



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN GEOLOGÍA

**ALTERACIÓN REGIONAL DE LAS SEDIMENTITAS CRETÁICAS
EN LA DORSAL DE HUINCUL Y
EN EL DORSO DE LOS CHIHUIDOS.
SU RELACIÓN CON LA MINERALIZACIÓN DE CU Y CON LOS
HIDROCARBUROS, NEUQUÉN.**

ANA LAURA RAINOLDI

BAHÍA BLANCA

ARGENTINA

2015

PREFACIO

Esta tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado académico de Doctor en Geología de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Geología de la Universidad Nacional del Sur y en la Facultad de Geología y Petróleo de la Universidad Nacional del Comahue durante el período comprendido entre el 15 de junio de 2010 al 09 de diciembre de 2014, bajo la dirección de la **Dra. Marta B. Franchini** (CONICET, CPEM Centro Patagónico de Estudios Metalogénicos, Universidad Nacional del Comahue) y la **Dra. Nora N. Cesaretti** (Universidad Nacional del Sur).

Ana Laura Rainoldi

09 de diciembre de 2014
Departamento de Geología
UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el /..../..... , mereciendo
la calificación de (.....)

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecerle a mi directora de tesis, Marta Franchini por su guía y apoyo incondicional a lo largo del camino recorrido durante el desarrollo de la tesis. Por estar siempre presente, ofreciendo constantemente su conocimiento, experiencia y su dedicación. Por ser perseverante en la búsqueda de cumplir con los objetivos propuestos más allá de los obstáculos y dificultades, por compartir siempre con alegría cada paso transitado.

A mi co-directora de tesis, Nora Cesaretti, por su compañía a lo largo de todo este trayecto. Por estar siempre presente tanto en lo académico como en lo espiritual, por su optimismo y paciencia. Por su interés, dedicación y por su disposición incondicional.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por haberme otorgado dos becas de postgrado internas y por haber financiado los PIP n° 6043 y 1083 y a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica a través del Fondo para la Investigación Científica y Tecnológica (FONCyT) con el PICT n° 2010-2608, que ayudaron al financiamiento de la tesis

Al Departamento de Geología - Universidad Nacional del Sur y al Departamento de Geología de la Universidad Nacional del Comahue, por darme la posibilidad de tener un lugar de trabajo propicio para el desarrollo de mis actividades de tesis.

A Adolfo Giusiano, por haber compartido desinteresadamente su conocimiento de la cuenca y de los prospectos de cobre, por su valiosa colaboración en el campo como en el procesamiento de los datos.

Quiero agradecer a la empresa Orión del Sur S.A. por haberme brindado acceso a la zona de estudio como así también información de las campañas de exploración. Un agradecimiento especial a Eduardo Bouhier, geólogo de la empresa Orión del Sur S.A., por hacer posible tantas idas al campo, por el apoyo logístico, el buen humor y por estar siempre dispuesto a colaborar.

A Josefina Pons y Agnes Impiccini siempre dispuestas a ayudarme a resolver mis dudas, por estar siempre presentes.

A Juan Carlos Gómez por haberme recibido y entrenado en el uso de softwares de mapeo y procesamientos de imágenes satelitales. Por su excelente predisposición para colaborar y por ser una excelente persona.

A Oscar Limarino por haberme recibido y asesorado en la interpretación de datos de campo como en el procesamiento de las rocas sedimentarias.

A Daniel Beaufort y Patricia Patrier, por haberme recibido en su lugar de trabajo, haberme acompañado en los dos meses de mi estadía en Poitiers, por darme la oportunidad de vivir esta fabulosa experiencia.

A Adrian Boyce por haberme recibido un mes en su laboratorio y por haberme asesorado en la interpretación de los resultados.

A mis compañeras de oficina y amigas Guada y Nati, por compartir con alegría cada día.

A todos mis amigos, por todos los momentos compartidos, porque su amistad es un regalo del alma.

A Oli, por su compañía, alegría, incondicionalidad.

A mis abuelos, que me acompañan día a día, desde el alma.

A mi familia, por estar siempre presentes, por poder contar con ellos incondicionalmente. Por haberme apoyado a lo largo de toda mi vida, por creer en mí más allá de los logros y fracasos, por transmitirme amor, seguridad. Porque son únicos e irremplazables.

A Lucas, por ser mi compañero de la vida, por estar siempre a mi lado y por su incondicionalidad. Por haberme acompañado y apoyado a lo largo de la carrera, desde trabajo de campo como en el día a día. Por hacer que la vida sea más bella.

RESUMEN

Las manifestaciones de cobre de la Cuenca Neuquina ubicadas en el Dorso de los Chihuidos-DCh- y la Dorsal de Huincul-DH-, corresponden a la clase de depósito de cobre tipo *red-bed*. Los prospectos estudiados (Grillo, Sapo Sur, Barda González y El Porvenir) están alojados en las areniscas decoloradas dentro de estratos rojos de las formaciones Huincul y Portezuelo (Grupo Neuquén). Durante la diagénesis temprana de las areniscas se formaron: *coatings* de hematita, caolinita (60°C), crecimientos secundarios de cuarzo (70°C) y albita ($\geq 90^\circ\text{C}$), analcima y calcita (I) (76°-84°C). El empaquetamiento abierto de las areniscas, la significativa porosidad y la historia de soterramiento (hasta 2000m), indican que la compactación fue moderada.

Durante la tectónica andina, en el Terciario, la reactivación de fallas y el desarrollo de chimeneas de gas, permitieron la conexión de reservorios profundos con los niveles someros del Grupo Neuquén, resultando en numerosos episodios de migración de hidrocarburos y salmueras. Las reacciones redox entre las areniscas rojas, las aguas de formación y los hidrocarburos generaron la disolución de clastos y cementos y la liberación de Fe^{2+} y S que fueron removidos o incorporados en pirita por reducción termoquímica (TSR) ($\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}} +10,2\%$) o biogénica (BSR) ($\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}} -60,2\%$ a $+18,2\%$) del sulfato, dando lugar a las areniscas blancas. La calcita (II) precipitó de un sistema heterogéneo formado por fluidos acuosos (4,18%-8,68% en peso NaCl eq.) calientes (94°-144°C) y por hidrocarburos. Este carbonato registra una fuente de $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ liviano (hasta -9,97‰) producto de la oxidación de los hidrocarburos. En el frente redox del sistema precipitaron montmorillonita, interestratificado clorita/esmectita \pm illita/esmectita, hematita secundaria y vanadio, formando las areniscas grises y marrones.

Durante un nuevo pulso de migración de fluidos, las salmueras oxidadas, que probablemente lixiviaron S y Cl de las evaporitas y Cu de las areniscas rojas y del basamento ígneo subyacentes, precipitaron los sulfuros de Cu-Fe en las areniscas blancas, en contacto con los hidrocarburos. En el DCh precipitó pirita y luego calcosina-djurleita ($\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}} -45,2\%$ a $-41,7\%$) a temperaturas $<100^\circ\text{C}$ por BSR en un sistema abierto, con una fuente ilimitada de azufre y con metano como agente reductor. En la DH, pirita fue reemplazada por bornita y calcopirita ($\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}} +12,3\%$) a temperaturas $>100^\circ\text{C}$ consumiendo el azufre removilizado de la pirita ($\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}} +10,2\%$). A temperaturas $<100^\circ\text{C}$, calcosina-espionkopita ($\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ hasta -11,7‰) reemplazaron a pirita y bornita a partir de la mezcla del S más pesado de los sulfuros previos con un S más liviano generado por BSR y también precipitaron in situ a partir del S biogénico. Calcita tardía (III) precipitó en contacto con los sulfuros a

bajas temperaturas (hasta 89°C). La composición isotópica de este carbonato ($\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ -9‰ a -32‰) sugiere una mayor incorporación del C orgánico por oxidación de los hidrocarburos durante los procesos redox.

La yacencia de la mineralización en las areniscas decoloradas y en estructuras discordantes con la roca de caja junto a la estrecha relación de la mineralización con los hidrocarburos, indican su origen epigenético. Esta mineralización, asociada a la migración de fluidos a escala regional, acentúa el rol de los hidrocarburos en las reacciones orgánicas-inorgánicas desencadenantes de procesos mineralizantes.

ABSTRACT

In the Chihuidos High (DCh) and Huincul Ridge (DH), Neuquén Basin, copper mineralization belongs to *red-bed type* sediment-hosted copper deposits. Grillo, Sapo Sur, Barda González and El Porvenir districts occur within bleached red beds of Huincul and Portezuelo Formations (Neuquén Group). During early diagenesis the following mineral sequence precipitated: hematite coatings, kaolinite (60°C), quartz (70°C) and albite ($\geq 90^\circ\text{C}$) overgrowths, analcite and calcite (I) (76°-84°C). Open sandstone packaging, significant porosity and burial history (up to 2000m depth) suggest moderate compaction

During Andean tectonic deformation, in the Tertiary, reactivation of basement faults and development of gas chimneys, lead to the connection of deep reservoirs with the shallow stratas of the Neuquén Group, resulting in several stages of basinal brine and hydrocarbon migrations. Redox reactions developed among red stratas and related oxidizing-water formations with hydrocarbons, formed the bleached sandstones characterized by detrital and authigenic mineral dissolution, release of Fe^{2+} and S that were removed or precipitated as pyrite by either thermochemical (TSR) ($\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}} +10.2\text{‰}$) or bacteria sulfate reduction (BSR) ($\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}} -60.2\text{‰}$ and $+18.2\text{‰}$). Precipitation of calcite (II) from warm (94-144°C) aqueous (4.18% to 8.68% wt. NaCl eq.) fluids and hydrocarbons, record a depleted $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ source (up to -9.97‰) resulted by hydrocarbons oxidation. At the redox front, montmorillonite, interstratified chlorite/smectite \pm illite/smectite, secondary hematite, and V precipitated, resulting in the development of the gray and brown sandstones.

During a renewed stage of fluid migration, oxidized brines, charged with S and Cl from the underlying evaporites and Cu leached from the underlying red beds and igneous basement, precipitated Cu-Fe sulfides in bleached sandstones at the hydrocarbons interface. At DCh, first precipitated pyrite and then chalcocite-djurleite ($\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}} -45.2\text{‰}$ to -41.7‰) at temperatures $<100^\circ\text{C}$ by BSR in an open system with an unlimited source of sulfate and methane as a reductant. At DH, pyrite was replaced by chalcopyrite and bornite ($\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}} +12.3\text{‰}$) at temperatures $>100^\circ\text{C}$ consuming the S remobilized from the former pyrite ($\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}} +10.2\text{‰}$). At $<100^\circ\text{C}$ chalcocite-spionkopite ($\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ up to -11.7‰) replaced pyrite-bornite-chalcopyrite and may precipitated from heavier S of previous sulfides and lighter S generated from BSR; chalcocite-spionkopite also precipitated in situ, from the biogenic S. Calcite gangue (III) associated with sulfides formed at low temperatures (up to 89°C). The isotopic composition of this carbonate ($\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ -9‰ a -32‰), suggest an increase of organic C related to hydrocarbon oxidation produced during redox processes.

Mineralization related to bleached sandstones and hydrocarbons together with the

presence of crosscutting mineralized structures, suggest an epigenetic origin for the mineralization. The mineralization, related to basin-wide fluid migration, enhance organic-inorganic reactions as a plausible trigger to metals precipitation.

Certifico que fueron incluidos los cambios y correcciones sugeridos por los jurados

ÍNDICE

CAPITULO I	Páginas
Presentación, Antecedentes y Objetivos	1
1.1. Introducción	2
1.2. Historia de la exploración	3
1.2.1. Antecedentes científicos	5
1.2.2. Antecedentes mineros	5
1.3. Objetivos	7
1.3.1. Objetivo general	7
1.3.2. Objetivos específicos	7
1.4. Bibliografía	10
CAPITULO II	
Geología de las Áreas de Estudio	13
2.1. Introducción	14
2.2. Metodología	14
2.3. Evolución de la Cuenca Neuquina	15
2.4. El Dorso de los Chihuidos	20
2.4.1. Evolución geológica del Dorso de los Chihuidos	20
2.4.2. Geología del Dorso de los Chihuidos en el área de los prospectos de Cu	22
2.4.3. El sistema petrolero del Dorso de los Chihuidos	23
2.5. La Dorsal de Huincul	26
2.5.1. Evolución geológica de la Dorsal de Huincul	26
2.5.2. Geología del área Barda González	30
2.5.3. Geología del área El Porvenir	31
2.5.4. El sistema petrolero de la Dorsal de Huincul	32
2.6. Estratigrafía del Grupo Neuquén	33
2.7. Resultados	36
2.7.1. Estratigrafía de la Formación Huincul, Dorso de los Chihuidos	36
2.7.2. Estratigrafía de la Formación Huincul, Dorsal de Huincul	39
2.8. Conclusiones	41
2.9. Bibliografía	43

CAPITULO III

Alteración de las Areniscas Rojas Cretácicas Parte I “Desarrollo de un Sistema Redox”	46
3.1. Introducción	49
3.2. Metodología	49
3.2.1. Trabajos de campo y de laboratorio preliminares	49
3.2.2. Trabajos de laboratorio	50
3.3. Resultados	53
3.3.1. Determinación de facies diagenéticas en un sistema redox	53
3.3.2. Distribución espacial de las facies diagenéticas	55
3.3.3. Petrografía y composición modal de las formaciones Candeleros, Huincul y Portezuelo	57
3.3.4. Facies de areniscas rojas	63
3.3.4.1. Prospectos Sapo Sur y Grillo - Dorso de los Chihuidos	63
3.3.4.2. Prospectos El Porvenir y Barda González - Dorsal de Huincul	64
3.3.5. Facies de areniscas alteradas	66
3.3.5.1. Prospectos Sapo Sur y Grillo - Dorso de los Chihuidos	66
3.3.5.2. Prospectos El Porvenir y Barda González - Dorsal de Huincul	72
3.3.6. Caracterización mineralógica de los minerales arcillosos autigénicos	75
3.3.6.1. Difractometría de rayos X	75
3.3.6.2. Espectrografía de infrarrojo	78
3.3.6.3. Micro-análisis de rayos X (EDX)	80
3.3.7. Caracterización del bitumen	82
3.4. Discusión	83
3.4.1. Procesos diagenéticos desarrollados durante el enrojecimiento y soterramiento de la sucesión sedimentaria	85
3.4.2. Historia diagenética asociada a la migración de hidrocarburos	88
3.4.3. Desarrollo de un frente redox	91
3.4.4. Caracterización del hidrocarburo y determinación de la roca madre	95
3.5. Conclusiones	95

3.6. Bibliografía	97
CAPITULO IV	
Alteración de las Areniscas Rojas Cretácicas Parte II “Caracterización Química del Sistema Redox”	110
4.1. Introducción	111
4.2. Metodología	111
4.2.1. Trabajo de campo	111
4.2.2. Trabajo de laboratorio	111
4.2.3. Balance de masas	112
4.3. Resultados	115
4.3.1. Balance de masas	115
4.3.1.1. Selección de la mejor isocona	115
4.3.1.2. Análisis del balance de masas en los perfiles del Dorso de los Chihuidos	118
4.4. Discusión	121
4.4.1. Movilización de los elementos entre las areniscas rojas y las areniscas blancas	122
4.4.2. Movilización de los elementos en el frente redox	124
4.5. Conclusión	125
4.6. Bibliografía	125
CAPITULO V	
Mineralización de Cu en las areniscas del Grupo Neuquén, Dorso de los Chihuidos y Dorsal de Huincul	128
5.1. Introducción	129
5.1.1. Características generales de las mineralizaciones de Cu estudiadas	129
5.2. Metodología	131
5.2.1. Trabajo de campo y de laboratorio preliminares	131
5.2.2. Análisis de las muestras por difracción de rayos X	132
5.2.3. Geoquímica de los sondeos y muestras de superficie	133
5.2.4. Análisis químico de los minerales	133
5.3. Resultados	134

5.3.1. Yacencia de la mineralización	134
5.3.2. Mineralogía de la mineralización	139
5.3.3. Geoeléctrica	148
5.3.4. Geoquímica	149
5.3.4.1. Caracterización geoquímica y distribución de los metales, DCh	151
5.3.4.2. Caracterización geoquímica y distribución de los metales, prospecto Barda González, Dorsal de Huincul	154
5.3.4.3. Caracterización geoquímica y distribución de los metales, prospecto El Porvenir, Dorsal de Huincul	157
5.4. Discusión-Consideraciones Finales	156
5.4.1. Yacencia de la mineralización	156
5.4.2. Geoeléctrica	159
5.4.3. Mineralogía y geoquímica	160
5.4.3.1. Mineralización hipogénica	160
5.4.3.2. Mineralización supergénica	162
5.4.4. Posibles fuentes de los metales y del azufre	164
5.5. Bibliografía	165
CAPITULO VI	
Estudio de las Inclusiones Fluidas en los Minerales Formados Durante la Diagenesis, la Alteración y la Mineralización de las Areniscas del Grupo Neuquén.	182
6.1. Introducción	183
6.2. Metodología	183
6.2.1. Petrografía de las inclusiones fluidas en luz transmitida	183
6.2.2. Petrografía de las inclusiones fluidas con ensayos de fluorescencia	184
6.2.3. Microtermometría	185
6.3. Resultados	185
6.3.1. Prospectos Grillo y Sapo Sur	186
6.3.1.1. Calcita (I) en areniscas rojas	186
6.3.1.2. Calcita (II) en areniscas blancas	187
6.3.1.3. Calcita (III) en areniscas mineralizadas	192

6.3.2. Prospecto Barda González	197
6.3.2.1. Calcita II	197
6.3.2.2. Calcita III y IV	197
6.3.3. Prospecto El Porvenir	198
6.3.3.1. Analcima en areniscas rojas y blancas	198
6.3.3.2. Calcita (II) en areniscas blancas	199
6.4. Discusión	203
6.4.1. Caracterización de los fluidos presentes en la diagénesis temprana, alteración y mineralización	203
6.4.1.1. Prospectos Sapo Sur y Grillo, DCh	203
6.4.1.2. Prospecto Barda González	208
6.4.1.3. Prospecto El Porvenir	209
6.5. Conclusiones	210
6.6. Bibliografía	212
CAPITULO VII	
Estudio de los Isótopos Estables en los Minerales Formados Durante la Diagenesis, la Alteración y la Mineralización de las Areniscas del Grupo Neuquén.	214
7.1. Introducción	215
7.2. Metodología	215
7.2.1. Análisis isotópicos	215
7.2.1.1. Análisis isotópicos $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ y $\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}}$ en arcillas	216
7.2.1.2. Análisis isotópicos $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ en carbonatos y materia orgánica	217
7.2.1.3. Análisis isotópicos $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ en sulfuros y sulfatos	218
7.3. Resultados	219
7.3.1. Caracterización isotópica	219
7.3.1.1. Análisis de $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ y $\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}}$ en arcillas del prospecto Sapo Sur, DCh	219
7.3.1.2. Análisis de $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ en carbonatos y restos vegetales	219
7.3.1.3. Análisis de $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ en sulfuros y sulfatos	222
7.4. Discusión	225
7.4.1. Evolución de $\delta^{18}\text{O}$ y δD durante la diagénesis temprana y la	225

migración de hidrocarburos, DCh	
7.4.1.1. Caolinita	226
7.4.1.2. Esmectita e interestratificado clorita-esmectita	227
7.4.2. Origen de la materia orgánica	228
7.4.3. Fuentes de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ - Condiciones de precipitación de calcita	228
durante la diagénesis, alteración y mineralización - DCh y DH	
7.4.4. Origen del azufre y mecanismos de precipitación del cobre	231
7.5. Conclusiones	235
7.6. Bibliografía	237
CAPITULO VIII	
Génesis de los prospectos de cobre hospedados en las rocas sedimentarias del Grupo Neuquén, Cuenca Neuquina	243

CAPÍTULO I

PRESENTACIÓN, ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

1. 1. INTRODUCCIÓN

Los depósitos de cobre hospedados en rocas sedimentarias (*Sediment-hosted Stratiform Copper*, SSC), representan el 32,6% de las reservas de cobre conocidas a nivel mundial (Gablina y Malinovskii 2008) (por ej. el cinturón de cobre Neoproterozoico de África con reservas de 140 Mt, Cailteux *et al.* 2005; Lubin-Sieroszowice en Polonia con 68 Mt, Wodzicki y Piestrzynski 1994; Dzhezkazgan en Kazakhstan con 22 Mt, Hitzman *et al.* 2005; Ngwako Pan en Botswana con 20 Mt, Schwartz *et al.* 1995). También son fuentes importantes de Ag, Co, Pb, Zn, U y algunos tienen Au y EGP (Elementos del Grupo del Platino). Se localizan en cuencas sedimentarias que contienen secuencias de rocas marinas, lacustres, evaporitas y estratos rojos continentales, en las cuales los procesos que forman la mineralización de Cu parecen ser muy comunes (Hitzman *et al.* 2005 y referencias allí citadas).

Los SSC han sido categorizados segundos en importancia luego de los depósitos de cobre porfírico (Kirkham 1989) y la clase de depósito de cobre de origen no ígneo más importante del mundo. Entre los yacimientos más importantes se encuentran Copperbelt en Africa Central (Mendelson 1961; Annels 1974; Selley *et al.* 2005), Kupferschiefer en Europa (Jowett 1989; Oszczeplaski 1989, 1999; Oszczeplaski y Rydzewski 1997), White Pine (White y Wright 1966, White 1971; Brown 1971), Spar Lake (Hayes y Einaudi 1986) y Redstone (Chartrand *et al.* 1989; Lustwerk y Wasserman 1989) en América del Norte.

Mundialmente, los elementos que constituyen el sistema mineralización de Cu hospedada en rocas sedimentarias han sido muy bien estudiados a escala del yacimiento. Sin embargo, hay pocos estudios empíricos efectuados a escala de la cuenca en donde se localizan (Hitzman *et al.* 2005 y referencias allí citadas). Estos últimos son necesarios para comprender mejor el origen de estos yacimientos y construir modelos de exploración más sólidos.

En Argentina, a principios del siglo XX se descubrieron varios prospectos de cobre hospedados en las rocas sedimentarias cretácicas del noroeste argentino (Juramento; Durieux y Brown 2007) y en las sedimentitas jurásico-cretácicas de la Cuenca Neuquina. En la actualidad, en la Cuenca Neuquina se conocen 20 manifestaciones de SSC que constituyen una potencial región metalífera (Fig. 1.1).

La Cuenca Neuquina reúne todos los requisitos para generar yacimientos de Cu hospedados en rocas sedimentarias de gran tamaño y económicamente importantes. Con 124.000 km² de superficie, representa una de las cuencas sedimentarias más importantes de la Argentina y la provincia productora de hidrocarburos más importante del sur de Sudamérica (Howell *et al.* 2005). Contiene espesas secuencias de rocas madres que han generado

hidrocarburos; proceso que estuvo acompañado de grandes volúmenes de fluidos acuosos (Surdam *et al.* 1984, 1989).

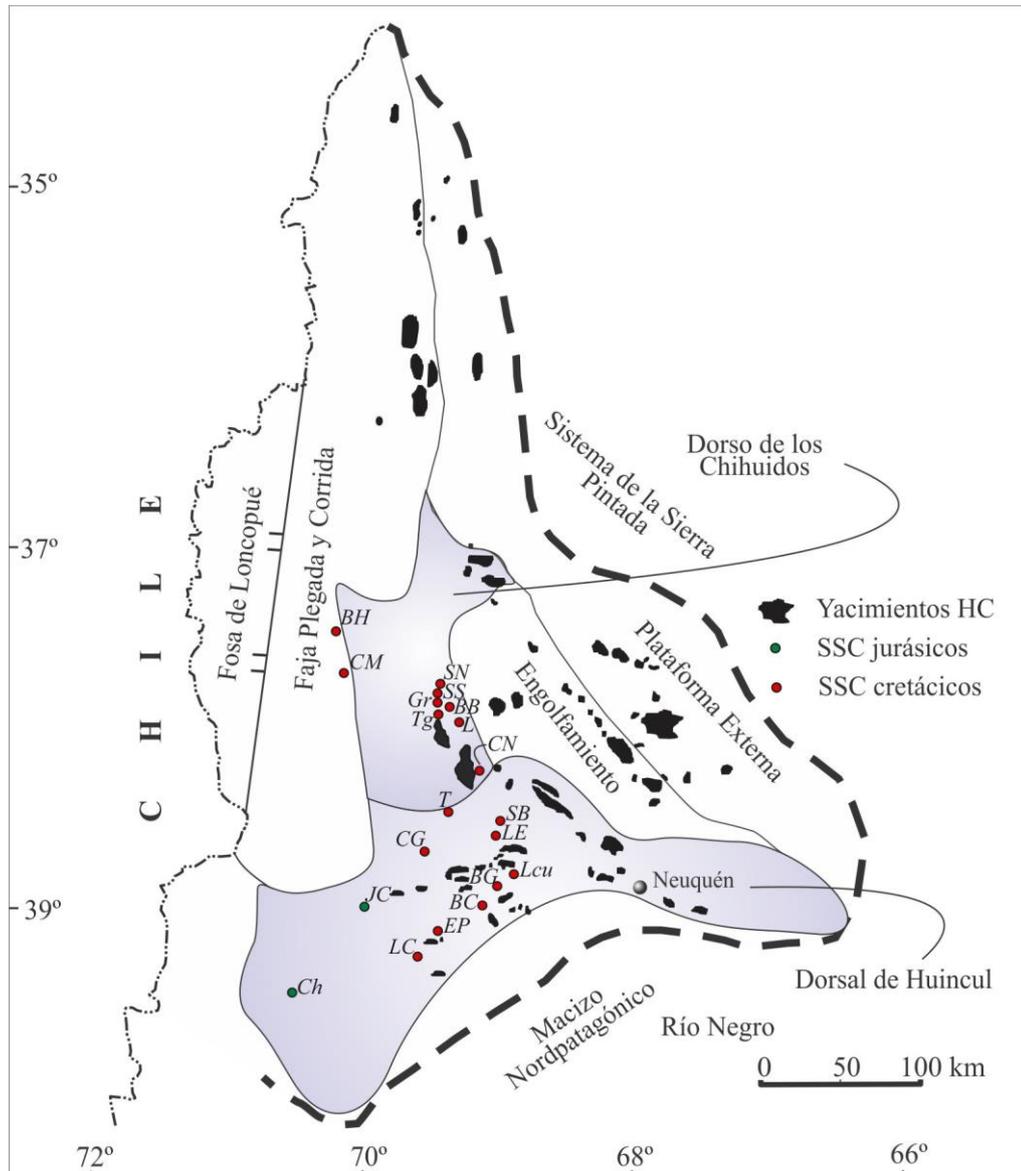


Figura 1.1. Localización de los prospectos de cobre hospedados en rocas sedimentarias jurásicas (verde) y cretácicas (rojo), de los yacimientos hidrocarbúricos y de las principales unidades morfoestructurales de la Cuenca Neuquina (modificado de Giusiano y Bouhier 2009). *Abvs.:* BB: Borde Blanco, BC: Barda Colorada, BG: Barda González, BH: Balsa Huitrín, CG: Cantera Grande, CN: Campesino Norte, CM: Cerro Mesa, Ch: Charahuilla, EP: El Porvenir, Gr: Grillo, JC: Juan Carlos, L: Loro, LC: La Cuprita, Lcu: La Cuprosa, LE: La Esperanza, SB: Sauzal Bonito, SN: Sapo Norte, SS: Sapo Sur, T: Tordillo, Tg: Tortuga.

