, García *et al.* (2006) efectuaron trabajos en un perfil localizado sobre el flanco este de la Sierra de Chacai Co (perfil “Charahuilla”) en el cual describen la sección perteneciente a la Fm. Los Molles como un ambiente de plataforma externa a prodelta. Teniendo en cuenta esta información, se procederá a interpretar las organofacies reconocidas en el perfil El Matuasto mediante el análisis de palinofacies y geoquímica orgánica, con el fin de cotejar los datos obtenidos con las evidencias expuestas por los trabajos anteriormente mencionados:

- Sección basal (0 - 49 m)

Se trata de un querógeno que presenta alta proporción de palinomorfos continentales que, junto con los fitoclastos, tanto opacos como translúcidos, representan casi el 100% del total, correspondiendo posiblemente con un ambiente de depositación de plataforma heterolítica óxica y en menor medida dominada por fango (ver diagrama ternario de la figura 3.7). El fuerte componente terrígeno está verificado por los resultados de la pirólisis: esta sección exhibe una riqueza orgánica regular a pobre, con un índice de hidrógeno (IH, fracción lipídica de origen algal/bacterial principalmente) que no supera los 100 mgH/gCOT y un índice de oxígeno (IO, vinculado a materia orgánica terrestre fundamentalmente) que, si bien, en promedio, muestra valores superiores, también exhibe sus valores máximos en este segmento. Esta evidencia indica que la facies orgánica presente en este sector del perfil está relacionado a un importante aporte de material desde el continente, configurando un tipo de querógeno III a IV (ver figuras 3.12, 3.13, 3.14 y 3.15) de potencial oleogénico ligado al gas húmedo-gas seco. La madurez, inferida a partir de: 1) Índice de Alteración Térmica (TAI) registrada en esporas (*Deltoidospora* sp.) de 2 a 2(+); 2), la fluorescencia de los palinomorfos con color amarillo anaranjado (Batten, 1996b; Mendonça Filho *et al.*, 2012), y 3) Tmax de pirólisis de 436.1 °C promedio, lo sitúan en un estado de maduración de inicio de ventana de petróleo (Espitalié, 1986), ver figuras 3.14 y 3.21.

En cuanto al análisis palinofacial y, teniendo en cuenta las afinidades botánicas de los palinomorfos (figura 3.5 y tabla 3.1), se observa una aparente similitud entre la palinofacies “A” de este trabajo con la palinofacies denominada “A” de García *et al.* (2006). Estos autores refieren un porcentaje elevado de Hirmeriellaceae (73% de los palinomorfos totales) seguido por Araucariaceae (13,5%) y esporas (8.4%). Por otro lado, reportaron que la palinofacies exhibe una elevada proporción de fitoclastos (80%), con dominancia de opacos tipo tablillas, y MOA de origen húmico (20%). Es importante destacar que la relación entre fitoclastos opacos

equidimensionales versus opacos tablilla es mayor en esta sección, indicando una cercanía a la fuente de aporte (ver figura 3.7). Esto guarda especial consonancia con la relación “fitoclastos opacos equidimensionales vs. opacos tablilla” (figura 3.6) la cual registra los valores más altos de todo el perfil El Matuasto, indicando una posición más proximal al área de aporte (Parry *et al.*, 1981; Whitaker, 1984; Van der Zwan, 1990; Gorin and Steffen, 1991; Frank and Tyson, 1995; Tyson, 1995; Götz *et al.*, 2003; Martínez and Quattrocchio, 2004; Martínez *et al.*, 2008). Al igual que en la sección basal a media del perfil El Matuasto (Sección Matuasto I y base del Matuasto II, ver figura 3.6), los palinomorfos estudiados por García *et al.* (2006) presentaron daño mecánico, evidencias de corrosión por acción microbiana y degradación por oxidación química. Las bajas tasas de sedimentación en un ambiente oxidante podrían explicar este deterioro, junto a la presencia de pirita y moldes relictuales de la misma, lo cual podría deberse a variaciones en las condiciones óxido-reductoras del depósito o removilización de los mismos (figura 3.5). García *et al.* (2006) señalan además que el predominio de fitoclastos opacos en forma de tablillas indicaría un importante transporte y resedimentación desde el área de aporte terrígeno hasta regímenes sedimentarios costeros. Estos autores concluyen que la abundancia en la proporción de comunidades de plantas costeras desarrolladas en ambientes con buen drenaje se relacionaría con la fase inicial de las regresiones (ver Zavala, 1993).

En este mismo sentido, Olivera *et al.*, (2020) reconocen para dos muestras de la base del perfil denominado “Puente Picún Leufú” un alto contenido de componentes continentales (fitoclastos, esporomorfos) y una menor proporción de palinomorfos marinos, todos presentando fluorescencia entre moderada y fuerte de color amarillo anaranjado. Además, estas muestras exhiben la mayor proporción de fitoclastos opacos frente a translúcidos (op:tp), y la menor relación entre partículas opacas equidimensionales: tablilla (eo:bo), además de reconocer MOA de origen tanto húmico como sapropélico. Al comparar con la sección media del perfil El Matuasto, se puede visualizar como la relación fitoclastos opacos vs. translúcidos

se vuelve proporcionalmente más significativa sobre la base del perfil, asociada a cuerpos arenosos. Olivera *et al.* (2020) refieren una fase de *lowstand* (fase de nivel bajo del mar) para los ambientes de esta palinofacies. Por último, cabe destacar el control paleoclimático ejercido, el cual evidenciaría, en relación principalmente a la cantidad y proporción dominante de polen de Cheirolepidiaceae (Hirmeriellaceae), la influencia de condiciones climáticas cálidas y semiáridas (Vakhrameev, 1981).

- Sección media (49 - 109 m)

La sección muestra un aumento muy pronunciado de MOA (hasta un 70% aprox.) y un descenso en el porcentaje relativo de fitoclastos y palinomorfos, correspondiendo estratigráficamente con el inicio del emplazamiento del Evento Anóxico Oceánico del Toarciano, “TOAE” (al Suwaidi *et al.*, 2010; Chaumeil Rodríguez, 2023). El incremento porcentual de la MOA se da en pulsos de aumento y descenso de los componentes orgánicos autóctonos, en niveles que se encuentran flanqueados por incrementos episódicos de material terrígeno. Estos pulsos se ven reflejados en incrementos de la riqueza orgánica con valores de COT promedio de buenos a muy buenos (Peters *et al.*, 2005) y con el IH manteniendo una tendencia similar. Por otra parte, como es de esperar, el porcentaje relativo de fitoclastos e IO presentan una distribución antagónica con la MOA y el IH (figura 3.6). Estas evidencias sugieren ambientes que presentan cambios desde condiciones subóxicas a anóxicas relacionados a cuerpos de agua estratificados, de menor energía y dominados por procesos de decantación que alternan con momentos de mayor energía que propician una menor preservación de la materia orgánica, fundamentalmente la MOA (Tyson, 1995). Estos cambios en la oxigenación del fondo posiblemente estén ocasionados por flujos de densidad como los mencionados anteriormente, que mezclan material alóctono con autóctono (Lash, 2016; Martínez *et al.*, 2016; Zavala y Arcuri, 2016; Otharón *et al.*, 2018; Quattrocchio *et al.*, 2018). Debe destacarse que la relación fitoclastos opacos equidimensionales vs. fitoclastos opacos

tablilla es la menor registrada en toda la secuencia, sugiriendo un ambiente relativamente distal (Van der Zwan, 1990; Gorin y Steffen, 1991; Tyson, 1995). La interpretación análisis palinofacial volcado en el diagrama ternario de paleoambientes (Tyson 1995) indicaría un ambiente de plataforma disódico-anódica proximal a distal, pasando por ambientes de plataforma óxica dominada por fango, hasta plataforma heterolítica óxica (figura 3.7).

Al igual que la sección basal, la madurez exhibida en la sección media, tanto a nivel de alteración térmica (TAI) registrada en base a esporas como *Deltoidospora* sp. (figura 3.5), de fluorescencia de palinomorfos y el parámetro Tmax de la pirólisis, sitúan a este segmento de la secuencia en un estado de maduración de inicio de ventana de petróleo.

Desde el punto de vista palinológico, las palinofacies guardan semejanza con la “palinofacies 1” del trabajo de Martínez *et al.* (2008). Los autores analizaron varios perfiles de la Formación Los Molles en las inmediaciones de la ciudad de Zapala. En dos de esas secciones (“Puesto Policía” y “Los Molles”), a unos 60 km aprox. al suroeste del perfil El Matuasto, lograron caracterizar un tipo de palinofacies de similares características a la sección media del Matuasto: con un 35 - 60% de MOA y 30 - 45% fitoclastos (mayormente opacos). La palinofacies incluye hasta un 20% de palinomorfos (con un 92% palinomorfos continentales), en su mayor parte Hirmeriellaceae (42%), luego el grupo de las Pteridospermopsida (10%) y Araucariaceae (6%) y un 8% de palinomorfos marinos. Estas palinofacies fueron relacionadas a ambientes de plataforma (JC4.2 - *highstand*) y plataforma a frente deltaico inferior (JC4.1 - *highstand*).

Cabe destacar que en esta sección comienzan a hacerse presentes ficomas de *Tasmanites*, aumentando progresivamente hacia el tope del perfil, pero sin ser un componente significativo (1% del total) de la palinoflora. Las prasinofitas son comunes en ambientes marinos a salobres y sus floraciones están asociadas a pelitas negras en mares epicontinentales (Bucefalo Palliani *et al.*, 2002). Estas condiciones ambientales son típicas de los eventos anódicos globales como el *Toarcian Oceanic Anoxic Event* (TOAE) o “Evento Oceánico Anódico del Toarciano” (van

de Schootbrugge *et al.*, 2005) el cual fue registrado para el perfil El Matuasto en esta sección (Chaumeil Rodríguez, 2023) y donde se registran los mayores valores de %COT de toda la secuencia. Por último, cabe destacar la presencia de revestimientos orgánicos de microforaminíferos en esta sección del perfil (no superando el 2%), relacionadas a niveles con mayor %COT y MOA. Se han propuesto varios factores sedimentológicos que controlan la distribución de los microforaminíferos como la abundancia de carbono orgánico (Alve, 1991; Ghasemi-Nejad *et al.*, 1999). La presencia de estos microfósiles refleja condiciones de ambiente marino de plataforma (Martínez y Quattrocchio, 2004) o talud con salinidades normales (ver figura 3.7), con condiciones disóxicas a subóxicas (Courtinat y Meon, 1991), así como una concentración selectiva debida a corrientes del fondo (Tyson, 1995).

- Sección superior (109 – 117 m)

Esta sección está caracterizada por un descenso de porcentaje relativo de la MOA y un incremento de fitoclastos totales. A diferencia de la sección basal, es llamativa la disminución en los palinomorfos, los cuales nunca superan el 10% del total. Esta característica composicional del querógeno se ve reflejada en los parámetros arrojados por la pirólisis donde los valores, si bien son buenos en cuanto a riqueza orgánica (COT), evidencian un empobrecimiento en el IH hacia el final de la secuencia respecto de la sección anterior, y un amesetamiento en los valores del IO. Esto estaría reflejando un ambiente que progresivamente se vuelve más oxidante hasta el tope de la sección, posiblemente relacionado a flujos densos (hiperpícnitas) que progresivamente van aportando biodetritos de origen continental. Es necesario destacar que los fitoclastos registrados son mayoritariamente opacos (aumenta la relación opacos vs. translúcidos), siendo una característica que sobresale por sobre las dos secciones anteriores. Esto estaría indicando que, si bien el aporte terrígeno es significativo y progresa hacia el tope del perfil, las proporciones fitoclastos opacos vs translúcidos indicarían un ambiente de plataforma distal, con distancias y/o tiempos de transporte de la materia

orgánica grandes (Tyson ,1995; Carvalho *et al.*, 2005; Martínez *et al.*, 2008; Olivera *et al.*, 2010; Mendonça Filho *et al.*, 2012). En concordancia con esta apreciación se puede observar en el diagrama Van Krevelen (figura 3.12) la presencia de varias muestras de esta sección (pertenecientes todas a la sección Matuasto III) situadas en la región de querógeno tipo VI (inerte), lo que es coherente con la presencia de una cantidad considerable de fitoclastos opacos oxidados con nula capacidad de generación (Harwood, 1977; Powell y Snowdon 1980). Por otro lado, la relación “fitoclastos opacos equidimensionales vs. opacos tablilla” se mantiene con valores similares a la sección anterior, señalando la continuidad de un ambiente relativamente distal. La madurez de esta sección, al igual que las descritas anteriormente por parámetros de pirólisis, TAI y fluorescencia, se interpreta como en estado de inicio de ventana de generación de petróleo.

Desde el punto de vista palinofacial, se puede reconocer una dominancia de Hirmeriaceae (40 - 60%) y Araucariaceae (30 - 50%) mientras que el resto de los palinomorfos tanto terrestres como marinos no sobrepasan el 5% de la proporción relativa al total (figuras 3.5 y 3.6, tabla 3.1). Cabe señalar la coincidencia con el trabajo de Olivera *et al.* (2020) que fuera realizado en las proximidades de la sección Matuasto I. En el mismo se registra una muestra ubicada estratigráficamente para el piso Aaleniano del perfil, que guarda una notable similitud con las características de la Palinofacies C de El Matuasto, de la misma edad. Los autores, basándose en sus datos palinológicos sugirieron un entorno marino marginal con circulación oceánica restringida para este sector de la cuenca y propusieron el desarrollo de flujos hiperpícnicos fangosos relacionados con estos depósitos, que habrían incorporado material limo-arcilloso y microfósiles por erosión de las zonas litorales/marginales. Con relación a esto último, los resultados arrojados por el análisis de palinofacies visualizados en el diagrama ternario de paleoambientes, se interpretan como ambientes de cuenca marginal óxico-disóxica a plataforma proximal subóxico-óxica (ver figura 3.7) Respecto al paleoclima se puede

considerar que fue relativamente más húmedo que en las secciones precedentes, al hallarse relativamente bien representada la familia Araucariaceae junto a las Hirmeriellaceae (Vakhrameev, 1981).

En síntesis, tal y como se muestra en la figura 4.1, se pueden reconocer de base a techo 3 organofacies (1, 2 y 3).

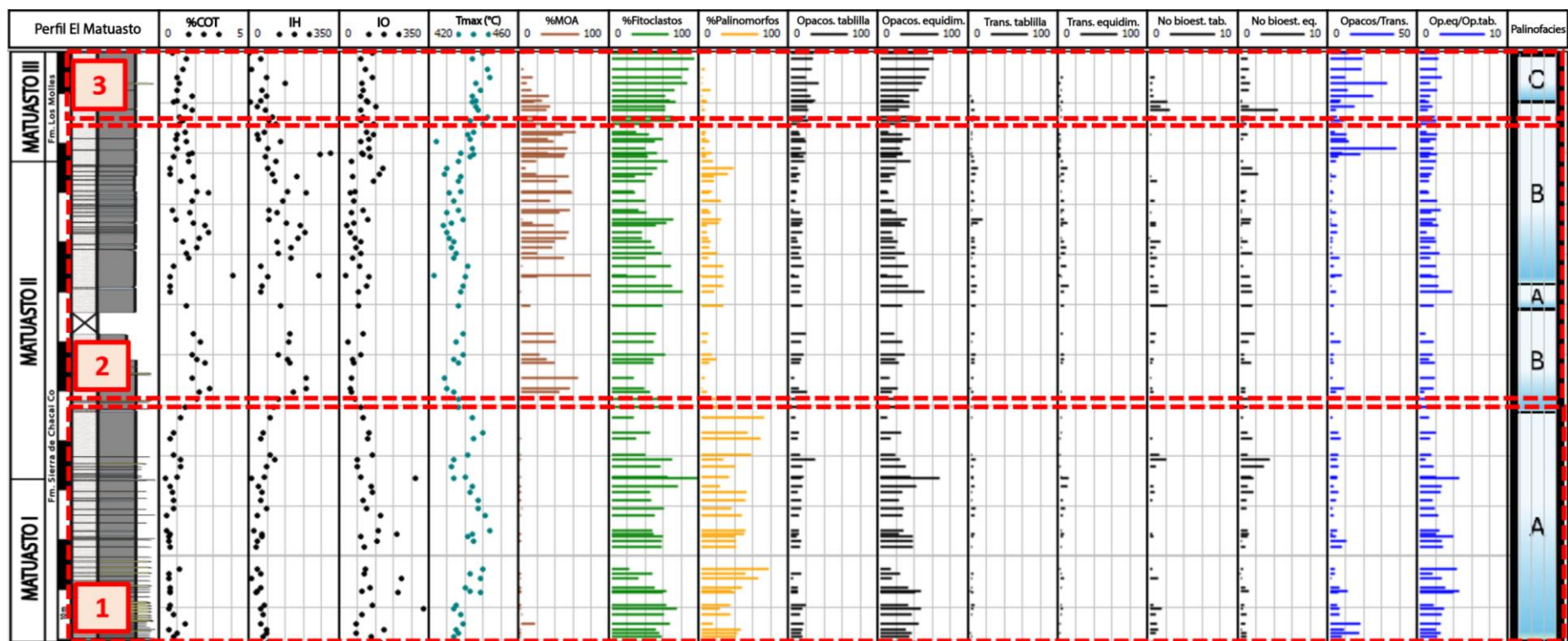


Figura 4.1. Organofacies registradas (1, 2, 3) en el perfil El Matuasto (recuadros punteados rojos). Notar que no necesariamente se corresponden con las palinofacies.

4.1.2. Organofacies del perfil Morro del Águila

Antes de ingresar directamente a la discusión sobre las organofacies estudiadas en el perfil Morro del Águila, es importante aclarar ciertos aspectos del estudio de la materia orgánica cuando se encuentra en altos niveles de madurez térmica. Jones (1987) definió 7 tipos de facies orgánicas, utilizando una combinación de tres tipos de análisis de querógeno, como son las relaciones atómicas H/C, pirólisis Rock-Eval y COT, y microscopía de luz transmitida-reflejada, sobre muestras de roca de baja madurez. Es por ello que la composición de un querógeno tipo IV, (inerte, terrígeno, altamente oxidado) que caracteriza la “Organofacies D” de Jones (1987) no se corresponde exactamente con aquel querógeno encontrado en varios niveles del perfil Morro del Águila, el cual presenta un estado muy avanzado de madurez, pero es composicionalmente diferente. En consecuencia, la discusión y el análisis de los resultados organofaciales obtenidas en Morro del Águila no son necesariamente comparables con aquellas organofacies definidas por Jones (1987) y deben ser tratadas con cautela al compararlas con las del perfil El Matuasto, debido justamente a sus contrastantes estados de madurez (Tissot y Welte, 1984). La roca madre en Morro del Águila, en base al promedio de su Tmax y los resultados arrojados por TAI y epifluorescencia determinan un estado maduro a post-maduro (figuras 3.11, 3.14, 3.15, 3.19 y 3.22), con muy baja a nula capacidad de producción (Peters y Cassa, 1994). Geoquímicamente hablando, el querógeno presente en esta sección es mayoritariamente del tipo IV, inerte (figuras 3.17, 3.18, 3.19).

- Sección basal (0 - 95 m)

En la base del perfil Morro del Águila puede apreciarse cómo 2 palinofacies situadas al comienzo de la secuencia (D y E) y caracterizadas por distinta dominancia de fitoclastos (figura 3.8 y 3.10), han dado resultados que ameritan, con relación a la pirólisis, un análisis más profundo. En el sector de los 0 - 95 m, aparecen variaciones en el IH y el IO que parecen no guardar correlato directo con aquellas registradas en el análisis de palinofacies; desde los 0 -

55 m se registra un cambio significativo en los parámetros IH y IO (aumento de IH con descenso abrupto de IO) que no encuentra un correlato claro con la variación observada de la MOA vs. fitoclastos del mismo nivel (figura 3.16). Sin embargo, al observar la relación “fitoclastos opacos vs. fitoclastos translúcidos” se constata un aumento muy significativo de los fitoclastos opacos sobre los translúcidos, en el mismo intervalo donde se registra una caída en los valores del IO. Esto estaría indicando que el mayor contenido de fitoclastos translúcidos resulta en una mayor relación O/C presente en el querógeno de las primeras muestras, mientras que la disminución relativa de este grupo a los 55 m y su reemplazo por material carbonoso, oxidado y/o re TRABAJADO (*sensu* Jones, 1987) da como resultado valores bajos de IO para un querógeno con alto COT (figura 4.2 y tabla 4.1). Este aumento de fitoclastos opacos posiblemente re TRABAJADOS guarda relación con flujos erosivos que aportan material orgánico alóctono de sectores litorales (Zavala y Arcuri, 2016) como previamente se señaló para el perfil El Matuasto. El análisis de palinofacies visualizado en el diagrama ternario para esta sección estaría indicando ambientes de plataforma altamente proximal a cuenca marginal óxido-disóxica (ver figura 3.10).

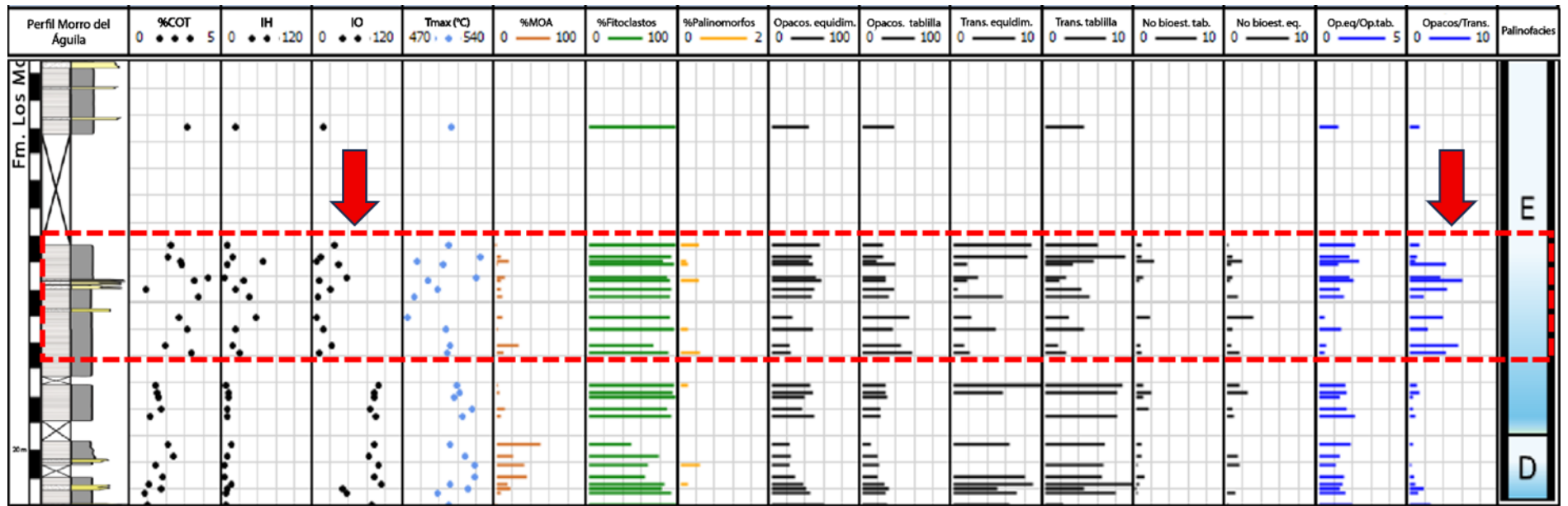


Figura 4.2. Recorte del perfil Morro del Águila con sus organofacies. Notar la disminución abrupta en el parámetro IO y su posible relación con el aumento de fitoclastos opacos (flechas rojas).