La historia geológica y de subsidencia de la Cuenca Neuquina (7000 m de sedimentos) en el lapso de tiempo transcurrido desde la depositación de los sedimentos continentales en el Jurásico (formaciones Challacó y Tordillo) y en el Cretácico (formaciones Centenario y Rayoso, Grupo Neuquén), es claramente suficiente como para haber generado los procesos diagenéticos necesarios para transformar estos sedimentos en estratos rojos. La disponibilidad

del Cu está relacionada al proceso diagenético de enrojecimiento de los sedimentos continentales (alteración de máficos, liberación del hierro y del cobre además de otros metales, formación de óxidos-hidróxidos de hierro con el Cu adsorbido, transformación de óxidos e hidróxidos en hematita; Walker 1989) que es inmediatamente posterior a la sedimentación y dura millones de años (Brown 2005). La cuenca también contiene rocas fuente de azufre (formaciones Auquilco y Huitrín) y otros metales.

Las aguas de formación de la Cuenca Neuquina tienen concentraciones elevadas de cloruros. Por ejemplo, las aguas de formación del reservorio de la Formación Lotena en la DH contienen entre 60 y 80 g/l de cloruros (Schiuma *et al.* 2002). Las aguas de formación de la Formación Tordillo en el yacimiento Loma la Lata contienen 70 g/l de cloruros (Maretto *et al.* 2002). En el DCh, las aguas de formación de la Formación Mulichinco contienen 62 g/l de cloruros (YPF.Nq.CNo.x-1. 1978). Con estos porcentajes de cloruros (Hitzman *et al.* 2005), las aguas de formación pudieron ser capaces de lixiviar el cobre y otros metales de los estratos continentales rojos, que en la DH alcanzan un espesor de ~2000 m y en el DCh alcanzan un espesor de ~3000 m (formaciones Lotena, Tordillo, Centenario, Grupo Neuquén), y de otras rocas, y transportarlos a los estratos superiores en los sucesivos pulsos migratorios de los hidrocarburos acaecidos desde el Cretácico Inferior al Mioceno (Legarreta *et al.* 2003).

Los numerosos prospectos de Cu (Ag-U-V) y los cientos de kilómetros cúbicos de afloramientos de rocas sedimentarias alteradas y decoloradas en la Cuenca Neuquina, son evidencias de que la colección de metales y su depositación han operado con intensidad y en forma repetitiva. Por lo tanto, grandes volúmenes de fluidos fueron necesarios para la preparación de la roca, el transporte y la posterior acumulación de los metales. Un elemento común a todos los prospectos es la asociación espacial de los minerales de Cu con hidrocarburos degradados. Descifrar el rol de los hidrocarburos en la génesis de estos depósitos es fundamental dado que la Cuenca Neuquina, con 2075,5 millones de barriles de petróleo y 17 tcf (trillones de pies cúbicos) de gas de recursos descubiertos (Giusiano *et al.* 2011 y referencias allí citadas), es la principal cuenca gasífera y la segunda cuenca productora de petróleo de la Argentina. Con estas características, la Cuenca Neuquina reúne una serie de elementos favorables para albergar yacimientos de Cu hospedados en rocas sedimentarias económicamente explotables.

Aún no se conocen las causas que ocasionan la alteración de los estratos rojos que hospedan la mineralización, la precipitación del Cu (Ag-U-V) y no existen guías para explorar nuevas manifestaciones y aumentar las reservas. Se han esbozado algunos modelos genéticos hipotéticos, pero no se han realizado trabajos científicos aplicando tecnologías innovadoras

que permitan conocer el origen del Cu (Ag-U-V) y los procesos que provocaron su precipitación y concentración, con el fin de establecer guías prospectivas más sólidas para ampliar las reservas y/o encontrar nuevas mineralizaciones.

1. 2. HISTORIA DE LA EXPLORACIÓN

1. 2. 1. Antecedentes del descubrimiento de las manifestaciones de cobre hospedadas en rocas sedimentarias

Los primeros datos sobre las manifestaciones de cobre en la Cuenca Neuquina se presentan en [Rasmuss \(1922\)](#) donde el autor describe impregnaciones de cobre al norte del río Neuquén producto de la acción volcánica de las andesitas de la Sierra de Huantraico. El primero en reconocer las mineralizaciones de cobre asociadas a bitumen en los “Estratos con dinosaurios” (Grupo Neuquén) es [Whichmann \(1927\)](#). En la década del 40-50, [Fernandez Aguilar \(1945\)](#) y luego [Granero Hernández y Schmidt \(1956\)](#) realizan las primeras estimaciones de reservas de los prospectos ubicados en las inmediaciones de la Dorsal de Huincul, sin aportar estudios de índole genética. Durante el desarrollo del Plan Cordillerano [Nuñez \(1968\)](#) y [Soto et al. \(1968\)](#) continúan los estudios en la zona y les asignan un origen hidrotermal a estas manifestaciones. [Reinoso \(1975\)](#) es la primera en asignarles a estas manifestaciones un origen sedimentario. En este mismo año, [Ramos \(1975\)](#) postula una relación directa entre la importancia y distribución de la mineralización de Cu con la tectónica y con los cambios climáticos, otorgándole un origen epigenético, donde la precipitación del Cu se genera por reducción asociada a la presencia de materia orgánica vegetal (troncos). [Lyons \(1999\)](#) realiza un estudio en varios prospectos adjudicándoles un origen hidrotermal a los fluidos mineralizantes en el cual las aguas provenientes del orógeno andino, con pH y temperaturas elevados, dieron lugar a la decoloración de las areniscas y en presencia de materia orgánica, principalmente troncos y bitumen, generaron la precipitación del cobre. [Giusiano et al. \(2006\)](#) proponen un origen epigenético y por primera vez estos autores citan a los hidrocarburos como la fuente reductora móvil de las salmueras mineralizantes procedentes de subsuelo. Estudios posteriores mantienen este modelo sobre el origen epigenético de la mineralización cuprífera asociada a los hidrocarburos ([Giusiano et al. 2008](#); [Giusiano y Bouhier 2009](#); [Pons et al. 2009, 2013, 2015](#); [Rainoldi 2012](#)).

1. 2. 2. Antecedentes mineros

Durante la década del 30 una empresa local lleva a cabo una exploración a escala pequeña de las manifestaciones conocidas hasta el momento, entre ellas Barda González,

Cerro Granito, Tordillos y Cerro Mesa (Campbell 2002). En la década del 40 la producción de minerales de cobre toma cierta importancia, llegando a producir 2000 toneladas de mineral de cobre de la mina El Porvenir en el año 1943 (Casé y Danieli 1996), lo cual ubicó al entonces territorio Nacional del Neuquén como uno de los principales productores de minerales de cobre (Danieli 1997). Fernandez Aguilar (1945) y luego Granero Hernández y Schmidt (1956) realizan el primer trabajo de reconocimiento y cubicación de las manifestaciones de cobre en los prospectos El Porvenir, Tordillo y Barda González, a través de pozos y calicatas. En la década del 50 los dueños de las propiedades exploran Cerro Granito y Tordillos con calicatas y obtienen resultados negativos (Campbell 2002). En 1973 Sudam-consult y Asociados realizan estudios de producción en la zona obteniendo resultados negativos debido a los altos costos de la extracción y transporte del mineral (Danieli 1997). Posteriormente, entre los años 1992 y 1998, Polimet-Degerstrom, Polimet-MIM llevan a cabo un programa sistemático de exploración en el cual identifican 22 proyectos de exploración, cuyo posterior renombramiento culminará con la presencia de 20 manifestaciones en la actualidad (Fig. 1.1), 11 de los cuales son perforados por circulación con aire reverso, con un total de 22.352 m perforados. Los proyectos perforados incluyen a Barda González, Cerro Granito, Tordillos, Cerro Mesa, Sauzal Bonito, Borde Colorado, Challacó, La Olla, Santa Genoveva, Cutral Có y Campesino Norte. En esta etapa de exploración se re-evalúa el potencial de los principales prospectos (Barda González, Tordillos y Cerro Granito), se exploran nuevos prospectos (Campesino Norte y Sauzal Bonito) y se cubican recursos del orden de 50 Mt con 0,15 a 0,5 % Cu (Lyons 1999). En 1999, Río Tinto comienza con las primeras actividades de exploración en el área que incluyen mapeo de superficie, calicatas, trincheras y perforaciones mellizas a las realizadas por Polimet (7 sondeos con un total de 787 m de perforación) con el objetivo de corroborar si las leyes calculadas previamente habían sido subestimadas. Los valores que obtienen son similares a Polimet, por lo que Río Tinto abandona la exploración en la cuenca (Campbell 2002). Posteriormente, Thorson (2005) realiza un estudio sobre el potencial de los prospectos de Cu de la Cuenca Neuquina para la compañía Northern Orion Resources Inc. y finalmente, en el año 2006, Yamana Gold, a través Orión del Sur S.A., adquiere las propiedades mineras de Neuquén, empresa que continúa como titular de las propiedades. En este período Orión del Sur S.A. desarrolla una intensa campaña de exploración con mapeo de superficie, 13.300 m de sondeos perforados y 6.594,5 m lineales de tomografía eléctrica con el fin de incrementar las reservas de estos prospectos, objetivo que sostiene la empresa en la actualidad.

1. 3. OBJETIVOS

1. 3. 1. Objetivo general

El objetivo de la presente tesis doctoral consiste en analizar la alteración regional que presentan las sedimentitas del Grupo Neuquén en el ámbito de la Dorsal de Huincul y del Dorso de los Chihuidos y los sistemas formadores de mineralización Cu-(Ag-U-V), en el marco del análisis de la Cuenca Neuquina y del hábitat de los hidrocarburos, para obtener criterios claves sobre el origen, la evolución y expulsión de los fluidos mineralizadores y sumar guías prospectivas para futuros escenarios a explorar. Estos estudios regionales son necesarios para comprender mejor el origen de estas manifestaciones cupríferas y construir modelos de exploración más sólidos.

El conocimiento de la génesis y modelado geológico de las manifestaciones será útil, por un lado, para motorizar las inversiones de la pequeña y mediana minería a explotar yacimientos que, por sus reservas y tenores de cobre, son poco tentadores para las grandes empresas. Además, a través de la transferencia científica se incentivará a las empresas a reorientar las exploraciones y evaluar nuevas zonas de interés. El conocimiento de los pulsos de los distintos fluidos que alteraron y mineralizaron las rocas en superficie, con sus respectivas edades, permitirá conocer lo ocurrido en profundidad. En consecuencia, dado que estos fluidos incluyen hidrocarburos, estos datos serán muy útiles para las empresas petroleras que operan en la Dorsal de Huincul y en el Dorso de los Chihuidos.

Para este estudio se seleccionaron los prospectos más importantes del Dorso de los Chihuidos -Sapo Norte-Sapo Sur-Grillo-Loro-Borde Blanco- y dos prospectos localizados en la Dorsal de Huincul -El Porvenir y Barda González-. El área de estudio se extiende a lo largo del sector centro-sur de la Cuenca Neuquina, desde los 37° 40' S (Balsa Huitrín) hasta 39° 26' S (La Cuprita) y en sentido E-O desde los 68° 56' O (La Cuprosa) a los 69° 56' O (Balsa Huitrín), cubriendo un área total de ~90 km x 196 km (Fig. 1.1).

1. 3. 2. Objetivos específicos

Los objetivos específicos de la tesis son los siguientes:

- 1- Determinar los cambios litológicos verticales y laterales de las rocas sedimentarias en las áreas de estudio, estableciendo las variaciones de facies.
- 2- Determinar la presencia de estructuras en los afloramientos y establecer su relación con los rasgos estructurales principales de subsuelo.
- 3- Establecer la historia diagenética de las rocas sedimentarias que hospedan la mineralización

- 4- Determinar las paragénesis minerales de alteración y sus variaciones laterales y verticales.
- 5- Determinar las características de la mineralización y su relación con las rocas hospedantes y con el bitumen; también la cronología relativa entre los minerales diagenéticos, el bitumen y los minerales de cobre y otros metales. Distinguir canales y pulsos de migración (agua-petróleo-Cu-otros metales).
- 6- Analizar la geoquímica del bitumen que está en contacto con la mineralización. Indagar sobre la interacción entre ambos fluidos (agua-hidrocarburo) y entre éstos y la roca sedimentaria. Compararlos con los fluidos de reservorios de los yacimientos subyacentes.
- 7- Definir las características de los fluidos que intervinieron en la formación de los minerales de Cu y otros metales. Determinar el origen de los fluidos. Correlacionar estos datos con las composiciones de los minerales, de los fluidos del reservorio y con los datos experimentales termodinámicos publicados en la literatura específica. Determinar los procesos que intervinieron en la formación de la mineralización.
- 8- Establecer las posibles fuentes del Cu y otros metales, del S, C y del bitumen.
- 9- Establecer un modelo genético para las manifestaciones de Cu de la Cuenca Neuquina en la provincia del Neuquén y compararlo con los modelos establecidos para los yacimientos de Cu hospedados en rocas sedimentarias bien estudiados del mundo (por. ej. Cinturón cuprífero de Zambia, Paradox Basin en Estados Unidos, Kupferschiefer en Europa; [Hitzman et al. 2005](#) y referencias allí citadas). Identificar similitudes y diferencias.
- 10- Establecer los patrones de alteración de la roca sedimentaria que puedan servir como guías para la exploración de yacimientos en la región y también de posibles reservorios de hidrocarburos.

Siguiendo el plan propuesto, la tesis se ha dividido en 8 capítulos. En cada uno se detallan las metodologías utilizadas y la lista de los trabajos referenciados. En el capítulo I se presenta el área seleccionada para su estudio, los antecedentes de estudios y trabajos de exploración previos y los objetivos generales y específicos de la tesis.

En el capítulo II se brinda una revisión de la evolución geológica de las dos unidades morfoestructurales (DCh y DH) donde se localizan los prospectos de Cu, la geología de las áreas estudiadas, la secuencia de eventos tectónicos y su influencia en la depositación de algunas unidades del Grupo Neuquén. Se describen los sistemas petroleros, los episodios de migración de los hidrocarburos acaecidos en cada una de las unidades morfo-estructurales y su relación con los eventos tectónicos. Se caracterizan las litofacies y los elementos arquitecturales de la Formación Huincul, la principal roca hospedante de la mineralización.

En el capítulo III se analizan las areniscas hospedantes de la mineralización, sus características heredadas del ambiente de depositación y las relacionadas a la diagénesis temprana y aquellas producidas durante la alteración de estas unidades por fluidos reductores. Se proponen patrones de alteración y se establecen asociaciones mineralógicas para el reconocimiento de las areniscas rojas frescas y de las areniscas alteradas del Grupo Neuquén. Se comparan los diferentes patrones de alteración de las zonas investigadas, destacando similitudes y diferencias a escala regional.

En el capítulo IV se analizan las variaciones geoquímicas que tuvieron lugar durante el proceso de alteración, determinando los elementos inmóviles del sistema como las ganancias y pérdidas de los elementos químicos, las variaciones de masa y la redistribución de estos elementos movilizados en los distintos sectores del sistema redox.

En el capítulo V se brindan los resultados del estudio detallado de la mineralización cuprífera, que incluye las texturas, las composiciones químicas de los minerales y la paragénesis, la distribución de las anomalías geoelectricas y geoquímicas y se las correlaciona con el patrón de alteración previamente desarrollado en el capítulo III. Se analiza la relación entre las anomalías, las facies litológicas determinadas y las estructuras del área. Se estiman las condiciones de temperatura, pH, fugacidad del S en las que probablemente se formaron los minerales.

En el capítulo VI se brindan los resultados obtenidos del análisis de las inclusiones fluidas en varios minerales precipitados durante la diagénesis, la alteración y la mineralización de las areniscas del Grupo Neuquén en las áreas seleccionadas. El estudio de las inclusiones fluidas incluyó el análisis petrográfico, de fluorescencia y microtermometría para determinar las temperaturas y composiciones de los fluidos que formaron los minerales autigénicos y la mineralización de Cu.

En el capítulo VII se presenta la caracterización isotópica de los minerales precipitados durante la diagénesis, la alteración y la mineralización. Con estos datos se interpreta la fuente de los fluidos y su evolución durante la interacción de los fluidos extra e intraformacionales con las rocas hospedantes de la mineralización. En base a los fraccionamientos isotópicos (datos isotópicos + microtermométricos), se infieren los procesos que intervinieron en los distintos estadios de alteración-mineralización.

En el capítulo VIII se brinda el modelo genético de los prospectos de Cu hospedados en las rocas sedimentarias del Grupo Neuquén analizados en este trabajo. Este modelo se compara con otros del mundo. Estos resultados han permitido conocer los procesos responsables de la mineralización, la composición de las salmueras mineralizantes, los

mecanismos que intervinieron en la precipitación de los minerales de Cu y esbozar hipótesis sobre el origen del Cu y del S.

1. 4. REFERENCIAS

- Annels, A.E. 1974. Some aspects of the stratiform ore deposits of the Zambian Copperbelt and their genetic significance. En Bartholomé, P. (ed.) *Gisements Stratiformes et Provinces Cuprifères*. Société Géologique de Belgique, Liège: 235-254.
- Brown, A.C. 1971. Zoning in the White Pine copper deposit, Ontonogan County, Michigan. *Economic Geology* 66: 543–573.
- Brown, A.C. 2005. Refinements for footwall red-bed diagenesis in the sediment hosted stratiform copper deposits model. *Economic Geology* 100: 765-771.
- Cailteux, J., Kampunzu, A., Lerouge, C., Kaputo, A. y Milesi, J. 2005. Genesis of sediment-hosted stratiform copper–cobalt deposits, central African Copperbelt. *Journal of African Earth Sciences* 42: 134–158.
- Campbell, J. 2002. Historia de la Cuenca Neuquina y proyectos asociados 1999-2002. Informe inédito, Río Tinto.
- Casé, A. y Danieli, J. 1996. Recursos Minerales: Geología y Recursos Minerales del Distrito de Añelo, Provincia del Neuquén, República Argentina, *Anales* 25: 151-196.
- Chartrand, F.M., Brown, A.C., y Kirkham, R.V. 1989. Diagenesis, sulphides, and metal zoning in the Redstone copper deposit, Northwest Territories. En Boyle, R.W., Brown, A.C., Jefferson, C.W., Jowett, E.C. y Kirkham, R.V. (eds.) *Sediment-hosted Stratiform Copper Deposits*. Geological Association of Canada Special Paper 36: 189-206.
- Danieli, J.C. 1997. Recursos Minerales en Carta Geología y Recursos Minerales del Departamento Zapala. *Boletín N° 2: Secretaría de Producción y Turismo. Dirección de Minería, Zapala*. 173 p.
- Durieux, G. y Brown, A. 2007. Geological context, mineralization, and timing of the Juramento sediment-hosted stratiform copper–silver deposit, Salta district, northwestern Argentina. *Mineralium Deposita* 42: 879–899
- Fernández Aguilar, R. 1945. Los yacimientos de areniscas cupríferas del Neuquén. Dirección de Minas, Geología e Hidrología, *Publicación* 58: 1-27, Buenos Aires.
- Gablina, I.F. y Malinovskii, Yu.M. 2008. Periodicity of Copper Accumulation in the Earth's Sedimentary Shell. *Lithology and Mineral Resources* 33 (2): 136-153.
- Giusiano, A. y Bouhier, E. 2009. Mineralización de Cu en el Grupo Neuquén vinculada a la migración de hidrocarburos. Dorso de los Chihuidos, Neuquén, Argentina. *Boletín de Informaciones Petroleras* 11: 6-18.
- Giusiano, A., Franchini, M., Impiccini, A. y O'Leary, S. 2006. Mineralización de Cu asociada a bitumen en las areniscas cretácicas, prospecto Barda González, Neuquén, Argentina. *11° Congreso Geológico Chileno, Actas* 2: 255-258. Antofagasta.
- Giusiano, A., Franchini, M.B., Impiccini, A. y Pons, M.J. 2008. Mineralización de Cu en sedimentitas Mesozoicas del Grupo Neuquén y hábitat de los hidrocarburos en la Dorsal de Huincul, Neuquén: *17° Congreso Geológico Argentino, Actas* 2: 769-770. Jujuy.
- Giusiano, A., Mendiberri, H. y Carbone, O. 2011. Introducción a los Recursos Hidrocarbúricos. En Leanza, H.A., Arregui, C., Carbone, O., Danieli, J.C., y Vallés, J.M., (eds.). *Relatorio 18° Congreso Geológico Argentino. Geología y Recursos Naturales de la Provincia de Neuquén*: 639-644. Neuquén.
- Granero Hernández, A. y Schmid, J.A. 1956. Estudio geológico económico de las areniscas cupríferas de la zona de Plaza Huincul: Dirección General de Fabricaciones Militares (inédito), 93 p.

- Hayes, T.S. y Einuadi, M.T. 1986. Genesis of the Spar Lake strata-bound copper-silver deposit, Montana. Part I. Controls inherited from sedimentation and pre ore diagenesis. *Economic Geology* 81: 1899-1931.
- Hitzman, M., Broughton, D., Kirkha, R., Thorson, J. y Selley, D. 2005. The Sediment-hosted Stratiform Copper Ore System. *Economic Geology, 100th Anniversary vol.:* 609-642.
- Howell, J.A., Schwarz, E., Spalletti, L.A. y Veiga, G.D. 2005. The Neuquén Basin: an overview. En Veiga, G.D., Spalletti, L.A., Howell, J.A. y Schwarz, E., (eds.) *The Neuquén Basin, Argentina A Case Study in Sequence Stratigraphy and Basin Dynamics*. Geological Society, London, Special Publications: 1-14.
- Jowett, E.C. 1989. Effects of continental rifting on the location and genesis of stratiform copper-silver deposits. En Boyle, R.W., Brown, A.C., Jefferson, C.W., Jowett, E.C. y Kirkham, R. V. (eds.) *Sediment-hosted Stratiform Copper Deposits*. Geological Association of Canada Special Paper 36: 53–66.
- Kirkham, R.V. 1989. Distribution, settings, and genesis of sediment-hosted stratiform copper deposits. En Boyle, R.W., Brown, A.C., Jefferson, C.W., Jowett, E.C. y Kirkham, R.V., (eds.) *Sediment-hosted Stratiform Copper Deposits: Geological Association of Canada Special Paper 36:* 3-38.
- Legarreta, L., Cruz, C.E., Guillermo A. Laffitte, G.A. y Villar, H.J. 2003. Source Rocks, Reserves and Resources in the Neuquén Basin, Argentina: Mass-Balance Approach and Exploratory Potential. AAPG International Conference & Exhibition September: 21-24, Barcelona, España.
- Lustwerk, R.L. y Wasserman, M.D. 1989. Water escape structures in the Coates Lake Group, Northwest Territories, Canada. En Boyle, R.W., Brown, A.C., Jefferson, C.W., Jowett, E.C. y Kirkham, R.V. (eds.) *Sediment-hosted Stratiform Copper Deposits: Geological Association of Canada Special Paper 36:* 207-224.
- Lyons, W.A. 1999. Las areniscas cupríferas del Neuquén. En: Zappettini, E. O. (ed.) *Recursos Minerales de la República Argentina*. Servicio Geológico Minero Argentino, SEGEMAR, Anales 35: 1149-1158.
- Maretto, H., Carbone, O., Gazzera, C. y Schiuma, M. 2002. Los reservorios de la Formación Tordillo. En Schiuma, M., Hinterwimmer, G. y Vergani, G. (eds) *Rocas Reservorios de las Cuencas Productivas de la Argentina: 5° Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos:* 335-358. Mar del Plata.
- Mendelsohn, F. 1961. *The Geology of the Northern Rhodesian Copperbelt:* MacDonald, 523 p. Londres.
- Nuñez, E. 1968. Área de reserva “Zona Barda Negra”: Informe final, Plan Cordillerano.
- Oszczepalski, S. 1989. Kupferschiefer in southwestern Poland: Sedimentary environments, metal zoning, and ore controls. En Boyle, R.W., Brown, A.C., Jefferson, C.W., Jowett, E.C. y Kirkham, R.V. (eds.) *Sediment-hosted Stratiform Copper Deposits: Geological Association of Canada, Special Paper 36:* 571-600.
- Oszczepalski, S. 1999. Origin of the Kupferschiefer polymetallic mineralization in Poland: *Mineralium Deposita* 34: 599-613.
- Oszczepalski, S. y Rydzewski, A. 1997. *Metallogenic Atlas of the Zechstein copper-bearing Series in Poland:* Panstwowy Institut Geologiczny, 32 p.
- Pons, M.J., Franchini, M.B., Giusiano, A., Impiccini, A., y Godeas, M. 2009. Alteraciones, mineralización de Cu y Bitumen en areniscas Cretácicas del Prospecto Barda González, Neuquén, Argentina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 64: 321-333.
- Pons, M.J., Rainoldi, A.L., Franchini, M.B. y Giusiano, A. 2013. Sediment- hosted copper deposits in the Cretaceous rocks of Neuquén basin, Argentina. 12 SGA Biennial Meeting 2: 667-670. Suecia.