Facies orgánicas	H/C a %VRO ≈ 0.5	Rendimiento de la pirólisis		Materia orgánica dominante	Estructura sedimentaria	
		IH	IO			
A	≥1.45	>850	10 - 30	Algal; amorfa	A	Laminada
AB	1.35 - 1.45	650 - 850	20 - 50	Amorfa; terrestre menor	AB	
B	1.15 - 1.35	400 - 650	30 - 80	Amorfa; terrestre común	B	Bien estratificada a laminada
BC	0.95 - 1.15	250 - 400	40 - 80	Mixta; leve oxidación	BC	Pobremente estratificada
C	0.75 - 0.95	125 - 250	50 - 150	Terrestre; leve oxidación	C	Pobremente estratificada bioturbada
CD	0.60 - 0.75	50 - 125	40 - 150+	Oxidada; retrabajada	D	Masiva, bioturbada
D	≤0.6	<50	20 - 200+	Muy oxid; retrabajada		

Tabla 4.1. Cuadro de Facies orgánicas (modificado de Jones, 1987). Notar la facies orgánica “D”, con valores muy bajos de IH y variables de IO.

- Sección superior (95 – 276 m)

Desde la zona media hasta el tope del perfil, las variaciones de parámetros geoquímicos orgánicos y palinofaciales se ubican dentro de lo esperado según su origen biológico y paleoambiental (Tissot y Welte 1984; Jones, 1987). Se observa un aumento de la MOA junto al IH y un descenso relativo de los fitoclastos asociado al IO, aumentando estos últimos de manera sostenida en las últimas muestras. Por lo tanto, dadas las variaciones geoquímicas y palinológicas observadas, se concluye en dividir el perfil en 3 organofacies (figura 4.3).

Desde el punto de vista palinológico, los niveles estudiados en la base del perfil muestran un querógeno tipo III/IV, mientras que hacia el tope de este se registra un querógeno que va oscilando entre un tipo II/III a III/II. (figuras 3.8, 3.9 y 3.10). El análisis de palinofacies volcado en el diagrama ternario (figura 3.10) señala ambientes de plataforma proximal subóxico-anóxica hasta cuenca subóxico-anóxica distal para esta sección. En cuanto al paleoclima se

puede aventurar un clima semiárido templado por la presencia mayoritaria de Hirmeriaceae y, en mucho menor medida, Araucariaceae. En conclusión, de base a techo, se identifican 3 organofacies (4, 5, 6), ver figura 4.3.

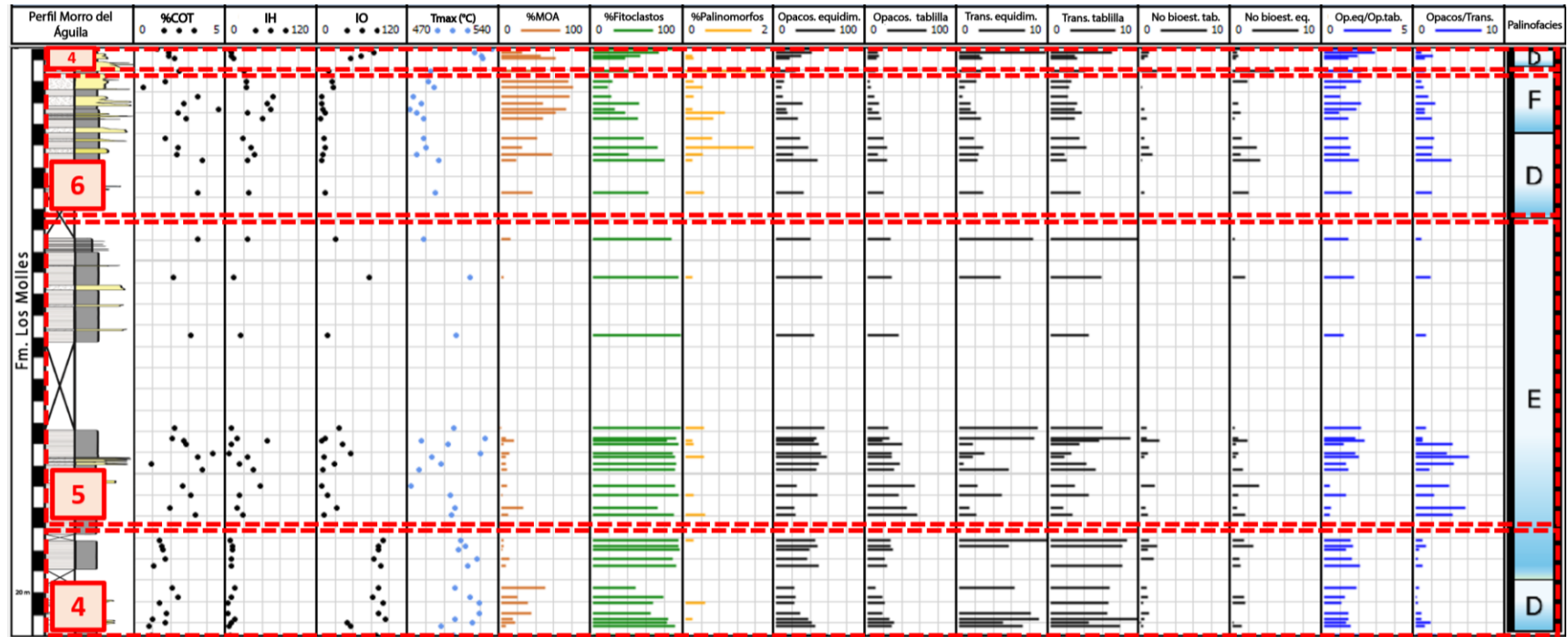


Figura 4.3. Organofacies registradas en el perfil Morro del Águila (recuadros punteados rojos). Notar que las organofacies (4, 5, 6) no siempre se corresponden con las palinofacies.

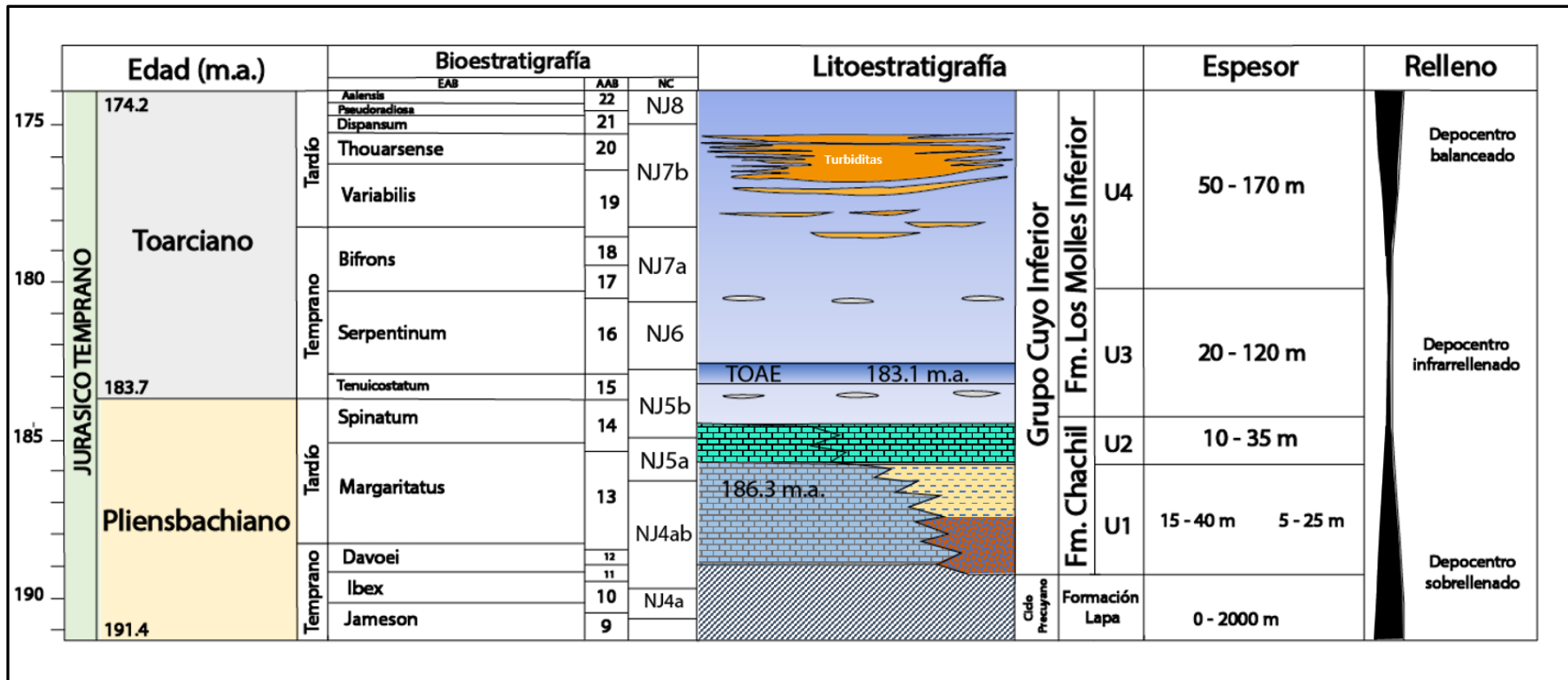


Figura 4.4. Esquema estratigráfico del perfil estudiado perteneciente a la Formación Los Molles en la localidad de Morro del Águila (tomado y modificado de Privat et al., 2021).

Desde el punto de vista palinofacial, las muestras pertenecientes a las palinofacies D y E de este trabajo guardan cierta semejanza con las variaciones registradas en la “Palinofacies 4” de Martínez *et al.* (2008), provenientes de varias muestras repartidas en tres perfiles. Con Morro del Águila comparten características como porcentaje de MOA presente (30 - 45%), fitoclastos totales (hasta 70 %), bajo porcentaje de palinomorfos (hasta 5%) y presencia de granos de polen de Hirmeriellaceae y Araucariaceae. La materia orgánica amorfa resultó mayormente no fluorescente, por lo que los autores la asignan a un posible origen húmico. Para la parte centro-sur de la cuenca los autores reconocen un ambiente marino restringido a nerítico interno, cercano al área de aporte, bajo condiciones moderadas de oxidación y energía. Respecto del aporte de material húmico desde el continente, es apropiado volver sobre la base del perfil Morro del Águila para confirmar este supuesto: la materia orgánica amorfa registrada entre los 0 - 50 m posiblemente sea de origen húmico y esté acompañada de una gran proporción de fitoclastos translúcidos bioestructurados (IH bajo, IO alto), es decir un ambiente con influencia de material litoral marcado por posibles eventos de flujos hiperpícnicos. Luego, a partir de los 55 m, la composición de esa MOA empieza a ser propiamente algal/bacterial (aumenta IH, disminuye IO), acompañada de una importante cantidad de material vegetal opaco inerte, señalando un ambiente relativamente más distal.

Al revisar la contribución de Privat *et al.* (2021), donde se describe en detalle la evolución tectono-sedimentaria de la Formación Los Molles, se constata que el trabajo involucra un afloramiento de la localidad Morro del Águila, ubicado en la misma zona del muestreo de esta tesis, determinando para el mismo una edad Pliensbachiano tardío - Toarciano (figura 4.4). Aquí los autores reconocen a la Formación Los Molles Inferior dividida en dos unidades (U3 y U4), la cual registra el evento TOAE (183,1 millones de años) sobre el comienzo del Toarciano. Este evento bien podría estar reflejado en el aumento de COT, MOA algal/bacterial y aumento del IH registrados a los 55 m del perfil Morro del Águila, descrito en el párrafo

anterior.

La Palinofacies F designada para este perfil, en cambio, tiene cierta similitud con la “Palinofacies 5” descrita por Martínez *et al.* (2008): MOA llegando hasta valores de 70%, muy baja presencia de palinomorfos, fitoclastos opacos equidimensionales en su mayoría alcanzando el 25% del total del material palinológico, fitoclastos translúcidos que llegan hasta el 15%. La materia orgánica definida para esta palinofacies según estos autores sería esponjoso membranosa y de origen terrígeno. Los autores sugieren un ambiente marino probablemente marginal de condiciones disóxicas para esta palinofacies.

Tomando en cuenta las definiciones sobre paleoambientes descritas por Privat *et al.* (2020) para este afloramiento, se interpreta un ambiente marino distal con influencia de flujos turbidíticos ubicados en la parte superior del perfil como gruesos bancos que intercalan con niveles pelíticos. Estos flujos densos habrían acarreado material litoral erosionando el lecho en su camino hacia sectores del fondo marino, ocasionando una mezcla de biodepositos autóctonos (MOA algal bacterial) y fitoclastos y palinomorfos continentales (alóctono) que componen finalmente el tipo de querógeno II/III identificado.

4.2. Quimioestratigrafía

Retomando los conceptos de Pearce *et al.* (2005), Amodio *et al.* (2008), Ramkumar *et al.* (2015) y Craigie (2018) como definición de quimioestratigrafía, se discutirán los resultados de fluorescencia de rayos x (FRX) y difracción de rayos x (DRX).

4.2.1. Fluorescencia de rayos X (FRX)

En primer lugar, se evaluarán los resultados de FRX de cada elemento indicador de ambientes reductores y paleoproductividad orgánica (figuras 3.27 y 3.32). Luego se evaluarán aquellos elementos indicadores y relaciones entre elementos que brinden información sobre el tipo de

flujo detrítico.

Elementos indicadores de ambientes reductores

- Vanadio

En condiciones ligeramente reductoras, el vanadio forma iones vanadilo (VO^{2+}), especies hidroxilo relacionadas $\text{VO}(\text{OH})_3^-$ e hidróxidos insolubles como $\text{VO}(\text{OH})_2$, siendo esta reacción favorecida por la presencia de ácidos húmicos y fúlvicos. En el medio marino, las especies iónicas como vanadio (IV) pueden pasar al sedimento por procesos de adsorción superficiales o por formación de ligandos en compuestos organometálicos, mientras que bajo condiciones más fuertemente reductoras - euxínicas- la presencia de H_2S libre liberado por la reducción sulfato-reductora bacterial hace que el vanadio se reduzca aún más a V(III) y sea absorbido por geoporfirinas o precipitado como óxido sólido V_2O_3 o hidróxido $\text{V}(\text{OH})_3$ (Breit y Wanty, 1991; Wanty y Goldhaber, 1992).

En el perfil El Matuasto, se identificó enriquecimientos de vanadio fundamentalmente en la zona central (donde se registraron los máximos aumentos de COT) así como también se evidenciaron pulsos de enriquecimiento en la zona superior del perfil (figura 4.5). En cuanto al Perfil Morro del Águila, el vanadio se encuentra bien relacionado a materia orgánica de origen terrígeno hacia la base del perfil (figura 4.6).

- Molibdeno

El molibdeno está presente en medio acuoso principalmente en forma de molibdato (MoO_4^{2-} ; Broecker y Peng, 1982). Helz *et al.* (1996) y Vorlicek *et al.* (2004) sugirieron que la fijación en presencia de sulfuro disuelto no resulta simplemente de la formación de MoS_2 o MoS_3 , sino que la mineralización se produce a través de tiomolibdatos orgánicos y complejos inorgánicos Fe-Mo-S orgánicos que posiblemente se produzcan como componentes de la solución sólida en los sulfuros de Fe. Helz *et al.* (1996) introdujeron el concepto de interruptor geoquímico, en tanto que el $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$ transforma el Mo de un elemento conservador a una especie reactiva a

las partículas, en entornos marinos. Según Erickson y Helz (2000), un paso clave en esta vía inorgánica es la reacción $\text{MoO}_4^{2-} \rightarrow \text{tiomolibdatos} (\text{MoO}_x\text{S}_{4-x}, x=0-3)$, que son reactivos a las partículas y, por lo tanto, propensos al barrido. La activación del interruptor por sulfuro depende de la actividad del H_2S (Erickson y Helz, 2000; Zheng *et al.*, 2000). Dado que cada reacción de sulfuración sucesiva es aproximadamente un orden de magnitud más lenta que la anterior, el ditio- \leftrightarrow tritio- y tritio- \leftrightarrow tetratiomolibdato podría no alcanzarse en condiciones estacionales o intermitentes aguas sulfídricas (Erickson y Helz, 2000). En los sedimentos, las reacciones de transformación son catalizadas por donantes de protones o en presencia de algunos minerales activos de la superficie, como la caolinita (Erickson y Helz, 2000; Vorlicek y Helz, 2002). Una vez logrado el cambio de tiomolibdatos, el Mo se elimina formando enlaces con partículas ricas en metales (sobre todo Fe) o moléculas orgánicas ricas en azufre (Helz *et al.*, 1996; Tribovillard *et al.*, 2004) y sulfuro de hierro (Vorlicek *et al.*, 2004b). El trabajo de Helz *et al.* (1996) sugiere la formación de compuestos compactos, monocristalinos de Fe-Mo-S. La materia orgánica transporta hierro y otros metales traza, así como grupos funcionales orgánicos oxígeno-azufre (O-S) unidos a detritus orgánicos macromoleculares los cuales pueden insertarse directamente en el MoO_4^{2-} , dando lugar a un enlace covalente entre el molibdeno y la macromolécula, como el grupo de los tioles (incluidos los grupos tiol unidos a ácidos húmicos) que también pueden activar el molibdeno (Helz *et al.*, 1996). Según Adelson *et al.* (2001), los tiomolibdatos orgánicos se forman por reemplazo del oxígeno en la primera esfera de coordinación de Mo y S produciendo enlaces covalentes entre el Mo y macromoléculas sulfuradas. Entonces, debido al fuerte enriquecimiento de materia orgánica en facies marinas anóxicas las concentraciones sedimentarias de Mo han sido ampliamente utilizadas como indicador del potencial redox bentónico (Meyers *et al.*, 2005). Sin embargo, según Algeo (2004), esta relación de proxy de materia orgánica por parte del molibdeno debe tomarse con cautela, ya que depende del tipo de ambiente depositacional que se trate: un

ambiente restringido con poco recambio de concentraciones de molibdeno disuelto en el agua puede alterar la relación entre la concentración de este elemento y la riqueza orgánica (COT). Por ende, los autores recomiendan la comparación con otros indicadores y además tener una comprensión de la circulación de las masas de agua en el paleoambiente estudiado, que puedan aportar concentraciones de molibdeno suficientes.

En el perfil El Matuasto (figura 4.5), sólo el tercio superior del perfil presenta enriquecimientos de molibdeno evidenciando una zona reductora y más euxínica, pero que no está particularmente relacionada a los mayores enriquecimientos de COT. La parte media del perfil es la que registra los mayores valores de riqueza orgánica y carece de Mo detectado, pero sí otros elementos traza paleorredox como V, Zn, U, Cu. Mientras que, para el caso de Morro del Águila, los enriquecimientos de este elemento guardan cierta relación con el aumento de COT (figura 4.6) en la sección superior, pero no así en la parte basal, confirmando que su relación con la materia orgánica y los ambientes reductores puede estar sujeta a fluctuaciones derivadas de la concentración en solución de este elemento (Algeo, 2004).

- Uranio

En los sedimentos, el principal proceso de enriquecimiento de U es la difusión de $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ desde la columna de agua, reacciones de reducción y adsorción o precipitación como UO_2 (uraninita, la forma más frecuente), U_3O_7 o U_3O_8 (Klinkhammer y Palmer, 1991; Crusius *et al.*, 1996; Zheng *et al.*, 2000; Morford *et al.*, 2001; Chaillou *et al.*, 2002; McManus *et al.*, 2005).

Este proceso toma lugar con tasas de sedimentación bajas (Crusius y Thompson, 2000) y el paso de uranio de la columna de agua al sedimento se puede acelerar por la formación de ligandos organometálicos en los ácidos húmicos (Klinkhammer y Palmer, 1991; Zheng *et al.*, 2002 a, b; McManus *et al.*, 2005). De esta manera, se explican los picos detectados de uranio a lo largo de la columna del perfil El Matuasto relacionada a querógenos tipo III y IV con material húmico ubicados en la base del perfil y no necesariamente con querógenos típicos de

ambientes de decantación. Esta relación con el uranio y los materiales terrígenos también se ve reflejada en la base del perfil Morro del Águila.

Wignall y Maynard (1993) y Algeo y Maynard (2004) también analizaron la influencia en las reacciones de bacterias sulfato reductoras, ya que sin actividad bacteriana el proceso de reducción sería muy lento (Zheng *et al.*, 2002 a, b; Sundby *et al.*, 2004; McManus *et al.*, 2005). Como la intensidad de la actividad de reducción del sulfato está ligada a la abundancia de materia orgánica reactiva, la abundancia de U suele mostrar una buena correlación con esta abundancia orgánica (McManus *et al.*, 2005) y con el contenido de carbono orgánico en facies anóxicas (no sulfídicas) (Algeo y Maynard, 2004), patrón que se registra con concentraciones moderadas en la zona media – superior del perfil El Matuasto. En cuanto al Perfil Morro del Águila, este elemento no guarda especial relación entre su enriquecimiento y la riqueza orgánica, ya que sus valores máximos se registran en la sección basal donde el COT es menor. El hallazgo de concentraciones elevadas de V, Mo y U ubicadas en los mismos niveles con aumento relativo de azufre (S) estarían indicando el emplazamiento de horizontes euxínicos (Tribovillard *et al.*, 2006). Para el caso del perfil El Matuasto (figura 4.5) éstos se ubican en la última porción de este (90m - final), mientras que en el perfil Morro del Águila hay dos horizontes con características euxínicas, hacia la base y el tramo final de la secuencia (120 m – final), aunque esta última zona no está claramente enriquecida en U (figura 4.6).