- Pons, M.J., Franchini, M.B., Giusiano, A., Maydagán, L. y Rainoldi, A.L. 2015. Mineralización de Cu (V-U) en la Formación Huíncul, Prospecto Tordillos, Cuenca Neuquina: Revista de la Asociación Geológica Argentina 71 (4): 537-552.
- Rainoldi, A.L. 2012. Sediment-hosted stratiform copper related to hydrocarbon occurrences, Neuquén Basin, Argentina (resumen): XVI Congreso Geológico Peruano & SEG 2012 Conference, 2 p. Lima, Perú.
- Ramos, V. 1975. Los ciclos sedimentarios y la bio-rhexistacia en el control de las manifestaciones cupríferas del Neuquén extraandino- Argentina: 2° Congreso Iberoamericano de Geología Económica, Tomo 5: 373-394.
- Rasmuss, J. 1922. Breves apuntes geológicos sobre la parte del territorio del Neuquén entre el Auca Mahuida y El Tromen: Dirección General de Minería, Geología e Hidrogeología, Boletín 6 (2).
- Reinoso, M. 1975. Tipología para las mineralizaciones de cobre asociadas a rocas sedimentarias: 6° Congreso Geológico Argentino.
- Schiuma, M., Saavedra, C., Malone, P., Cevallos, M., Rebori, L. y Vergani, G. 2002. Los reservorios del Gupo Lotena. Argentina. En Schiuma, M., Hinterwimmer, G. y Vergani, G. (eds.) Rocas Reservorios de las Cuencas Productivas de la Argentina: 5° Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos: 303-334. Mar del Plata.
- Schwartz, M.O., Akanyang, P., Trippler, K. y Ngwisanyi, T.H. 1995. The sediment-hosted Nywako Pan copper deposit, Botswana. Economic Geology 90: 1118-1147.
- Selley, D., Broughton, D., Scott, R., Bull, S, McGoldrick, P., Hitzman, M. y Large, R. 2005. A New Look at the Geology of the Zambian Copperbelt. En Hitzman, M., Broughton, D., Kirkha, R., Thorson, J. y Selley, D. (eds.) The Sediment-hosted Stratiform Copper Ore System. Economic Geology, 100th Anniversary volume: 965-1000.
- Soto, A., Salaberry, C.A. y Nuñez, E. 1968. Área de reserva N°43 a Zona Río Neuquén, Areniscas cupríferas: Plan Cordillerano.
- Surdam, R.C., Boese, S.W. y Crossey, L.J. 1984. The chemistry of secondary porosity, *en* McDonald, O., y Surdam, R., eds., Clastic Diagenesis. American Association of Petroleum Geologists Memoir 37:127-149.
- Surdam, R.C., Crossey, L.J., Hagen, E.S. y Heasler, H.P. 1989. Organic-inorganic interactions and sandstone diagenesis. American Association of Petroleum Geologists Bulletin 73: 1-32.
- Thorson, J.P. 2005. Exploration potential for sediment-hosted stratiform copper deposits, Neuquén Basin, Argentina: Informe inédito.
- Walker, T. R. 1976. Red beds in the western interior of the United States: U.S. Geological Survey Professional Paper 853: 49-56.
- Whichman, R. 1927. Los estratos con dinosaurios y su techo en el oeste del territorio del Neuquén: Dirección General de Minería, Geología e Hidrogeología, Publicación N°32.
- White, W.S. 1971. A paleohydrological model for mineralization of the White Pine copper deposit, northern Michigan. Economic Geology 66: 1-13.
- White, W.S. y Wright, J.C. 1966. Sulfide zoning in the basal Nonesuch Shale, northern Michigan. Economic Geology 61: 1171-1190.
- Wodzicki, A. y Piestrzynski, A. 1994. An ore genetic model for the Lubin-Sieroszowice mining district, Poland. Mineralium Deposita 29: 30-43.
- YPF.Nq.CNo.x-1. 1978. Informe de abandono del pozo exploratorio Cañadón Nogales x-1, Departamento Añelo, provincia del Neuquén, BDIPH, Subsecretaría de Minería e Hidrocarburos de la Prov. de Neuquén, 12 p.

CAPÍTULO II

GEOLOGÍA DE LAS ÁREAS DE ESTUDIO

2. 1. INTRODUCCIÓN

Las manifestaciones de Cu hospedadas en las rocas sedimentarias del Grupo Neuquén presentan diferencias en cuanto al contexto geológico en el cual se desarrollaron. En el Dorso de los Chihuidos (DCh), el Grupo Neuquén se depositó como una secuencia sinorogénica en respuesta al levantamiento de la Faja Plegada y Corrida del Agrio al oeste, en un área con una alta tasa de subsidencia donde la secuencia alcanza su máximo espesor con 1300m de depósitos acumulados (Cazau y Uliana 1973). Hacia el sur, en la Dorsal de Huincul (DH), la subsidencia ha sido menor y como resultado la columna sedimentaria del Grupo Neuquén no supera los 800m de espesor (Cazau y Uliana 1973).

En este capítulo se analizan la evolución geológica de las dos unidades morfoestructurales (DCh y DH), la geología de las áreas estudiadas, la secuencia de eventos tectónicos y su influencia en la depositación de algunas unidades del Grupo Neuquén. Se describen los sistemas petroleros, los episodios de migración de los hidrocarburos acaecidos en cada una de las unidades morfoestructurales y su relación con los eventos tectónicos previamente identificados para cada zona. Finalmente, se caracterizan las litofacies y los elementos arquitecturales de la Formación Huincul, donde los niveles de areniscas son las principales rocas hospedantes de la mineralización de Cu en el DCh y en la DH.

2. 2. METODOLOGÍA

Para la cartografía de las áreas de estudio se emplearon las hojas geológicas 3969-III Picún Leufú 1:250.000 (Leanza y Hugo 1997), 3969-I Zapala 1:250.000 (Leanza y Hugo 2005), 33c Dorso de los Chihuidos 1:200.000 (Ramos 1981) y 33d Auca Mahuida 1:200.000 (Holmberg 1964). Estas hojas geológicas fueron georreferenciadas al Sistema de Proyección Gauss Kruegger Argentina-Faja 2 y Datum WGS84 (World Geodetic System 1984). Se realizó un mosaico con las imágenes satelitales Landsat ETM+ 231-86 y 231-87, las cuales fueron igualmente georreferenciadas y superpuestas a un modelo de elevación digital DEM 23-20 SRTM (Shuttle Radar Topography Mission) para obtener una visualización 3D del área de trabajo con la utilización del software Global Mapper v.10.00. Con las hojas geológicas georreferenciadas se realizó un mosaico que, junto con el mosaico de las imágenes Landsat, se utilizaron como base para el mapeo de las unidades geológicas en el sistema de información geográfica (SIG) Mapinfo Encom Discover 2012.0.2. El trabajo de mapeo fue corroborado con observaciones de campo. Además, a partir del uso de los algoritmos de ETM+ se obtuvieron las combinaciones de bandas RGB 321, RGB 341, RGB 432, RGB 531, RGB 541, RGB 542 y RGB 741 con el fin de identificar la mejor combinación para el mapeo

de la geología y de las zonas con alteración. Se efectuó la caracterización de las litofacies y de los elementos arquitecturales de la Formación Huincul en los dos sectores de la cuenca, el DCh y la DH, en base al código de Miall (1996) con algunas modificaciones.

2.3. EVOLUCIÓN DE LA CUENCA NEUQUINA

La Cuenca Neuquina es una cuenca de retroarco desarrollada al este de la Cordillera Principal, en el sector centro-occidental de la Argentina, entre los 36°S y 41°S. Está limitada al sur-sureste por el Macizo Norpatagónico, al nor-noreste por el Bloque de San Rafael y hacia el oeste por la Cordillera de los Andes (Fig. 2.1). La evolución tectónica de la cuenca comenzó con los *rifts* triásicos a los que sucedieron varios episodios de inversión tectónica, que generaron la reorganización de los campos de esfuerzos extensivos relacionados a la fragmentación de Gondwana y a la apertura del Atlántico (Vergani *et al.* 1995).

En el Triásico Tardío-Jurásico Temprano, como resultado del colapso extensional del cinturón orogénico permo-triásico, se generó un sistema de *rifts* que consistió en grábenes, hemigrábenes y zonas de transferencia, definiendo depocentros desconectados entre sí (Vergani *et al.* 1995, Cristallini *et al.* 2009). Estos *rifts* transversales y oblicuos a la Cordillera de los Andes, estaban vinculados a la fábrica de los terrenos paleozoicos acrecionados (Ramos *et al.* 2011) y fueron rellenados por los depósitos volcanoclásticos y epiclásticos agrupados bajo la denominación de Precuyano o Grupo Precuyo (Gulisano *et al.* 1984) (Fig. 2.2).

A partir del Jurásico Temprano comenzó a desarrollarse un arco volcánico hacia el borde occidental asociado a la apertura del Océano Índico como resultado de la fragmentación del Gondwana Occidental del Oriental (Ramos *et al.* 2011). Desde ese momento, la Cuenca Neuquina evolucionó con características de cuenca de retroarco controlada por subsidencia térmica generalizada, que conservó hasta el Cretácico Temprano (Turic *et al.* 1987). Como resultado de la subsidencia regional del área, se generó la unificación de los depocentros. Las unidades pasaron a tener un desarrollo regional (Vergani *et al.* 1995, Cristallini *et al.* 2009), en el cual las variaciones eustáticas controlaron la alternancia de secuencias marinas pacíficas y continentales (Legarreta y Uliana 1996), dando lugar a la depositación de los grupos Cuyo, Lotena y Mendoza (Figs. 2.2-2.3). Durante este período de subsidencia hubo varios episodios de inversión tectónica, dentro de los cuales el más significativo ocurrió durante Jurásico Tardío. Este episodio dio lugar a la reorganización del campo extensional, evento asociado a la fragmentación definitiva del Gondwana Occidental y a la apertura del océano Atlántico (Vergani *et al.* 1995, Somoza y Zaffarana 2008, Ramos *et al.* 2011).

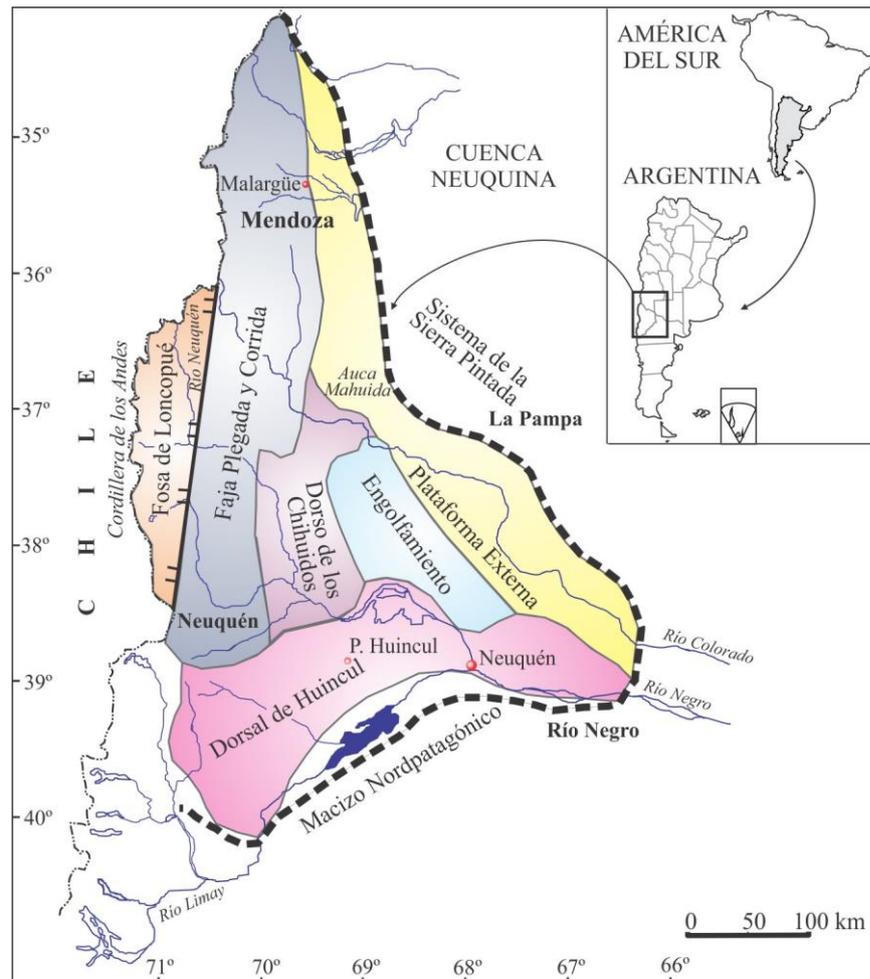


Figura 2.1. Mapa de la Cuenca Neuquina con sus principales unidades morfoestructurales (modificado de Giusiano y Bouhier 2009).

La Cuenca Neuquina funcionó como un sistema de deformación de intraplaca condicionada por la heterogeneidad del basamento y por la rotación del vector de convergencia, que produjo deformaciones distintas en sus diferentes elementos (Mosquera y Ramos 2006). Durante este período se desarrolló una de las estructuras más conspicuas de la cuenca, la Dorsal de Huincul, que corresponde a una faja de deformación fundamentalmente compresiva que controló la erosión y la sedimentación en las cercanías de dicha dorsal desde el Jurásico Temprano (Silvestro y Zubiri 2008, Mosquera 2008, Pángaro *et al.* 2009, Cristallini *et al.* 2009). Finalmente, a partir del Cretácico Temprano alto, la cuenca se continentalizó y comenzó a desarrollarse con características típicas de cuenca de antepaís, perdiendo por completo la conexión con el océano Pacífico (Cristallini *et al.* 2009), resultando en la depositación del Grupo Bajada del Agrio (Figs. 2.2-2.3).

Durante el Cretácico Tardío y el Cenozoico, el sector occidental de la cuenca fue afectado por fenómenos de deformación asociados a variaciones en el ángulo de subducción, el cual controló la posición del arco volcánico y de los depósitos de vulcanitas, mientras que

el sector oriental funcionó como receptor de depósitos de antepaís y como zona de tránsito de sedimentos (Cristallini *et al.* 2009). El inicio de este evento compresivo ha sido evidenciado en los depósitos molásicos del Grupo Neuquén, que marcan el inicio del levantamiento orogénico y corresponden a los primeros depósitos sinorogénicos de la cuenca de antepaís (Ramos 1981) (Figs. 2.2-2.3). Durante el Maastrichtiano-Daniano, la ingesión del Atlántico habría llegado hacia el oeste del actual frente andino, evidenciado en la presencia de relictos de calizas del Grupo Malargüe (Aguirre Urreta *et al.* 2010) (Figs. 2.2-2.3). Estos registros permiten inferir que el frente orogénico estaba adentro de la cordillera y que la posterior migración del arco hacia el este, asociado a la horizontalización de la zona de subducción, habría generado una canibalización parcial de los depósitos sinorogénicos durante el avance del frente de corrimiento (Ramos *et al.* 2011).

Durante el Oligoceno-Mioceno Temprano la extrusión de basaltos de intraplaca (p. ej. los depósitos basálticos de la Formación Huantriarco; Ramos y Barbieri 1989) marcó un cambio en el régimen de subducción dando lugar a un período extensional. Posteriormente, a fines del Mioceno, un nuevo evento de levantamiento y deformación habría dado lugar a la configuración final de la Cordillera de los Andes y al levantamiento y estructuración del Dorso de los Chihuidos (Mosquera y Ramos 2006). Durante el Cenozoico Tardío, el colapso extensional del sistema se vio reflejado en el desarrollo de la fosa de Loncopué en la zona occidental de la cuenca, mientras que en los Chihuidos las evidencias morfoestructónicas indican un levantamiento de tipo compresivo (Messenger *et al.* 2010, Ramos *et al.* 2011).

La evolución de la Cuenca Neuquina cuenta con un registro de 220 Ma de subsidencia y 7000 m de depósitos volcánico-clásticos y sedimentarios marinos y continentales acumulados entre el Triásico Tardío y el Cenozoico; los sedimentos marinos han sido muy importantes en la generación de hidrocarburos (Vergani *et al.* 1995). Las principales unidades morfoestructurales de la cuenca son las siguientes: 1) Cordillera Principal; 2) Faja Plegada y Corrida; 3) Dorsal de Huincul; 4) Dorso de los Chihuidos; 5) Engolfamiento Neuquino y 6) Fosa de Loncopué (Fig. 2.1).

Los sistemas petroleros están compuestos por la roca madre, roca reservorio y sello, incluyendo los elementos geológicos y los procesos que intervienen para que se forme una acumulación de petróleo y gas (Magoon y Beaumont 1999). La Cuenca Neuquina tiene cuatro sistemas petroleros a lo largo de la columna sedimentaria relacionados a ciclos transgresivos y regresivos del nivel del mar que dejaron como registro rocas generadoras, rocas reservorios y rocas sellos (Vergani *et al.* 2011). De este modo, respondiendo a las variaciones

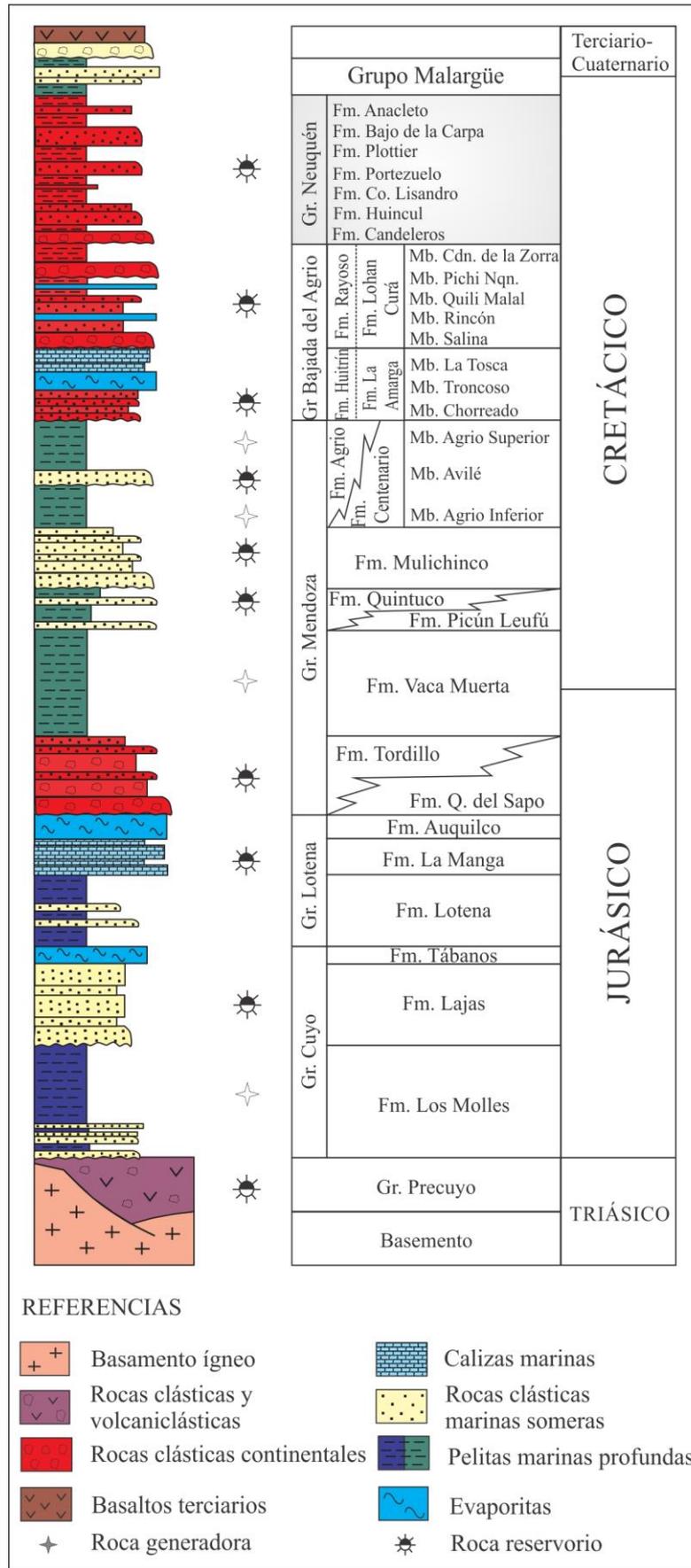


Figura 2.2. Columna estratigráfica de la Cuenca Neuquina (modificado de Zavala *et al.* 2008)

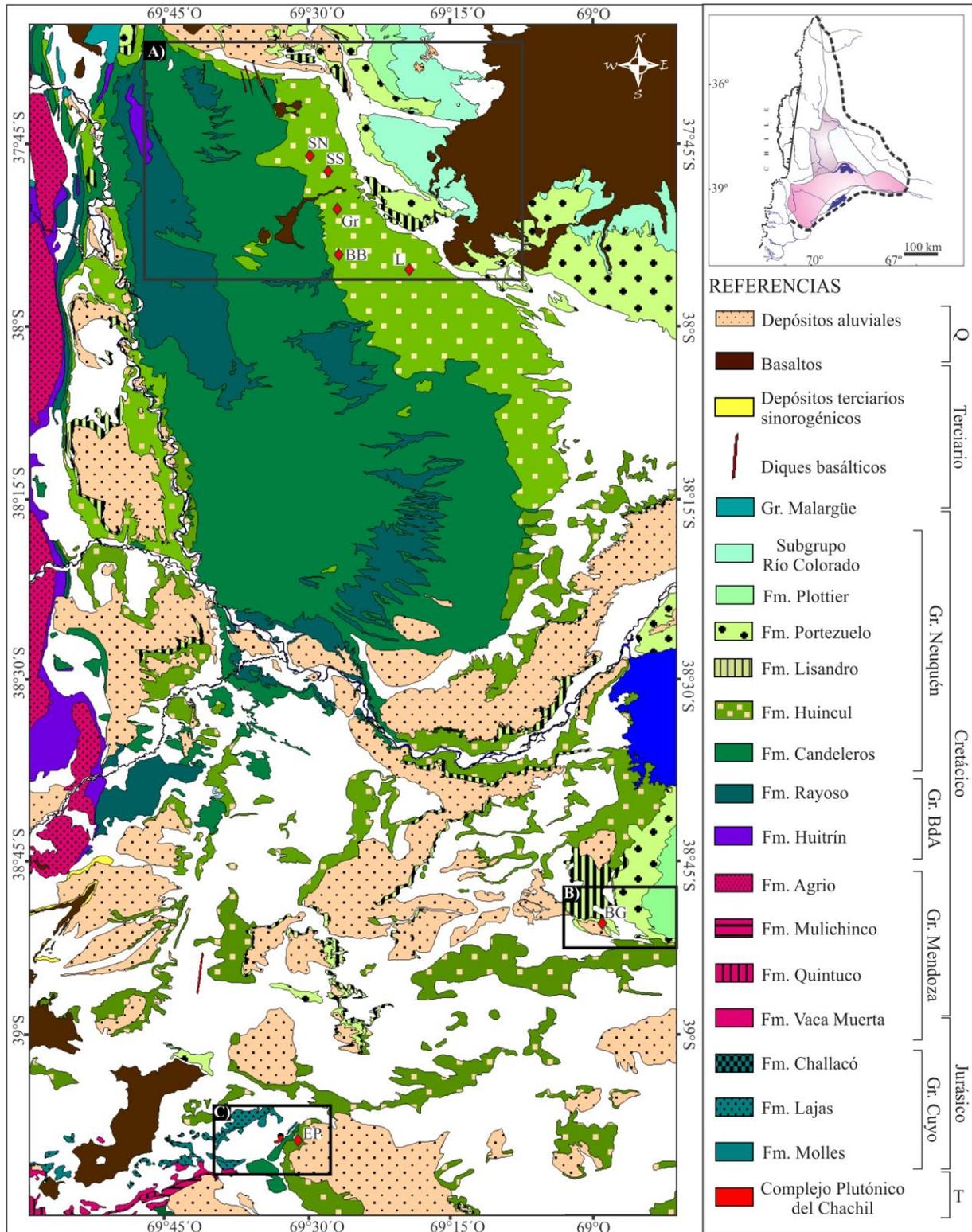


Figura 2.3. Mapa geológico de la zona central de la Cuenca Neuquina, que incluye los sectores del Dorso de los Chihuidos y la Dorsal de Huincul (modificado de Holmberg 1964, Ramos, 1981, Leanza y Hugo, 1997, 2005). Los cuadros A, B y C señalan la localización de las figuras 2.5, 2.11 y 2.12. Abvs. BB: Borde Blanco, BG: Barda González, EP: El Porvenir, Gr: Grillo, L: Loro, SN: Sapo Norte, SS: Sapo Sur.

deposicionales de las formaciones en los distintos sectores de la cuenca, los sistemas petroleros serán característicos de cada área en particular.

2. 4. EL DORSO DE LOS CHIHUIDOS

2. 4. 1. Evolución Geológica

El DCh corresponde a una estructura anticlinal que se extiende a lo largo de 70 km en sentido norte-sur. Representa una estructura de basamento que ha tenido diversos pulsos de levantamiento, según lo demuestran las relaciones estratigráficas y las trazas de fisión en apatitos (Zamora Valcarce *et al.* 2009). Corresponde a una serie de anticlinales con vergencia hacia el oeste (Mosquera y Ramos 2006), inferida por la asimetría de la estructura con una inclinación de 20° de su limbo occidental y solo 4 a 5° de su limbo oriental (Fig. 2.4).

La información de subsuelo, de escasa complejidad estructural, sugiere que el DCh surgió como inversión tectónica de los hemigrábenes precuyanos (Cristallini *et al.* 2005, Maretto y Pángaro 2005, Zamora Valcarce *et al.* 2009). Maretto y Pángaro (2005) sugieren el desarrollo de un episodio tectónico compresivo durante el Berrasiano-Valanginiano asociado a la deformación de la DH, el cual está evidenciado en el DCh por un notorio adelgazamiento de los estratos de las formaciones Quintuco y Vaca Muerta. Para Mosquera y Ramos (2006) este evento se produjo por una inversión transpresiva ocasionada por la subducción oblicua durante el Jurásico-Cretácico Temprano (Sinemuriano-Valanginiano) y asociada a un cambio en los vectores de convergencia en la zona de subducción entre las placas oceánica y continental.

A partir del Cretácico Tardío se iniciaron los eventos compresivos que resultaron en la configuración de la estructura. Este período se caracterizó por un pulso de reactivación contraccional hacia el oeste que dio origen a la Faja Plegada y Corrida del Agrio y a la discordancia Intercenomaniana que separa a la Formación Rayoso de los depósitos sinorogénicos del Grupo Neuquén (Cazau y Uliana 1973). La Formación Candeleros, la unidad basal del Grupo Neuquén, presenta una edad U/Pb en zircones detríticos de 98 Ma (Tunik *et al.* 2008). La edad U/Pb en trazas de fisión en zircones para la Formación Huincul es de $88 \pm 3,9$ Ma (Corbella *et al.* 2004) y en trazas de fisión en apatitos es de ~90 Ma (Zamora Valcarce *et al.* 2009). Estas dataciones sugieren que la formación de la Faja Plegada y Corrida del Agrio comenzó después de los 98 Ma. Este evento de deformación fue el resultado de la migración hacia el este del arco magmático en el antepaís y su establecimiento al oeste de la Faja Plegada y Corrida del Agrio, asociado a la somerización de la placa de Nazca (Ramos y Folguera 2005, Ramos y Kay 2006). La deformación debe haber comenzado en la parte interna de la Faja Plegada y Corrida del Agrio durante el Cretácico Tardío y migrado hacia el antepaís hasta afectar al actual DCh en el Cretácico Tardío-Paleoceno

Temprano (Zamora Valcarce *et al.* 2009). Este representaría el primer pulso de levantamiento de la estructura.

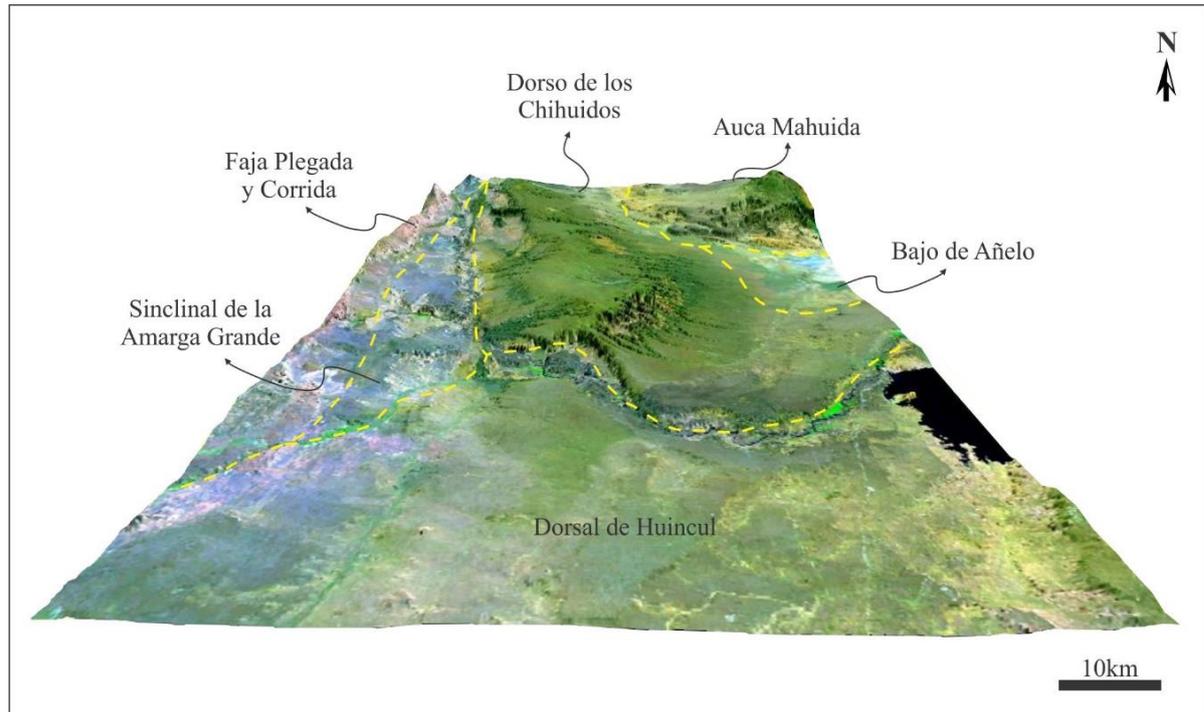


Figura 2.4. Modelo 3D de la imagen satelital Landsat ETM+ RGB 741 con la ubicación de las principales unidades morfoestructurales de la Cuenca Neuquina.

Durante el Maastrichtiano-Eoceno (70-50 Ma), el alzamiento de la zona produjo la erosión de 1000 m de cobertura sedimentaria (Zamora Valcarce *et al.* 2009). En el Oligoceno-Mioceno Temprano, el cambio en el régimen de subducción dio lugar a un período extensional con la extrusión de basaltos de intraplaca (p. ej. Formación Palaoco en la Sierra de Huantriarco; Ramos y Barbieri 1989). La presencia de depósitos sinorogénicos miocenos, los Conglomerados de Tralahué y las formaciones Puesto Burgos y Rincón Bayo, ubicadas hacia el oeste, en la zona de la Faja Plegada y Corrida del Agrio (Zamora Valcarce *et al.* 2009), sugiere que la zona sufrió levantamientos por inversión tectónica de las fallas normales previas durante el Mioceno Tardío (Mosquera y Ramos 2006). Finalmente, los datos en trazas de fisión en apatito permitieron identificar otros dos eventos adicionales de levantamiento/enfriamiento entre los 20-25 Ma y a los 14 Ma, los cuales habrían ocasionado la erosión de 700 y 750 m de sedimentos, respectivamente (Zamora Valcarce *et al.* 2009). Estos datos coinciden con un segundo evento de inversión tectónica durante el Neógeno reconocido por Maretto y Pángaro (2005), donde el DCh habría tomado su configuración actual.

El volcanismo post-tectónico del área está representado por los diques subvolcánicos de la Formación Desfiladero (Ramos y Barbieri 1989), emplazados en zonas extensionales

transversales a los ejes principales de los pliegues (Ardolino y Franchi 1996). Ramos (1981) estimó una edad de 9 Ma para los diques de la Formación Desfiladero basado en las edades de los diques de Aguada San Roque (Ugarte 1976). Sin embargo, esta edad es considerablemente más joven a la edad obtenida con dataciones $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ en hornblenda (25 ± 4 Ma; Kay y Copeland 2006).

Durante el Plioceno, la reactivación extensional de las fallas invertidas durante el Mioceno coincidió en el área con la erupción de pequeños conos basálticos de intraplaca conocidos como Parva Negra (edad K/Ar $4,5 \text{ Ma} \pm 0,5 \text{ Ma}$; Ramos y Barbieri 1989) y Cerro La Horqueta. Finalmente, durante el Pleistoceno-Holoceno continuó el volcanismo alcalino de intraplaca con la formación del volcán Auca Mahuida (edad $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ $1,38/1,78 \text{ Ma} \pm 0,07/0,14 \text{ Ma}$ en roca total; Kay *et al.* 2004). Los movimientos cuaternarios fueron reconocidos por Cristallini *et al.* (2005) y en los estudios geomorfológicos de las terrazas del río Neuquén (Messenger *et al.* 2010).

2. 4. 2. Geología del Dorso de los Chihuidos en el área de los prospectos de Cu

Las unidades geológicas más antiguas que afloran en el DCh (Fig. 2.5), en las inmediaciones de los prospectos de Cu, son los depósitos de la Formación Rayoso correspondiente a la parte superior del Grupo Bajada del Agrio (Fig. 2.2). La Formación Rayoso aflora hacia el oeste del área de estudio en una gran ventana de erosión que afecta a la estructura y cuyo resultado es la exposición de las unidades más antiguas. Sobre la Formación Rayoso se dispone el Subgrupo Río Limay perteneciente al Grupo Neuquén, con las formaciones Candeleros, Huincul y Cerro Lisandro. La Formación Candeleros se apoya a través de una discordancia regional (Intercenomaniana) sobre el Miembro Pichi Neuquén de la Formación Rayoso y a su vez es cubierta por los depósitos de la Formación Huincul, que presentan sus mejores afloramientos en la cresta y el flanco oriental del anticlinal (Figs. 2.3, 2.5). Las sedimentitas de la Formación Cerro Lisandro afloran en las estribaciones del flanco este. Algunas manifestaciones del volcanismo terciario, como el basalto Parva Negra en el sector central o los diques de Desfiladero Norte en el sector norte, completan la estratigrafía de superficie (Fig. 2.5).

En las afueras del sector oriental del DCh, se disponen las formaciones Portezuelo y Plottier del Subgrupo Río Neuquén y a continuación la Formación Bajo de la Carpa del Subgrupo Río Colorado. Para finalizar con la geología de superficie, fuera del área del DCh y en contacto con las unidades superiores del Grupo Neuquén, se encuentran los depósitos de

coladas basálticas que conforman el volcán monogenético Auca Mahuida de edad cuaternaria (Kay *et al.* 2004) (Fig. 2.5).

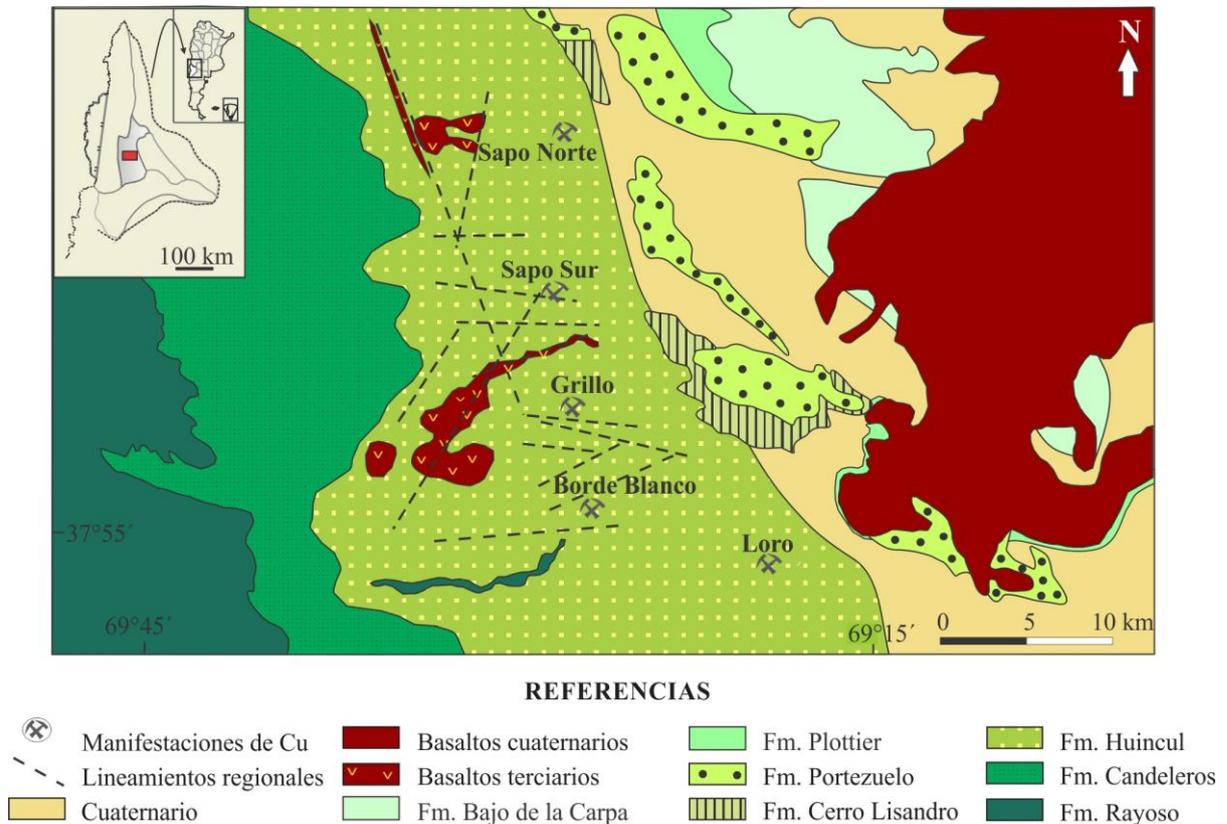


Figura 2.5. Mapa geológico del área de los prospectos de Cu en el DCh (modificado de Ramos 1981).

2. 4. 3. El Sistema Petrolero del Dorso de los Chihuidos

El Engolfamiento Neuquino reúne acumulaciones de petróleo muy liviano a gaseoso asociados a los sistemas petroleros Los Molles-Lotena y Vaca Muerta-Tordillo/Sierras Blancas (Legarreta *et al.* 1999). En general, los hidrocarburos de la Formación Los Molles consisten en metano (gas seco) que se produce de los niveles arenosos de las formaciones Lajas y Lotena. Los hidrocarburos generados en la Formación Vaca Muerta consisten en condensados y gas producidos de la Formación Tordillo y petróleos muy livianos producidos de las formaciones Quintuco-Mulichinco (Fig. 2.6) (Legarreta *et al.* 1999).

Las principales acumulaciones comerciales del DCh se localizan en el flanco oriental y en el hundimiento sur de la estructura. Sobre el flanco oriental se encuentran los yacimientos de gas Aguada Pichana y Sierra Chata, que producen gas y condensados de la Formación Mulichinco, y que representan el 10% de la producción de gas del país (Cevallos *et al.* 2014). Hacia el hundimiento sur se desarrolla el campo El Mangrullo que produce predominantemente gas, 83% de la Formación Mulichinco y 17% de la Formación Tordillo (Cevallos *et al.* 2014). Las formaciones Vaca Muerta y Los Molles constituyen las rocas

generadoras del DCh (Chebli *et al.* 2011). Los hidrocarburos líquidos alojados en la Formación Mulichinco presentan una filiación química con la Formación Vaca Muerta (González *et al.* 2005). Sin embargo, parte de la fase gaseosa podría haber sido aportada por la Formación Los Molles, en especial parte del gas producido de la Formación Tordillo en El Mangrullo (Cevallos *et al.* 2014).

La Formación Los Molles entró en ventana de generación de petróleo en el Jurásico Medio y en el Cretácico Temprano entró en generación de gas (Legarreta *et al.* 1999). En el DCh el Grupo Cuyo superior y la sección clástica del Grupo Lotena consisten en facies fangolíticas distales con malas condiciones de permeabilidad y con un alto grado de diagénesis, sobrepuestas por 300 m de evaporitas de la Formación Auquilco (Cevallos *et al.* 2014). Es probable que gran parte de los hidrocarburos generados en la Formación Los Molles hayan permanecido *in situ*, en un nivel de sobrepresión considerable, debido al escaso desarrollo de “carrier beds” y a la presencia de un sello de gran integridad regional en su techo (Cevallos *et al.* 2014).

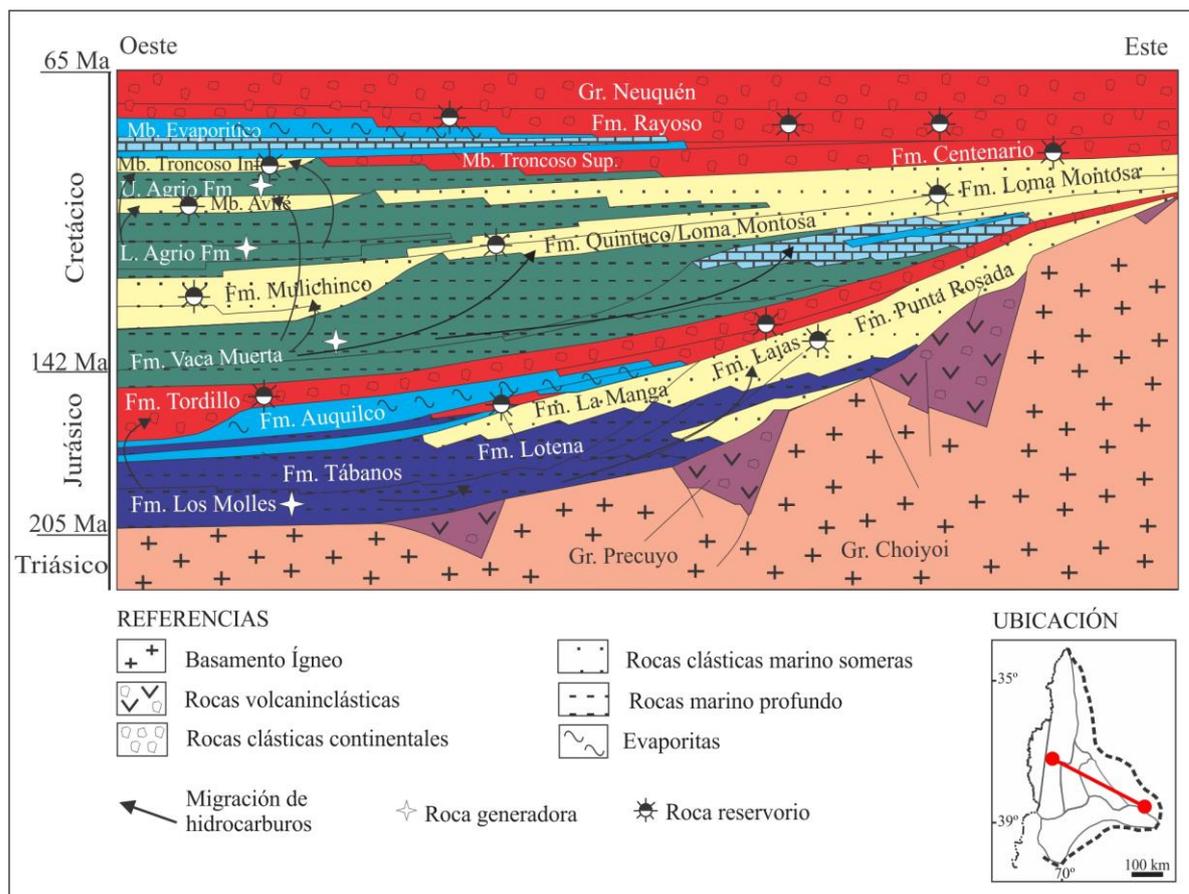


Figura 2.6. Corte estratigráfico esquemático que ilustra la configuración de las rocas madre, reservorio y sello y las vías de migración de los hidrocarburos en el Engolfamiento Neuquino (modificado de Legarreta *et al.* 2005).

La Formación Vaca Muerta entró en generación de petróleo en el Albiano Tardío (Legarreta *et al.* 1999) y alcanzó su máxima madurez en niveles de ventana de gas seco a los

80-70 Ma (Cevallos *et al.* 2014). En este período los hidrocarburos habrían migrado a través de la Formación Mulichinco hacia el este, dado que el DCh no estaba estructurado para las unidades cretácicas (Cevallos *et al.* 2014). Durante el Neógeno, con la configuración del DCh, se habría producido la remigración de los hidrocarburos hacia el oeste para formar los actuales yacimientos de la Formación Mulichinco localizados en el flanco este del DCh (Cevallos *et al.* 2014).

En sísmica 2D y 3D se reconocieron zonas de ruido que fueron identificadas como chimeneas de gas (Cevallos *et al.* 2014). Estas chimeneas se ubican tanto en la cresta como en los flancos de la estructura; las más australes se encuentran en el hundimiento sur en el área El Mangrullo. En el flanco occidental las chimeneas de gas se identificaron en el área Las Tacanas (actualmente áreas Aguada de Castro / Santo Domingo Bloque I) y en el área Cerro Arena. En el flanco oriental fueron observadas en Parva Negra y en el borde occidental del área Aguada Pichana (Fig. 2.7). Estructuras de este tipo han sido observadas en otros sectores de la Cuenca Neuquina (p. ej. yacimiento Agua del Cajón; Connolly y García 2012).

Las chimeneas de gas se caracterizan por la falta de coherencia de los reflectores, que oblitera casi por completo el carácter de los horizontes sísmicos guía, o cuando los reflectores se presentan continuos, muestran una caída estructural aparente (“*velocity sag*”) donde la alta saturación de gas produce una menor velocidad de tránsito de la onda sísmica y su consecuente “pseudo-depresión estructural” (Fig. 2.8) (Cevallos *et al.* 2014). En conjunto, las chimeneas de gas presentan forma de embudo con un ancho de centenas de metros hasta algunos kilómetros y se extienden en sentido N-S entre pocos km hasta más de 20 km (Cevallos *et al.* 2014).

Algunas de las chimeneas mapeadas tienen su origen en la base del Grupo Cuyo; en varios casos se observan, en la zona de raíz de las chimeneas, cambios de espesor de la Formación Auquilco como evidencias de una respuesta plástica a la deformación e inclinación progresiva del DCh (Cevallos *et al.* 2014). Esto generó estructuras distensivas y la deformación de las evaporitas de la Formación Auquilco que, junto con la fracturación hidráulica producto de la sobrepresión del gas generado en la Formación Los Molles, originó la falla en la integridad como sello de la Formación Auquilco y la conexión del sistema cuyano con el Grupo Mendoza y con la superficie (Fig. 2.8A-B) (Cevallos *et al.* 2014). Si bien la fuente principal de hidrocarburos fue la Formación Los Molles, no se descarta que durante las fugas de gas que ascendieron por las zonas de fractura, al pasar por las secciones de las formaciones Vaca Muerta y Mulichinco, hayan incorporado gases y líquidos de estas formaciones (Cevallos *et al.* 2014).

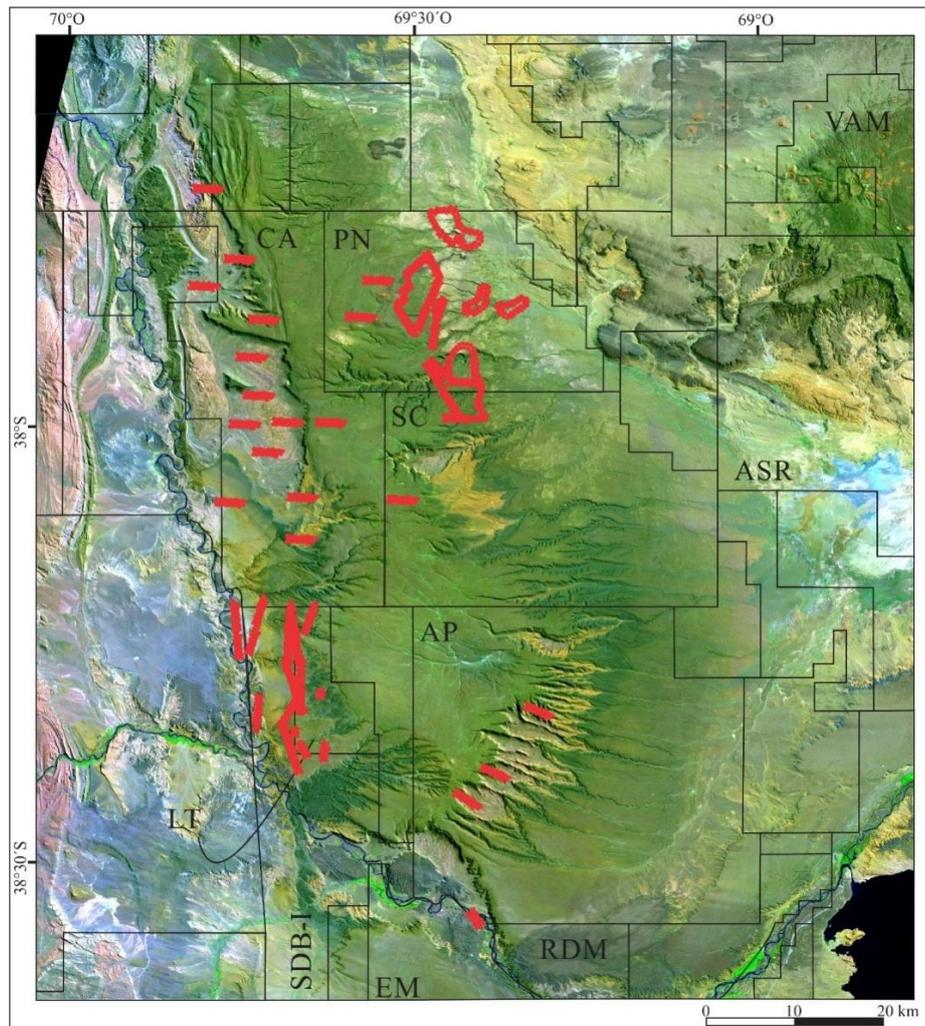


Figura 2.7. Imagen satelital Landsat RGB-741 del Dorso de Los Chihuidos donde se muestran las áreas hidrocarburíferas (AP: Aguada Pichana, ASR: Aguada San Roque, CA: Cerro Arena, EM: El Mangrullo, LT: Las Tacanas, PN: Parva Negra, RDM: Rincón del Mangrullo SC: Sierra Chata, SDB-I: Santo Domingo Bloque I, VAM: Volcán Auca Mahuida) y en rojo la localización de las chimeneas de gas (modificado de Cevallos *et al.* 2014).