- Cromo

En condiciones normales, el anión cromato es soluble en agua de mar, pero en condiciones anóxicas, el Cr(IV) se reduce a Cr(III), formando cationes hidroxilo hidratado y cationes hidroxilo ($\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $(\text{Cr}, \text{Fe})(\text{OH})_3$), que pueden formar fácilmente complejos con ácidos húmicos/ fúlvicos o adsorberse a oxihidróxidos de Fe y Mn (Breit y Wanty, 1991; Algeo y Maynard, 2004) exportando así el Cr a los sedimentos. Como consecuencia de la remineralización de la materia orgánica por bacterias sulfato-reductoras, el Cr no es atrapado

en los sedimentos en forma de sulfuro y puede perderse en la columna de agua suprayacente por transporte difusivo/advectivo durante la compactación del sedimento. Además, el Cr puede ser transportado al sedimento con la fracción clástica continental bajo la forma de cromita, minerales arcillosos o minerales ferromagnesianos en los que el Cr sustituye fácilmente al magnesio (François, 1988; Brumsack, 1989; Hild y Brumsack, 1998). Por estas complejidades en el transporte y enriquecimiento, el cromo es de utilidad paleoambiental limitada.

Para el caso del perfil El Matuasto, el cromo evidencia un enriquecimiento en la zona anteriormente señalada como posiblemente euxínica (tramo final) con un pico aislado en la parte media relacionado al máximo contenido de COT de la secuencia, mientras que para el perfil Morro del Águila, las máximas concentraciones se registran en la base del perfil, presumiblemente relacionadas al aporte clástico y/o de material húmico/fúlvico terrígeno a zonas profundas por flujos de densidad (François, 1988; Brumsack, 1989; Hild y Brumsack, 1998; Zabala y Arcuri, 2016).

- Zinc.

En ambientes marinos óxicos, el Zn se comporta como un micronutriente y puede estar presente como cationes solubles Zn^{2+} o iones $ZnCl^+$, pero la mayoría de las veces está presente en forma de complejos con compuestos húmicos y fúlvicos, (Calvert y Pedersen, 1993; Algeo y Maynard, 2004). El zinc también puede adsorberse en partículas oxihidróxidos de hierro y manganeso (Fernex *et al.*, 1992). En relación con la materia orgánica, cuando ésta se descompone el Zn puede ser liberado al agua poral desde los complejos organometálicos y en ambientes sulfato-reductores bacteriales, el Zn puede incorporarse como sulfuro de zinc (ZnS), como fase de solución sólida en la pirita o en menor grado, formar esfalerita ($[Zn,Fe]S$) (Huerta-Díaz y Morse, 1992; Daskaladis y Helz, 1993; Morse y Luther, 1999).

En la sección El Matuasto se puede apreciar como el aumento de Zn está relacionado a incrementos similares del azufre y Fe (40 - 95 m) posiblemente relacionado a la formación de

minerales autógenos como la pirita y esfalerita (figura 3.27). Como ocurre en el perfil Morro del Águila, estos minerales tienen correspondencia estratigráfica con los mayores incrementos de COT, señalando un ambiente subóxico-anóxico.

Elementos indicadores de paleoproduktividad primaria

- Níquel

En ambientes marinos óxicos, el Ni se comporta como un micronutriente y puede estar presente como cationes Ni^{2+} , principalmente solubles, o como iones en sales de NiCl , NiCO_3 o adsorbido en humus y ácidos fúlvicos (Calvert y Pedersen, 1993; Whitfield, 2002; Algeo y Maynard, 2004). La combinación compleja del Ni con materia orgánica acelerará su recolección en la columna de agua y por lo tanto propiciará el enriquecimiento de níquel en los sedimentos (Piper y Perkins, 2004; Nameroff *et al.*, 2004; Naimo *et al.*, 2005).

En condiciones sulfato reductoras, el níquel puede ser incorporado como NiS insoluble en pirita (soluciones sólidas), incluso si la cinética del proceso es lenta (Huerta-Díaz y Morse, 1990, 1992; Morse y Luther, 1999). Ocasionalmente, el Ni que llega a sedimentos transportado por la materia orgánica puede incorporarse a complejos de tetrapirroles, que pueden conservarse como geoporfirinas de níquel en condiciones reductoras anóxico/euxínicas (Lewan y Maynard, 1982; Grosjean *et al.*, 2004).

Las máximas concentraciones de níquel registradas en el perfil El Matuasto están relacionadas a las mayores concentraciones de COT hacia la zona media del perfil, tal como afirman Piper y Perkins (2004), Nameroff *et al.* (2004) y Naimo *et al.* (2005). Este elemento, junto con el vanadio, sirvió para relacionar los sedimentos del perfil El Matuasto con sedimentos anóxicos (figura 3.23) como también a ambientes marinos con influencia terrígena óxico-disóxicos (figura 3.24).

Para el Perfil Morro del Águila, estos enriquecimientos en sedimentos bentónicos parecen responder solo a la zona basal con características euxínicas (Morse y Luther, 1999) y no

necesariamente a un incremento en la riqueza orgánica (figura 3.32). Las relaciones entre vanadio y níquel permiten ubicar el ambiente de depositación de los sedimentos tanto a ambientes anóxico-euxínicos (figura 3.28) como a ambientes de *shale* carbonático marino anóxico, en menor medida marino con influencia terrígena óxido-disódico y por último marino terrígeno óxido (figura 3.29).

- Cobre.

El cobre es un micronutriente, cuya complejización con la materia orgánica, así como la adsorción en partículas de oxihidróxidos de hierro y manganeso, acelerará su captura y el enriquecimiento de los sedimentos (Fernex *et al.*, 1992; Sun y Püttmann, 2000; Nameroff *et al.*, 2004; Naimo *et al.*, 2005). Tras la descomposición de la materia orgánica y/o la disolución reductora de los oxihidróxidos de hierro y manganeso, el cobre puede ser liberado al agua poral y especialmente en condiciones bacterianas de reducción de sulfatos, el Cu(II) se reduce a Cu(I) pudiendo incorporarse a la solución sólida en pirita, formando sus propias fases de sulfuro de cobre, CuS y CuS₂ (Huerta-Díaz y Morse, 1990, 1992; Morse y Luther, 1999). En sedimentos de origen hemipelágicos con tasas de sedimentación lentas, el Cu también puede ser fijado diagenéticamente por minerales autógenos como nontronita o esmectita (Pedersen *et al.*, 1986). Los enriquecimientos de cobre registrados en el perfil El Matuasto parecerían estar relacionados, en los sectores medios del mismo, con mayores valores de COT. A su vez, en el perfil Morro del Águila, aquellos niveles con mayor contenido en COT presentan una tendencia similar de enriquecimiento de este elemento, en consonancia con la posibilidad de estar asociado a pirita (figura 3.32) por reducción en medio euxínico (Huerta-Díaz y Morse, 1990, 1992; Morse y Luther, 1999)

- Bario.

El fitoplancton incorpora en vida bario, activa o pasivamente, es decir, mediante la absorción metabólica o adsorción. El bario liberado durante la descomposición de la necromasa

fitoplanctónica puede precipitar como baritina en microambientes donde el sulfato de bario alcanza la sobresaturación (Dehairs *et al.*, 1980, 1987, 1991, 1992; Dymond *et al.*, 1992; Kenison Falkner *et al.*, 1993). Los cristales de baritina pueden estar protegidos de la disolución parcial o total durante sedimentación de las partículas en la columna de agua subsaturada, gracias al papel protector de los microambientes intrapartícula (Dehairs *et al.*, 1991; Stroobants *et al.*, 1991; Lea y Spero, 1994). La aparente relación entre la abundancia de baritina biogénica y la materia orgánica, junto a la naturaleza refractaria de la baritina en sedimentos en los que no tiene lugar una intensa reducción de sulfatos dieron origen a la presunción que tanto bario como baritina biogénicos son indicadores de paleoproduktividad (Dehairs *et al.*, 1980, 1991; Dymond *et al.*, 1992; François *et al.*, 1995; McManus *et al.*, 1998 a, b, 1999; Cardinal *et al.*, 2005; Sanchez Vidal *et al.*, 2005). Muchos estudios han examinado la relación entre la productividad superficial, la exportación de MO de la zona fótica y la abundancia de Ba en la columna de agua (Dymond *et al.*, 1992; Gingele y Dahmke, 1994; Monnin *et al.*, 1999; Jeandel *et al.*, 2000), así como en los sedimentos superficiales (Paytan *et al.*, 1996, 2003; Paytan y Kastner, 1996; Prakash Babu *et al.*, 2002). Sin embargo, la concentración de Ba y la abundancia de baritina deben considerarse con cautela para este propósito, especialmente en el caso de sedimentos caracterizados por una intensa reducción de sulfatos, que conduce a la disolución de baritina y a la migración de Ba a través del agua poral (Van Os *et al.*, 1991; Torres *et al.*, 1996; van Santvoort *et al.*, 1996).

De esta manera, la migración de Ba se puede dar en los sedimentos donde el sulfato de bario precipita, bajo condiciones de oxidación, siendo un comportamiento algo similar al del Mn, con el que con el que puede estar implicado el Ba (Dymond *et al.*, 1992). El bario puede llegar a los sedimentos con un alto flujo de materia orgánica, pero puede migrar durante la diagénesis y precipitar en los sedimentos depositados en ausencia de una alta productividad. Tales condiciones sulfato reductoras suelen desarrollarse rápidamente en sedimentos ricos en materia

orgánica, en consecuencia, la abundancia de Ba no podría utilizarse con seguridad como proxy de paleoproductividad en sedimentos ricos en materia orgánica. En todo caso, el uso efectivo del Ba como marcador de paleoproductividad puede restringirse a sedimentos marinos depositados en zonas del océano de productividad baja a moderada.

Los incrementos de bario registrados para el perfil El Matuasto, si bien son tenues, parecen estar relacionados a la sección media y superior, con relación al mayor contenido de COT y una mayor presencia de MOA en el querógeno. En el perfil Morro del Águila seguiría una tendencia similar, acentuándose hacia la cúspide, aunque no se observa una relación con el ambiente euxínico cuspidal, en consonancia con los estudios de Van Os *et al.* (1991), Torres *et al.* (1996) van Santvoort *et al.* (1996).

- Fósforo

El fósforo es un elemento esencial y desempeña un rol fundamental para la vida, formando parte estructural del ADN y el ARN, así como de muchas enzimas, fosfolípidos, proteínas y otras biomoléculas, como así también en el esqueleto. La principal fuente de P en los sedimentos proviene de la masa muerta de fitoplancton que alcanza la interfase agua-sedimento, además de las escamas y espinas de los peces. Por lo general, el fósforo se libera como fosfato (PO_4^{3-}) de la materia orgánica en descomposición durante las fases óxica, por degradación bacteriana en la fase subóxica y en la anóxica por debajo de la interfaz agua-sedimento. Generalmente, el fósforo remineralizado en el agua poral puede escapar del sedimento de vuelta a la columna de agua o ser precipitado y atrapado dentro del sedimento (Span *et al.*, 1992; Louchouart *et al.*, 1997; Kidder *et al.*, 2003)

Las reacciones bacterianas que consumen materia orgánica sedimentaria regeneran el fósforo que estaba ligado orgánicamente y lo convierten en PO_4^{3-} soluble y, en condiciones anóxicas, el fósforo generalmente se difunde hacia arriba desde el sedimento volviendo a la columna de agua. El fósforo así liberado al agua del fondo puede volver a la capa fótica y mantener la

productividad del fitoplancton (Tyson y Pearson, 1991; Ingall *et al.*, 1993; Van Cappellen e Ingall, 1994; Ingall y Jahnke, 1997; Vink *et al.*, 1997; Filippelli, 1997, 2001; Slomp *et al.*, 2003).

En determinadas condiciones, el fósforo liberado al agua de los poros puede alcanzar concentraciones relativamente altas y precipitar como fases autógenas ya que su precipitación está condicionada por la alcalinidad, pH, Eh y actividad bacteriana (Reimers *et al.*, 1996; Benitez-Nelson, 2000). Las principales fases autógenas pertenecen a la familia de la apatita, por ejemplo, el mineral de carbonato-fluorapatita llamado francolita. La francolita puede precipitar rápidamente (directamente o, más probablemente, sustituyendo a un precursor efímero y poco cristalizado) o lentamente (normalmente sustituyendo a la calcita (Jarvis *et al.*, 1994; Trappe, 1998; Piper y Perkins, 2004). El grado en que el P orgánico remineralizado se retiene como fracción reactiva en los sedimentos depende de las condiciones redox del sistema depositacional. En ambientes con aguas de fondo intermitentemente óxicas el ciclo redox del Fe en el sedimento limita el flujo difusivo de P remineralizado hacia la columna de agua suprayacente. Los oxohidróxidos de hierro que toman el fosfato del agua poral del sedimento precipitan por encima de la interfase óxico/anóxica y se disuelven debajo de ella, conduciendo a la retención de P durante un período suficiente para permitir paulatino el crecimiento de fases de fosfato autógenas. En cambio, en ambientes permanentemente anóxicos con aguas con sulfuro de hidrógeno, los oxohidróxidos de hierro no precipitan dentro del sedimento, reduciendo el potencial de adsorción y complejización del fosforo orgánico remineralizado. Por ende, el P no termina siendo un indicador redox o de productividad confiable para reconstrucciones paleoambientales de corta escala, pero a la vez como el P del sedimento está estrechamente ligado a las condiciones redox del fondo, su distribución puede ser útil para ciclos paleoredox globales (Ingall *et al.*, 1993).

En el perfil El Matuasto, el fósforo posee un perfil de enriquecimiento muy similar al del bario,

ubicado estratigráficamente con relación a los aumentos del COT de la zona media del perfil, no así en el extremo euxínico de la parte cuspidal. Esto entraría en consonancia con las apreciaciones de Ingall *et al.* (1993) quienes señalan a los ambientes euxínicos como no viables para la precipitación de minerales con fósforo.

En el Perfil Morro del Águila solamente se registró una muestra con valores por encima del límite de detección (seguramente debido a la puesta a punto particular -seteo- de fábrica del fluorómetro) por lo que no es posible dar una explicación fundamentada en datos estadísticamente confiables.

Elementos indicadores de variaciones de flujo detrítico.

El aluminio es un indicador de la fracción de aluminosilicatos de origen terrestre de los sedimentos mientras que elementos como Si, K y Ti tienen un origen clástico y sus fluctuaciones pueden relacionarse con variaciones en la naturaleza de la afluencia detrítica (Soua, 2010). El Ti y el K indican generalmente la fracción detrítica de los sedimentos y aportes clásticos (Boström, 1970; Soua, 2010). La relación Si/Al con valores relativamente bajos es coherente con la disminución del tamaño de grano del aporte detrítico, incluidos los granos de cuarzo, así como la disminución de la abundancia de limo de cuarzo aéreo (Soua, 2010). Machhour *et al.*, (1994) estimaron que la relación $Al/(Al+Fe+Mn)$ es característica del antagonismo existente entre un elemento de baja movilidad y origen continental como el aluminio, frente a elementos de origen oceánico como el hierro y el manganeso (Turekian e Imbrie, 1966; Boström y Peterson, 1969; Boström, 1970). El aluminio resulta esencialmente asociado con material detrítico terrígeno (Boström, 1970; Emelyanov, 1977) y su estudio revela mayores valores relacionados a un alto contenido en arcillas (Machhour *et al.*, 1994). Por lo tanto, esta relación puede utilizarse para cuantificar la contribución de los aportes terrígenos al sedimento. Scopelliti *et al.* (2006) consideran que las relaciones Ti/Al más bajas y valores altos de $Al/(Al+Fe+Mn)$ son causados por una mayor contribución de material fluvial, generalmente

pobre en Ti, en un contexto de disminución de la contribución de polvo eólico (Bertrand *et al.*, 1996; Wehausen y Brumsack, 2000), típicamente enriquecido en Ti. Debido a una mayor humedad, la escorrentía de los canales fluviales promueven un tipo de circulación de agua disminuido, aumentando la tasa de conservación de la materia orgánica.

En el perfil El Matuasto se puede observar cómo el titanio disminuye su concentración relativa hacia el tope de la secuencia (menor aporte eólico), de la misma manera que el potasio, de origen netamente clástico, disminuye su participación en el aporte de sedimentos del perfil desde los mayores valores hacia el techo. El perfil de silicio en concordancia con el potasio estaría mostrando un aumento en la base de cuarzo y su posterior declinación hacia el tope, donde el aumento relativo de aluminio estaría indicando un predominio de las arcillas en el tipo de aporte continental. Ambos aportes de cuarzo y arcillas desde el medio terrestre se ven reflejados en el último *track* con la relación $Al/(Al+Fe+Mn)$, el que presenta aumento relativos al promedio de *shales* de origen continental (Soua, 2010, a partir de Wedepohl, 1971, con valores de 0,55, en amarillo), tanto en la base como en el tope del perfil, quizás por aporte de flujos densos hiperpícnicos. El diagrama ternario del $Al_2O_3 - CaO - SiO_3$ (mediante factores de conversión a óxidos de tabla) en comparación con muestras de la Formación Vaca Muerta (Spalletti *et al.*, 2014), ubica las muestras del perfil El Matuasto en una litología de fangolitas margosas a marga fangolítica (figura 3.25). Por otro lado, el diagrama de Herron (Herron, 1988), define a las muestras de este perfil como rocas de tipo *shale* y *wackes* (figura 3.26).

En cuanto al perfil Morro del Águila, se nota claramente el aporte clástico (Ti, Si, K) mucho más pronunciado en la base, haciéndose algo menor en la zona cuspidal. El indicador de aporte fluvial versus marino estaría indicando sedimentos de fondo poco influenciados por componentes terrígenos ya que los valores apenas sobrepasan los valores promedio de *shales* continentales, abonando la apreciación de Privat *et al.* (2021) sobre fondos marinos influenciados por episodios de flujos turbidíticos, hacia el tope del Toarciano. El diagrama

ternario del Al_2O_3 - CaO - SiO_3 (figura 3.30) sitúa a las muestras de este perfil en litologías de fangolita a fangolita margosa mientras que el diagrama de Herron define a las muestras de Morro del Águila como rocas de tipo wacke y arenita lítica (figura 3.26).

Las diferencias observadas para las mismas relaciones de elementos entre el perfil El Matuasto y Morro del Águila podrían deberse al origen de los datos, ya que provienen de dos dispositivos de FRX diferentes. Chiti *et al.* (2022) señalan que las mediciones reportadas en un ensayo comparativo entre 4 aparatos diferentes concluyen que es necesario considerar las incertidumbres de cuantificación, las cuales son de mayor interés en el análisis. La incertidumbre de cuantificación resulta de una combinación compleja de efectos, incluidos las inestabilidades del tubo de rayos X y las desviaciones de la electrónica, además de las condiciones de excitación.

A continuación, se detallan los valores de elementos utilizados en este estudio y sus valores estandarizados a aluminio (tabla 4.2).

Elementos estandarizados con Aluminio			
Elemento	Promedio Shales	El Matuasto	Morro del Águila
Si/Al	3.11	3.2	6.73
Ti/Al	0.053	0.4	0.08
Fe/Al	0.55	0.33	0.94
K/Al	0.34	0.34	0.43
P/Al	8.00E-38	3.80E-03	3.10E-03
Ba/Al	6.60E-03	5.20E-03	1.50E-02
Cr/Al	1.02E-03	6.00E-04	1.30E-03
Cu/Al	5.10E-04	2.00E-04	8.00E-04
Mo/Al	1.50E-05	1.60E-05	1.00E-04
Ni/Al	7.70E-04	6.00E-04	1.40E-03
U/Al	3.40E-05	1.00E-05	2.00E-04
V/Al	1.50E-03	1.70E-03	1.50E-03
Zn/Al	1.00E-03	3.70E-03	3.70E-03

Tabla 4.2. Elementos estandarizados con aluminio, con valores promedio de las shales del mundo (Tribovillard *et al.*, 2006; Soua, 2010) y aquellos registrados para los perfiles El Matuasto y Morro del Águila.

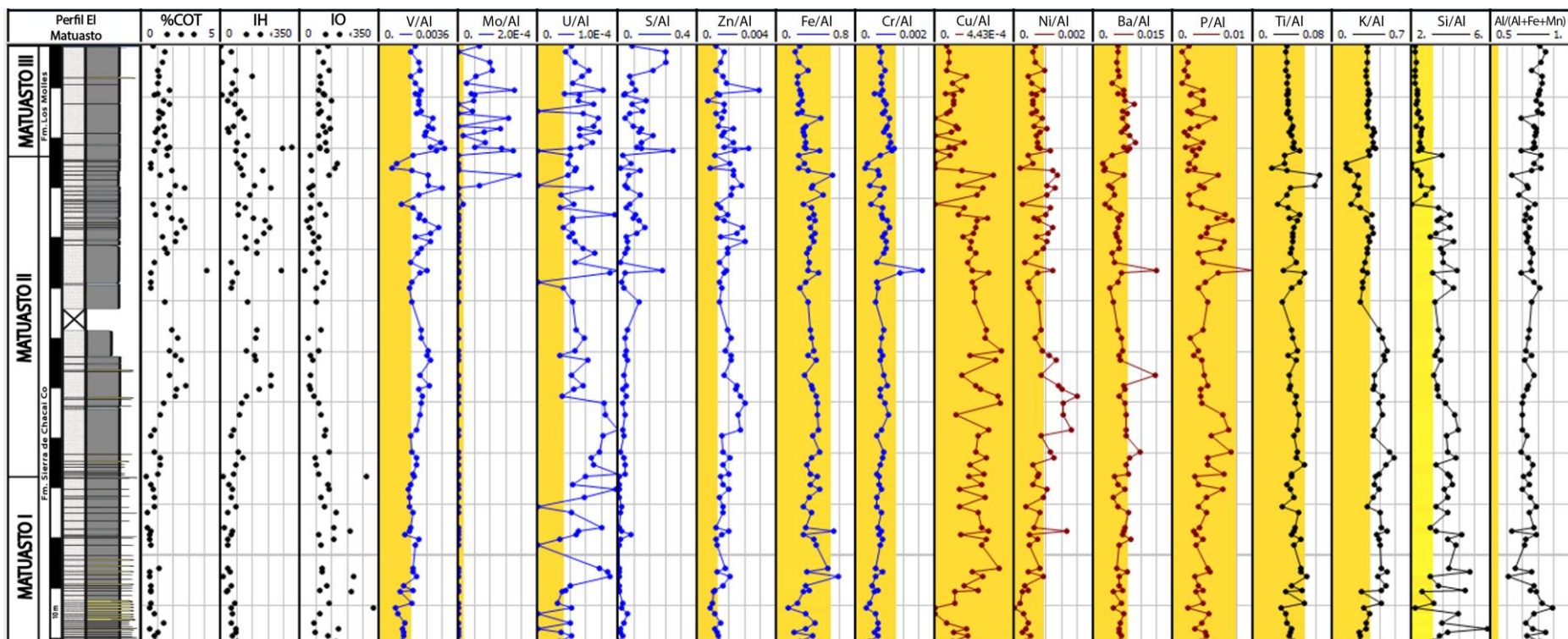


Figura 4.5. Diagrama de perfiles quimioestratigráficos comparados con la geoquímica orgánica en el perfil El Matuasto. Carrera 1: perfil sedimentológico. Carreras 2 - 4: geoquímica orgánica (puntos negros). Carreras 5 - 11: elementos con implicancias paleorredox (líneas y puntos azules). Carreras 12 - 15: elementos relacionados con la paleoproduktividad primaria (líneas y puntos marrones). Carreras 16 - 19: elementos y cociente relacionados a variaciones del flujo detrítico (líneas y puntos negros). En amarillo se demarca el límite de cada elemento estandarizado a aluminio de una roca shale promedio (Soua, 2010; Tribovillard et al., 2006).

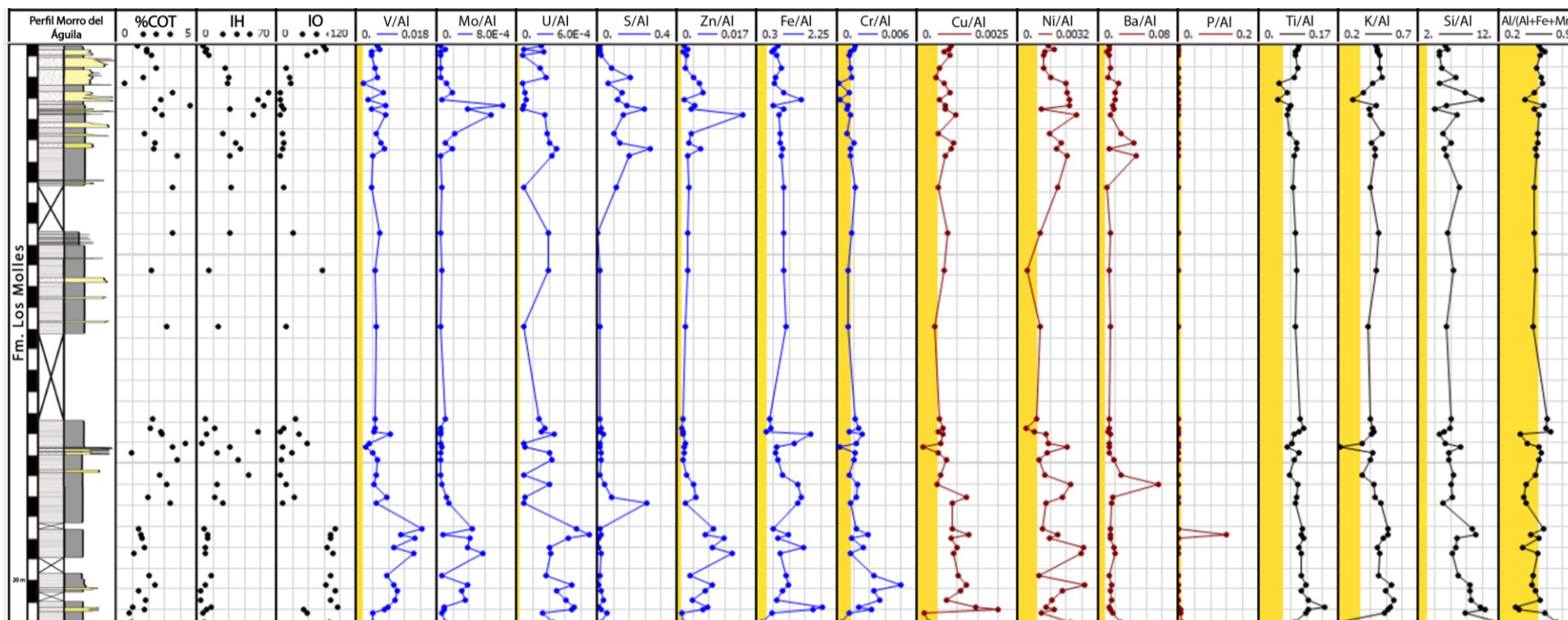


Figura 4.6. Diagrama de perfiles quimioestratigráficos comparados con la geoquímica orgánica en el perfil Morro del Águila. Carrera 1: perfil sedimentológico. Carreras 2 - 4: geoquímica orgánica (puntos negros). Carreras 5 - 11: elementos con implicancias paleorredox (líneas y puntos azules). Carreras 12 - 15: elementos relacionados con la paleoproduktividad primaria (líneas y puntos marrones). Carreras 16 - 19: elementos y cociente relacionados a variaciones del flujo detrítico (líneas y puntos negros). En amarillo se demarca el límite de una roca shale promedio (Tribovillard et al., 2006; Souza, 2010).

4.2.2. Difracción de rayos x (DRX)

- **Perfil El Matuasto**

En la base del perfil aumenta la caolinita junto con una disminución de feldespato potásico. Esto podría deberse al efecto de la meteorización, el cual comienza a disminuir hacia los 30 m del perfil, por efecto del proceso de acumulación sedimentaria (Pettijohn *et al.*, 1987). Este perfil está caracterizado por minerales como cuarzo y feldespato potásico en fracción arena, indicando un ambiente de mayor energía (Pettijohn *et al.*, 1987), acompañados de la disminución de los términos pelíticos.

Entre los 40 - 90 m ocurre una disminución de cuarzo, junto a un incremento de carbonato de calcio y en menor medida, arcilla total, con predominio de esmectita, sugiriendo un ambiente de baja energía (Meunier, 2005; Potter *et al.*, 2005).

Hacia el tope de la secuencia, se observa un intervalo pelítico marcadamente silicoclástico y con disminución de carbonatos. En la fracción arcilla de este intervalo y a diferencia de los perfiles subyacentes, se nota un incremento de la caolinita y del interestratificado I/S. Los tres tramos estudiados tienen una composición similar en cuarzo y carbonatos, pero tienen menos filosilicatos. En efecto los valores de arcilla total están en su mayoría por debajo del 25% con un promedio de 10%, mientras que las *shales* referidas por Wu *et al.* (2016) tienen entre un 25% y 50% en su composición promedio (figura 3.35). En ese sentido el gráfico geoquímico de Herron (1998) generado a partir de óxidos de valores de metales del FRX muestra una coherencia mayor en las zonas de *shale* y *wackes*, acordes a la interpretación paleoambiental de estos intervalos.

- **Perfil Morro del Águila**

Composicionalmente la roca posee una alta participación de arcillas, correspondiendo a la litología de lutitas analizada, mientras que, el segundo lugar en abundancia lo ocupa el cuarzo, y por último los minerales del grupo de los feldespatos con claro predominio de las

plagioclasas. sobre feldespatos alcalinos. Accesoriamente se detecta la presencia de pirita (trazas). La ausencia de carbonatos impidió la realización de un diagrama ternario de carbonatos - arcillas - minerales de sílice, esto puede deberse a la menor cantidad de muestras y a los tramos cubiertos de este perfil que suman un 25% del mismo aproximadamente. De todas maneras, se asume que su composición sería típica de un *shale* y similar a las formaciones del hemisferio norte mostradas en la figura 3.33.

De los resultados de la fracción arcilla, los minerales intercalados de illita/esmectita representan la fase más abundante. Debido al alto contenido de capas no expandibles (80% de capas de illita en las interestratificadas), se asume una composición para estos minerales de tipo illita, donde predominan los cationes K, Al, Ti, Mg y Na, interpretándose como la principal fuente de estos elementos (Meunier, 2005). Hacia la base del perfil analizado, se destaca la participación de un 10% de clorita rica en hierro mientras que hacia la parte superior del perfil se observan dos muestras con clorita de contenido inferior al 5% y trazas de caolinita (figura 3.37). Estas evidencias se interpretan como condiciones de baja energía para la mayor parte del perfil, si bien presenta algunas intercalaciones psamíticas. Sin embargo, hay un aumento de la energía hacia el tope del perfil, donde aparecen términos psamíticos coronando al mismo e interpretados como turbiditas (Privat *et al.*, 2021).

4.3 Análisis estadístico de los datos

4.3.1. Caracterización de la materia orgánica mediante FTIR

A partir del análisis de un determinado rango de frecuencias del espectro infrarrojo aplicados a muestras de sedimentitas del perfil El Matuasto ($2925 - 3025 \text{ cm}^{-1}$) se logró diferenciar aquellas frecuencias que estarían relacionadas con el COT (la variable más inclusiva), parámetros de la pirólisis como IH, IO y Tmax, y componentes de la palinofacies como MOA, fitoclastos y palinomorfos. El bajo grado de madurez termal de este perfil habría facilitado el

trabajo sobre el querógeno con IR (Mastandrea *et al.*, 2011). Es por ello por lo que, una vez identificado el rango de frecuencias a utilizar mediante análisis de componentes principales (PCA), se necesitó otro procesamiento estadístico que pudiese distinguir entre las bandas del espectro objetivo, que serían las que se relacionan a los distintos parámetros geoquímicos y palinológicos que se busca caracterizar (Beriro y Vane, 2023). Mediante la implementación de regresiones lineales múltiples se alcanzó este objetivo, con el cual se obtuvieron frecuencias (como variables independientes) que demostraron estar correlacionadas con cada una de las variables dependientes o “dato duro” (parámetros geoquímicos y palinológicos). La cuestión que subyace a este análisis es que la elección del método estadístico adecuado para la predicción de variables medidas analíticamente es crucial para encarar un estudio de FTIR en roca total. Estudios sobre querógeno aislado (Ganz y Kalkreuth, 1991; Mastandrea *et al.*, 2011; Chen *et al.*, 2015, Craddock *et al.*, 2015, 2018) permitieron medir directamente las frecuencias de las absorbancias de cada grupo funcional perteneciente a distintas moléculas orgánicas (lignina, cadenas alifáticas, grupos carbonilo, etc.). En el presente trabajo, en cambio, al tratarse de roca total sin aislar la materia orgánica, resultó conveniente valerse de correlaciones realizadas a partir de bandas específicas señaladas previamente en estudios similares (Beriro y Vane, 2023).

Paralelamente, al tratar de caracterizar la MO en la roca, se arribó a un modelo de ecuaciones que además permitiría generar la predicción de una variable orgánica, de la cual no se dispone del “dato duro” (pirólisis, querógeno aislado, etc.) pero que al menos se tiene la muestra de roca.

Por ejemplo, para predecir el dato “palinomorfos estimados mediante FTIR de la muestra 17446” se aplica la siguiente ecuación de regresión múltiple:

$$\hat{Y} = a + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 \dots$$

Según el modelo de regresión lineal múltiple, las frecuencias $X_1=@2936$, $X_2=@2956$ y $X_3=@2996$ fueron las que mejor se ajustaron a las variaciones de los palinomorfos contabilizados al microscopio. Los coeficientes b de cada frecuencia están detallados en la tabla “Coeficientes” para cada variable orgánica a predecir (ver capítulo *Resultados - 3.9. Procesamientos estadísticos: Análisis de regresión lineal múltiple*).

$$\text{Palino. predict.}_{17446} = \text{constante} + (b * @2936) + (b * @2956) + (b * @2996)$$

$$\text{Palino. predict.}_{17446} = \text{cte.} + (42188,332 * @2936) + (-90566,729 * @2956) + (43075,290 * @2996)$$

$$\boxed{36,88 = 69,308 + (42188,332 * 0,0111) + (-90566,729 * 0,0116) + (43075,290 * 0,0128)}$$

Resultado: los palinomorfos predichos por modelo de FTIR para la muestra “17466” = 37 **palinomorfos**. El valor de palinomorfos contabilizado en el análisis de palinofacies para esa muestra fue de 27.

Esto conlleva a pensar que efectivamente podemos obtener una ecuación capaz de predecir (con una correlación aceptable) según los valores de las frecuencias de cada muestra, el valor aproximado de la variable que estamos tratando de identificar (palinomorfos en el ejemplo). En consecuencia, nos permitiría estimar que en aquellas zonas donde no se cuente con querógeno aislado o pirólisis, mediante el análisis de FTIR se pueda predecir el valor que tendría la variable, reemplazando cada término de la ecuación generada.

4.3.2. Generación de modelos predictivos directos e indirectos

Esta metodología de generación de modelos (ecuaciones) capaces de predecir una propiedad o atributo orgánico de manera no destructiva, se usó para encontrar modelos de predicción de materia orgánica basados en el *pool* de elementos depositados en los fondos marinos donde dicha materia orgánica se depositó, mediante fluorescencia de rayos X (FRX).

Estos modelos de regresión múltiple son no destructivos al igual que aquellos generados por FTIR, con una diferencia sustancial: el FTIR genera modelos predictivos “directos” ya que se mide la absorbancia de los enlaces de grupos funcionales orgánicos, mientras que el FRX detecta concentraciones elementos indicadores presentes en los sedimentos, generando un modelo predictivo “indirecto”.

Con la intención de generar otro modelo comparativo no destructivo, se utilizaron datos de FRX donde se encontraron relaciones con algunos de los 42 elementos detectados en el perfil El Matuasto y 33 en Morro del Águila

4.3.3. Modelos predictivos de materia orgánica mediante FRX

Siguiendo la metodología anteriormente expuesta se obtuvieron modelos resultantes aplicando ecuaciones de regresión múltiple que vinculasen variables orgánicas a predecir y elementos del FRX.

Geoquímica orgánica

Con el objetivo de generar una ecuación de predicción del COT se necesitaron 10 elementos para lograr el mejor modelo, entre los que se cuentan indicadores (tablas 3.29 - 3.31, figura 4.50) de condiciones paleorredox como V, Mo, As, Cr, S, Zn P, (Tribovillard *et al.*, 2006, 2020), elementos indicadores de ambientes de baja energía relacionado a calcita (Sr), el Mn relacionado a transferencia de elementos traza al sedimento (Tribovillard *et al.*, 2006) y elementos de origen clástico (Ti) (Scopelliti *et al.*, 2006).

El índice de hidrógeno (IH) también necesitó de elementos paleorredox como V, Mo y As, (tablas 3.32 - 3.34, figura 3.51) además que aquellos con afinidad clástica terrígena como K y Ti (Soua, 2010).

Para construir la ecuación de regresión múltiple del índice de oxígeno (IO), hubo sólo un aporte de elemento de ambiente reductor (As), y hasta cierto punto el Fe (relacionado a pirita) mientras que el resto (Zr, Al, Cr, Mg) serían de fracción clástica terrígena (tablas 3.35 - 3.37, figura 3.52)

como minerales de arcilla, minerales ferromagnesianos donde el Cr sustituye al Mg (François, 1988; Brumsack, 1989; Hild y Brumsack, 1998).

En Morro del Águila al igual que en el perfil El Matuasto, el %COT estuvo relacionado a indicadores paleorredox como As, Mo y Zn, mientras que también hubo una relación con Ca (calcita de zonas profundas). El Cs y el Rb sustituyen al K en los minerales (feldespatos, arcillas) clásticos que los contienen. Wang *et al.* (2022) postulan que la degradación orgánica en sedimentos anóxicos facilitaría la movilidad del Cs en el pelo de agua (tablas 3.47 – 3.49, figura 3.57).

El índice de hidrógeno (IH) se relacionó a un elemento indicador paleorredox como el Cd (Tribovillard *et al.*, 2006) y el azufre, ambos relacionados a zonas euxínicas del perfil como sería de esperar para una materia orgánica rica en lípidos. Por otro lado, se relacionó con el Ca (calcita de zona profunda) y el Si, de origen clástico (tablas 3.50 - 3.52, figura 3.58). El índice de oxígeno resultó relacionado de la misma manera al azufre y a un elemento indicador de situación reductora como el As, mientras que el resto de los elementos que conformaron las variables independientes de su ecuación fueron de origen clástico: Cs, Zr y Ti (tablas 3.53 - 3.55, figura 3.59).

Análisis de palinofacies

Las ecuaciones obtenidas para las palinofacies tanto en el perfil El Matuasto como en Morro del Águila, al igual que lo que ocurre con los parámetros de la pirólisis y el %COT, poseen elementos indicadores de condiciones de suboxia – anoxia, paleoproductividad e indicadores de flujo detrítico.

Para el perfil El Matuasto, correlacionaron con la materia orgánica amorfa (tablas 3.38 – 3.40, figura 3.53) el V y As, como indicador de paleoproductividad el P y referidos a flujos detríticos el K, Ti, Sr, y Si.

Para los fitoclastos por otro lado, las correlaciones con elementos de ambientes reductores

(tablas 3.41 - 3.43, figura 3.54) llegaron por el lado del As, S, Mo, V, Cu (éste último también de paleoproductividad) y Fe, que podría estar representando la formación de pirita, y Al, Si y Sr como componentes de flujos detríticos.

Por último, los palinomorfos (tablas 3.44 - 3.46, figura 3.55) sólo correlacionaron con V como elemento de ambiente reductor, (también con el Fe posiblemente formando pirita) mientras que el resto de los elementos pertenecen a flujos detríticos de origen terrígeno como K, Al y Ti.

En el caso del perfil Morro del Águila, los elementos que correlacionaron con la MOA resultaron ser los mismos que sirvieron de modelo para los fitoclastos: S y Cu (ambiente reductor) Fe (posible ambiente reductor) y, por último, Mg (clástico). Sin embargo, las ecuaciones de regresión múltiple estuvieron compuestas por distinto valor de la constante y distinto signo de los coeficientes para cada elemento., Se puede entonces entender la lógica de este resultado: la MOA y fitoclastos representan prácticamente el 99% del total de cada muestra, ya que los palinomorfos son muy escasos en este perfil. Por lo tanto, MOA y fitoclastos fueron complementarios en las ecuaciones de regresión múltiple obtenidas (tablas 3.47 - 3.61, figuras 3.60 y 3.61).

Las figuras 3.56 (organofacies y modelos predictivos de FRX y FTIR) perteneciente al perfil El Matuasto y 3.62 (organofacies y modelo predictivo de FRX) perteneciente a Morro del Águila ilustran cómo es posible modelar una tendencia en parámetros como IH o COT, así como fracciones del querógeno como palinomorfos, en un perfil vertical. Estas curvas predictoras, dependiendo del ajuste de la correlación obtenida, hacen posible estimar los valores esperados en aquellos segmentos del perfil donde no hay parámetros orgánicos analíticamente medidos en laboratorio y solo se dispone de análisis hechos con FRX y FTIR.

Capítulo 5 – CONCLUSIONES

- Se obtuvieron correlaciones positivas entre elementos traza vinculados químicamente a las fases orgánicas mediante su detección por fluorescencia de rayos X. Elementos como V, Ni, y Cu asociados comúnmente a la materia orgánica de origen intracuencial se relacionaron con ambientes de depositación anóxico-euxínicos en los perfiles El Matuasto y Morro del Águila. Estos niveles reductores, particularmente en el perfil El Matuasto, estuvieron relacionados a la preservación de materia orgánica amorfa, lo que evidencia la probable formación de complejos organometálicos. Otros elementos indicadores como Si, Al, Ti, característicos de sedimentos óxido-subóxidos estuvieron bien representados en ambientes de mayor energía y aporte terrígeno, relacionados a minerales clásticos y asociados fundamentalmente a fitoclastos y granos de polen de gimnospermas.
- Se lograron diseñar dos modelos predictivos, no destructivos de las muestras de roca, de la concentración, calidad y madurez de la materia orgánica. Estos modelos estadísticos aplicados sobre elementos obtenidos por FRX y frecuencias de FTIR permitieron predecir las características organofaciales (geoquímica orgánica y palinofacies) a lo largo de los perfiles estudiados y dejaron de manifiesto su potencialidad para ser usados en sedimentitas en las que no fuera posible practicar una digestión ácida o pirólisis que altere el estado fisicoquímico de las muestras.
- Durante el presente trabajo no se realizaron ensayos de microscopía con luz reflejada sobre roca pulida, con su consiguiente caracterización de macerales, así como la madurez termal alcanzada de forma cuantitativa mediante mediciones de reflectancia

de la vitrinita (%Ro). Sin embargo, en base a trabajar con luz transmitida se logró caracterizar la materia orgánica sedimentaria mediante sus equivalentes palinológicos, así como arribar a evaluaciones cualitativas de madurez termal mediante colorimetría en luz blanca transmitida, epifluorescencia, y cuantitativa por pirólisis (Tmax). De esta forma se logró la caracterización del potencial oleogénico de producción de gas húmedo para el perfil el Matuasto (querógeno tipo III/II a IV) y gas seco para el perfil Morro del Águila (querógeno tipo II/III a IV).

- Queda pendiente analizar el alcance de un modelo predictivo directo aplicando FTIR en sedimentitas maduras y post maduras, ya que en este trabajo sólo se logró un modelo predictivo indirecto de MO mediante FRX en el perfil Morro del Águila, de estado de madurez maduro a postmaduro. Futuros análisis con FTIR sobre dicho perfil podrían apoyar o descartar la elaboración de un modelo predictivo directo de la materia orgánica aplicados a estados avanzados de madurez.
- El análisis quimioestratigráfico y organofacial desarrollado a lo largo de este trabajo ha permitido generar dos modelos estadísticos no destructivos y predictivos de riqueza, calidad y madurez termal de la materia orgánica, que revisten la potencialidad de ser aplicados rutinariamente a la industria del petróleo y el gas. Una vez obtenidos modelos estadísticamente robustos, con datos analíticos de pirólisis y palinofacies, se pueden estimar mediante FRX y FTIR patrones de variación organofacial sobre muestras de *cutting* de pozos verticales o ramas laterales, así como también sobre *chips* de corona. La posibilidad de implementación en cabinas de perforación permitiría una estimación rápida y de bajo costo de las variaciones laterales de la materia orgánica en objetivos exploratorios y de producción. Estos modelos asimismo pueden ser propagados como atributo en horizontes sísmicos 2D y 3D mediante procesos de simulación gaussiana y

así correlacionar organofacies equivalentes detectadas en pozos vecinos del mismo yacimiento, así como correlacionar dichos horizontes con perfiles de afloramiento.