En base a los eventos estructurales determinados por Zamora Valcarce *et al.* (2009) y Cevallos *et al.* (2014) para la zona de estudio, se establece que las chimeneas de gas deben haberse generado durante los movimientos ándicos terciarios, posiblemente durante el Oligoceno-Mioceno (20-25 Ma) o en el Mioceno (14 Ma), cuando se produjo la configuración actual del Dorso de los Chihuidos.

2. 5. LA DORSAL DE HUINCUL

2. 5. 1. Evolución Geológica de la Dorsal de Huincul

La DH representa un cinturón de deformación de intraplaca que se extiende a lo largo de 300 km de longitud en sentido este-oeste. Consiste en un sistema de hemigrábenes desarrollado en un sistema dextral transpresivo (Fig. 2.9) (Mosquera y Ramos 2006).

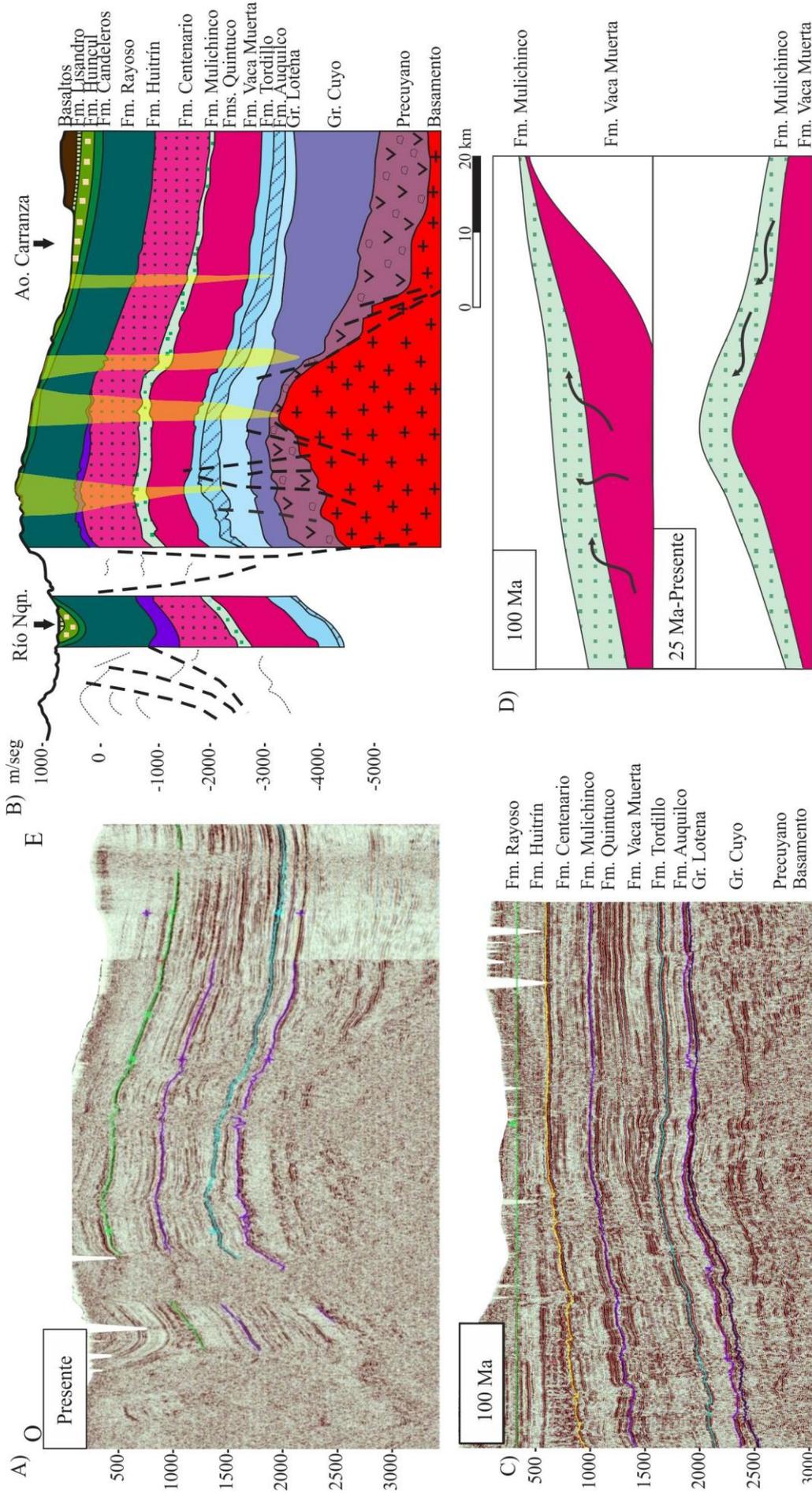


Figura 2.8. A-B) Sección sísmica oeste-este con la disposición estructural actual del Dorso de los Chihuidos y su respectivo diagrama de interpretación (Modificado de Cevallos *et al.* 2014). En la línea sísmica se reconocen las zonas de ruido identificadas como las chimeneas gaseosas, marcadas en amarillo en la sección interpretada. C) Sección sísmica oeste-este aplanada a un reflector somero Intra-Rayoso para mostrar la paleo-geometría previo a la estructuración del DCh (Cevallos *et al.* 2014). D) Diagrama esquemático (sin escala) de la migración lateral de los hidrocarburos en la Fm. Mulichinco antes (100 Ma) y después (25 Ma-presente) de la estructuración del DCh (modificado de Cevallos *et al.* 2014).

Este rasgo del basamento ha sido interpretado como la sutura paleozoica que marca la colisión entre el terreno alóctono de la Patagonia hacia el sur y el continente Gondwana hacia el norte (Mosquera y Ramos 2005).

La DH segmenta a la Cuenca Neuquina en dos sectores, la Cuenca Principal hacia el norte y la Subcuenca de Picún Leufú hacia el sur (Hogg 1993). Se cree que esta estructura no está confinada al área de la Cuenca Neuquina, sino que la misma se extendería hasta Chile, cortando de este modo todo el continente (Turner y Bladis 1978 en Ramos *et al.* 2011). Desde sus inicios la DH fue interpretada como un alto estructural asociado a fallamiento extensional que se hundía hacia el norte y hacia el sur (De Ferrarís 1947). Posteriormente Orchuela *et al.* (1981), Orchuela y Ploskiewicz (1984) y Ploskiewicz *et al.* (1984) interpretaron a esta estructura como una zona de transcurrencia dextrógira asociada a estructuras de flor positiva y negativa a lo largo de su rumbo. Luego llegaron las propuestas de inversión tectónica (Eisner 1991, Vergani *et al.* 1995) y a continuación la asociación de episodios de inversión tectónica seguida de eventos de transtensión y transpresión (Mosquera y Ramos 2006). Los modelos más modernos muestran un esquema asociado a transcurrencia, inversión oblicua y compresión sin influencia de rasgos previos (Silvestro y Zubiri 2008) o bien un modelo compresivo puro sin inversión tectónica (Pángaro *et al.* 2006, 2009).

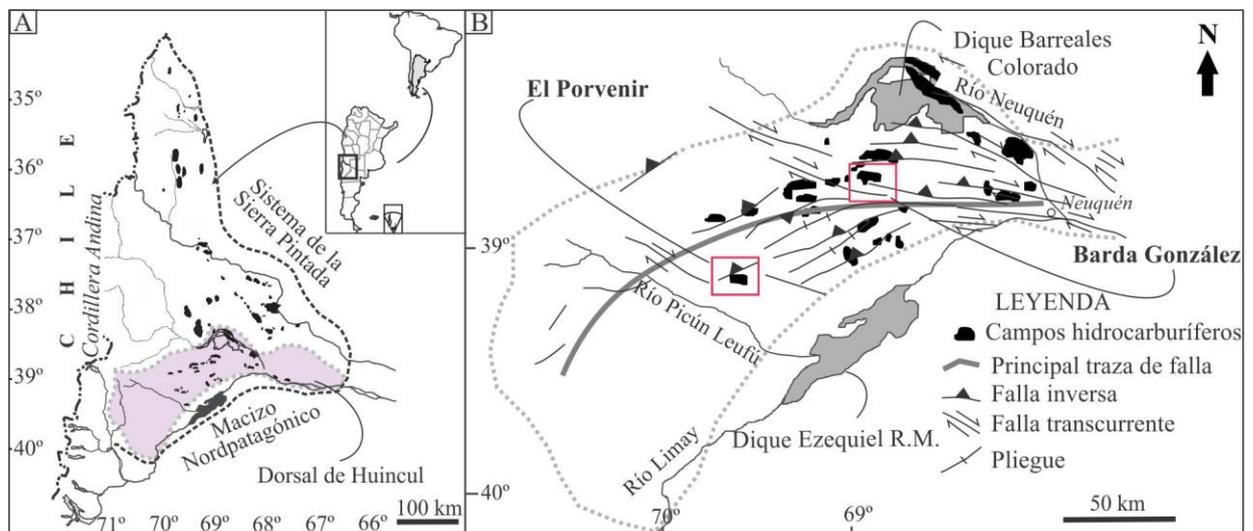


Figura 2.9. A) Localización de la Dorsal de Huincul en la Cuenca Neuquina. B) Detalle de los principales lineamientos estructurales (modificado de Silvestro y Subiri 2008) con la ubicación de las áreas de estudio.

Alternativamente a los modelos propuestos, es conocido que la DH (Fig. 2.9) es el resultado de una sumatoria de eventos de deformación con esfuerzos cambiantes a lo largo del tiempo, de extensivos a compresivos (Vergani *et al.* 1995). La actividad tectónica en la DH comenzó en el Jurásico Temprano cuando el basamento fue afectado por fallas normales NE-SO y ENE-OSO que delimitaron el desarrollo de una suite de hemigrábenes (Vergani *et al.*

1995). El relleno sedimentario de los hemigrábenes (Grupo Pre-Cuyo) consistió en sedimentos continentales de grano grueso, volcánicos y volcanoclásticos. A partir del Jurásico Temprano en adelante, la evolución de la DH se caracterizó por un régimen de subsidencia térmica interrumpido por episodios de inversión tectónica (Vergani *et al.* 1995). En este período, la depositación de los sedimentos marinos del Grupo Cuyo estuvo limitada a los depocentros estructurales desarrollados durante un régimen extensional mientras que durante el Jurásico Tardío, la inversión tectónica se vio representada por el inicio de la depositación del Grupo Mendoza con los depósitos fluviales de la Formación Quebrada del Sapo. Un nuevo episodio extensivo acompañado por subsidencia tuvo lugar durante el Jurásico Tardío-Cretácico Temprano, con la depositación de las lutitas de la Formación Vaca Muerta, la roca madre de hidrocarburos más importante de la cuenca. La mayoría de las fallas NE-SO tienen un origen profundo y abortan en la base de la Formación Vaca Muerta (Fig. 2.10).

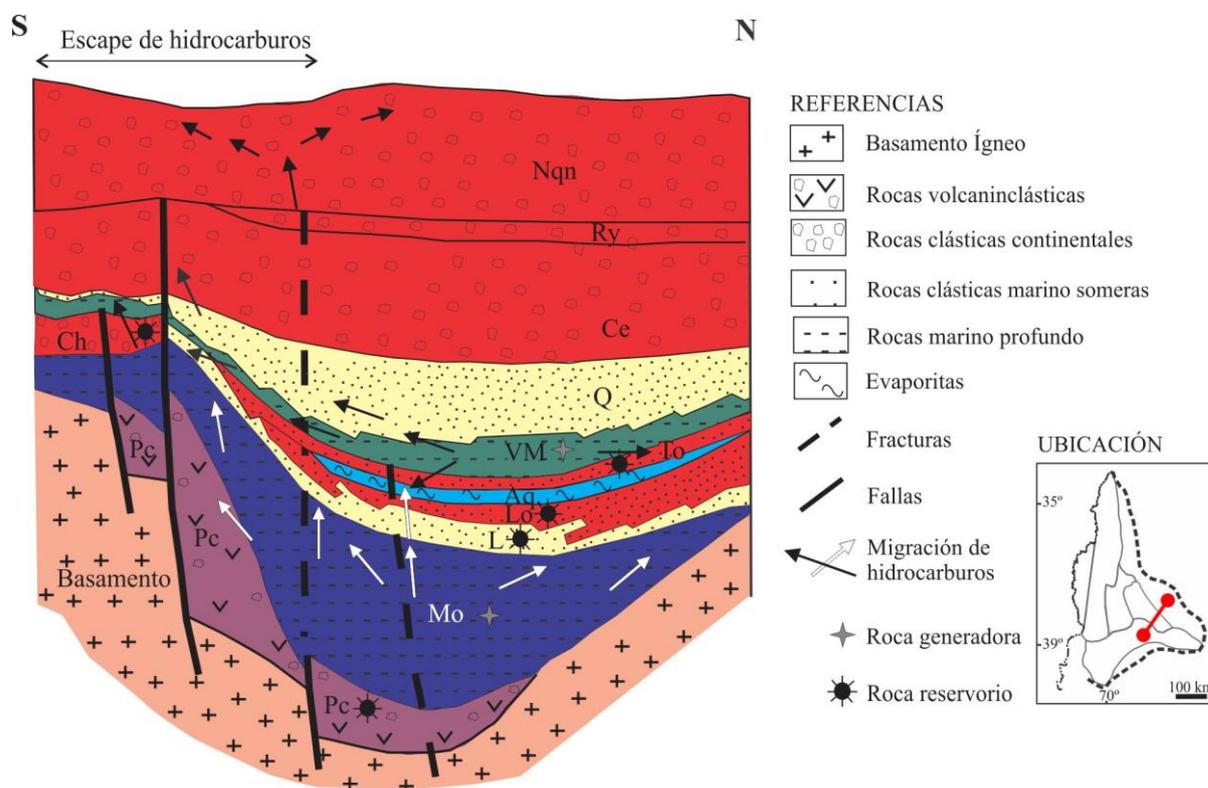


Figura 2.10. Corte estratigráfico esquemático que ilustra la configuración de las rocas madre, reservorio y sello y las vías de migración de los hidrocarburos en la Dorsal de Huincul (modificado de Cruz *et al.* 2002). Abreviaturas: Aq: Fm. Auquilco, Ce: Fm. Centenario, Ch: Fm. Challacó, L: Fm. Lajas, Lo: Gr. Lotena, Mo: Fm. Los Molles, Nqn: Gr. Neuquén Pc: Gr. Precuyo, Q: Fm. Quintuco, Ry: Fm. Rayoso, To: Fm. Tordillo, VM: Fm. Vaca Muerta,

En el Cenomaniano Temprano, una reactivación de la actividad tectónica con la consiguiente inversión del área dio lugar a la erosión y adelgazamiento del Grupo Rayoso y al desarrollo de una discordancia angular. Esta fase tectónica produjo la reactivación de las áreas de procedencia y la acumulación de los depósitos continentales del Grupo Neuquén en la DH

(Vergani *et al.* 1995). Durante el Terciario, especialmente en el Mioceno, la deformación dio lugar a la inversión tectónica de fallas del basamento y al suave plegamiento de los depósitos del Grupo Neuquén. Algunas fallas cercanas a las fallas maestras (NE-SO) tienen sus orígenes en niveles someros y cortan la base del Grupo Neuquén (Cretácico Tardío; Fig. 2.10; Schiuma *et al.* 2002, Silvestro y Zubiri 2008); estas estructuras fueron medidas en las formaciones Candeleros y Huincul en el área de Cerro Granito donde tienen orientaciones NE-SO y E-O.

2. 5. 2. Geología del área Barda González

El prospecto Barda González se localiza por encima de una de las fallas maestras E-O de la DH, cuyo origen data del Jurásico-Cretácico y asociado a un episodio de convergencia oblicua con orientación NO-SE. La evolución del campo de esfuerzos en el área estuvo influenciada por el régimen extensional NE-SO desarrollado durante el Triásico (Silvestro y Zubiri 2008). Durante el Jurásico Temprano y Cretácico Temprano, un episodio de convergencia oblicua con orientación NO-SE dio lugar a la inversión de las fallas normales previas y al desarrollo de nuevas fallas inversas y fallas transcurrentes, dependiendo de la oblicuidad del esfuerzo respecto a las estructuras previas (Silvestro y Zubiri 2008). Desde el Kimmeridgiano hasta el presente, la orogenia Andina desarrolló un campo de esfuerzos NO-SE que generó la reactivación de estructuras previas y la deformación del Grupo Neuquén durante el Mioceno (Mosquera y Ramos 2006).

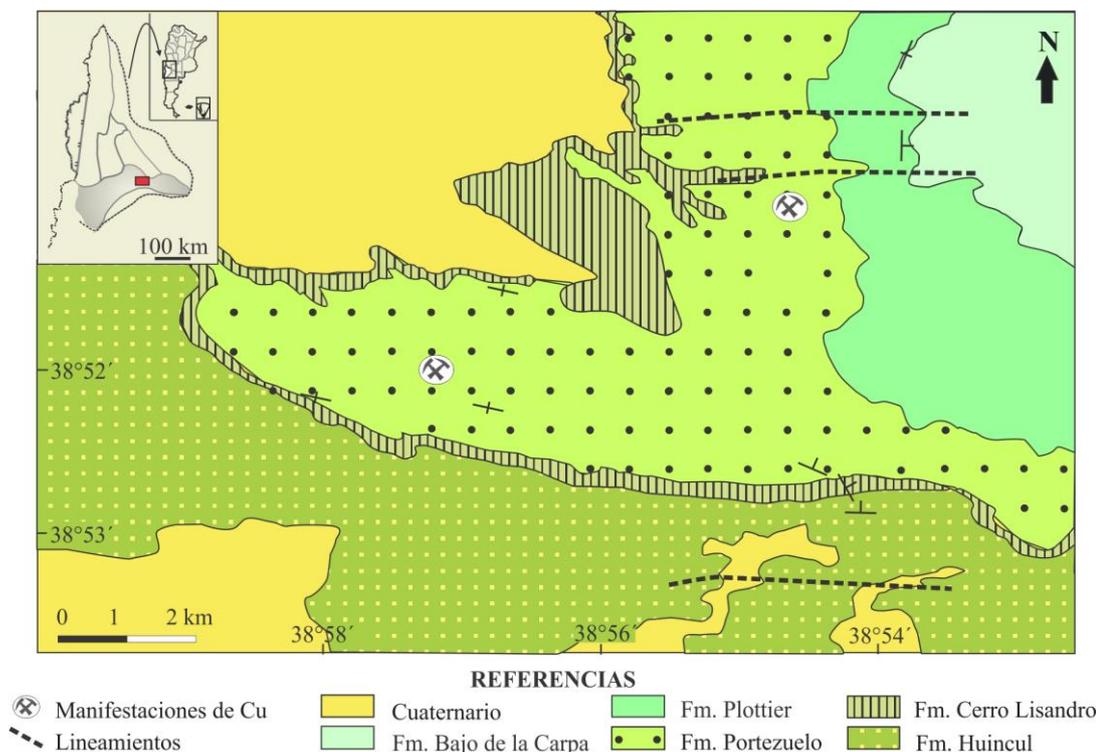


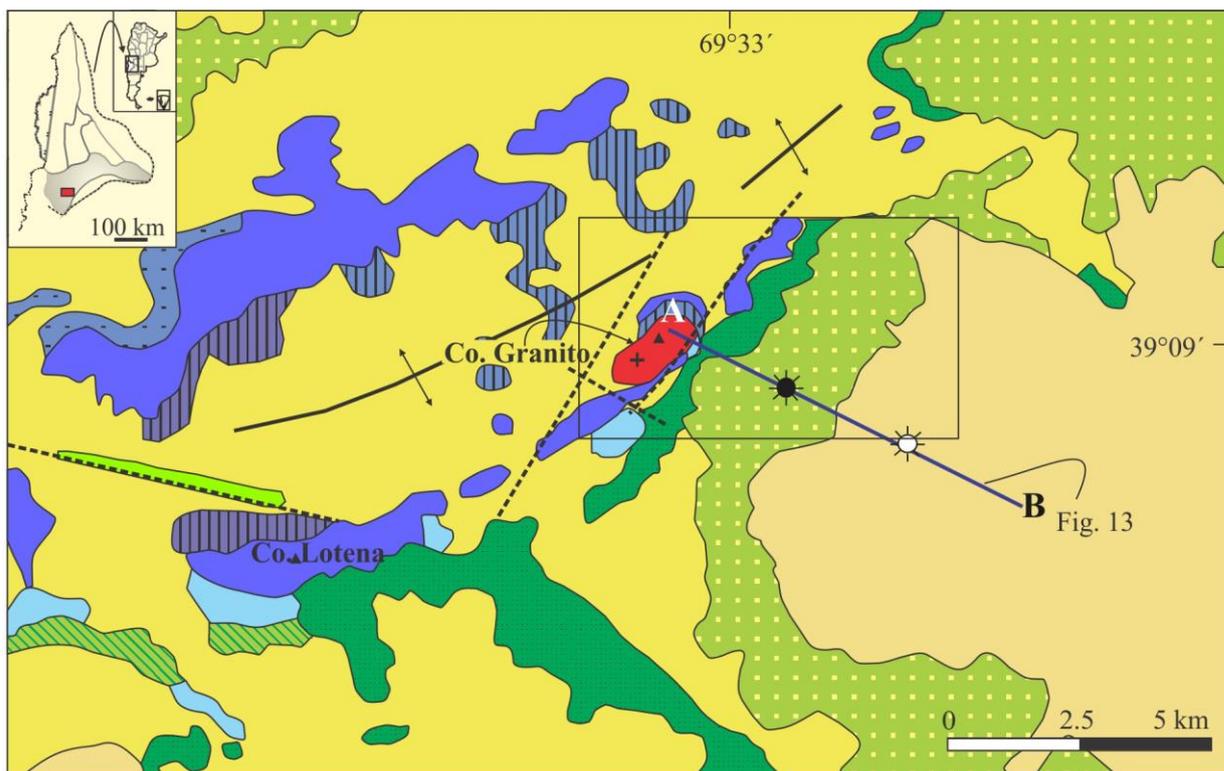
Figura 2.11. Mapa geológico en el área del prospecto Barda González, DH (modificado de Leanza y Hugo 2005).

En esta zona afloran la sección superior de la Formación Huincul y las formaciones Cerro Lisandro y Portezuelo (Fig. 2.11). La sección superior de la Formación Huincul está expuesta en el sector sur del área. La Formación Cerro Lisandro aflora en la parte inferior de la barda donde se encuentra el prospecto Barda González y está constituida por pelitas rojizas que son cubiertas en contacto neto por las areniscas decoloradas de la Formación Portezuelo. Hacia el noreste del área de estudio se observa un contacto transicional entre las formaciones Portezuelo y Plottier (Subgrupo Río Neuquén) y son finalmente cubiertas por la Formación Bajo de la Carpa (Subgrupo Río Colorado) (Fig. 2.11).

2. 5. 3. Geología del área de El Porvenir

El prospecto El Porvenir se localiza en las inmediaciones del Cerro Granito, en el sector sur-occidental de la DH (Fig. 2.9). La geología del área está integrada por el basamento Paleozoico conformado por el Complejo Plutónico del Chachil, seguido por los depósitos marinos sedimentarios de los grupos Cuyo y Mendoza, los depósitos continentales del Grupo Neuquén y culmina con las terrazas de edad cuaternaria. La gran diferencia en las edades de las unidades aflorantes junto con los *gaps* de tiempo observados entre cada una de ellas, están directamente relacionados al desarrollo de un sistema de fallas de tipo multiepisódico. Los contactos entre las unidades estratigráficas están delimitados por discordancias, lo cual es coherente con el *gap* temporal observado entre la Formación Vaca Muerta (Cretácico Temprano) y el Grupo Neuquén (Cretácico Tardío), con aproximadamente 50 Ma sin registro geológico en superficie (Fig. 2.12).

El Cerro Granito (Fig. 2.12) representa los afloramientos del basamento en el área de estudio y está compuesto por granitos biotíticos del Complejo Plutónico del Chachil, que de acuerdo a dataciones K-Ar tiene una edad de 291 ± 20 Ma y 310 ± 20 Ma (Linares y González 1990). Se encuentra delimitado por fallas ENE-OSO y NE-SO hacia el este y oeste y por fallas SE-NO hacia el sur (Fig. 2.12). Las fallas ENE-OSO y NE-SO corresponden a fallas inversas de alto ángulo del basamento (Silvestro y Zubiri 2008) separadas por fallas transversales SE-NO (Vergani 2005). Estas fallas estuvieron activas durante el período de subsidencia de post-rift, tal cual lo evidencia el rumbo dominante ENE-OSO y NE-SO de los afloramientos del Grupo Cuyo y de las formaciones Quebrada del Sapo y Vaca Muerta, estas últimas correspondientes a la parte inferior del Grupo Mendoza (Fig. 2.12). La mayoría de las fallas ENE-OSO y NE-SO tienen su origen en niveles profundos y abortan en la base de la Formación Vaca Muerta (Fig. 2.13).



REFERENCIAS

★ Reservorio de hidrocarburos	☼ Pozos no productivos		
--- Fallas	■ Depósitos de pedimento	▨ Fm. Picún Leufú	■ Fm. Lajas
⌘ Anticlinal	■ Fm. Huincul	■ Grupo Lotena	▨ Fm. Los Molles
■ Depósitos aluviales y coluviales	■ Fm. Candeleros	▨ Fm. Vaca Muerta	■ Basamento granítico

Figura 2.12. Mapa geológico en el área del prospecto El Porvenir en la DH (modificado de Leanza y Hugo 1997). Ubicación de la transecta A-B que corresponde al corte de subsuelo de la Figura 2.13.