REFERENCIAS

- Adelson, J. M., Helz, G. R. y Miller, C. V. (2001). Reconstructing the rise of recent coastal anoxia; molybdenum in Chesapeake Bay sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 237–252.
- Alve, E. (1991). Foraminifera, climatic change, and pollution: a study of late Holocene sediments in Drammensfjord, southeast Norway. *The Holocene* 1, 243-61.
- Algeo, T. J. (2004). Can marine anoxic events draw down the trace element inventory of seawater? *Geology* 32, 1057–1060.
- Algeo, T. J. y Maynard, J. B. (2004). Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. *Chemical Geology* 206, 289–318.
- Al-Suwaidi, A. H., Angelozzi, G. N., Baudin, F., Damborenea, S. E., Hesselbo, S. P., Jenkyns, H. C., Manceñido, M. O. y Riccardi, A. C. (2010). First record of the Early Toarcian Anoxic Event from the Southern Hemisphere, Neuquén Basin, Argentina. *Journal of the Geological Society, London* 167, 633–636.
- Amiewalan, F. O. y Lucas, F. A. (2020). Geochemical characterization of FE-1 well, Onshore Western Niger Delta Basin, Nigeria. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*. 24. 381-391.
- Amodio, S., Ferreri, V., D'Argenio, B., Weissert, H. y Sprovieri, M. (2008). Carbon-isotope stratigraphy and cyclostratigraphy of shallow-marine carbonates: the case of San

- Lorenzello, Lower Cretaceous of southern Italy. *Cretaceous Research* 29(5-6), 803–813.
- Armella, C., Leanza, H. A. y Corfu, F. (2016). Synsedimentary ash rains and paleoenvironmental conditions during the deposition of the Chachil Formation (Pliensbachian) at its type locality, Neuquén Basin, Argentina. *Journal of South American Earth Sciences*, 71, 82–95.
- Arora, A. Banerjee, S. y Dutta, S. (2015). Black Shale in Late Jurassic Jhuran Formation of Kutch: Possible Indicator of Oceanic Anoxic Event? *Journal of the Geological Society of India*, 85, 265-278.
- Arregui, C., Carbone, O. y Martínez, R. (2011a). El Grupo Cuyo (Jurásico Temprano-Medio) en la cuenca Neuquina. *Relatorio del XVIII Congreso Geológico Argentino*, 77-89.
- Arregui, C., Carbone, O. y Sattler, F. (2011b). El Grupo Lotena (Jurásico Medio-Tardío) en la cuenca Neuquina. *Relatorio del XVIII Congreso Geológico Argentino*, 91-111.
- Ballent, S. (1987). Foraminíferos y ostrácodos del Jurásico Inf. de la Argentina. *Revista Museo La Plata (n.s.) Paleontología* 9(53), 43-130.
- Ballent, S. C. (2005). Inferencias paleoambientales a partir de la distribución de morfogrupos de foraminíferos bentónicos en el Jurásico Inferior y medio de la cuenca Neuquina, Argentina. *II Simposio Argentino del Jurásico, Ameghiniana*, 42 (4) Suplemento Resúmenes, p. 50.
- Ballent, S. C., Angelozzi, G. y Whatley, R. (2000). Microfósiles calcáreos del Jurásico medio (límite Aaleniano–Bajociano) en el centro oeste de Argentina: consideraciones paleoecológicas y bioestratigráficas. *9º Congreso Geológico Chileno, Puerto Varas, 2000, Resúmenes expandidos, Actas* 1(3), 432–436.

- Ballent, S. C., Ronchi, D. y Angelozzi, G. (2004). Microfósiles calcáreos tithonianos (Jurásico superior) en el sector oriental de la Cuenca Neuquina, Argentina. *Ameghiniana* 40, 13-24.
- Barredo, S. (2012). Geodynamic and tectonostratigraphic study of a continental rift: the triassic cuyana basin, Argentina. En: Sharkov, E. (Ed.), *Tectonics – Recent Advances*, ISBN 978-953-51-0675-3, pp. 99–130.
- Barredo, S., Cristallini, E., Zambrano, O., Pando, G. y García, R. (2008). Análisis tectosedimentario del relleno de edad precuyana y cuyana inferior de la región septentrional del alto de Kauffman, Cuenca Neuquina. In: VII Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos; VI Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos, Actas, 443-446.
- Baskin, D. K. (1997). Atomic H/C ratio of kerogen as an estimate of thermal maturity and organic matter conversion. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 81(9), 1437-1450.
- Batten, D. J. (1973). Use of palynologic assemblage-types in Wealden correlation. *Palaeontology* 16(1), 1–40.
- Batten, D. J. (1982a). Palynofacies, palaeoenvironments and petroleum. *Journal of Micropalaeontology* 1, 107-114.
- Batten, D. J. (1982b). Palynofacies and salinity in the Purbeck and Wealden of southern England. In: *Aspects of Micropalaeontology*, Banner, F. T., Lord, A. R. (Eds.), pp. 278-308.
- Batten, D. J. (1987). Palynofacies and palaeoenvironmental interpretation. In: Brooks, J. and Fleet, A. J. (eds) *Marine Petroleum Source Rocks*, Geological Society Special

Publication 26, 201-223.

Batten, D. J. (1996a). Palynofacies and palaeoenvironmental interpretation. En J. Jansonius y D. C. McGregor (Eds.), *Palynology: Principles and Applications* (Vol. 3, pp. 1011–1064). American Association of Stratigraphic Palynologists Foundation.

Batten, D. J. (1996b). Chapter 268. Palynofacies and petroleum potential. En Jansonius, J. y McGregor, D.C. (ed.), *Palynology: principles and applications*; American Association of Stratigraphic Palynologists Foundation, Volume 3, 1065-1084.

Batten, D. J. y Stead, D. T. (2005). Palynofacies analysis and its stratigraphic application. En: *Applied Stratigraphy*, Koutsoukos, E. A. M. (Ed.), Springer Dordrecht, Netherlands, pp. 203–226.

Behar, F., Beaumont, V., De B. y Penteadó, H. L. (2001). Rock-Eval 6 Technology: Performances and Developments. *Oil & Gas Science and Technology, Review of the French Petroleum Institute* 56, 111-134.

Benitez-Nelson, C. R. (2000). The biogeochemical cycling of phosphorus in marine systems. *Earth-Sciences Reviews* 51, 109–135.

Beriro, D. J. y Vane, C. H. (2023). Infrared spectroscopy and chemometric modelling of organic carbon measured by rock eval pyrolysis of UK shale rock. *British Geological Society, London, Special Publication*, 123, 45-67.

Bertrand, P., Shimmiel, G., Martínez, P., Grousset, F., Jorissen, F., Paterne, M., Pujol, C., Bouloubassi, I., Buat Menard, P., Peypouquet, J. P., Beaufort, L., Sicre, M. A., Lallier-Verges, E., Foster, J. M. y Ternois, Y. (1996). The glacial ocean productivity hypothesis: the importance of regional temporal and spatial studies. *Marine Geology* 130, 1 –9.

Bohem, E. K. (1935). Informe al mapa geológico-topográfico 1:25.000 de la zona de Chiguiú

(Chihuido) YPF. Bs As. Informe Inédito.

Boreham, C. J., Powell, T. G. y Hutton, A. C. (1988). Chemical and petrographic characterization of the Australian Tertiary Duaringa Oil shale deposit. *Fuel* 67, 1369-1377.

Boström, K. (1970). Submarine volcanism as a source of iron. *Earth and Planetary Science Letters* 9, 348-354.

Boström, K. y Peterson, M. N. (1969). The origin of the aluminium poor ferromanganoan sediments in areas of high heat flow in the East Pacific Rise. *Marine Geology* 7, 427-447.

Breit, G. N. y Wanty, R. B. (1991). Vanadium accumulation in carbonaceous rocks: a review of geochemical controls during deposition and diagenesis. *Chemical Geology* 91, 83-97.

Broecker, W. S. y Peng, T. H. (1982). *Tracers in the Sea*. Eldigio Press, Columbia University, Palisades, NY. 689 pp.

Brumsack, H. J. (1989). Geochemistry of recent TOC-rich sediments from the Gulf of California and the Black Sea. *Geologische Rundschau* 78, 851-882.

Bucefalo Palliani, R., Mattioli E. y Riding, J. B. (2002). The response of marine phytoplankton and sedimentary organic matter to the early Toarcian (Lower Jurassic) oceanic anoxic event in northern England. *Marine Micropaleontology* 46(3-4), 223-245.

Buchardt, B. y Nielsen, V. (1991). Comparison of organic geochemical and palynofacies methods: example from the Upper Triassic Gassum Formation in Denmark. *Bulletin of the Geological Society of Denmark* 38, 267-77.

Campetella, D. M., Rodríguez, M. N., Ponce, J. J., Carmona, N., Parada, M. N., Canale, N. e

- Irastorza, A. (2022). Análisis icnológico e implicancias paleoambientales de las Formaciones Sierra Chacaicó y Los Molles en el área de arroyo Lapa, Cuenca Neuquina, Argentina. XXI Congreso Geológico Argentino, Actas, p. 263.
- Calvert, S. E. y Pedersen, T. F. (1993). Geochemistry of recent oxic and anoxic sediments: implications for the geological record. *Marine Geology* 113, 67–88.
- Carbone, O., Franzese, J., Limeres, M., Delpino, D. y Martínez, R. (2011). El ciclo Precuyano (Triásico Tardío-Jurásico Temprano) en la cuenca Neuquina. Relatorio del XVIII Congreso Geológico Argentino, 63-76.
- Cardinal, D., Savoye, N., Trull, T. W., André, L., Kopczynska, E. E. y Dehairs, F. (2005). Variations of carbon remineralisation in the Southern Ocean illustrated by the Baxs proxy. *Deep-Sea Res., Part 1, Oceanographic Research Papers.* 52, 355–370.
- Carmona, N., Ponce, J. J. y Wetzel, A. (2016). Sedimentología e icnología de la formación Sierra Chacaicó en la localidad de Arroyo Lapa, Cuenca Neuquina, Argentina. VII Congreso Latinoamericano de Sedimentología y XV Reunión Argentina de Sedimentología. Libro de resúmenes, p. 53.
- Carvalho, M. A., Oliveira D. C., Machado L. G. y Mendonça Filho J. G. (2005). Sedimentação Albo-Aptiana de partículas vegetais (fitoclastos) em rochas do Membro Taquari, Formação Riachuelo, bacia de Sergipe. Brasil. *Arquivos do Museu Nacional* 63(3),411–424.
- Casadío S. A. y Montagna, A. O. (2015). Estratigrafía de la Cuenca Neuquina. En: Ponce, J. J., Montagna, A. O. y Carmona, N. (eds.) *Geología de la Cuenca Neuquina y sus sistemas petroleros: una mirada integradora desde los afloramientos al subsuelo*, Ciudad Autónoma de Buenos Aires: Fundación YPF; Viedma: Universidad Nacional de Río Negro, 8-21, ISBN 978-987-26841-3-6, Buenos Aires.

- Chaillou, G., Anschutz, P., Lavaux, G., Schäfer, J. y Blanc, G. (2002). The distribution of Mo, U, and Cd in relation to major redox species in muddy sediments of the Bay of Biscay. *Marine Chemistry* 80, 41–59.
- Charrier, R. (1979). El Triásico en Chile y regiones adyacentes de Argentina: Una reconstrucción paleogeográfica y paleoclimática. *Comunicaciones* 26, 1-37.
- Charsky, A. y Herron, M. M. (2012). Quantitative analysis of kerogen content and mineralogy in shale cuttings by Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy. *Proceedings of the International Symposium of the Society of Core Analysts, Aberdeen, Scotland, UK.*
- Chaumeil Rodríguez, M. (2023). Nanofósiles calcáreos de la Formación Los Molles al sur de la Dorsal de Huinul, Cuenca Neuquina, Argentina: bioestratigrafía y reconstrucciones paleobiogeográficas para el Jurásico Temprano-Medio (Pliensbachiano-Aaleniano). Tesis Doctoral (Inédita). Universidad Nacional de La Plata. <http://sedici.unlp.edu.ar/handle/10915/155675>
- Chaumeil Rodríguez, M., Mattioli, E., y Pérez Panera, J. P. (2019). Lower Jurassic calcareous nannofossils from the Neuquén Basin, Argentina: new insights on the opening of the Hispanic Corridor. 16° International Nannoplankton Association Meeting, Santos, 2019. *Journal of Nannoplankton Research Special Issue* 5, 26.
- Chen, Y., Furmann, A., Mastalerz, M. y Schimmelmann, A. (2014). Quantitative analysis of shales by KBr-FTIR and micro-FTIR. *Fuel* 116, 538-549.
- Chen, Y., Zou, C., Mastalerz, M., Hu, S., Gasaway, C. y Tao, X. (2015). Applications of micro-Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) in the geological sciences—a review. *International Journal of Molecular Sciences*, 16(12), 30223-30250.

- Chiti, M., Donghia, R., Esposito, A. Ferretti, M., Gorghinian, A. y Porcinai, S. (2022). Comparison of the analytical performances of X-ray fluorescence devices. *Journal of Physics: Conference Series*. 2204. 012025. 10.1088/1742-6596/2204/1/012025.
- Combaz, A. (1964). Les palynofaciès. *Revue de Micropaléontologie* 7, 205-18.
- Cornford C., Rüllkötter J. y Welte D. (1980). A synthesis of organic petrographic and geochemical results from DSDP sites in the eastern central North Atlantic. *Physics and Chemistry of the Earth* 12, 445-453.
- Cook, A. C. y Sherwood, N. R. (1991). Classification of Oil shales, coals and other organic-rich rocks. *Organic Geochemistry* 17, 211-22.
- Courtinat, B. y Meon, H. (1991). Les microforaminifères (Scytinascia) un groupe palynologique méconnu (historique). Leur analyse dans le Cénomanién-Turonien de Vergons (Bassin Vocontien, France). *Geobios*, 24, 559-67.
- Craddock, P. R., Bake, K. D. y Pomerantz, A. E. (2018). Chemical, Molecular, and Microstructural Evolution of Kerogen during Thermal Maturation: Case study from the Woodford Shale of Oklahoma. *Energy Fuels*, Doi: 10.1021/acs.energyfuels.8b00189.
- Craddock, P. R., Le Doan, T. V., Bake, K. D., Polyakov, M., Charsky, A. M. y Pomerantz, A. E. (2015). Evolution of kerogen and bitumen during thermal maturation by semi-open pyrolysis investigated by infrared spectroscopy. *Energy y Fuels* 2015, 29, 2197-2210.
- Craddock, P. R., Prange, M. D. y Pomerantz, A. E. (2017). Kerogen thermal maturity and content of organic-rich mudrocks determined using stochastic linear regression models applied to diffuse reflectance IR Fourier transform spectroscopy (DRIFTS). *Organic Geochemistry*, 110, 122-133.
- Craigie, N. (2018). *Principles of Elemental Chemostratigraphy: A Practical User Guide*. En:

- Swennen, R. and Leuven, K. U., Eds., *Advances in Oil and Gas Exploration & Production*, Springer International Publishing, Berlin.
- Cristallini, E., Pando, G., Martínez, J. M., Buhler, M., Tomezzolli, R., Barredo, S. y Zambrano, O. (2009). Controles precuyanos en la estructura de la Cuenca Neuquina. XVII Congreso Geológico Argentino. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 65(2), 248–264.
- Crusius, J., Calvert, S., Pedersen, T. y Sage, D. (1996). Rhenium and molybdenum enrichments in sediments as indicators of oxic, suboxic, and sulfidic conditions of deposition. *Earth and Planetary Science Letters* 145, 65–78.
- Crusius, J. y Thomson, J. (2000). Comparative behavior of authigenic Re, Mo and U during reoxidation and subsequent long-term burial in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 2233–2243.
- Cruz, C., Robles, F., Sylwan, C., y Villar, H. (1999). Los sistemas petroleros Jurásicos de la Dorsal de Huincul. Cuenca Neuquina, Argentina. IV Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos, Mar del Plata, 1999, IAPG, Tomo I, 175–195.
- Cruz, C., Boll, A., Gómez Omil, R., Martínez, E., Arregui, C., Gulisano, C., Laffitte G. y Villar, H. (2002). Hábitat de hidrocarburos y sistemas de carga Los Molles y Vaca Muerta en el sector central de la Cuenca Neuquina. Argentina. V Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos, Mar del Plata, IAPG.
- Curiale, J. A. y Lin, R. (1991). Tertiary deltaic and lacustrine organic facies: comparison of biomarker and kerogen distributions. *Organic Geochemistry* 17, 785-803.
- Curiale, J. A., Cole, R. D. y Witmer, R. J. (1992). Application of organic geochemistry to sequence stratigraphic analysis: Four Corners Platform Area, New Mexico, U.S.A. En:

- Advances in Organic Geochemistry 1991 (eds C.B. Eckardt, J. R. Maxwell, S. R. Larter and D.A.C. Manning), Pergamon, Oxford. *Organic Geochemistry* 19, 53- 75.
- Daskaladis, K. D. y Helz, G. R. (1993). The solubility of sphalerite in sulfidic solutions at 25 °C and 1 atm pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 4923–4931.
- Davis, J. C. (2002). *Statistics and Data Analysis in Geology* (3rd ed.). New York: John Wiley and Sons, Inc.
- de Ferraris, C. (1947). Edad del arco o dorsal Antigua del Neuquén oriental de acuerdo con la estratigrafía de la zona inmediata. *Revista de la Sociedad Geológica Argentina* 2(3), 256-283.
- Dehairs, F., Chesselet, R. y Jedwab, J. (1980). Discrete suspended particles of barite and barium cycle in the open ocean. *Earth and Planetary Science Letters* 49, 528–550.
- Dehairs, F., Lambert, C. E., Chesselet, R. y Risler, N. (1987). The biological production of marine suspended barite and the barium cycle in the western Mediterranean Sea. *Biogeochemistry* 4, 119–139.
- Dehairs, F., Stroobants, N. y Goeyens, L. (1991). Suspended barite as a tracer of biological activity in the Southern Ocean. *Marine Chemistry* 35, 399–410.
- Dehairs, F., Baeyens, W. y Goeyens, L. (1992). Accumulation of suspended barite at mesopelagic depths and export production in the Southern Ocean. *Science* 258, 1332–1335.
- Delcourt, P. A. y Delcourt H. R. (1980). Pollen preservation and Quaternary environmental history in the southeastern United States. *Palynology*, 4:215–231.
- Demaison, G. (1993). Contributions of geochemistry to exploration strategy, in *Applied Petroleum Geochemistry* (ed. M. L. Bordenave), Editions Technip, Paris, pp. 489-503.

- Digregorio, J. H. (1972). Neuquén. En Leanza, A.F. (ed.) *Geología Regional Argentina*. Academia Nacional de Ciencias, 439-505, Córdoba.
- Digregorio, J. H. (1978). Estratigrafía de las Acumulaciones Mesozoicas. *Relatorio Geología y Recursos Naturales del Neuquén*, 7° Congreso Geológico Argentino, p. 40.
- Dow, W. G. (1982). Kerogen maturity and type by reflected light microscopy applied to petroleum exploration. In: *How to Assess Maturation and Paleotemperatures* (eds. Staplin, F. L., Dow, W. G., Milner, C. W. O., Milner, C. W. D., O'Connor, D. I., Pocock, S. A. J., van Gijzel, P., Welte, D. H. y Yukler, M. A.), *Society of Economic Paleontologists and Mineralogists Short Course*, 7, 133-57.
- Durand, B. y Monin, J. C. (1980). Elemental analysis of kerogens (C,H,O,N,S,Fe), in *Kerogen: Insoluble Organic Matter From Sedimentary Rocks* (ed. B. Durand), Editions Technip, Paris, pp. 113-42.
- Dymond, J., Suess, E. y Lyle, M. (1992). Barium in deep-sea sediments: a geochemical proxy for paleoproductivity. *Paleoceanography* 7, 163–18.
- Emelyanov, P. P. (1977). Geochemistry of sediments in the Western central Atlantic. DSDP leg 39. *Initial Report DSDP 39*, 477-492.
- Erickson, B. E. y Helz, G. R. (2000). Molybdenum(VI) speciation in sulfidic waters: stability and lability of thiomolybdates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 1149–1158.
- Espitalie, J. (1986). Use of Tmax as a Maturation Index for Different Types of Organic Matter. Comparison with Vitrinite Reflectance. In: Burrus, J., Ed., *Thermal Modelling in Sedimentary Basins*, Editions Technip, Paris, 475-496.
- Espitalie, J., Deroo, G. y Marquis, F. (1985). La pyrolysis Rock-Eval et ses applications. *Oil and Gas Science and Technology (OGST)*, *Revue de l'Institut Français de Pétrole*, Part

I, 40, pp. 563-578, Part II, 40, pp. 755-784, Part III, 41, pp. 73-89.

El-Rub, Z. A., Kujawa, J., Albarahmieh, E., Al-Rifai, N., Qaimari, F. y Al-Gharabli, S. (2019).

High throughput screening and characterization methods of Jordanian oil shale as a case study. *Energies* 12(16), 3148.

Fantasia, A., Föllmi, K. B., Adatte, T., Bernárdez, E., Spangenberg, J. E. y Mattioli, E. (2018a).

The Toarcian Oceanic Anoxic Event in southwestern Gondwana: An example from the Andean Basin, northern Chile. *Journal of the Geological Society of London* 175, 883–902-

Fernández Seveso, F., Laffitte, F. y Figueroa, D. (1996). Nuevos plays jurásicos en el

engolfamiento neuquino, Argentina. In: XIII Congreso Geológico Argentino y III Congreso de Exploración de Hidrocarburos, Actas I, 281.

Fernex, F., Février, G., Benaïm, J. y Arnoux, A. (1992). Copper, lead and zinc trapping in

Mediterranean deep-sea sediments: probable coprecipitation with manganese and iron. *Chemical Geology* 98, 293–308.

Filippelli, G. M. (1997). Controls on P concentrations and accumulation in oceanic sediments.

Marine Geology 139, 231–240.

Filippelli, G. M. (2001). Carbon and phosphorus cycling in anoxic sediments of the Saanich

Inlet, British Columbia. *Marine Geology* 174, 307–321.

Fletcher, T. H., Gillis, R., Adams, J., Hall, T., Mayne, C. L., Solum, M. S. y Pugmire, R. J.

(2014). Characterization of macromolecular structure elements from a Green River Oil shale, II. Characterization of pyrolysis products by ¹³C NMR, GC/MS, and FTIR. *Energy and Fuels*, 28, 2959-2970.

François, R. (1988). A study on the regulation of the concentrations of some trace metals (Rb,

- Sr, Zn, Pb, Cu, V, Cr, Ni, Mn and Mo) in Saanich Inlet sediments, British Columbia, Canada. *Marine Geology* 83, 285–308.
- François, R., Honjo, S., Manganini, S. J. y Ravizza, G. E. (1995). Biogenic barium fluxes to the deep sea: implications for paleoproductivity reconstruction. *Global Biogeochemistry Cycles* 9/2, 289–303.
- Frank, M. C. y Tyson, R. (1995). Parasequence-scale organic facies variations through an Early Carboniferous Yoredale cyclothem, Middle Limestone Group, Scremerston, Northumberland. *Journal of The Geological Society* 152, 41-50.
- Franzese, J. y Spalletti, L. (2001). Late Triassic-early Jurassic continental extension in southwestern Gondwana: tectonic segmentation and pre-break-up rifting. *Journal of South American Earth Sciences* 14, 257–270.
- Franzese, J., Spalletti, L., Gómez Pérez, I. y Macdonald, D. (2003). Tectonic and paleoenvironmental evolution of Mesozoic sedimentary basins along the Andes foothills of Argentina (32°-54°S). *Journal of South American Earth Sciences* 16, 81-90.
- Franzese, J. R., Veiga, G. D., Muravchik, M., Ancheta, D. y D'Elía, L. (2007). Estratigrafía de 'sin-rift' (Triásico Superior-Jurásico Inferior) de la Cuenca Neuquina en la sierra de Chacaico, Neuquén, Argentina. *Revista Geológica de Chile* 34(1), 49–62.
- Freytes, E. (1969). Estratigrafía y relaciones de contacto de los afloramientos del Grupo Choiyoi (Serie Porfírica) en el sur de Mendoza, norte de Neuquén y sudoeste de La Pampa. YPF (informe inédito), Buenos Aires.
- Ganz, H. H. y Kalkreuth, W. (1991). IR classification of kerogen type, thermal maturation, hydrocarbon potential and lithological characteristics *Journal of Southeast Asian Earth Sciences* 5(1-4), 19-28.

- García, V. M. (1998). Reconstrucción paleoambiental en base a palinofacies de las Formaciones Los Molles, Lajas y Challacó (Jurásico medio) en la Sierra de Chacaico y adyacencias. Cuenca Neuquina. Provincia de Neuquén. Argentina. Tesis Doctoral (Inédita), Universidad Nacional del Sur, Departamento de Geología: 204 p. Bahía Blanca, Argentina.
- García, V. M., Quattrocchio, M. E. y Zavala, C. A. (2000). Estudio palinofacial del Grupo Cuyo, Jurásico medio en la Sierra de Chacaico. Parte 1. Formación Los Molles. Simposio Argentino de Paleobotánica y Palinología, 11, Resúmenes: 32 p.
- García, V. M., Quattrocchio, M. E., Zavala C. A. y Martínez M. A. (2006). Palinofacies, paleoambientes y paleoclima del Grupo Cuyo (Jurásico Medio) en la Sierra de Chacaico, cuenca neuquina. Argentina. Revista Española de Micropaleontología 38(2–3), 269–288.
- García, V. M., Zavala, C. A., y Quattrocchio, M. E. (1994). Relación entre análisis palinológico y análisis de facies. Aplicación al Grupo Cuyo (Jurásico Medio) en la Cuenca Neuquina. Revista de la Asociación Geológica Argentina 49(1-2), 184-195.
- Gasparini, Z., Fernández, M. S. y de la Fuente, M. (1992). Reptiles marinos jurásicos de la Cuenca Neuquina. I. G. C. Project 322. First Field Conference 1, 13-14. La Plata.
- Ghasemi-Nejad, E., Sarjeant, W. A. S. y Gygi, R. (1999). Palynology and paleoenvironment of the uppermost Bathonian and Oxfordian (Jurassic) of the northern Switzerland sedimentary basin. Schweiz Paläontologische Abhandlungen 119, 1-69.
- Gingele, F. y Dahmke, A. (1994). Discrete barite particles and barium as tracers of paleoproductivity in South Atlantic sediments. Paleoceanography 9, 151–16.
- Goebel, L. A. (1950). Cairo Field, Union County, Arkansas. AAPG Bulletin, 34(10), 1954–

1980.

Groeber, C. J. (1946). Estudios geológicos en la provincia del Neuquén. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 1(1), 1–45.

Groeber, C. (1958). Capas de Lapa. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 13(3), 289–290.

Groeber, P. (1946). Observaciones geológicas a lo largo del meridiano 70°. 1. Hoja Chos Malal. *Revista de la Sociedad Geológica Argentina* 1(3), 177-208. Buenos Aires.

Groeber, P., Stipanovic, P. N. y Mingramm, A. (1953). Jurásico. En: Groeber, P., Stipanovic, P. N. y Mingramm, A. (eds.), *Geografía de la República Argentina*. Sociedad Argentina de Estudios Geográficos GAEA, Buenos Aires, 2: 9–541.

Grosjean, E., Adam, P., Connan, P. y Albrecht, P. (2004). Effects of weathering on nickel and vanadyl porphyrins of a Lower Toarcian shale of the Paris basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 789–804.

Gorin, G.E. y Steffen, D. (1991). Organic facies as a tool for recording eustatic variations in marine fine-grained carbonates—example of the Berriasian stratotype at Berrias (Ardèche, SE France). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 85(3–4), 303–320.

Götz, A.E., Török Á., Feist-Burkhardt, S. y Konrad, G. (2003). Palynofacies patterns of the Middle Triassic ramp deposits (Mecsek Mts., S. Hungary). A powerful tool for high-resolution sequence stratigraphy. *Mitteilungen Geologische Bergbaustud Österreich* 46, 77–90.

Goldberg, K. y Humayun, M. (2013). Geochemical paleoredox indicators in organic-rich shales of the Irati Formation, Permian of the Paraná Basin, southern Brazil. *Brazilian Journal*

of Geology, 46(3), 377-393.

Gómez Omil, R., Schmithalter, J., Cangini, A., Albariño, L. y Corsi, A. (2002). El Grupo Cuyo en la Dorsal de Huincul, consideraciones estratigráficas, tectónicas y petroleras. Cuenca Neuquina. 5° Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos, Actas en CD. Mar del Plata.

Gulisano, C. A. y Gutiérrez Pleimling, A. (1995). Field guide: The Jurassic of the Neuquén Basin. a) Neuquén province. Asociación Geológica Argentina, Serie E, 2, 1–111.

Gulisano, C., Gutiérrez Pleimling, A. y Digregorio, R. (1984). Esquema estratigráfico de la secuencia jurásica del oeste de la provincia del Neuquén. En: IX Congreso Geológico Argentino, Actas 1, pp. 236–259.

Gutjahr, C. C. M. (1983). Introduction to incident light microscopy of Oil and gas source rocks. Geologie en Mijnbouw, 62, 417-25.

Habib, D. (1982). Sedimentary supply origin of cretaceous black shales. In: Schlanger S. O., Cita M. B. (Eds.), Nature and origin of Cretaceous Carbon-rich Facies. Academic Press, London, pp. 113-27.

Hall, J. (1839). Third annual report of the fourth geological district of the State of New York: New York Geological Survey Annual Report, p. 287-339.

Hartman-Stroup, C. (1987). The effect of organic matter type and organic carbon content on Rock-Eval hydrogen index in Oil shales and source rocks. Organic Geochemistry, 11, 351-69.

Hatcher, P. G., Breger, I. A., Maciel, G. E. y Szeverenyi, N. M. (1985). Geochemistry of humin, in Humic Substances in Soil, Sediment and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization (eds G. R. Aiken, D. M. McKnight, R. L. Wershaw y P. MacCarthy),

Wiley, New York, 53-85.

Harwood, R. J. (1977). Oil and gas generation by laboratory pyrolysis of kerogen. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 61, 2082-102.

Hechem, J., Wavrek, D., Fernández, M., Pángaro F. y Verzi, H. (2003). Gas systems in the central Region of Neuquen Basin, Argentina. AAPG Annual Meeting, Salt Lake City, Utah.

Helz, G. R., Miller, C. V., Charnock, J. M., Mosselmans, J. L. W., Patrick, R. A. D. y Garner, C. D., Vaughan, D. J. (1996). Mechanisms of molybdenum removal from the sea and its concentration in black shales: EXAFS evidences. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 3631–3642.

Herron, M. M. (1988). Geochemical Classification of Terrigenous Sands and Shales from Core or Log Data. *Journal of Sedimentary Petrology*, 58, 820-829.

Herron, M. M., Loan, M. E., Charsky, A. M., Herron, S. L., Pomerantz, A. E. y Polyakov, M. (2014). Kerogen Content and Maturity, Mineralogy and Clay Typing from DRIFTS Analysis of Cuttings or Core. *Petrophysics* 55, 435–446.

Hild, E. y Brumsack, H. J. (1998). Major and minor element geochemistry of Lower Aptian sediments from the NW German Basin (core Hoheneggelsen KB 40). *Cretaceous Research* 19, 615–633.

Hill, R. T. (1887). The topography and geology of the Crosstimbers and surrounding regions in North Texas: *American Journal of Science*, v. 33, no. 196, p. 291-303.

Horsfield, B., Bharati, S., Larter, S.R., Leistner, F., Littke, R., Schenk, H. y Dypvik, H. (1992). On the atypical petroleum-generating characteristics of alginite in the Cambrian Alum Shale, in *Early Organic Evolution* (eds M. Schidlowski, S. Golubic, M.M. Kimberley,

- D.M. McKirdy and P.A. Trudinger), Springer-Verlag, Berlin, pp. 257-66.
- Hollander, D., Behar, F., Vandenbroucke, M., Bertrand, P. y McKenzie, J. A. (1990). Geochemical alteration of organic matter in eutrophic Lake Greifen: implications for the determination of organic facies and the origin of lacustrine source rocks, in *Deposition of Organic Facies* (ed. A.Y. Hue), American Association of Petroleum Geologists Studies in Geology, 30, 181- 93.
- Hoppie, B. y Garrison, R. E. (2001). Miocene phosphate accumulation in the Cuyama Basin, southern California. *Marine Geology* 177, 353–380.
- Howell, J. A., Schwarz, E., Spalletti, L. A., y Veiga, G. D. (2005). The Neuquén basin: an overview. En: Veiga, G. D., Spaletti, L. A., Howell, J. A. y Schwarz, E. (eds.) *The Neuquén basin, Argentina: a case study in sequence stratigraphy and basin dynamics*. The Geological Society, Special Publication 252, 1–14.
- Huerta-Diaz, M. A. y Morse, J. W. (1990). A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary pyrite. *Marine Chemistry* 29, 119–144.
- Huerta-Diaz, M. A. y Morse, J. W. (1992). Pyritisation of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 2681–2702.
- Hughes, N. F., y Moody-Stuart, J. C. (1967). Palynological facies and correlation in the English Wealden. *Review of Palaeobotany and Palynology*, 1(3), 259–268.
- Hutton, A. C., Kantsler, A. J. y Cook, A. C. (1980). Organic matter in Oil shales. *Australian Petroleum Exploration Association Journal*, 20, 44-67.
- Ingall, E. D., Bustin, R. M. y Van Cappellen, P. (1993). Influence of water column anoxia on the burial and preservation of carbon and phosphorus in marine shales. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 303-16.

- Ingall, E. y Jahnke, R. (1997). Influence of water-column anoxia on the elemental fractionation of C and P during sediment diagenesis. *Marine Geology* 139, 219–229.
- Jarvis, I., Burnett, W. C., Nathan, Y., Almbaydin, F. S. M., Attia, A. K. M., Castro, L. N., Flicoteaux, R., Hilmy, M. E., Husain, V., Qutawannah, A. A., Serjani, A. y Zanin, Y. N. (1994). Phosphorite geochemistry: state of the art and environmental concerns. *Eclogae Geologicae Helveticae* 87, 643–700.
- Jeandel, C., Tachikawa, K., Bory, A. y Dehairs, F. (2000). Biogenic barium in suspended and trapped material as a tracer of export production in tropical NE Atlantic (EUMELI sites). *Marine Chemistry* 71, 125–142.
- Jolliffe, I. T. (2002). *Principal Component Analysis* (2^a ed.). Springer.
- Jolliffe, I. y Cadima, J. (2016). Principal component analysis: A review and recent developments. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*.
- Jones, R. W. (1987). Organic Facies. En: *Advances in Petroleum Geochemistry*, Brooks, J. and Welte, D. (Eds.), Academic Press, London, 2, pp. 1-90.
- Jones, R. W. y Demaison, G. J. (1982). Organic facies - stratigraphic concept and exploration tool. En: *Proceedings of the Second ASCOPE Conference and Exhibition, Manilla, October 7-11, 1981* (ed. A. Saldivar-Sali), Asean Council on Petroleum, pp. 51-68.
- Jones, B. y Manning, D. A. C. (1994). Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones. *Chem. Geol.*, v.111, pp.111 - 129.
- Jorgensen, L., Lopez Pez , G. A. y Pisani, F. (2013). Caracterización de la Fm. Los Molles como reservorio de tipo Shale Gas en el ámbito Norte de la Dorsal de Huincul, Cuenca

- Neuquina, Argentina, mostrando su analogía con reservorio de Shale Gas probado en EEUU. Society of Petroleum Engineers, pp. 20.
- Kenison Falkner, K., Klinkhammer, G. P., Bowers, T. S., Todd, J. F., Lewis, B. L., Landing, W. M. y Edmond, J. M. (1993). The behaviour of barium in anoxic marine waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 537–554.
- Kenig, F., Hayes, J. M., Popp, B. N. y Summons, R. E. (1994). Isotopic biogeochemistry of the Oxford Clay Formation (Jurassic), UK. *Journal of the Geological Society of London*, 151, 139-52.
- Kidder, D. L., Krishnaswamy, R. y Mapes, R. H. (2003). Elemental mobility in phosphatic shales during concretions growth and implications for provenance analysis. *Chemistry Geology* 198, 335–353.
- Kielbowicz, A. A. (1987). Foraminíferos del Toarciano Inferior y del Aaleniano-Bajociano de la Fm. Los Molles, Cuenca Neuquina, Argentina. 10º Congreso Geológico Argentino, Actas 3, 139-141. San Miguel de Tucumán.
- Klinkhammer, G. P. y Palmer, M. R. (1991). Uranium in the oceans: where it goes and why. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 1799–1806.
- Langford, F. F. y Blanc-Valleron, M. M. (1990). Interpreting Rock-Eval pyrolysis data using graphs of pyrolyzable hydrocarbons vs. total organic carbon. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 74, 799-804.
- Larriestra, F., Covo, M. E., Cúneo, R., Benso, A. y Larriestra, C. (2015). The K/Rb Ratio and its geological and petrophysical implications: a test case of the San Jorge Gulf Basin, Argentina. American Conference y Exhibition (ACE) AAPG, Denver 2015.
- Larriestra, F., Erra, G., Comerio, M., Pineda, J., Gómez Dacal, A., Genta Iturreria, S. y Ottone,

- E. G. (2021). Organic petrology and geochemistry of the Los Molles Formation (Middle Jurassic) in the Picún Leufú area, Neuquén Basin. En: 37th TSOP Annual Meeting-Virtual Event, Sofia, Bulgaria, 12-14 de septiembre, 2021.
- Larriestra, F., Erra, G., Genta Iturrería, S., Pineda Alvarez, J. A., Gómez Dacal, A., Comerio, M., Ottone, E. G. y Ruiz, R. (2022). Petrología orgánica y geoquímica de la Formación Los Molles en el área de Picún Leufú, Grupo Cuyo, Jurásico Medio de la Cuenca Neuquina. XXI Congreso Geológico Argentino Puerto Madryn, Chubut.
- Larriestra, F., Erra G. y Ottone, E. G. (2018). Palinología y geoquímica de la Formación Los Molles, Grupo Cuyo, Jurásico, provincia del Neuquén. XVII Simposio Argentino de Paleobotánica y Palinología. Paraná, Entre Ríos.
- Larriestra F., Erra G., Ottone E. G., Pineda, J. A. y Genta Iturrería, S. (2020). Palinofacies y geoquímica de la Formación Los Molles en el area de Picún Leufú, Grupo Cuyo, Jurásico Medio de la Cuenca Neuquina. 1° Reunión Virtual de Comunicaciones de la Asociación Paleontológica Argentina.
- Larriestra, F., Larriestra, C., Siderac F., y Erra, G. (2024). Estimación de la fertilidad palinológica y del potencial oleogénico por métodos no destructivos de muestras de shale: caso Formación Los Molles, Cuenca Neuquina, Argentina. Libro de Resúmenes de la Reunión de Comunicaciones de la Asociación Paleontológica Argentina 24.3(R) (2024), 88-89.
- Larriestra C., Merino, R. y Larriestra, V. (2015). Unravelling Paradigms in Vaca Muerta Formation, Neuquén Basin, Argentina: The Construction of Geochemical Wellbore Images by Geostatistical Integration of Geochemistry and Conventional Log Data with Wellbore Resistivity Images. Search and Discovery Article #41643 (2015). AAPG.
- Larter, S. R. (1985). Integrated kerogen typing in the recognition and quantitative assessment

of petroleum source rocks, in *Petroleum Geochemistry in Exploration of the Norwegian Shelf* (eds B.M. Thomas *et al.*), Graham y Trotman, London, 269-86.

Lash G. G. (2016). Hyperpycnal transport of carbonaceous sediment— example from the Upper Devonian Rhinestreet Shale, western New York, USA. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 459, 29–43.

Lea, D. y Spero, H. J. (1994). Assessing the reliability of paleochemical tracers: barium uptake in the shells of planktonic foraminifera. *Paleoceanography* 9, 445–452.

Leanza, A. F. (1942). Investigaciones estratigráficas y tectónicas en el Cañadón de Piedra Pintada (Neuquén). Tesis doctoral, Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales.

Leanza, H. A. (1990). Estratigrafía del paleozoico y mesozoico anterior a los movimientos intermálmicos en la comarca del cerro Chachil, provincia del Neuquén. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 55(3-4), 272-299.

Leanza, H. A. (1992). Estratigrafía del Paleozoico y Mesozoico anterior a los Movimientos Intermálmicos en la comarca del Cerro Chachil, provincia del Neuquén. *Asociación Geológica Argentina, Revista* 45 (3-4): 272-299.

Leanza, H. A. y Hugo, C. A. (1997). Hoja Geológica 3969-III, Picún Leufú, provincia del Neuquén y Río Negro. SEGEMAR, *Boletín Instituto de Geología y Recursos Naturales*, 218: 1–135.

Leanza, H. A., y Hugo, C. A. (2001). Cretaceous red beds from southern Neuquén Basin (Argentina): Age, distribution and stratigraphic discontinuities. *7th International Symposium on Mesozoic Terrestrial Ecosystems, Publicación Especial* 7, 111–122. Asociación Paleontológica Argentina.

- Leanza, H. A. y Hugo, C. A. (2005). Hoja Geológica 3969-I, Zapala, provincia del Neuquén. Programa Nacional de Cartas Geológicas de la República Argentina. Secretaría de Minería de la Nación, Servicio Geológico Minero Argentino e Instituto de Geología y Recursos Minerales, Boletín 275, pp. 128.
- Leanza, H. A., Llambías, E. J. y Carbone, O. (2005). Unidades estratigráficas limitadas por discordancias en los depocentros de la Cordillera del Viento y la sierra de Chacaico durante los inicios de la cuenca Neuquina. VI Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos, Mar del Plata, Edición en CD, pp. 13.
- Leanza, H. A., Mazzini, A., Corfu, F., Llambías, E. J., Svensen, H., Planke, S. y Galland, O. (2013). The Chachil Limestone (Pliensbachian–earliest Toarcian), Neuquen Basin, Argentina: U-Pb age calibration and its significance on the Early Jurassic evolution of southwestern Gondwana. *Journal of South America Earth Sciences* 42, 171– 185.
- Leach, C. J., Wagner, T., Jones, M., Juggins, S. y Stevenson, A. C. (2008). Rapid determination of total organic carbon concentration in marine sediments using Fourier transform near-infrared spectroscopy (FT-NIRS). *Organic Geochemistry* 39(8), 910-914.
- Legarreta, L., y Gulisano, C. A. (1989). Análisis estratigráfico secuencial de la cuenca Neuquina (Triásico superior - Terciario inferior). En G. A. Chebli y L. A. Spalletti (Eds.), *Cuencas Sedimentarias Argentinas (Serie Correlación Geológica 6*, pp. 221–243). Universidad Nacional de Tucumán.
- Legarreta, L., Gulisano, C. A., y Uliana, M. A. (1993). Las secuencias sedimentarias jurásico-cretácicas. En V. A. Ramos (Ed.), *Geología y recursos naturales de Mendoza (Relatorio del XII Congreso Geológico Argentino y 2º Congreso de Exploración de Hidrocarburos*, pp. 87–114). Secretaría de Ciencia, Técnica y Posgrado, Universidad Nacional de Cuyo.

- Legarreta, L. y Uliana, M. A. (1996). The Jurassic succession in West-Central Argentina: stratal patterns, sequences and paleogeographic evolution. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology* 120(3-4), 303–330.
- Legarreta, L. y Villar, H. J. (2012). Las facies generadoras de Hidrocarburos de la Cuenca Neuquina. *Petrotecnia* 4 /12, 14–39.
- Leopold, E. B., Nickmann, R. J., Evison, L. H. y Ward, P. E. (1982). Pollen and lignin records of Late Quaternary vegetation, Lake Washington. *Science*, 218 (4578), 1305–1307.
- Lesta, C. (1968). Formación D-129. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 23(1), 1–10.
- Lewan, M. D. y Maynard, J. B. (1982). Factors controlling the enrichment of vanadium and nickel in the bitumen of organic sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46, 2547–2560.
- Leythaeuser, D., Hagemann, H. W., Hollerbach, A. y Schaefer, R. G. (1980). Hydrocarbon generation in source beds as a function of type and maturation of their organic matter: a mass balance approach, in *Proceedings of the 10th World Petroleum Congress, Bucharest 1979*, Heyden, London, 2, pp. 31-41.
- Llambías, E. J., y Leanza, H. A. (2005). Depósitos laháricos en la Formación Los Molles en Chacay Melehue, Neuquén: evidencia de volcanismo jurásico en la cuenca Neuquina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 60(3), 552–558.
- Llambías, E. J., Leanza, H. A. y Carbone, O. (2007). Evolución tectono-magmática durante el Pérmico al Jurásico temprano en la Cordillera del Viento (37°05'S–37°15'S): Nuevas evidencias geológicas y geoquímicas del inicio de la cuenca Neuquina. *Revista de la*

Asociación Geológica Argentina, 62(2), 217–235.