2. 5. 4. El Sistema Petrolero de la Dorsal de Huincul

La DH reúne yacimientos muy prolíficos cuyos hidrocarburos fueron generados en las lutitas de la Formación Los Molles y de la Formación Vaca Muerta donde los constantes levantamientos y erosión del área impidieron la sobremaduración de los hidrocarburos de la Formación Los Molles (Cruz *et al.* 1999). La Formación Los Molles entró en ventana de generación en el Aptiano y habría cargado a los reservorios por migración vertical a corta distancia, mientras que los generados en la Formación Vaca Muerta habrían sido generados en el Engolfamiento (cocina principal de los hidrocarburos para la Formación Vaca Muerta), cargando a los reservorios por migración lateral a grandes distancias (Legarreta *et al.* 1999).

Los reservorios de la DH son numerosos y están constituidos por los niveles arenosos de la Formación Los Molles, los depósitos clásticos marino-marginales de la Formación Lajas y las capas rojas de la Formación Challacó en el Grupo Cuyo (Legarreta *et al.* 1999). Por encima, el Grupo Mendoza presenta uno de los reservorios más importantes de la Dorsal, la Formación Quebrada del Sapo y los depósitos clásticos y carbonáticos de las formaciones

Quintuco y Centenario. También se han hallado acumulaciones menores de hidrocarburos en las areniscas continentales del Cretácico Tardío (Legarreta *et al.* 1999).

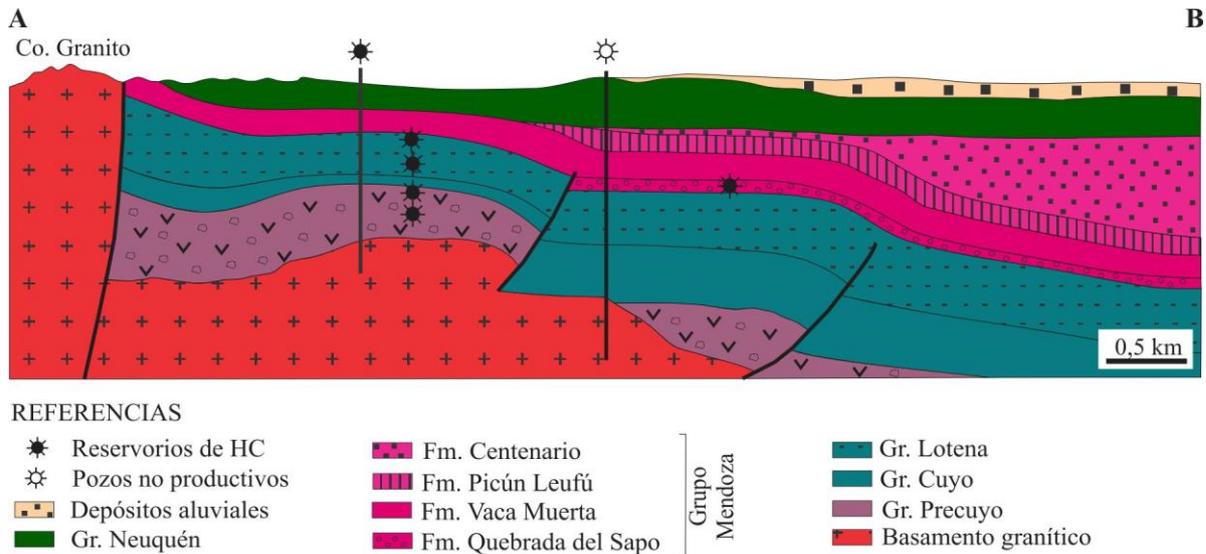


Figura 2.13. Corte transversal de subsuelo del área de Cerro Granito (Prospecto El Porvenir) con la localización de los pozos productivos y estériles y su relación con la estructura en subsuelo (modificado de Ploskiewicz *et al.* 2011).

En el área del prospecto El Porvenir se encuentra el yacimiento Sur de la Dorsal-Bloque II. Actualmente el yacimiento produce hidrocarburos del Precuyano, pero fueron también productores la Formación Quebrada del Sapo y los grupos Cuyo y Lotena (Fig. 2.13). Estos reservorios fueron cargados por los hidrocarburos generados en la Formación Vaca Muerta a través de las fallas NE-SO que conectan a la roca madre con los reservorios. En el área del prospecto Barda González se encuentra el yacimiento Aguada Baguales donde los hidrocarburos, petróleo y gas, son producidos de las formaciones Lotena y Lajas. Los hidrocarburos en Aguada Baguales, al igual que los hidrocarburos del yacimiento Sur de la Dorsal - Bloque II, son generados en la Formación Vaca Muerta (Pons *et al.* 2015).

2. 6. ESTRATIGRAFÍA DEL GRUPO NEUQUÉN

Las primeras descripciones de los depósitos del Grupo Neuquén fueron realizadas por Doering (1882). Roth (1899) denominó por primera vez a esta sucesión de depósitos continentales “Formación de Dinosaurios”. Las primeras subdivisiones fueron realizadas por Wichman (1927) y a partir de este momento numerosos autores subdividieron a los depósitos del Grupo Neuquén con distintas denominaciones como jerarquizaciones, entre ellos Roll (1939), Herrero Ducloux (1939), Keidel (en Herrero Ducloux 1946), Padula (1947). De Ferrariis (1968) adaptó los términos en uso a las especificaciones del Código de Nomenclatura Estratigráfico y agrupó a las unidades en tres ciclos. De este modo el Grupo

Neuquén (aún denominado por este autor Neuqueniano) quedó conformado por la Formación Río Limay, compuesta por los miembros Candeleros, Huincul y Cerro Lisandro y por la Formación Río Neuquén, compuesta por los miembros Portezuelo, Plottier, Bajo de la Carpa, Anacleto y Allen. [Di Gregorio \(1969\)](#) fue el primero en utilizar el término Grupo Neuquén. [Cazau y Uliana \(1973\)](#) le asignaron la categoría de Formación para los tres ciclos o secuencias litogénicas depositadas bajo condiciones uniformemente alternantes (Formación Río Limay, Formación Río Neuquén y Formación Río Colorado), reservándose el término de miembro para cada uno de los hem Ciclos caracterizados por una litología predominante (Miembro Candeleros, Miembro Huincul, Miembro Cerro Lisandro, Miembro Portezuelo, Miembro Plottier, Miembro Bajo de la Carpa y Miembro Anacleto). Finalmente, [Ramos \(1981\)](#) dividió al Grupo Neuquén en tres subgrupos que fueron a su vez subdivididos en 7 formaciones: a) el Subgrupo Río Limay integrado por las formaciones Candeleros, Huincul y Cerro Lisandro, b) el Subgrupo Río Neuquén constituido por las formaciones Portezuelo y Plottier y c) el Subgrupo Río Colorado integrado por las formaciones Bajo de la Carpa y Anacleto. Esta última categorización será la utilizada en el presente trabajo.

El Grupo Neuquén constituye un conjunto, aparentemente monótono, de depósitos de capas rojas “*red beds*” con espesores comprendidos entre 150 y 1300 m, cuyo inicio está dado por la presencia de la discordancia Intercenomaniana desarrollada durante el Patagonídico ([Cazau y Uliana 1973](#)). Consiste en una sucesión de depósitos continentales de origen fluvial, eólico y lacustre somero, integrado por areniscas y fangolitas con una participación subordinada de la fracción conglomerádica y con una baja participación de depósitos tobáceos, tufíticos y evaporíticos (yeso) que conforman menos del 1% del total de la secuencia ([Garrido 2011](#)).

La sección basal del Grupo Neuquén está constituida por El Subgrupo Río Limay ([De Ferrariis 1968](#)), con las formaciones Candeleros, Huincul y Cerro Lisandro. La Formación Candeleros ([Keidel en Herrero Ducloux 1946](#)) está compuesta por areniscas de grano grueso, rojas a castaño rojizas, mal seleccionadas y con abundante matriz junto con fangolitas rojo ladrillo y bancos de conglomerados polimícticos. El conjunto de estructuras sedimentarias indica un ambiente fluvial de alta energía ([Cazau y Uliana 1973](#)). La Formación Huincul ([Keidel en Herrero Ducloux 1946](#)) está compuesta por areniscas de grano medio a grueso, mal seleccionadas, intercaladas con niveles lenticulares de conglomerados intraformacionales. Estos depósitos alternan en la parte media-superior con fangolitas color rojo morado. Se observa una variación en la energía del ambiente, de alta en la base a moderada en los términos superiores ([Cazau y Uliana 1973](#)). La Formación Cerro Lisandro ([Herrero Ducloux](#)

1939) está constituida por fangolitas rojas que conforman potentes bancos con base transicional y techo irregular que se intercalan en forma rítmica con areniscas de grano medio. El techo está marcado por un incremento en el porcentaje de areniscas. Las condiciones de energía del ambiente fueron moderadas a bajas (Cazau y Uliana 1973) asociadas a planicies fangosas distales de un sistema fluvial (Leanza y Hugo 2005).

El Subgrupo Río Neuquén sobreyace en forma concordante al Subgrupo Río Limay (Cazau y Uliana 1973) y está integrado por las formaciones Portezuelo y Plottier. La Formación Portezuelo (Keidel en Herrero Ducloux 1946) está constituida por areniscas con intercalaciones de fangolitas color rojo ladrillo que gradan lateralmente hacia conglomerados y brechas intraformacionales. El techo de la unidad está definido por un pasaje gradual hacia un predominio de fangolitas rojas. Representa condiciones de alta energía en el ambiente (Cazau y Uliana 1973) asociadas a sistemas fluviales entrelazados y meandrosos (Leanza y Hugo 2005). La Formación Plottier (Herrero Ducloux 1939) está constituida por fangolitas rojas, masivas, con lentes de areniscas de grano medio, depositadas en sistemas fluviales anastomosado y meandriforme en condiciones de moderada a escasa energía (Cazau y Uliana 1973), que gradan a sistemas fluviales distales de llanuras fangosas (Leanza y Hugo 2005).

El Subgrupo Río Colorado (Cazau y Uliana 1973) delimita la parte superior del Grupo Neuquén y está constituido por las formaciones Bajo de la Carpa y Anacleto. La Formación Bajo de la Carpa (Herrero Ducloux 1939) está formada por areniscas de grano medio a grueso, pobremente seleccionadas; en algunos sectores presenta niveles conglomerádicos polimícticos. El límite superior queda definido por la aparición de fangolitas rojas, asociadas a una disminución en el contenido de areniscas. Representa condiciones de energía fuerte a moderada en el ambiente de depositación (Cazau y Uliana 1973). La Formación Anacleto (Herrero Ducloux 1939) está constituida por fangolitas rojo ladrillo que se intercalan con areniscas; estas intercalaciones disminuyen en espesor y frecuencia al alejarse de la base llegando al techo de la formación con niveles exclusivamente de pelitas rojas. Estos depósitos sugieren una energía del ambiente fluctuante entre moderada y débil (Cazau y Uliana 1973). El techo de la formación se define por la aparición de los primeros bancos de arcilita verde-grisácea que caracterizan a la Formación Allen del Grupo Malargüe, con lo cual culmina el ciclo sedimentario del Grupo Neuquén.

Huesos de dinosaurios y troncos opalizados de gran tamaño son frecuentes en todas las unidades del Grupo Neuquén. La abundancia de huesos de dinosaurios es la responsable de que las areniscas del Grupo Neuquén hayan sido conocidas con denominaciones referentes a su contenido paleontológico, entre ellas “Areniscas con Dinosaurios” (Valentin 1897,

Hermitte 1915, Groeber 1929), “Formación de Dinosaurios” (Roth 1899), “Capas con Dinosaurios” (Wichmann 1916) y “Estratos con Dinosaurios” (Keidel 1917).

2. 7. RESULTADOS

2. 7. 1. Estratigrafía de la Formación Huincul, Dorso de los Chihuidos

La Formación Huincul está constituida por depósitos sedimentarios fluviales, en los cuales fueron identificadas 8 litofacies sedimentarias: conglomerados masivos (Gm), conglomerados con estratificación entrecruzada en artesa (Gt), areniscas con estratificación paralela (Sh), areniscas con estratificación entrecruzada en artesa (St), areniscas con estratificación entrecruzada oblicua planar y entrecruzada sigmoidal (Sp), areniscas con estratificación masiva (Sm), pelitas con laminación paralela (Fl) y pelitas masivas (Fm). Las facies conglomerádicas y pelíticas son subordinadas con respecto a las arenosas. De acuerdo a las asociaciones observadas, las litofacies se agruparon en los siguientes elementos arquitecturales: rellenos de complejo de canal (CH), canales dominados por migración lateral (LA), canales dominados por migración aguas abajo de barras de canal (DA), depósitos de desborde (CS) y planicie de inundación (OF).

El elemento de relleno de canal (CH) consiste de niveles de areniscas de grano medio a sabulitas, compuestos por capas de 1 a 1,5 m de espesor, separadas por superficies erosivas y presentan una tendencia general granodecreciente. Los niveles arenosos corresponden a areniscas con estratificación en artesa incipiente a paralela (St y Sh) que presentan intercalaciones de niveles lenticulares de conglomerados masivos (Gm) de hasta 30 cm de espesor y 2 a 3 m de extensión (Fig. 2.14A-B). Se interpreta a esta sección del perfil como un elemento de relleno de complejo de canal. Las litofacies Gt y St evidencian la migración de dunas tridimensionales que cubren el fondo del canal. La litofacies Gm es de potencia reducida y escasa extensión lateral, tapiza las irregularidades de la base del elemento y es sucedida por St o Sh; esta asociación ha sido interpretada como un depósito residual (*lag*) indicadora de un proceso de rápida depositación durante períodos de alta descarga de agua y sedimentos (Sánchez *et al.* 2008).

Los elementos LA y DA están formados por niveles de areniscas de grano grueso a sabulitas con clastos de grava flotantes, espesores de hasta 2 m y *sets* con tendencia granodecreciente. El elemento LA está conformado por conglomerados con estratificación entrecruzada en artesa (Gt) que son sucedidos por niveles de areniscas con el mismo tipo de estratificación (St); éstas son suprayacidas por areniscas con estratificación entrecruzada planar (Sp) y finalmente por limolitas/arcilitas con laminación paralela (Fl).



Figura 2.14. Elementos arquitecturales de la Formación Huincul en el Dorso de los Chihuidos. D) El cuadro corresponde a la ubicación de la figura 2.14E. E) La escala corresponde a una cinta métrica, el alto total de la foto son aproximadamente 70cm. F) Escala: el círculo encierra una piqueta en el afloramiento.

En algunos sectores los niveles de Sp presentan estratificación entrecruzada planar-sigmoidal (Fig. 2.14C), a veces de muy bajo ángulo, a estratificación horizontal (Sh) (ángulo de inclinación $<10^\circ$), que forman cuerpos sedimentarios apilados resultando en geometrías tabulares con base plana a ligeramente irregular. En ocasiones presentan intraclastos pelíticos, suprayacen a areniscas St y ocasionalmente son suprayacidas por areniscas con estratificación horizontal (Sh). El elemento DA se caracteriza por areniscas con estratificación entrecruzada en artesa (St) que son sucedidas por areniscas con estratificación entrecruzada planar-sigmoidal (Sp) (ángulo de inclinación $\geq 15-20^\circ$) cuyos *sets* presentan base erosiva y a veces culminan con areniscas con estratificación horizontal (Sh) (Fig. 2.14D-E). Los niveles de conglomerados se encuentran intercalados en la secuencia arenosa, son de tipo clasto sostén, masivos (Gm) y sus espesores no superan los 50 cm.

En el elemento de acreción lateral, las litofacies Gt y St evidencian la migración de dunas tridimensionales que cubren el fondo del canal, sobre las que posteriormente se desarrollan barras de punta (Sp) y finalmente la llanura de inundación (Fl-Fm). El elemento de barras transversales (DA) constituye el relleno de canales por barras generadas por acreción vertical y migración corriente abajo de barras de centro de canal. La presencia de St indica la migración de dunas subacuáticas en la base del canal, que son rápidamente sucedidas por espesas secuencias de Sp asociadas al desarrollo de barras transversales (Sánchez *et al.* 2008). La base es erosiva, puede presentar Sp con la preservación local de los topsets cubiertos por Sh, indicando una rápida agradación de las formas de lecho relacionada con una alta carga en suspensión (Alexander y Gawthorpe 1993).

Los depósitos de *crevasse splay* o depósitos de desborde de canal (CS) se caracterizan por el desarrollo de las litofacies Sl compuestas por delgadas láminas de aproximadamente 1cm de espesor (Fig. 2.14F). Cuando los depósitos de desborde son canalizados, se observa el desarrollo de la litofacies Sp (Fig. 2.14G) en cuyas láminas de depositación suelen presentarse intraclastos pelíticos deformados.

Los depósitos de llanura de inundación (OF) están representados por las litofacies arcilita/limolita masivas y con laminación paralela (Fm-Fl) y areniscas masivas de grano muy fino (Sm). Tienen muy escaso desarrollo y se encuentran bien representadas en la base del perfil asociadas al elemento arquitectural LA (Fig. 2.14H).

De acuerdo a las reconstrucciones estratigráficas se propone para estos depósitos un sistema fluvial meandroso arenoso (Miall 1996) caracterizado por depósitos de migración lateral, presencia de llanura de inundación, secuencias granodecipientes, cuerpos con forma tabular y frecuente presencia de cuerpos arenosos con estratificación entrecruzada tipo

épsilon. En los períodos de mayor espacio de acomodación tuvo lugar la típica secuencia de LA (St-Sp-Fm/FI); asociada a esta arquitectura se encuentran los depósitos de la llanura de inundación (OF) (S/A = suministro/acomodación) (<S/A; Fig. 2.15). En los momentos de bajo espacio de acomodación se generó la preservación de las litofacies St y Sp y la escasa/nula preservación de las litofacies Sh y Fm/FI de las barras en espolón (LA), dando lugar a la amalgamación de canales debido a una rápida agradación por corrientes energéticas con alta carga arenosa (>S/A; Fig. 2.15). Las planicies de inundación sufrieron un fuerte canibalismo y quedaron preservadas principalmente como intraclastos pelíticos en la base de los canales debido a una fuerte erosión del substrato durante el estadio de implantación del canal; esta característica es típica de una alta relación canal/planicie. El desarrollo de unidades canalizadas amalgamadas y la alta concentración de las fases arenosas/gravosa finas señalan alta relación suministro/acomodación.

Al momento de la depositación del Grupo Neuquén se estaba desarrollando la Faja Plegada y Corrida del Agrio (FPC) hacia el oeste del DCh. Los pulsos generados durante el levantamiento de la FPC habrían controlado el nivel de base y el aporte de sedimentos hacia el engolfamiento donde se depositó el Grupo Neuquén. De ese modo, los momentos de estabilidad tectónica estarían caracterizados por una baja tasa suministro de sedimentos/espacio de acomodación (<S/A) mientras que los pulsos de levantamiento se habrían caracterizado por una alta tasa suministro de sedimentos/espacio de acomodación (>S/A).

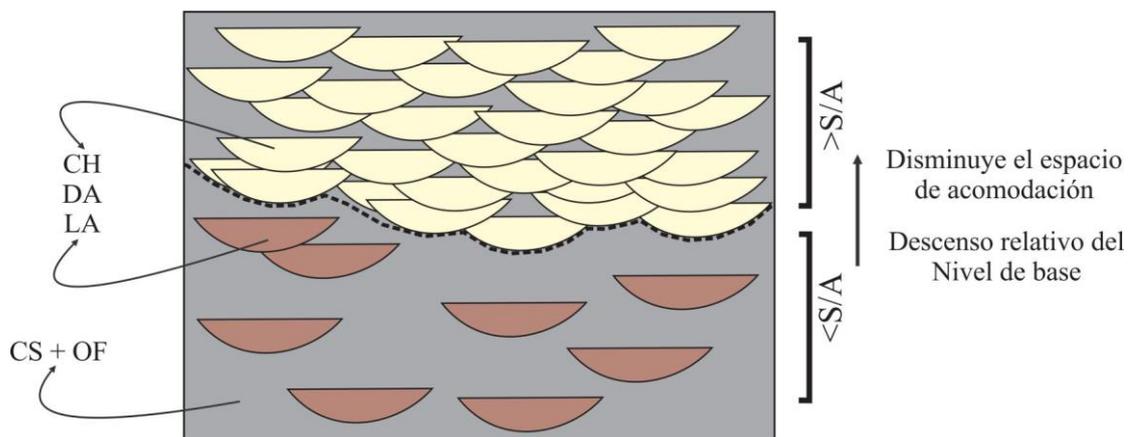


Figura 2.15. Distribución de los elementos arquitecturales en base al nivel de base, suministro de sedimentos y espacio de acomodación.

2. 7. 2. Estratigrafía de la Formación Huincul, Dorsal de Huincul

En la Dorsal de Huincul, la Formación Huincul presenta significativas diferencias en cuanto al ambiente de depositación. Los depósitos se caracterizan por una mayor proporción de conglomerados y pelitas en comparación al DCh. Las litofacies reconocidas incluyen

conglomerados masivos (Gm), conglomerados con estratificación entrecruzada en artesa (Gt), areniscas con estratificación paralela (Sh), arenisca con estratificación entrecruzada en artesa (St), arenisca con estratificación entrecruzada oblicua planar (Sp), arenisca con estratificación masiva (Sm), pelitas con laminación paralela (Fl) y pelitas masivas (Fm).

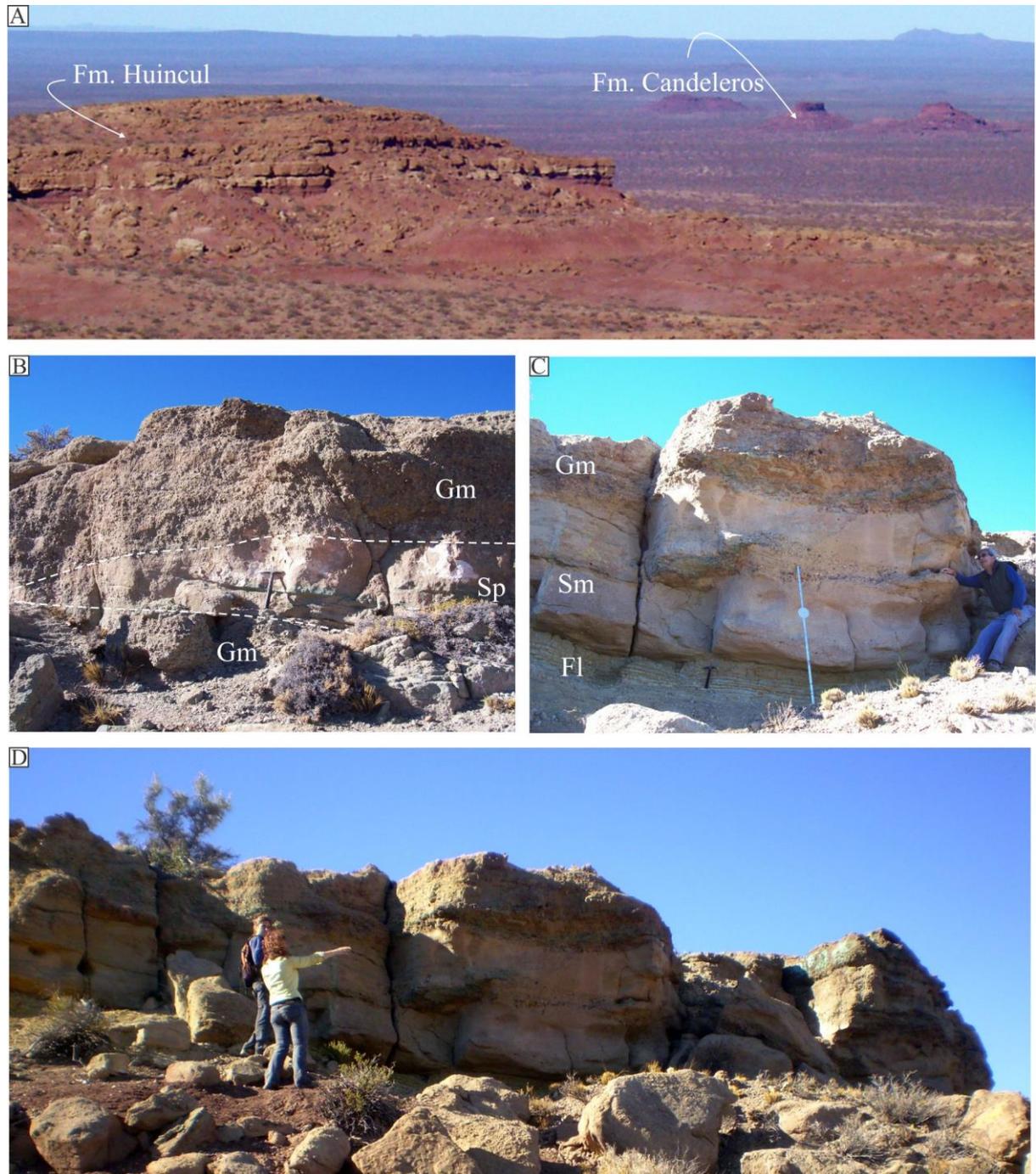


Figura 2.16. Afloramientos de la Fm. Huincul en la Dorsal de Huincul. A) Vista panorámica de depósito de canales, B) gravosos y C-D) arenosos sin evidencias de migración lateral.