Louchouart, P., Lucotte, M., Duchemin, E. y de Vernal, A. (1997). Early diagenetic processes in recent sediments of the Gulf of St- Lawrence: phosphorus, carbon and iron burial rates. *Marine Geology* 139, 181–200.

Macdonald, D., Gomez-Perez, I., Franzese, J., Spalletti, L., Lawver, L., Gahagan, L., Dalziel, I., Thomas, C., Trewin, N., Hole, M. y Paton, D. (2003). Mesozoic break-up of SW Gondwana: Implications for South Atlantic regional hydrocarbon potential. *Marine and Petroleum Geology* 20, 287-308.

Machhour, L., Philip, J. y Oudin, J. L. (1994). Formation of laminite deposits in anaerobic-dysaerobic marine environments. *Marine Geology* 117, 287-302.

Maceda, R. y Figueroa, D. (1995). Inversion of the mesozoic Neuquén rift in the Malargüe fold and thrust belt, Mendoza, Argentina. En: Tankard, A., Suarez Soruco, R., Welsink, H. (Eds.), *Petroleum Basins of South America*, vol. 62. AAPG Memoirs, pp. 369–382.

Marguí, E. y Queralt, I. (2024). Sample Preparation for X-Ray Fluorescence Analysis. *Encyclopedia of Analytical Chemistry in 2024* by John Wiley y Sons, Ltd. Doi: 10.1002/9780470027318.a6806.pub4.

Martínez, M. A. (2002). Palynological zonation of the Lajas Formation (Middle Jurassic) of the Neuquén Basin, Argentina. *Ameghiniana* 39, 221-240.

Martínez, M. A., García, V. M. y Quattrocchio, M. E. (1999). Análisis palinofacial aplicado a cortejos sedimentarios del Jurásico Medio en el sector suroccidental de la Cuenca Neuquina, Argentina. *Revista Española de Paleontología* 14(2), 217-230.

Martínez, M. A., Quattrocchio, M. y Zavala, C. (2002). Análisis palinofacial de la Formación Lajas (Jurásico Medio), Cuenca Neuquina, Argentina: Significado paleoambiental y

paleoclimático. 34. 81-104.

Martínez, M. A., Olivera, D. E., Zavala, C. y Quattrocchio, M. E. (2016). Palynotaphofacies analysis applied to Jurassic marine deposits, Neuquén Basin. *Argentina Facies* 62(2), 1–10.

Martínez, M. A., Prámparo, M. B., Quattrocchio, M. E. y Zavala, C. A. (2008). Depositional environments and hydrocarbon potential of the Middle Jurassic Los Molles Formation, Neuquén Basin, Argentina: palynofacies and organic geochemical data. *Revista Geológica de Chile* 35(2), 279–305.

Martínez, M. A. y Quattrocchio, M. E. (2004). Palynostratigraphy and palynofacies of the Lotena Formation, Middle Jurassic of the Neuquén Basin. *Argentina Ameghiniana* 41(3), 485–500.

Martínez, M. A., Quattrocchio, M. E. y Prámparo, M. B. (2005). Análisis palinológico de la Formación Los Molles, Grupo Cuyo, Jurásico medio de la cuenca Neuquina, Argentina. *Ameghiniana* 42(1), 67-92.

Martínez, M. A., Quattrocchio, M. E. y Sarjeant, W. A. S. (2001). Análisis palinoestratigráfico de la Formación Lajas, Jurásico Medio de la Cuenca Neuquina, Argentina. *Revista Española de Micropaleontología* 33, 31-58.

Mas, S., De Juan, A., Tauler, R., Olivieri, A. C. y Escandar, G. M. (2010). Application of chemometric methods to environmental analysis of organic pollutants: A review. *Talanta*, 80, 1052-1067.

Mastandrea, A., Guido, A., Demasi, F., Ruffolo, S., Russo, F., Reitner, J., Quéric, N. V. y Arp, G. (2011). The Characterisation of Sedimentary Organic Matter in Carbonates with Fourier-Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. *Lecture Notes in Earth Sciences*

131:331-342. In book: *Advances in Stromatolite Geobiology* (pp.331-342).

McCarthy, K., Rojas, K., Niemann, M., Palrnowski, D., Peters, K. y Stankiewicz., K. (2011).

Basic petroleum geochemistry for source rock evaluation. *Oil field Review*. 23. 32-43.

McColloch, A. (2016). Mapping and geochemical analysis of the Chattanooga Shale as a potential source rock for Kansas Oil. B.S., Kansas State University, 2013. Thesis.

Department of Geology College of Arts and Sciences. Kansas State University.

Manhattan, Kansas.

McDonald, J. H. (2014). *Handbook of Biological Statistics*. 3rd Edition, Sparky House Publishing, Baltimore.

McLennan, S. M. (2001). Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochemistry Geophysics Geosystems* (G3) 2 (paper # 2000GC000109).

McManus, J., Berelson, W. M., Hammond, D. E. y Klinkhammer, G. P. (1999). Barium cycling in the North Pacific: implication for the utility of Ba as a paleoproductivity and paleoalkalinity proxy. *Paleoceanography* 14, 62–73.

McManus, J., Berelson, W. M., Klinkhammer, G. P., Johnson, K. S., Coale, K. H., Anderson, R. F., Kumar, N., Burdige, D. J., Hammond, D. E., Brumsack, H. J., McCorckle, D. C. y Rushdi, A. (1998a). Geochemistry of barium in marine sediments: implications for its use as a paleoproxy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 3453–3473.

McManus, J., Berelson, W. M., Klinkhammer, G. P., Kilgore, T. E. y Hammond, D. E. (1998b). Remobilization of barium in continental margin sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 4899–4908.

McManus, J., Berelson, W. M., Klinkhammer, G. P., Hammond, D. E. y Holm, C. (2005).

- Authigenic uranium: relationship to oxygen penetration depth and organic carbon rain. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 95–108.
- McManus, J., Berelson, W. M., Klinkhammer, G. P., Kilgore, T. E. y Hammond, D. E. (1994). Remobilization of barium in continental margin sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 4899–4908.
- Mendonça Filho, J. G. (1999). Aplicação de estudos de palinofácies e fácies Orgânica em rochas do Paleozóico da Bacia do Paraná, Sul do Brasil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. PhD. Thesis, 338 pp.
- Mendonça Filho, J., Menezes, T. y Mendonça, J. O. (2011). Organic composition (palynofacies analysis). ICCP Training Course on Dispersed Organic Matter, 33-81.
- Mendonça Filho, J. G., Menezes, T. R., Mendonca, J. O., Oliveira, A. D., Silva, T. F., Rondon, N.F. y Silva, F. S. (2012). Organic Facies: Palynofacies and Organic Geochemistry Approches. En: Panagiotaras, D. (Org.). *Geochemistry Earth and System Processes*. 1ed. Patras: InTech, 2012, v. 1, p. 211-248.
- Meunier, A. (2005). *Clays*. Springer Science y Business Media, 2005 M01 13 - 472 p.
- Meyers, S. R., Sageman, B. B. y Lyons, T. W. (2005). Organic carbon burial rate and the molybdenum proxy: theoretical framework and application to Cenomanian–Turonian oceanic event 2. *Paleoceanography* 20, PA2002.
- Mitchum, R. y Uliana, M. (1985). Seismic stratigraphy of carbonate depositional sequences, upper jurassic-lower cretaceous, Neuquén basin, Argentina. En: Bero, B. y Woolverton, D. (Eds.), *Seismic stratigraphy: an integrated approach to hydrocarbon exploration*. AAPG Memoirs 39, pp. 255–274.
- Monnin, C., Jeandel, C., Cattaldo, T. y Dehairs, F., (1999). The marine barite saturation state

- of the world's oceans. *Marine Chemistry* 65, 253–261.
- Montero-Serrano, J. C., Muñoz, J., Martínez, F. y Villeneuve, M. (2010). Geochemistry of the Mirador Formation (Late Eocene–Early Oligocene), southwestern Venezuela: Chemostratigraphic constraints on provenance and the influence of sea level. *Geochemical Journal*, 39(3), 213-226.
- Moore, D. M. y Reynolds, R. C. (1997). X-ray diffraction and identification and analysis of clay minerals. 2nd Edition, Oxford University Press, New York.
- Morford, J. L. y Emerson, S. (1999). The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 1735–1750.
- Morford, J. L., Russell, A. D. y Emerson, S. (2001). Trace metal evidence for changes in the redox environment associated with the transition from terrigenous clay to diatomaceous sediments, Saanich Inlet, BC. *Marine Geology* 174, 355–369.
- Morse, J. W. y Luther, G. W. (1999). Chemical influences on trace metal–sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 3373–3378.
- Mostert, M. M. R., Ayoko, G. A. y Kokot, S. (2010). Application of chemometrics to analysis of soil pollutants. *Trends in Analytical Chemistry*, 29, 430-445.
- Mukhopadhyay, P. K. (1989a). Characterization of amorphous and other organic matter types by microscopy and pyrolysis-gas chromatography. *Organic Geochemistry*, 14, 269-84.
- Mukhopadhyay, P. K. (1989b). Organic petrography and organic geochemistry of Texas Tertiary coals in relation to depositional environment and hydrocarbon generation. Report of Investigations of the Bureau of Economic Geology, University of Texas at Austin, 188, 118 pp.
- Mukhopadhyay, P. K., Hagemann, H. W. y Gormly, J. R. (1985). Characterization of kerogens

- as seen under the aspect of maturation and hydrocarbon generation. *Erdiil und Kahle*, 38, 7- 18.
- Muravchik, M., D'Elía, L., Bilmes, A. y Franzese, J. R. (2011). Syn-eruptive/intereruptive relations in the syn-rift deposits of the Precuyano Cycle, Sierra de Chacaico, Neuquén Basin, Argentina. *Sedimentary Geology* 238(1–2), 132–144.
- Nameroff, T. J., Calvert, S. E. y Murray, J. W. (2004). Glacial–interglacial variability in the eastern tropical North Pacific oxygen minimum zone recorded by redox-sensitive trace metals. *Paleoceanography* 19, PA1010.
- Naimo, D., Adamo, P., Imperato, M. y Stanzione, D. (2005). Mineralogy and geochemistry of a marine sequence, Gulf of Salerno, Italy. *Quaterly International* 140–141, 53–63.
- Naipauer, M., Fennell, L., Folguera, A., Pimentel, M. y Ramos, V. (2016). Edades U-Pb SHRIMP de volcanitas del Ciclo Precuyano: controles temporales en la extensión del depocentro Cara Cura-Reyes (36°30'ls), norte de la Cuenca Neuquina. En: I Simposio de Tectónica Sudamericana Abstract, p. 32.
- Naipauer, M., García Morabito, E., Marques, J. C., Tunik, M., Rojas Vera, E. A., Vujovich, G. I., Pimentel, M. P. y Ramos, V. A. (2015). 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.
- Nohr-Hansen, H. (1989). Visual and chemical kerogen analyses of the Lower Kimmeridge Clay, Westbury, England, in *Northwest European Micropalaeontology and Palynology* (eds D.J. Batten y M.C. Keen), British Micropalaeontological Society Series, Ellis Horwood, Chichester, pp. 118-31.
- Olivera, D. E., Martínez, M. A., Zavala, C. y Ballent S. C. (2010). Los depósitos oxfordiano-

- kimmeridgianos de la Formación Lotena: nuevas perspectivas en la estratigrafía del Jurásico Tardío de la Cuenca Neuquina. *Argentina Ameghiniana* 47(4), 479–499.
- Olivera, D. E., Martínez, M. A., Zavala, C. A., Di Nardo, J. y Otharón, G. A. (2020). New contributions to the palaeoenvironmental framework of the Los Molles Formation (Early-to-Middle Jurassic), Neuquén Basin, based on palynological data. *Facies*; 66; 4; 12-10-2020; 1-21.
- Olivera, D. E., Martínez, M. A., Iturain, V. R. y Zavala, C. (2025). New insights of the Middle Jurassic Challacó Formation, Neuquén Basin, northwestern Patagonia, Argentina, from an exceptionally preserved palynobiota. *Papers in Palaeontology* (en prensa). <https://doi.org/10.1002/spp2.70011>.
- Otharón G. A., Zavala, C., Arcuri M., Marchal, D., Köhler, G., Di Meglio, M. y Zorzano, A. (2018). The role of fluid mud flows in the accumulation of organic-rich shales. The Upper Jurassic-Lower Cretaceous Vaca Muerta Formation, Neuquén Basin, Argentina. 10th Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos, Simposio de Recursos no Convencionales. Mendoza, 61–90.
- Paim, P. S., Silveira, A. S., Lavina, E. L., Faccini, U. F., Leanza, H. A., Teixeira de Oliveira, J. M. M. y D'Avila, R. S. F. (2008). Estratigrafía de alta resolución de depósitos de flujos gravitacionales de la Formación Los Molles (Grupo Cuyo - Jurásico) en la región de La Jardinera, cuenca Neuquina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 63(4), 728–753.
- Pángaro, F., Pereira, D. M. y Micucci, E. (2009). El sinrift de la dorsal de Huincul, Cuenca Neuquina: evolución y control sobre la estratigrafía y estructura del área. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 65(2), 265–277.
- Pángaro, F., Veiga, R. y Vergani, G. (2002). Evolución tecto-sedimentaria del área de Cerro

- Bandera, Cuenca Neuquina, Argentina. 5° Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos (Mar del Plata), Actas en CD: 16.
- Parker, G. (1965). Relevamiento geológico escala 1:100.000 – Hoja 4169-3, I.G.M Lonco Vaca, Provincia de Río Negro. Informe Inédito. Y.P.F. Buenos Aires.
- Parry, C. C., Whitley, P. J. K. y Simpson, R. D. H. (1981). Integration of palynological and sedimentological methods in facies of the Brent Formation. En: Illing LV, Hobson GD (eds) *Petroleum Geology of the Continental Shelf of North-West Europe*. Heyden, London, pp 205–215.
- Pasley, M. A., Gregory, W. A. y Hart, G. F. (1991). Organic matter variations in transgressive and regressive shales. *Organic Geochemistry*, 17,483-509.
- Paytan, A., Cade-Menun, B. J., McLaughlin, K. y Faul, K. L. (2003). Selective phosphorus regeneration on sinking marine particles: evidence from 31P-NMR. *Marine Chemistry* 82, 55–70.
- Paytan, A. y Kastner, M. (1996). Benthic Ba fluxes in the central Equatorial Pacific, implications for the oceanic Ba cycle. *Earth Planetary Science Letters* 142, 439–450.
- Paytan, A., Moore, W. S. y Kastner, M. (1996). Sedimentation rate as determined by 226Ra activity in marine barite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 4313–4319.
- Pearce, J. A., Harris, N. B. W. y Tindle, A. G. (1999). Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. *Journal of Petrology*, 25(4), 956-983.
- Pearce, T. J., Mclean, D., Wright, D. K., Jeans, C. J. y Mearns, E. W. (2005). Stratigraphy of the Upper Carboniferous Schooner Formation, southern North Sea: Chemostratigraphy, mineralogy, palynology and Sm-Nd isotope analysis. In *Carboniferous Hydrocarbon Geology: The Southern North Sea and Surrounding Onshore Areas*; Collinson, J. D.,

- Evans, D. J., Holliday, D. W. y Jones, N. S., Eds.; Occasional Publications Series 7; Yorkshire Geological Society: York, UK, 2005; pp. 165–182.
- Pedersen, T. F., Vogel, J. S. y Southon, J. R. (1986). Copper and manganese in hemipelagic sediments: diagenetic contrasts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50, 2019–2031.
- Peters, K. E. (1986). Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 70, 318-29.
- Peters, K. E. y Cassa, M. R. (1994). Applied Source-Rock Geochemistry. In: Magoon, L.B. and Dow, W.G., Eds., *The Petroleum System. From Source to Trap*, American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, 93-120.
- Peters, K. E., Rohrback, B. G. y Kaplan, I. R. (1981). Geochemistry of artificially heated humic and sapropelic sediments - 1: protokerogen. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 65, 688-705.
- Peters, K. E., Walters, C. C. y Moldowan, J. M. (2005). *The Biomarker Guide. Volume 1: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History. Volume 2: Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History. Second Edition.* (First edition published 1993 by Chevron Texaco.) 1132 pp. total. Cambridge, New York, Melborne: Cambridge University Press.
- Pettijohn, F. J., Potter., P. E. y Siever, R. (1987). *Sand and Sandstone. 2nd Edition*, Springer-Verlag, New York, 553 pages.
- Piper, D. Z. y Perkins, R. B. (2004). A modern vs. Permian black shale—the hydrography, primary productivity, and water-column chemistry of deposition. *Chemical Geology* 206, 177–197.
- Plummer, F. B., y Moore, R. C. (1922). *Pennsylvanian stratigraphy of north-central Texas.*

- Journal of Geology, 30(1), 18–42.
- Potter, P. E., Maynard, J. B. y Depetris, P. (2005). *Mud and Mudstones Introduction and Overview*. Springer Science and Business Media, New York, 296.
- Powell, T. G. (1987). Depositional controls on source rock character and crude Oil composition. En: *Proceedings of the 12th World Petroleum Congress, Houston 1987*, 2, pp. 31-42.
- Powell, A. J., Dodge, J. D. y Lewis, J. (1990). Late Neogene to Pleistocene palynological facies of the Peruvian continental margin upwelling, Leg 112. En: *Proceedings of the Ocean Drilling Project, Scientific Results* (eds E. Suess and R. Von Huene), College Station, Texas, 112, 297-321.
- Powell, T. G., Boreham, C. J., Smyth, M., Russell, N. y Cook, A. C. (1991). Petroleum source rock assessment in non-marine sequences: pyrolysis and petrographic analysis of Australian coals and carbonaceous shales. *Organic Geochemistry*, 17, 375-94.
- Powell, T. G. y Snowdon, L. R. (1980). Geochemical controls on hydrocarbon generation in Canadian sedimentary basins, in *Facts and Principles of World Petroleum Occurrence* (ed. A. D. Miall), Canadian Society of Petroleum Geologists Memoir, 6, 421-46.
- Pradier, B. y Bertrand, P. (1992). Etude a résolution d'un cycle du carbon organique de roche-mère du Kimmeridgien du Yorkshire (G.B.): relation entre composition petrographique du contenu organique observe in situ teneur en carbone organique et qualite petroligène. *Comptes Rendus Academie des Sciences Paris, série II*, 315, 187-92.
- Prakash Babu, C., Brumsack, H. J., Schnetger, B. y Böttcher, M. E. (2002). Barium as a productivity proxy in continental margin sediments: a study from the eastern Arabian Sea. *Marine Geology* 184, 189–206.

- Prioul, R., Nolen-Hoeksema, R., Loan, M., Herron, M., Akkurt, R., Frydman, M., Reynolds, L. Sanchez, M., Graf, G., Karg, H. y Caniggia, J. (2018). Using cuttings to extract geomechanical properties along lateral wells in unconventional reservoirs. *Geophysics*. 83. 1-65. 10.1190/geo2017-0047.1.
- Privat, A. M. L. J., Hodgson, D. M., Jackson, C. A. L., Schwarz, E. y Peakall, J. (2021). Evolution from syn-rift carbonates to early post-rift deep-marine intraslope lobes: The role of rift basin physiography on sedimentation patterns. *Sedimentology* 68, 2563–2605.
- Quattrocchio, M., Zavala, C., García, V. y Volkheimer, W. (1996). Paleogeographic changes during the Middle Jurassic in the southern part of the Neuquén Basin, Argentina. In: *Advances in Jurassic Research* (Riccardi, A.C., editor). Transtec Publications, GeoResearch Forum 1-2, 467-484. Switzerland.
- Quattrocchio, M. E., Olivera, D. E., Martínez, M. A., Ponce, J. J. y Carmona, N. B. (2018). Palynofacies associated to hyperpycnite deposits of the Miocene, Cabo Viamonte Beds, Austral Basin, Argentina. *Facies* 64(3), 1–14.
- Ramkumar, M., Alberti, M. y Fürsich, F. T. (2015). Chemostratigraphy of the Dhosa Oolite Member (Oxfordian), Kachchh Basin, Western India: Implications for Completeness of the Stratigraphic Record and Correlation with Global Oolite Peak. En: M. Ramkumar (Ed.), *Chemostratigraphy: Concepts, Techniques, and Applications* (pp. 309–340).
- Ramos, V. (1988). Tectonic of the late proterozoic – early paleozoic: a collisional history of southern south America. *Episodes* 11(3), 168–174.
- Ramos, V., Folguera, A. y García Morabito, E. (2011). Las provincias geológicas del Neuquén. *Relatorio Geología y Recursos Naturales de la provincia del Neuquén*. 317-326.

- Ramos, V. y Kay, S. (1991). Triassic rifting and associated basalts in the Cuyo basin, Central Argentina. In: Harmon, R. y Rapela, C. (Eds.), *Andean Magmatism and its Tectonics Setting*, vol. 265. Geological Society of America, Special Paper V, pp. 79–91.
- Reimers, C. E., Ruttenberg, K. C., Canfield, D. E., Christiansen, M. B. y Martin, J. B. (1996). Porewater pH and authigenic phases formed in the uppermost sediments of the Santa Barbara Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 4037–4057.
- Rincón, M., Barredo, S., Zunino, J., Salinas, A., Reinante, S. y Manoni, R. (2011). Síntesis general de los bolsones intermontanos de San Juan y La Rioja. En: Kowlowsky, E., Legarreta, L. y Boll, A. (Eds.), *Cuencas Sedimentarias Argentinas. XIII Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos*, pp. 321–406.
- Riccardi, A. C. (2008a). The marine Jurassic of Argentina: a biostratigraphic framework. *Episodes*, 31 (3): 326–335. Riccardi, A.C. (2008b). El Jurásico de Argentina y sus amonites. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 63(4), 625–643.
- Riccardi, A. C. (2008b). El Jurásico de la Argentina y sus Amonites. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 63(4), 625-643.
- Riccardi, A. C., Damborenea, S. E., Manceñido, M. O. y Ballent, S. C. (1988a). Hettangiano y Sinemuriano marinos en la Argentina. 5° Congreso Geológico Chileno, Actas 2 (C), 415-426. Santiago de Chile.
- Riccardi, A. C., Westermann, G. E. G. y Elmi, S. (1988b). Zonas de amonites del Bathoniano – Calloviano inferior de los Andes Argentino - chilenos. 5° Congreso Geológico Chileno, Actas 2 (C), 415-425. Santiago de Chile.
- Riccardi, A. C., Damborenea, S. E., Manceñido, M. O. y Leanza, H. A. (2011). Megainvertebrados del Jurásico y su importancia geobiológica. En: Leanza, H.A.,

- Arregui, C., Carbone, O., Danieli, J. C. y Vallés, J. M. (Eds.). Relatorio del 18° Congreso Geológico Argentino: Geología y recursos naturales de la provincia del Neuquén. Asociación Geológica Argentina, Buenos Aires, pp. 441–464.
- Rogers, M. A. (1980). Application of organic facies concepts to hydrocarbon source rocks evaluation. En: Proceedings of the 10th World Petroleum Congress, Bucharest 1979, Heyden, London, 2, 23-30.
- Sanchez-Vidal, A., Collier, R. W., Calafat, A., Fabres, J. y Canals, M. (2005). Particulate barium fluxes on the continental margin: a study from the Alboran Sea (western Mediterranean). *Marine Chemistry* 93, 105–117.
- Sales, T., Giusiano, A., y Tunik, M. (2014). Análisis preliminar del potencial como shale Oil que presenta la Formación Los Molles (Miembro Pelítico Inferior) en el depocentro Barda Colorada Este, zona de la Dorsal de Huincul, Cuenca Neuquina, IX Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos, Abstracts Extendidos, 203–210.
- Scafati L. y Morbelli M. A. (1984). Nuevos datos palinológicos de la Formación Lajas. Jurásico medio de la Cuenca Neuquina. Conference Paper. January 1984. Conference: Actas III Congreso Argentino de Paleontología y Bioestratigrafía. Corrientes, Argentina, Volumen: Actas, pp. 73-105.
- Schiller, W. (1912). La alta cordillera de San Juan y Mendoza y parte de la provincia de San Juan. *Anales del Ministerio de Agricultura de la Nación, Sección Geología, Mineralogía y Minería*, 7(5), 1–68.
- Scopelliti, G., Bellanca, A., Coccioni, R., Luciani, V., Neri, R., Baudin, F., Chiari, M. y Marcucci, M. (2006). High-resolution geochemical and biotic records of the Tethyan ‘Bonarelli Level’ (OAE2, latest Cenomanian) from the Calabianca–Guidaloca composite section, northwestern Sicily, Italy. *Palaeogeography, Palaeoclimatology,*

- Palaeoecology, 208, 293– 317.
- Senftle, J. T., Brown, J. H. y Larter, S. R. (1987). Refinement of organic petrographic methods for kerogen characterization. *International Journal of Coal Geology*, 7, 105-17.
- Sigismondi, M. E. (2013). Estudio de la deformación litosférica de la cuenca Neuquina: estructura termal, datos de gravedad y sísmica de reflexión. Tesis doctoral Universidad de Buenos Aires (Inédita), 367 p.
- Simonds, F. W. (1891). The geology of Washington County (Arkansas). *Arkansas Geological Survey Annual Report, 1887-1892*, v. 4, pt. 1, p. 1-154.
- Slomp, C. P., Thomson, J. y de Lange, G. J. (2003). Controls on phosphorus regeneration and burial during formation of eastern Mediterranean sapropels. *Marine Geology* 203, 141–159.
- Soua, M. (2010). Productivity and bottom water redox conditions at the Cenomanian- Turonian Oceanic Anoxic Event in the southern Tethyan margin, Tunisia. *Revue Méditerranéenne de l'Environnement* 4, 653-664.
- Spalletti, L., Franzese, J., Matheos, S. y Schwarz, E. (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. A., Schwarz, E. y 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 Geology* 41(2), 401-435.
- Span, D., Dominik, J., Loizeau, J.-L., Belzile, N. y Vernet, J. P. (1992). Phosphorus trapping by turbidites in deep-lake sediments. *Chemical Geology* 102, 73–82.

- Spiegel, M. R. y Stephens, L. J. (2009). Estadística. Traducido de la cuarta edición de: Theory and Problems of Statistics. Copyright © MMVIII by The McGraw-Hill Companies, Inc.
- Staplin, F. L. (1969). Sedimentary organic matter, organic metamorphism, and Oil and gas occurrences. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 17(1), 47–66.
- Stein, R., Rullkötter, J. y Welte, D. H. (1986). Accumulation of organic-carbon-rich sediments in the Late Jurassic and Cretaceous Atlantic Ocean - a synthesis. *Chemical Geology*, 56, pp. 1-32.
- Stein, R. (1991). Accumulation of Organic Carbon in Marine Sediments: Results From the Deep Sea Drilling Project/Ocean Drilling Program (DSDP/ODP). *Lecture Notes in Earth Sciences*, 34, 217 pp.
- Stinco, L. y Barredo, S. (2021). Geomechanics and electrofacies characterization of the Los Molles Formation (lower to Middle Jurassic), Neuquen Basin. *Journal of South American Earth Sciences* 110(2021)103338.
- Stipanovic, P. N. (1966). El Jurásico en Vega de la Veranada (Neuquén), el Oxfordense y el diastrofismo Divesiano (Agassiz-Yaila) en la Argentina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 20: 403-478.
- Strakhov, N. M. (1967). *Principles of Lithogenesis I*. Springer-Verlag US 1967. 978-1-4684-8923-1.
- Stroobants, N., Dehairs, F., Goeyens, L., Vanderheijden, N. y Van Grieken, R. (1991). Barite formation in the Southern Ocean water column. *Marine Chemistry* 35, 411–421.
- Sun, Y. Z. y Püttmann, W. (2000). The role of organic matter during copper enrichment in Kupferschiefer from the Sangerhausen Basin, Germany. *Organic Geochemistry* 31,

1143–1161.

- Sundby, B., Martínez, P. y Gobeil, C. (2004). Comparative geochemistry of cadmium, rhenium, uranium and molybdenum in continental margin sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 2485–2493.
- Taylor, S. R. y McLennan, S. M. (1985). *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell, Malden, Mass.
- Thomas, B. M., Moller-Pedersen, P., Whitaker, M. F. y Shaw, N. D. (1985). Organic facies and hydrocarbon distributions in the Norwegian North Sea, in *Petroleum Geochemistry in Exploration of the Norwegian Shelf* (eds B.M. Thomas *et al.*), Graham y Trotman, London, pp. 3-26.
- Tinti, A., Tugnoli, V., Bonora, S. y Francioso, O. (2015). Recent applications of vibrational mid-infrared (IR) spectroscopy for studying soil components: A review. *Journal of Central European Agriculture*, 16, 1-22.
- Tissot, B. (1977). The application of the results of organic geochemical studies in Oil and gas exploration, in *Developments in Petroleum Geology* (ed. G.D. Hobson), 1, 53-82.
- Tissot, B. P. (1984). Recent advances in petroleum geochemistry applied to hydrocarbon exploration. *AAPG Bulletin*, 68(5), 545–563.
- Tissot, B., Demaison, G., Masson, P., Delteil, J. R. y Combaz, A. (1980). Paleoenvironment and petroleum potential of Middle Cretaceous black shales in Atlantic Basins. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 64, 2051-63.
- Tissot, B., Durand, B., Espitalié, J. y Combaz, A. (1974). Influence of nature and diagenesis of organic matter in formation of petroleum. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 58, 199-506.

- Tissot, B. P. and Welte, D. H. (1978). *Petroleum Formation and Occurrence—A New Approach to Oil and Gas Exploration*. 1st Edition, Vol. 2, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York.
- Tissot, B. P. and Welte, D. H. (1984). *Petroleum Formation and Occurrence*. 2nd Edition, Springer-Verlag, Berlin, 699 p.
- Trappe, J. (1998). Phanerozoic phosphorite depositional systems. *Lecture Notes in Earth Sciences*, volume 76. Springer. 316 pp.
- Traverse, A. (1994). *Sedimentation of Organic Particles*. Cambridge University Press, Cambridge, 1-544.
- Traverse, A. (2007). *Paleopalynology*. 2nd Edition, Springer, Berlin, 816 p.
- Tribovillard, N. (2020). Arsenic in marine sediments: how robust a redox proxy? *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 550. 109745. [10.1016/j.palaeo.2020.109745](https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2020.109745).
- Tribovillard, N., Algeo, T. J., Lyons, T. y Riboulleau, A. (2006). Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chemical Geology* 232, 12–32.
- Tribovillard, N., Riboulleau, A., Lyons, T. y Baudin, F. (2004b). Enhanced trapping of molybdenum by sulfurized organic matter of marine origin as recorded by various Mesozoic formations. *Chemical Geology* 213, 385–401.
- Torres, M. E., Brumsack, H. J., Bohrman, G. y Emeis, K. C. (1996). Barite front in continental margin sediments: a new look at barium remobilization in the zone of sulfate reduction and formation of heavy barites in diagenetic fronts. *Chemical Geology* 127, 125–139.
- Turekian, K. K. e Imbrie, J. (1966). The distribution of trace elements in deep-sea sediments of the Atlantic Ocean. *Earth Planet. Science Letters* 1: 161-168.

- Turner, B. W., Molinares-Blanco, C. E., y Slatt, R. M. (2015). Chemostratigraphic, palynostratigraphic, and sequence stratigraphic analysis of the Woodford Shale, Wyche Farm Quarry, Pontotoc County, Oklahoma. *Interpretation*, 3(1), SH1–SH9.
- Tuweni, A. O. y Tyson, R. V. (1994). Organic facies variations in the Westbury Formation (Rhaetic, Bristol Channel, S.W. England). *Organic Geochemistry*, 200, 1001-14.
- Tyson, R. V. (1989). Late Jurassic palinofacies trends, Piper and Kimmeridge Clay Formations, UK onshore and offshore, in *Northwest European Micropalaeontology and Palynology* (eds D.J. Batter and M.C. Keen), British Micropalaeontological Society Series, Ellis Horwood, Chichester, pp. 135-72.
- Tyson, R. V. (1990). Automated transmitted light kerogen typing by image analysis: 1. General aspects and program description, in *Proceedings of the International Symposium on Organic Petrology, Zeist January 1990* (eds W. J.J. Fermont and J.W. Weegink), *Mededelingen Rijks Geologische Dienst*, 45, 139-50.
- Tyson, R. V. (1995). *Sedimentary Organic Matter: Organic Facies and Palynofacies*. Chapman y Hall, London, 615p.
- Tyson, R. V. y Pearson, T. H. (1991). Modern and ancient continental shelf anoxia: an overview. En: Tyson, R. V., Pearson, T. H. (Eds.), *Modern and Ancient Continental Shelf Anoxia*. Geological Society, Special Publication, volume 58, pp. 1–26.
- Udden, J. A. (1917). Notes on the geology of the Glass Mountains (University of Texas Bulletin No. 1753, 1–59). University of Texas.
- Uliana, M., Biddle, K. y Cerdan, J. (1989). Mesozoic extension and the formation of the Argentina sedimentary basins. In: Tankard, A., Balkwill, H. (Eds.), *Extensional Tectonics and Stratigraphy of the North Atlantic Margins*, American Association of

- Petroleum Geologists, vol. 46. Memoir, pp. 599–613.
- Vakhrameev, V. A. (1981). Pollen *Classopollis*: indicator of Jurassic and Cretaceous climates. *The Palaeobotanist* 28-29, 301-7.
- Van Cappellen, P. e Ingall, E. D. (1994). Benthic phosphorus regeneration, net primary production and ocean anoxia: a model of the coupled marine biogeochemical cycles of carbon and phosphorus. *Paleoceanography* 9, 677–692.
- Vane, C. H., Drage, T. C. y Snape, C. E. (2003). Biodegradation of Oak (*Quercus alba*) Wood during Growth of the Shiitake Mushroom (*Lentinula edodes*): A Molecular Approach. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 947-956.
- Van der Zwan, C. J. (1990). Palynostratigraphy and palynofacies reconstruction of the Upper Jurassic to lowermost Cretaceous of the Draugen Field, offshore mid Norway. *Review of Palaeobotany and Palynology*, 62, 157-86.
- van de Schootbrugge, B., McArthur, J. M., Bailey, T. R., Rosenthal, Y., Wright, J. D. y Miller K. G. (2005). Toarcian oceanic anoxic event: An assessment of global causes using belemnite C isotope records. *Paleoceanography* 20, PA3008.
- Van Krevelen, D. W. (1961). *Coal: Typology, Chemistry- Physics-Constitution*, Elsevier, Amsterdam, 514-pp.
- van Santvoort, P. J. M., de Lange, G. J., Thomson, J., Cussen, H., Wilson, T. R. S., Krom, M. D. y Ströhle, K. (1996). Active postdepositional oxidation of the most recent sapropel (S1) in sediments of the eastern Mediterranean Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 4007–4024.
- Van Os, B. J. H., Middelburg, J. J. y de Lange, G. J. (1991). Possible diagenetic mobilization of barium in sapropelic sediments from the eastern Mediterranean. *Marine Geology*

100, 125–136.

- Varma, A. K., Mishra, D. K., Samad, S. K., Prasad, A. K., Panigrahi, D. C., Mendhe, V. A. y Singh, B. D. (2018). Geochemical and organo-petrographic characterization for hydrocarbon generation from Barakar Formation in Auranga Basin, India. *International Journal of Coal Geology*, 186, 97-114.
- Vassoevich, N. V., Korchagina Y. I., Lopatin, N. V. y Chernvshev V. V. (1970). Principal phase of Oil formation. *Moscov. Univ. Vestnik* 6, 3-27. 1969 (en ruso). Traducción al Inglés *International Geological Review* 12, 1276-1296.
- Vorliceck, T. P. y Helz, G. R. (2002). Catalysis by mineral surfaces: implications for Mo geochemistry in anoxic environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 3679–3692.
- Vorliceck, T. P., Kahn, M. D., Kasuza, Y. y Helz, G. R. (2004). Capture of molybdenum in pyrite-forming sediments: role of ligand-induced reduction by polysulfides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 547–556.
- Vink, S., Chambers, R. M. y Smith, S. V. (1997). Distribution of phosphorus in sediments from Tomales Bay, California. *Mar. Geol.* 139, 157–179.
- Veiga, G. D., Spalletti, L. A. y Schwarz, E. (2009). Esquema estratigráfico secuencial de alta resolución para los depósitos del Jurásico Inferior a Medio (Grupo Cuyo) en el sector central de la Cuenca Neuquina. Integración de información de afloramientos y subsuelo. XII Congreso Geológico Chileno, Santiago, Chile, S10_041.
- Vergani, G. D., Tankard, A. J., Belotti, H. J. y Welsink, H. J. (1995). Tectonic evolution and paleogeography of the Neuquén Basin, Argentina. *Petroleum Basins of South America*. American Association of Petroleum Geologists. *Memoir* 62, 383-402.

- Vergani, G., Tankard, A., Belloti, H. y Welsink, H. (1996). Tectonic evolution and paleogeography of the Neuquén basin, Argentina. *Petroleum basins of south America*. AAPG. Memoir 62, 383–402.
- Villar, H., Legarreta, L., Cruz, C., Laffitte, G. y Vergani, G. (2005). Los cinco sistemas petroleros en el sector sudeste de la Cuenca Neuquina: Definición geoquímica y comparación a lo largo de una transecta de 150 Km. VI Congreso de Exploración Desarrollo de Hidrocarburos, Mar del Plata, IAPG.
- Volkheimer, W. (1973). Palinología estratigráfica del Jurásico de la Sierra de Chacaico y adyacencias (Cuenca Neuquina, Argentina). I. Estratigrafía de las Formaciones Sierra de Chacaico (Pliensbachiano), Los Molles (Toarciano), Cura Niyeu (Bajociano) y Lajas (Caloviano Inferior). *Ameghiniana* 10(2), 105–109.
- Volkheimer, W. (1974). Palinología estratigráfica del Jurásico de la Sierra de Chacaicó y adyacencias (Cuenca Neuquina). II. Descripción de los palinomorfos del Jurásico inferior y Aaleniano (Formaciones Sierra Chacaicó y Los Molles). *Ameghiniana* 11(2), 135–172.
- Volkheimer, W. y Melendi, D. L. (1976). Palinomorfos como fósiles guía (3ª parte). Técnicas del laboratorio palinológico. *Revista Minera de Geología y Mineralogía*, 37, 1–15.
- Volkheimer, W. y Quattrocchio, M. (1993). Formación Sierra Chacai Co. En: Riccardi, A. C. y Damborenea, S. (Eds.), *Léxico estratigráfico de la Argentina*, Serie B, N° 21, pp. 393–394.
- von Hillebrandt, A. (1981). Faunas de amonites del Liásico inferior y medio (Hettangiano hasta Pliensbachiano) de América del Sur (excluyendo Argentina). En: Volkheimer, W. y E. Musacchio (Eds.): *Cuencas Sedimentarias del Jurásico y Cretácico América del Sur*, 2, 499–538.

- Wang, J., Baskaran, M., Cukrov, N. y Du, J. (2022). Geochemical mobility of ^{137}Cs in marine environments based on laboratory and field studies. 2022. *Chemical Geology*, Volume 614.
- Wanty, R. B. y Goldhaber, R. (1992). Thermodynamics and kinetics of reactions involving vanadium in natural systems: accumulation of vanadium in sedimentary rock. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 171–183.
- Washburn, K. E. y Birdwell, J. E. (2013). Multivariate analysis of ATR-FTIR spectra for assessment of Oil shale organic geochemical properties. *Organic Geochemistry*, 63, 1-7.
- Weaver, C. (1931). Paleontology of the Jurassic and Cretaceous of West Central Argentina. University of Washington. Memoir 1, 1- 469. Seattle.
- Weaver, C. E. (1942). Geology of the Chachil area, Neuquén Province, Argentina. *Geological Society of America Bulletin*, 53(7), 1011–1036.
- Wedepohl, K. H. (1971). Environmental Influences on the Chemical Composition of Shale and Clays. In L. H. Ahrens, F. Press, S. K. Runcom, y H. C. Urey (Eds.), *Physics and Chemistry of the Earth* (Vol. 8, pp. 305-335). Oxford: Pergamon Press.
- Wedepohl, K. H. (1991). The composition of the upper Earth's crust and the natural cycles of selected metals. In: Merian, E. (Ed.), *Metals and their Compounds in the Environment*. VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, pp. 3–17.
- Wehausen, R. y Brumsack, H. J. (2000). Chemical cycles in Pliocene bearing and sapropel-barren eastern Mediterranean sediments. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 158, 325– 352.
- Weisert, H., Lini, A., Föllmi, K. B. y Kuhn, O. (2008). Correlations of Early Cretaceous carbon

- isotope stratigraphy and platform drowning events: A possible link. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 137(3-4), 189-203.
- Welte, D. H. y Leythaeuser, D. (1983). Generation of hydrocarbons in source rocks. *Naturwissenschaften*, 70, 53-9.
- Whitaker, M. F. (1984). The usage of palynology in definition of Troll Field geology, in *Reduction of Uncertainties in Innovative Reservoir Geomodelling*, 6th Offshore Northern Seas Conference and Exhibition, Stavanger 1984, Norsk Petroleumsforening, Paper G6, 44 pp.
- Whitaker, M. F., Giles, M. R. y Cannon, S. J. C. (1992). Palynological review of the Brent Group, UK sector, North Sea. *Geological Society, London, Special Publications*, 61(1), 169-202.
- Whitelaw, P., Ugunu, C. N., Stevens, L. A., Meredith, W., Snape, C. E., Vane, C. H., Moss-Hayes, V. y Carr, A. D. (2019). Shale gas reserve evaluation by laboratory pyrolysis and gas holding capacity consistent with field data. *Nature Communications*, 10.
- Whitfield, M. (2002). Interactions between phytoplankton and trace metals in the ocean. *Adv. Marine Biology* 41, 3–120.
- Wiesner, M. G., Haake, B. y Wirth, H. (1990). Organic facies of surface sediments in the North Sea. *Organic Geochemistry* 15, 419-32.
- Wignall, P. B. y Maynard, J. R. (1993). The sequence stratigraphy of transgressive black shales. En: Katz, B. J., Pratt, L. M. (Eds.), *Source Rocks in a Sequence Stratigraphic Framework*. AAPG Studies in Geology, vol. 37, pp. 35–47.
- Wu, L., Hu, D., Lu Y., Liu R. y Liu X. (2016). Advantageous shale lithofacies of Wufeng Formation Longmaxi Formation in Fuling gas field of Sichuan Basin, SW China W.

Petroleum Exploration Development 43(2), 208–217.

Zavala, C. A. (1993). Estratigrafía y análisis de facies de la Formación Lajas (Jurásico medio) en el sector suroccidental de la Cuenca Neuquina. Provincia del Neuquén. República Argentina. Tesis Doctoral (Inédita), Universidad Nacional del Sur, Departamento de Geología: 259 p. Bahía Blanca, Argentina.

Zavala, C. A. (1996a). Sequence Stratigraphy in Continental to Marine Transitions. An Example from the Middle Jurassic Cuyo Group, South Neuquén Basin, Argentina. In *Advances in Jurassic Research* (Riccardi, A. C.; editor). Transtec Publications, GeoResearch Forum 1-2, 285-294. Switzerland.

Zavala, C. A. (1996b). High-Resolution Sequence Stratigraphy in the Middle Jurassic Cuyo Group, South Neuquén Basin, Argentina. In *Advances in Jurassic Research* (Riccardi, A. C.; editor). Transtec Publications, Geo-Research Forum 1-2, 295-304. Switzerland.

Zavala, C. y Arcuri, M. (2016). Intrabasinal and extrabasinal turbidites: Origin and distinctive characteristics. *Sedimentary Geology* 337, 36–54.

Zheng, Y., Anderson, R. F., van Geen, A. y Kuwabara, J. (2000). Authigenic molybdenum formation in marine sediments: a link to pore water sulfide in the Santa Barbara Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 4165–4178.

Zheng, Y., Anderson, R. F., van Geen, A. y Fleisheir, M. Q. (2002a). Preservation of non-lithogenic particulate uranium in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 3085–3092.

Zheng, Y., Anderson, R. F., van Geen, A. y Fleisheir, M. Q. (2002b). Remobilization of authigenic uranium in marine sediments by bioturbation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 1759–1772.

Zuur, A., Ieno, E. N. y Smith, G. M. (2007). *Analyzing Ecological Data Statistics for Biology and Health*. Springer Science y Business Media, Berlin, 672 p.

ANEXOS

- **Anexo 1**

Palinofacies, geoquímica orgánica, FRX, DRX de los perfiles Morro del Águila y El Matuasto.

- **Anexo 2**

Procesamientos estadísticos.