Estos depósitos representan el desarrollo de canales gravosos y arenosos con una fuente de aporte de sedimentos cercana, desarrollo de cuerpos tabulares masivos y ausencia de

migración lateral (Fig. 2.16). De acuerdo a las reconstrucciones estratigráficas se propone para estos depósitos un sistema fluvial multicanal con canales estables, desarrollo de extensas llanuras de inundación fangosa y baja a nula acreción lateral. La zona de estudio presenta características de un área endorreica, establecida así por las mediciones de paleocorrientes (Garrido 2010) que se correspondería con la denominada Subcuenca de Picún Leufú (Hogg 1993). El área de Cerro Granito se encuentra en las inmediaciones australes del alto estructural Dorsal de Huincul, que da lugar a la formación de la Subcuenca de Picún Leufú. Su posición geográfica, cercana al alto estructural, explica el aumento en el aporte de material gravoso y el desarrollo de canales fluviales con escasa a nula migración lateral.

La notoria variación en los espesores del Grupo Neuquén en la cuenca se debe igualmente a la presencia de estos altos estructurales. De este modo, en los prospectos El Porvenir y Barda González, localizados en la DH, presentan espesores de 500 a 700m (Fig. 2.17) mientras que en el DCh los espesores son considerablemente mayores, en el orden de los 1100 a 1300 m (Fig. 2.17).

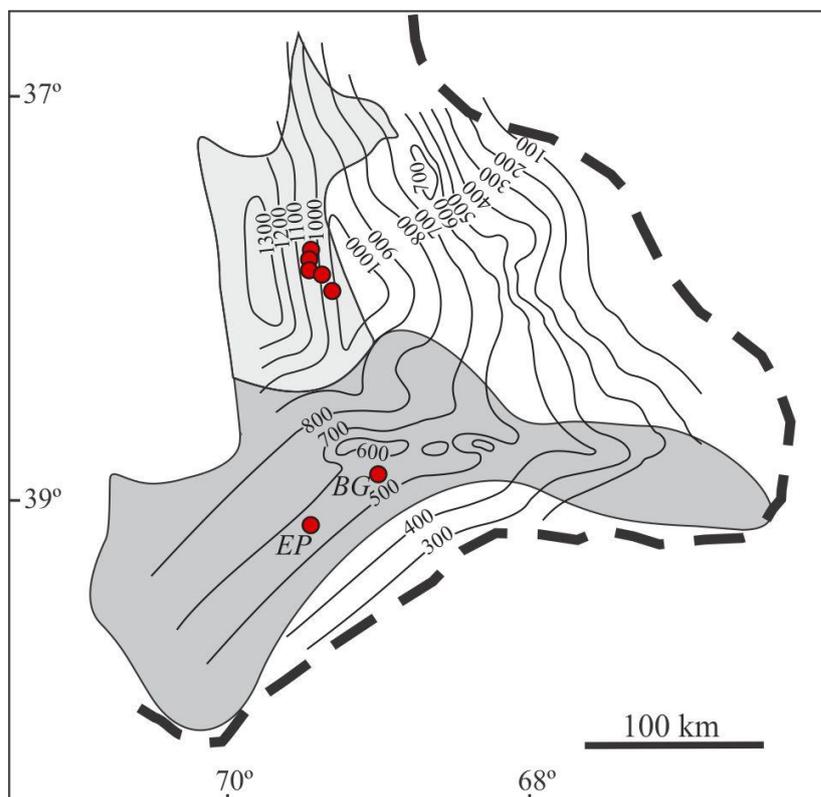


Figura 2.17. Mapa isopáquico del Grupo Neuquén (modificado de Cazau y Uliana 1973). En el DCh, de norte a sur se localizan los prospectos Sapo Norte, Sapo Sur, Grillo, Loro y Borde Blanco. BG: Barda González, EP: El Porvenir.

2. 8. CONCLUSIONES

Con el empleo de la geomática, de sistemas de información geográfica, el procesamiento digital de imágenes satelitales, las observaciones de campo y los antecedentes

bibliográficos, se pudo realizar el mapeo de dos de las morfoestructuras más importantes de la Cuenca Neuquina, la DH y el DCh. De las numerosas combinaciones de bandas que se realizaron, la banda RBG741 resultó la más eficaz al momento de definir unidades geológicas, por lo que fue utilizada como imagen base para el mapeo.

El análisis bibliográfico de la evolución geológica de las dos regiones y de sus sistemas petroleros, permite concluir que los sedimentos del Grupo Neuquén se depositaron en el DCh y en la DH durante el Cretácico Tardío, en respuesta de la tectónica compresiva relacionada al crecimiento de La Faja Plegada y Corrida al oeste. Para esta época, la Formación Vaca Muerta entró en ventana de generación de hidrocarburos y habría cargado los reservorios por migración vertical y lateral. La Formación Los Molles, que estaba en ventana de generación de gas seco, habría cargado con hidrocarburos gaseosos a los reservorios de la DH y a los reservorios profundos del DCh.

En el DCh, el levantamiento de la región durante el Terciario debido a la tectónica andina, debió activar las fallas profundas favoreciendo la ruptura de los reservorios de la Formación Mulichinco y la re-migración de los hidrocarburos, o bien la expulsión de los hidrocarburos de la roca madre hacia los niveles superiores y su circulación a través de los estratos más permeables del Grupo Neuquén. Durante los siguientes estadios de levantamiento tuvo lugar la denudación de las pelitas de la Formación Lisandro, que para ese momento actuaban como sello regional de las areniscas permeables de la Formación Huincul. La erosión finalmente alcanzó los niveles de la Formación Huincul resultando en la liberación de los hidrocarburos allí acumulados.

El complejo y multi-episódico sistema estructural de la DH dio lugar a numerosos eventos de migración de hidrocarburos desde la roca madre hacia distintas unidades reservorio que fueron conectados por fallas profundas. La reactivación de estas fallas desde el Cretácico hasta el presente dio lugar a la conexión de los reservorios profundos con los niveles someros del Grupo Neuquén. Luego, la erosión de las formaciones Cerro Lisandro y Plottier, rocas sellos de las formaciones Huincul y Portezuelo, generó la exhumación y liberación de los hidrocarburos que contenían estos reservorios arenosos del Grupo Neuquén.

El análisis estratigráfico permitió determinar el ambiente de depositación de la Formación Huincul, cuyas areniscas son las principales rocas de caja de la mineralización de cobre. Las variaciones halladas son consistentes con el ámbito morfoestructural en el cual se depositó esta formación. En el DCh, la Formación Huincul representa un sistema fluvial meandriforme caracterizado por el desarrollo de extensa migración lateral mientras que en la DH se caracteriza por un sistema fluvial multicanal con canales estables, desarrollo de

extensas llanuras de inundación fangosa, baja a nula acreción lateral y con un área de aporte elevada y cercana al lugar de depositación. Estas variaciones arquitecturales influyeron notablemente en la posterior circulación de fluidos reductores y salmueras mineralizantes (capítulos III y V).

2. 6. BIBLIOGRAFÍA

- Aguirre Urreta, B., Tunik, M., Naipauer, M., Pazos, P., Ottonoe, E., Fanning, M. y Ramos, V. 2010. Malargüe Group (Maastrichtian-Danian) deposits in the Neuquén Andes, Argentina: Implications for the onset of the first Atlantic transgression related to Western Gondwana break-up. *Gondwana Research* 19: 482-494.
- Alexander, J. y Gawthorpe, R. 1993. The complex nature of a Jurassic multistorey, alluvial sandstone body, Whitby, North Yorkshire. En North, C. y Prosser, D. (eds.) *Characterization of fluvial and Aeolian reservoirs. Geological Society Special Publications* 73: 123-142.
- Ardolino, A. y Franchi, M. 1996. Geología y Recursos Naturales del Departamento de Añelo, provincia del Neuquén, República Argentina. Dirección Nacional del Servicio Geológico *Anales* 25, 212p.
- Cazau, L. y Uliana, M.A. 1973. El Cretácico superior continental de la Cuenca Neuquina. 5° Congreso Geológico Argentino, Actas 3: 131-163. Carlos Paz.
- Cevallos, M.F., Giusiano, A.E., Franchini, M., Rainoldi, A.L., Martínez, R.S., Carbone, O.C. y Alaimo, A.A. 2014. Evidencias de migración terciaria de hidrocarburos en el Dorso de Los Chihuidos, Cuenca Neuquina, Argentina. 9° Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos: 133-154. Mendoza.
- Chebli, G., Mendiberri, H., Giusiano, A., Ibáñez, G., y Alonso, J. 2011. El shale gas en la Provincia del Neuquén. En Stinco, L.P., (ed.) *Trabajos técnicos. 8° Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos*: 669-692. Mar del Plata.
- Connolly, D. y García, R. 2012. Tracking hydrocarbon seepage in Argentina's Neuquén Basin. *World Oil Magazine*: 101-104.
- Corbella, H., Novas, F.E., Apesteguía, S. y Leanza, H.A. 2004. First fission track-age for the dinosaur-bearing Neuquén Group (Upper Cretaceous) Neuquén Basin, Argentina. *Revista del Museo Argentino de Ciencias Naturales* 6: 1-6.
- Cristallini, E.O., Martínez, J.M., Sanchez, E., Periale Gómez, S. y Loncarich, A. 2005. Evaluación estructural del bloque Bandurria (Provincia del Neuquén, Argentina). *Yacimientos Petrolíferos Fiscales (inédito)*, 73p.
- Cristallini, E., Tomezzoli, R., Pando, G., Gazzera, C., Martínez, J. M., Quiroga, J., Buhler, M., Bechis, F., Barredo, S. y Zambrano, O. 2009. Controles Precuyanos en la Estructura de la Cuenca Neuquina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 65: 248-264.
- Cruz, C., Robles, F., Sylwan, C. y Villar, H. 1999. Los sistemas petroleros jurásicos de la Dorsal de Huincul. Cuenca Neuquina, Argentina. IV Congreso Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos, Actas 1: 177-195. Mar del Plata.
- 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. 5° Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos, 20p. CD-ROM. Mar del Plata.
- De Ferrariis, 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: 256-283.

- De Ferrariis, C. 1968. El Cretácico del Norte de la Patagonia. Terceras Jornadas Geológicas Argentinas, tomo I.
- Di Gregorio, J.H. 1969. Informe preliminar sobre la ubicación de los estratos marinos subyacentes en la Cuenca Neuquina. Segundas Jornadas Geológicas Argentinas, tomo III.
- Doering, A. 1882. Geología. En Informe oficial de la Comisión agregada al Estado Mayor General de la Expedición al Río Negro (Patagonia), III° Parte: 299-530.
- Eisner, P. 1991. Tectonostratigraphic evolution of Neuquén Basin, Argentina. Master Thesis, Rice University (inédita), 56 p., Houston.
- Garrido, A.C. 2010. Estratigrafía del Grupo Neuquén, Cretácico Superior de la Cuenca Neuquina (Argentina): nueva propuesta de ordenamiento litoestratigráfico. Revista del Museo Argentino de Ciencias Naturales 12, 121-177.
- Garrido, A.C. 2011. El Grupo Neuquén (Cretácico Tardío) en la Cuenca Neuquina. En Leanza, H.A., Arregui, C., Carbone, O., Danieli, J.C. y Vallés J.M., (eds.) Geología y Recursos Naturales de la Provincia del Neuquén. Relatorio del 18° Congreso Geológico Argentino: 231-244. Neuquén.
- Giusiano, A. y Bouhier, E. 2009. Mineralización de Cu en el Grupo Neuquén vinculada a la migración de hidrocarburos. Dorso de los Chihuidos, Neuquén, Argentina. Boletín de Informaciones Petroleras 11: 6-18.
- González, R., Achilli, F. y Chiappero, A. 2005. Entrampamiento en rocas ígneas en el centro de la Cuenca Neuquina. En Kozlowski, E., Vergani, G. y Boll, A., (eds.) Las trampas de hidrocarburos en las cuencas productivas de Argentina. 6° Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos: 369-381. Mar del Plata.
- Groeber, P. 1929. Líneas fundamentales de la geología del Neuquén, sur de Mendoza y regiones adyacentes: Dirección General de Minería, Geología e Hidrología, Publicación 58, 109 p.
- Gulisano, C.A., Gutiérrez Pleimling, A.R. y Digregorio, R.E. 1984. Esquema estratigráfico de la secuencia jurásica del oeste de la Provincia de Neuquén. 9° Congreso Geológico Argentino, Actas 1: 236-259. Bariloche.
- Hermitte, E. 1915. La geología y minería argentinas en 1914. Tercer Censo Nacional de la República Argentina. Compañía Sud-Americana de Billetes de Banco, 100p. Buenos Aires.
- Hogg, S. L. 1993. Geology and hydrocarbon potential of the Neuquén Basin. Journal of Petroleum Geology 16, p. 383-396.
- Herrero Ducloux, A. 1939. Reconocimiento de la zona situada entre la vía férrea, el Río Neuquén y el meridiano de Plaza Huincul. Informe YPF (inédito).
- Herrero Ducloux, A. 1946. Contribución al conocimiento geológico del Neuquén extraandino. Boletín de Informaciones Petroleras 23(226): 245-281.
- Holmberg, E. 1964. Descripción de la hoja 33d- Auca Mahuída. Provincia del Neuquén. Servicio Geológico Nacional. Boletín, v. 94, 59 p. Buenos Aires.
- Kay, S.M., Gorrington, M. y Ramos, V.A. 2004. Magmatic sources, setting and causes of Eocene to Recent Patagonian plateau magmatism (36°S to 52°S latitude). Revista de la Asociación Geológica Argentina 59: 556-568.
- Kay, S.M. y Copeland, P. 2006. Early to Middle Miocene backarc magmas of the Neuquén Basin: Geochemical consequences of slab shallowing and the westward drift of South America. En Kay, S.M., y Ramos, V.A. (eds.) Evolution of an Andean margin: A tectonic and Magmatic View from the Andes to the Neuquén Basin (35°-39°S lat). Geological Society of America, Special Paper 407: 185-213.
- Keidel, J., 1917. Über das patagonische Tafelland und ihre zuehungen zu den geologischen ercheinungen in den Argentinischen Anden gebiet und Litoral. *Zeitschrift der Deutsche Akademie Wissenschaft:* 219-245.

- Leanza, H., y Hugo, C. 1997. Hoja Geológica 3969 – II Picún Leufú, Provincias del Neuquén y Río Negro: Instituto de Geología y Recursos Minerales, SEGEMAR, Boletín 218, 135 p. Buenos Aires.
- Leanza, H. y Hugo, C. 2005. Hoja Geológica 3969 – I Zapala, Provincia del Neuquén. Instituto de Geología y Recursos Minerales, SEGEMAR. Boletín 275, 132 p. Buenos Aires.
- Legarreta, L. y Uliana, M.A. 1996. La sucesión Jurásica en el centro-oeste de Argentina. Arreglo estratigráfico, secuencias y evolución paleogeográfica. Boletín de Informaciones Petroleras 45: 66–78.
- Legarreta, L., Laffitte, G.A. y Minniti, S. 1999. Cuenca Neuquina: múltiples posibilidades en las series jurásico-cretácicas del depocentro periandino. IV Congreso Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos, Actas 1: 145–175. Mar del Plata.
- Legarreta, L., Villar, H.J., Laffite, G.A., Cruz, C.E. y Vergani, G. 2005. Cuenca Neuquina. En Chebli, G.A., Cortiñas, J.S., Spalletti, L., Legarreta, L. y Vallejo, E.L. (eds.) Frontera Exploratoria de la Argentina. VI Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos: 233-250. Mar del Plata.
- Linares, E. y González, R. 1990. Catálogo de edades radimétricas de la República Argentina 1957-1987. Publicación Especial de la Asociación Geológica Argentina, Serie “B”, 628 p.
- Magoon, L.B. y Beaumont, E.A. 1999. Petroleum system. En Beaumont, E.A., y Foster, N.H. (eds.) Exploring for Oil and Gas Traps. American Association of Petroleum Geologists, Treatise of Petroleum Geology, Capítulo 3, 34p.
- Maretto, H. y Pángaro, F. 2005. Edad de formación de algunas de las grandes estructuras del engolfamiento de la Cuenca Neuquina: Actividad tectónica durante la depositación de la Fm. Quintuco. VI Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos, CD-ROM, 11p. Mar del Plata.
- Messenger, G., Nivière, B., Martinod, J., Lacan, P. y Xavier, J.P. 2010. Geomorphic evidence for Plio-Quaternary compression in the Andean foothills of the southern Neuquén Basin, Argentina. *Tectonics* 29: TC4003.
- Miall, A. 1996. *The Geology of Fluvial Deposits*. Springer, 582 p. New York.
- Mosquera, A. y Ramos, V.A. 2005. Intraplate deformation in the Neuquén embayment. 16° Congreso Geológico Argentino, Actas 2: 193-202. La Plata
- Mosquera, A. y Ramos, V.A. 2006. Intraplate deformation in the Neuquén Embayment. En Kay, S.M., y Ramos, V.A. (eds.) *Evolution of an Andean Margin: A tectonic and Magmatic View from the Andes to the Neuquén Basin (35°-39°S lat)*. Geological Society of America, Special Paper 407: 97-123.
- Mosquera, A. 2008. Mecánica de deformación de la cuenca Neuquina (Triásico-Terciario). Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires (inédita), 270 p., Buenos Aires.
- Orchuela, I. A. y Ploskiewicz, J. V. 1984. La Cuenca Neuquina. 9° Congreso Geológico Argentino, Relatorio: 163-188. Bariloche.
- Orchuela, I. A., Ploskiewicz, J. V. y Viñes, R. 1981. Reinterpretación estructural de la denominada dorsal neuquina. 8° Congreso Geológico Argentino, Actas 3: 281-293. Buenos Aires.
- Padula, E. 1947. Levantamiento geológico del Río Colorado entre Paso de las Bardas y El Atacamisque, territorio del Neuquén y Mendoza. Informe YPF (inédito).
- Pángaro, F., Pereira, M., Silvestro, J., Raggio, F., Pioli, O., Zubiri, M. y González, G. 2006. Tectonic inversión of the Huincul High, Neuquén Basin, Argentina. En *Endangered Species. Stratigraphic Evidences of it's Disappearence*. 9° Simposio Bolivariano Petroleum Exploration in the Subandean Basins, Actas Digitales, Cartagena.
- Pángaro, F., Pereira, D.M. y Micucci, E. 2009. El sinrift del ámbito de la dorsal de Huincul, Cuenca Neuquina: su evolución y control sobre el registro estratigráfico del Jurásico y

- la evolución estructural del área. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 65: 265-277.
- Ploszkiewicz, V., Orchueta, L., Vaillard, J. y Viñes, R. 1984. Compresión y desplazamiento lateral en la zona de falla Huincul, estructuras asociadas, Provincia de Neuquén. 9° Congreso Geológico Argentino, Actas 2: 163-169. Bariloche.
- Ploszkiewicz, B., Rodríguez, L., y Frati, G. 2011. Análisis estratigráfico estructural del Precuyano en el ámbito de la Dorsal Neuquina, entre el Cerro Granito y Anticlinal Campamento (Resumen). XVIII Congreso Geológico Argentino, Simposio 11, 2p.
- Pons, M. J., Rainoldi, A. L., Franchini, M., Giusiano, A., Cesaretti, N., Beaufort, D., Patrier, P. y Impiccini, A. 2015. Mineralogical signature of hydrocarbon circulation in Cretaceous red beds of the Barda González area, Neuquén Basin, Argentina. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 99 (3): 525-554.
doi:10.1306/08131413170.
- Ramos, V.A. 1981. Descripción geológica de la hoja 33c Los Chihuidos Norte, Provincia de Neuquén. SEGEMAR, Boletín 182,103p.
- Ramos, V.A. y Barbieri, M. 1989. El volcanismo Cenozoico de Huantrairco: Edad y relaciones isotópicas iniciales, provincia del Neuquén. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 53: 210-223.
- Ramos, V.A. y Folguera, A. 2005. Tectonic evolution of the Andes of Neuquén: Constraints derived from the magmatic arc and foreland deformation. En Veiga, G.D., Spalletti, L.A., Howell, J.A., y Schwarz, E. (eds.) *The Neuquén Basin: A Case Study in the Sequence Stratigraphy and Basin Dynamics*. Geological Society of London, Special Publication 252: 15-35.
- Ramos, V.A. y Kay, S.M. 2006. Overview of the tectonic evolution of the southern Central Andes of Mendoza and Neuquén (35°-39°S latitude). En Kay, S.M., y Ramos, V.A. (eds.) *Evolution of an Andean Margin: A Tectonic and Magmatic View from the Andes to the Neuquén Basin (35°-39°S lat)*. Geological Society of America, Special Paper 407:1-17.
- Ramos, V., Folguera, A. y García Morabito, E. 2011. Las Provincias Geológicas del Neuquén. En Leanza, H.A., Arregui, C., Carbone, O., Danieli, J.C. y Vallés J.M. (eds.) *Geología y Recursos Naturales de la Provincia del Neuquén*. Relatorio del XVIII Congreso Geológico Argentino: 317-326. Neuquén.
- Roll, A. 1939. La cuenca de los estratos con dinosaurios al sur del Río Neuquén. Informe YPF (inédito).
- Roth, S. 1899. Aviso preliminar sobre mamíferos mesozoicos encontrados en Patagonia. *Revista del Museo de La Plata* 9: 381-388.
- Sánchez. M.L., Rossi, J., Morra, S. y Armas, P. 2008. Análisis estratigráfico secuencial de las formaciones Huincul y Lisandro del Subgrupo Río Limay (Grupo Neuquén - Cretácico tardío) en el Departamento El Cuy, Rio Negro, Argentina. *Latin American Journal of Sedimentology and Basin Analysis* 15: 1-26.
- Schioma, M., Saavedra, C., Malone, P., Cevallos, M., Rebori, L. y Vergani, G. 2002. Los reservorios del Gupo Lotena. Argentina. En M. Schioma, G. Hinterwimmer y G. Vergani (eds.) *Rocas Reservorios de las Cuencas Productivas de la Argentina, Cuenca Neuquina, Grupo Lotena*. 5° Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos: 303-334. Mar del Plata.
- Silvestro, J. y Zubiri, M. 2008. Convergencia oblicua: Modelo estructural alternativo para la Dorsal neuquina (39°S)-Neuquén. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 63: 49-64.
- Somoza, R. y Zaffarana, C. 2008. Mid-Cretaceous polar standstill of South America, motion of the Atlantic hotspots and the birth of the Andean Cordillera. *Earth and Planetary Science Letters* 71: 267-277.

- Tunik, M., Pons, J., Pimentel, M. y Ramos, V.A. 2008. Procedencia de los depósitos sinorogénicos del Grupo Neuquén (cuenca neuquina del sur de Mendoza y Neuquén) (resumen). XVII Congreso Geológico Argentino, Actas 3: 1310-1311.
- Turic, M., Aramayo Flores, F., Gómez Omil, R., Pombo, R., Peroni, G., Scitutto J., Robles, D. y Cáceres, A. 1987. Geología de las cuencas petroleras de la Argentina. En Felder, B.A. (ed.) Evaluación de las Formaciones en la Argentina I. Schlumberger: 1-44.
- Ugarte, F.R.E. 1976. Teoría de la fracturación de un yacimiento fisurado de hidrocarburos (Aguada San Roque), Provincia del Neuquén. VI Congreso Geológico Argentino: 307-317. Buenos Aires.
- Valentin, J. 1897. Bosquejo Geológico de la Argentina. En Latzina, F. (ed.) Diccionario Geográfico de la República Argentina. 3º Edición, 50 p. Buenos Aires.
- Vergani, G.D., Tankard, A.J., Belotti, H.J. y Welsink, H.J. 1995. Tectonic evolution and paleogeography of the Neuquén Basin, Argentina. En Tankard, A.J., Suárez, S.R., y Welsink, H.J. (eds.) Petroleum Basins of South America. American Association of Petroleum Geologists, Memoir 62: 383-402.
- Vergani, G. 2005. Control estructural de la sedimentación Jurásica (Grupo Cuyo) en la Dorsal de Huincul, Cuenca Neuquina, Argentina. Modelo de falla lítrica rampa-plano, invertida. Boletín de Informaciones Petroleras 1(1): 32-42.
- Vergani, G., Arregui, C. y Carbone, O. 2011. Sistemas petroleros y tipos de entrapamientos en la Cuenca Neuquina. En Leanza, H.A., Arregui, C., Carbone, O., Danieli, J.C., y Vallés, J.M. (eds.) Geología y Recursos Naturales de la Provincia de Neuquén. XVIII Congreso Geológico Argentino: 645-656. Neuquén.
- Wichmann, R. 1916. Las capas con dinosaurios en la costa sur del río Negro, frente a General Roca. Physis 2: 258-262.
- Wichmann, R. 1927. Sobre las facies lacustres Senoniana de los estratos con dinosaurios y su fauna. Boletín de la Academia Nacional de Ciencias 30: 383-406.
- Zamora Valcarce, G., Zapata, T., Ramos, V.A., Rodríguez, F., y Bernardo, L.M. 2009. Evolución tectónica del frente Andino en Neuquén. Revista de la Asociación Geológica Argentina 65: 192-203.
- Zavala, C., Martínez Lampe, J. M., Fernández, M., Di Meglio, M. y Arcuri, M. 2008. El diacronismo entre las Formaciones Tordillo y Quebrada del Sapo (Kimeridgiano) en el sector sur de la cuenca neuquina. Revista Asociación Geológica Argentina 63: 754-765.

CAPÍTULO III

ALTERACIÓN DE LAS ARENISCAS ROJAS CRETÁICAS

PARTE I

“DESARROLLO DE UN SISTEMA REDOX”

3. 1. INTRODUCCIÓN

La decoloración de las areniscas rojas (*bleaching*) y la presencia de bitumen son dos rasgos comunes en las areniscas del Grupo Neuquén que hospedan la mineralización cuprífera en la Cuenca Neuquina. Este cambio en el color de los estratos rojos continentales ha sido reconocido en depósitos de hidrocarburos de todo el mundo (Levandowski *et al.* 1973, Surdam *et al.* 1993, Schumacher 1996, Chan *et al.* 2000, Garden *et al.* 2001, Beitler *et al.* 2003, Parry *et al.* 2004, Schöner y Gaupp 2005, Beitler *et al.* 2005, Parry *et al.* 2009) y demostrado en el laboratorio (Shebl y Surdam 1996). Giusiano y Bouhier (2009) y Rainoldi *et al.* (2012, 2013, 2014) describen por primera vez la decoloración de las areniscas rojas del Grupo Neuquén en la zona central de la cuenca (Dorso de los Chihuidos). Giusiano *et al.* (2006, 2008) y Pons *et al.* (2009, 2012, 2015) también analizan la alteración de las areniscas rojas del Grupo Neuquén en otras regiones de la Dorsal de Huincul. En todos estos casos se le asignó a la decoloración un origen post-depositacional, producida por las reacciones entre las areniscas rojas y sus aguas connatas con los fluidos hidrocarbúricos circulantes.

En este capítulo se brindan los resultados del análisis de las alteraciones de las areniscas que hospedan las manifestaciones de Cu en el Dorso de los Chihuidos (DCh) y en la Dorsal de Huincul (DH). Con el fin de abordar el estudio del sistema redox a escalas múltiples, se realizó el reconocimiento y el mapeo de las unidades frescas y alteradas. Una vez identificadas las unidades se procedió a su caracterización petrográfica, mineralógica, cristaloquímica y se definieron las *facies diagenéticas* del sistema.

El análisis de la facies de areniscas rojas, que representa la arenisca sin alterar, comprende una parte fundamental de esta investigación, dado que según sus características depositacionales (ambiente de depositación), de procedencia (composición modal) y de soterramiento (ubicadas en el exterior o centro de cuenca), presentan una asociación mineral diagenética determinada.

3. 2. METODOLOGÍA

3. 2. 1. Trabajos de campo y de laboratorio preliminares

Se realizó el mapeo de detalle de la decoloración de las areniscas rojas en los prospectos de cobre Sapo Sur, Grillo, Barda González y El Porvenir, los dos primeros localizados en el DCh y los dos últimos en la DH (Fig. 3.1). Con el análisis y procesamiento de una imagen satelital LANDSAT 7 ETM+ se realizó el mapeo regional para el DCh donde los prospectos de cobre están hospedados en una extensa área decolorada. La resolución espacial de las imágenes Landsat 7 ETM+ es de 30 m por lo tanto -debido a una cuestión de escala- este

mapeo fue exitosamente desarrollado únicamente en la zona del DCh mientras que en los prospectos de la DH -donde las extensiones son muchos menores (p. ej. en el área del prospecto El Porvenir la decoloración se extiende a lo largo de un frente de 5 x 3 km)- esta metodología no fue aplicada. Por medio del procesamiento de la imagen Landsat, realizado con los softwares E.R. Mapper v.7.1 y ENVI v.4.7 y con el asesoramiento del Lic. Juan Carlos Gómez, se obtuvieron imágenes de varias combinaciones de bandas y se determinó que la combinación RGB 741 es la más adecuada para la delimitación del frente de alteración asociado a la decoloración de los estratos rojos. Con el mismo software se obtuvo la clasificación supervisada con la cual se delimitó eficazmente el área de alteración. La clasificación supervisada utiliza firmas espectrales obtenidas de muestras que se obtienen de la imagen. Para ello se determina un ROI (*Region of Interest*) abarcando un área de la imagen espectralmente homogénea que se pretende clasificar. Con esto se genera una signatura espectral característica de cada una de las clases que se desea extraer, en este caso se determinó solamente un ROI, correspondiente a las areniscas decoloradas. Luego se aplica la clasificación supervisada con el ROI seleccionado y se obtiene toda el área de la imagen que contiene esas propiedades espectrales, en este caso, los afloramientos de las areniscas decoloradas. En los prospectos de la DH, donde no se aplicó el procesamiento de las imágenes satelitales, se mapearon en el campo las unidades rojas y las alteradas, las estructuras observadas y otros rasgos notorios como los tubos de hidrocarburos, tubos de carbonato, entre otros.

Se relevaron perfiles estratigráficos (n = 10) con el báculo de Jacob donde se registró el pasaje de la arenisca roja original a la arenisca blanca alterada, en algunos casos dado por la presencia de las facies de areniscas gris y marrón en la zona de contacto. Se seleccionaron muestras representativas (n = 84) de cada una de estas facies diagenéticas para estudios de laboratorio. La adjudicación de los colores para estas areniscas se realizó con el empleo de la carta de colores Munsell.

3. 2. 2. Trabajos de laboratorio

Las muestras seleccionadas se analizaron con lupa binocular y en cortes delgados petrocalcográficos con luz transmitida y reflejada en los microscopios de los laboratorios de la Universidad Nacional del Comahue y de la Universidad Nacional del Sur. Cortes delgados de muestras con cemento carbonático fueron teñidos en forma conjunta con rojo de alizarina y ferricianuro potásico para determinar el contenido de calcio, magnesio y hierro en los carbonatos (calcita I, DCh). Cortes delgados teñidos con resina azul epoxy fueron utilizados

para cuantificar la porosidad. Sobre cada sección delgada se determinaron las modas detríticas por conteo de puntos (300 puntos) en cada una de las facies diagenéticas. Se cuantificaron la composición modal, la porosidad y los cementos mediante el empleo del software JMicroVision V.1.2.7 (Roduit 2008), obteniendo una estimación de los componentes en imágenes 2D.

Cortes delgados con abundante cemento carbonático ($n = 2$) del prospecto Barda González fueron seleccionados para estudios de catodoluminiscencia. Los análisis se realizaron con un equipo de catodoluminiscencia CL8200 mk³ acoplado con un microscopio Nikon Labophot con una cámara de vacío, en el Departamento de Geología, Facultad de Ciencias de la Universidad de Salamanca. Los cementos de calcita que mostraron distinta respuesta en los ensayos de luminiscencia, fueron analizados con una microsonda electrónica Cameca SX-50 de la Universidad de Barcelona. Esta microsonda está equipada con cinco espectrómetros de longitud de onda dispersiva (WDS), un espectrómetro de energía dispersiva (EDS) y un detector por deriva de silicio (SDD).

El análisis mineralógico de las arcillas se realizó con difracción de rayos X. El primer grupo de muestras ($n = 48$) fue analizado en Centro de Minerales Arcillosos (CIMAR) de la Universidad Nacional del Comahue con un difractor Rigaku DMAX-2D. Los análisis de roca total y de la fracción arcilla ($<2 \mu\text{m}$) fueron analizados en el rango 2° a $40^\circ 2\theta$, a $2^\circ/\text{min}$, con radiación $\text{CuK}\alpha$, a 40 kV y 20 mA. Las reflexiones fueron analizadas con el software Rigaku. Las muestras de roca total fueron molidas y trituradas con un mortero y luego a 30g de cada muestra en polvo se le agregó un litro de agua destilada; los agregados orientados fueron dispersados con el empleo de una sonda ultrasónica. Posteriormente, la fracción $<2 \mu\text{m}$ fue separada por centrifugación. Preparados orientados de la fracción $<2 \mu\text{m}$ saturados en estroncio fueron analizados en condiciones normales (secados a temperatura ambiente), saturados en etilenglicol y calentados a 375°C y 550°C durante una hora.

Un segundo grupo de muestras ($n = 42$) fue analizado en el Laboratorio Hydrasa de la Universidad de Poitiers (Francia), a través del empleo de un difractor Philips Bruker D8 Advance. Estos análisis se realizaron durante una pasantía de dos meses de duración, financiada por el programa Erasmus Mundus Masters Course programme y dirigida por los Dres. Patricia Patrier y Daniel Beaufort. La fracción arcilla $<4 \mu\text{m}$ fue extraída por sedimentación para agregados orientados y en algunos casos en preparados desorientados y fueron analizados en el rango 2° a $30^\circ 2\theta$ con radiación $\text{CuK}\alpha_{1+2}$ a 40 kV y 40 mA y recolectadas por un detector linxeye. La humedad relativa no fue controlada durante la adquisición de los datos.

Muestras representativas de cada facies de areniscas fueron seleccionadas para realizar observaciones en el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) en trozos de roca y en cortes delgados; en ambos casos fueron cubiertos con una película de carbono. Se analizó la composición química de los minerales arcillosos con un MEB JEOL® 5600 acoplado con un detector de espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX) Bruker de la Universidad de Poitiers. Las condiciones analíticas utilizadas fueron las siguientes: voltaje de 15 k, intensidad de corriente de 1 nA, distancia de trabajo de 17 mm, y tiempo de conteo de 100s. Los elementos analizados fueron Na, Mg, Al, Si, Mn, Fe, Ti, K y Ca. El sistema de microanálisis fue calibrado utilizando óxidos y silicatos sintéticos y naturales (MnTiO₃, hematita, albita, ortoclasa y diópsido) y las correcciones fueron realizadas a través del empleo del programa ZEF. Los errores relativos en los valores analizados son <1,5 % (a excepción del Na que es > 3 %). El Fe total fue arbitrariamente considerado como FeO o Fe₂O₃ de acuerdo a la naturaleza del mineral analizado.

La composición química de los crecimientos secundarios de albita (n = 5) se obtuvo con la microsonda electrónica Cameca SX-100 del College of Earth, Ocean and Atmospheric Sciences, Oregon State University. Esta microsonda está equipada con un espectrómetro de longitud de onda dispersiva (WDS) y un espectrómetro de energía dispersiva (EDS) con una delgada ventana para una adecuada detección del elemento. Las condiciones utilizadas fueron 15 kV y 30 nA con un haz de 5 µm de diámetro.

Para determinar el contenido de illita en el interestratificado illita-esmectita se utilizaron los resultados de los análisis composicionales obtenidos con el EDX. En base a estos datos, se analizaron los valores de los óxidos y de la fórmula estructural, teniendo en cuenta la cantidad de K y la carga de la intercapa. Luego estos datos fueron comparados con los datos de análisis químicos de I-S del [Newman y Brown \(1987\)](#).

Los espectros infrarrojos medio (MIR) (400 a 4000 cm⁻¹) fueron obtenidos por transmitancia diluyendo la muestra en KBr(s), en el laboratorio Hydrasa de la Universidad de Poitiers (Francia). Los análisis se realizaron por medio de un espectrómetro Nicolet760 FT-IR equipado con un divisor de haz KBr y un detector DTGS-KBr. La resolución fue establecida en 4 cm⁻¹ con adición de 100 scans. Los pellets de KBr fueron realizados con 1 mg de muestra con 150 mg de polvo de KBr(s), molido en un mortero, secado a 120°C y prensado bajo 8 toneladas durante 5 minutos en una prensa hidráulica.

Se realizó la caracterización geoquímica de los hidrocarburos por medio del análisis cromatográfico del bitumen en dos muestras de la Formación Portezuelo procedentes del prospecto Barda González. Los análisis se realizaron en Humble Geochemical Services,

Texas, de Laboratorios Weatherford. Las porciones de roca con mayor contenido de bitumen fueron molidas y tratadas con disulfuro de carbono con lo cual se obtuvo el extracto que se utilizó para la cromatografía gaseosa. Solo en una de las muestras se pudo obtener cantidad suficiente de material para realizar el análisis de cromatografía líquida. A partir éste se obtuvieron las fracciones de los saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos; saturados y aromáticos fueron analizados para la determinación de los biomarcadores. En el caso de la primera muestra donde no se pudo realizar la cromatografía líquida, se obtuvieron los biomarcadores usando la fracción completa.

3. 3. RESULTADOS

3. 3. 1. Determinación de facies diagenéticas en un sistema redox

Los prospectos de cobre Sapo Sur, Grillo y El Porvenir están alojados en las areniscas de la Formación Huincul (Fig. 3.1A, B), mientras que el prospecto Barda González se hospeda en las areniscas de la Formación Portezuelo (Fig. 3.1C). En el área El Porvenir también aflora la Formación Candeleros pero carece de mineralización de Cu (Fig. 3.1B).

En las zonas de estudio, las areniscas rojas de las formaciones Candeleros, Huincul y Portezuelo están alteradas y la alternancia de estratos de areniscas con diferentes coloraciones es un rasgo común a todos los prospectos de Cu hospedados en rocas sedimentarias de la Cuenca Neuquina (Fig. 3.2A-D).

Petrográficamente, en cada una de estas formaciones la composición modal de las areniscas alteradas es idéntica a las areniscas sin alterar. Los cambios en la coloración de las areniscas rojas se correlacionan con diferencias en sus minerales autigénicos y cambios en la porosidad (Tabla 3.1). A estos grupos de areniscas con propiedades diagenéticas específicas se les adjudicó la categorización de “*facies diagenéticas*” (Beitler *et al.* 2005). Integrandó todas las áreas investigadas de la cuenca, se interpreta un total de cuatro facies diagenéticas: (5R 4/2 – 10R 4/2 *grayish red*; 5R 4/6 *moderate red*), la facies de areniscas blancas (N9-N8 *white - very pale gray*; 10Y7/4 *moderate greenish yellow*), la facies de areniscas grises (N6 *medium light gray*) y la facies de areniscas marrones (5Y 6/4 – 5Y 5/6 *dusky yellow - light olive brown*; 10Y 6/6 *dark greenish yellow*).

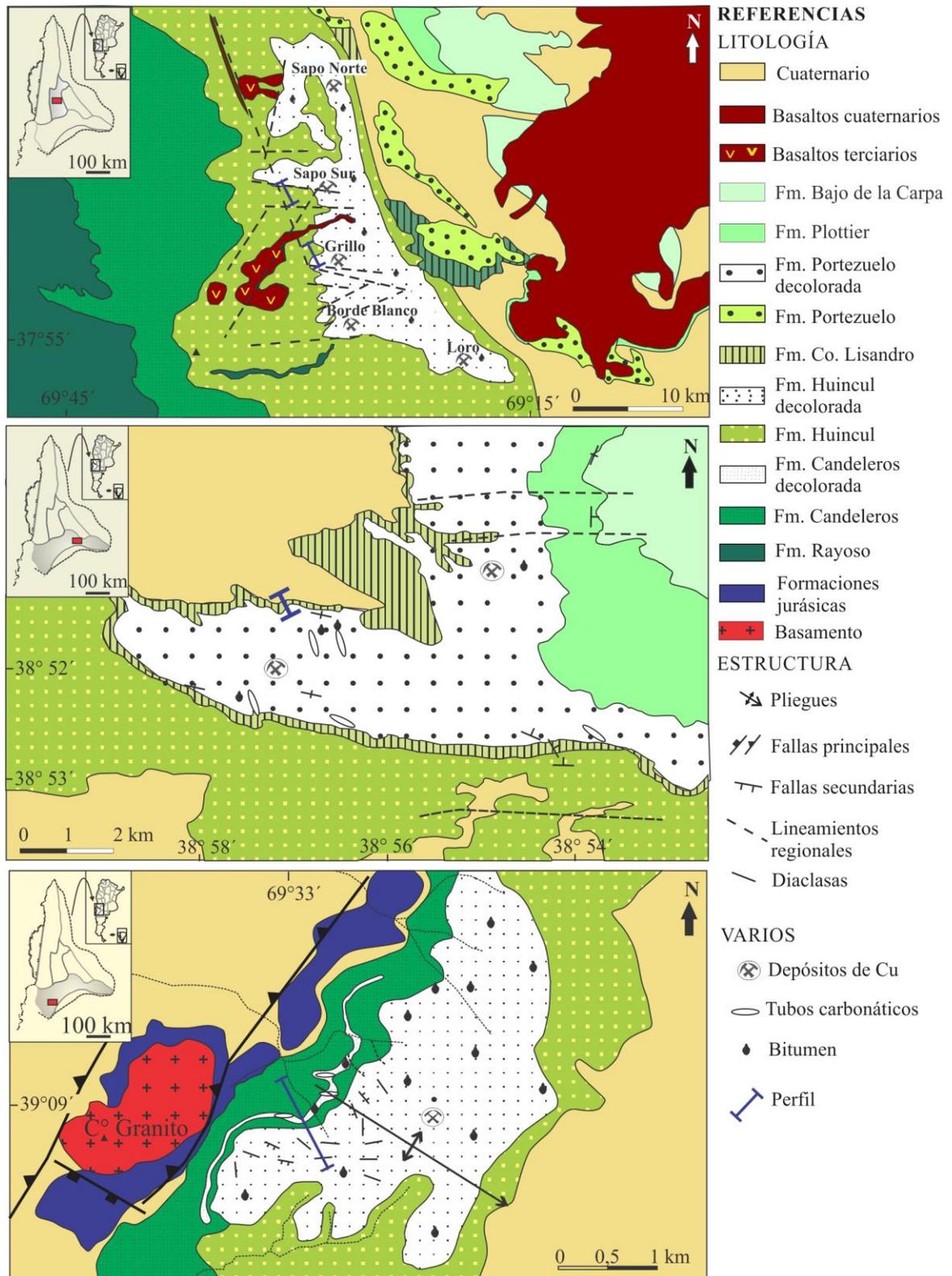


Figura 3.1. Mapas geológicos de los prospectos A) Grillo y Sapo Sur en el DCh (modificado de [Giusiano et al. 2014](#) y referencias allí citadas), B) El Porvenir (modificado de [Leanza y Hugo 1997](#)) y C) Barda González (modificado de [Pons et al. 2015](#) y referencias allí citadas) en la DH. En los mismos se muestran las areniscas decoloradas de las diferentes formaciones del Grupo Neuquén y la localización de los perfiles de las figuras 3.4-3.6.

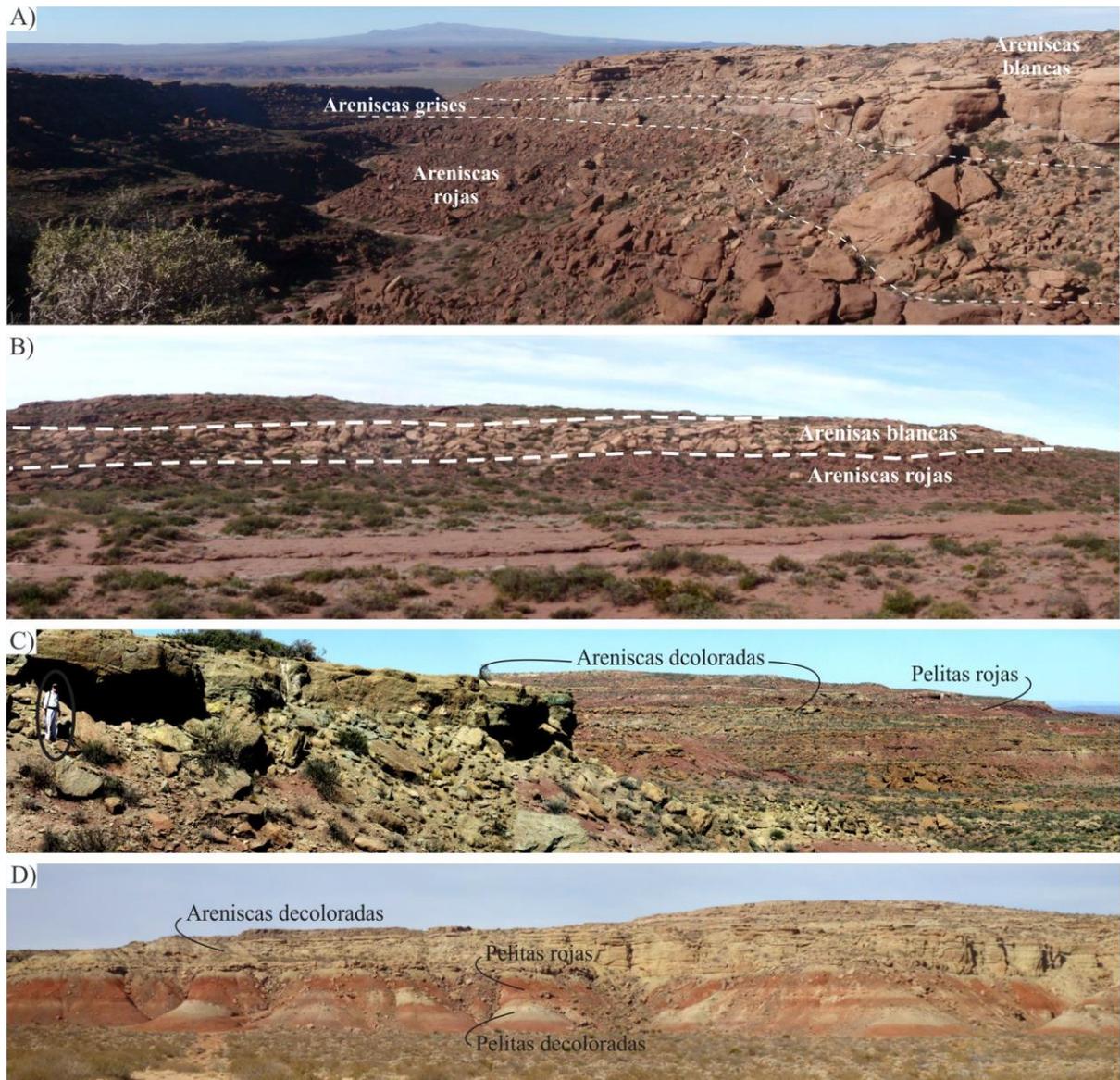


Figura 3.2. Vistas panorámicas A) Prospecto Sapo Sur donde las areniscas rojas y blancas de la Fm. Huincul están separadas por areniscas grises. B) Prospecto Grillo donde las areniscas decoloradas se intercalan con las areniscas rojas (Fm. Huincul). Prospectos El Porvenir (C) y Barda González (D) donde las areniscas de la Fm. Huincul y de la Fm. Portezuelo, respectivamente, están completamente decoloradas y solo se preservan rojos los niveles de pelitas.

Las facies de areniscas rojas y blancas presentan una amplia distribución (Fig. 3.2A-D) mientras que las facies de areniscas grises y marrones se encuentran limitadas a la zona de contacto entre las areniscas rojas y blancas en el DCh (Fig. 3.2A); también se observó a la facies de areniscas marrones junto con las areniscas blancas en el área El Porvenir. No se identificaron estas facies intermedias en el prospecto Barda González.

3. 3. 2. Distribución espacial de las facies diagenéticas

En la zona del DCh, donde los afloramientos decolorados de los estratos rojos del Grupo Neuquén son extensos, es posible observar en la imagen satelital Landsat ETM-RGB

741 una clara diferenciación entre las areniscas decoloradas y las areniscas rojas originales (Fig. 3.3A). Con esta combinación de bandas puede apreciarse la definición de un frente de alteración en la Formación Huincul en sentido norte-sur de 30 km de largo x 12 km de ancho de tonalidades blancas en contacto con las areniscas rojas hacia el oeste (Fig. 3.3A). Este frente pierde intensidad hacia el este hasta llegar a un nuevo frente norte-sur (Fig. 3.3B; segunda línea punteada) a partir del cual se desvanece y pasa nuevamente hacia las areniscas rojas sin alterar. En el campo, los estratos decolorados se intercalan con los estratos rojos (Fig. 3.2A).

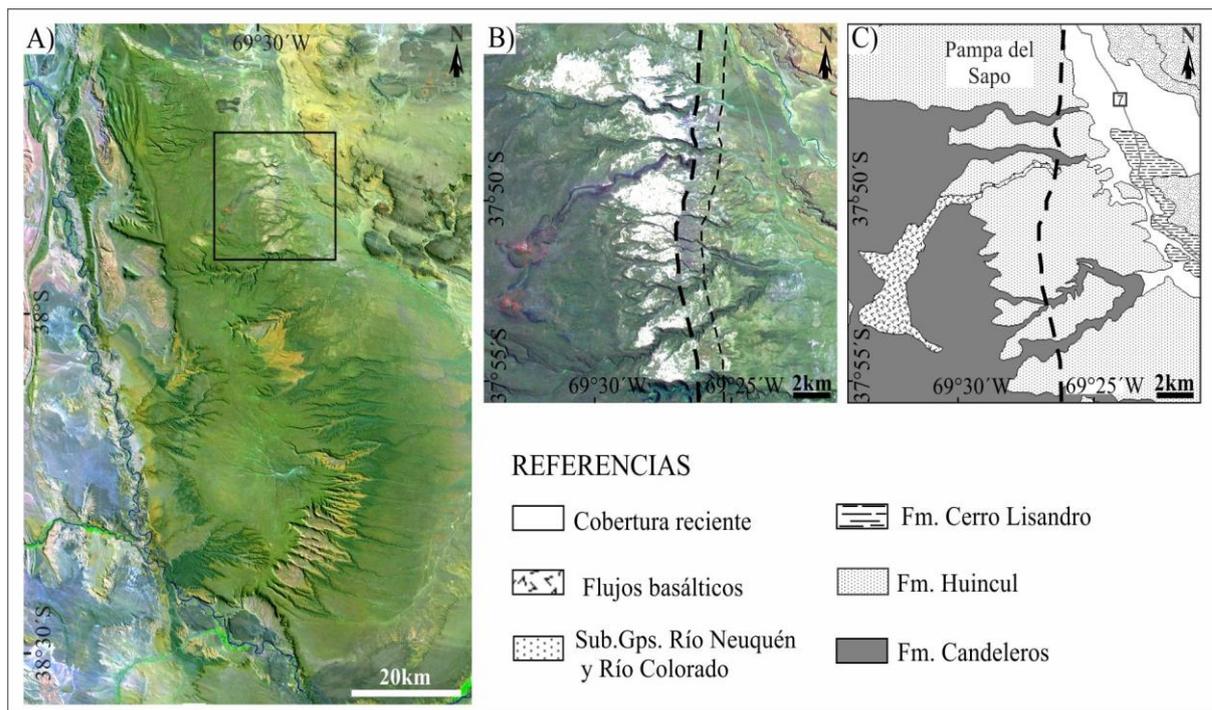


Figura 3.3A) Imagen Satelital Landsat ETM-RGB741. En el recuadro del área de estudio se observa hacia el oeste, en verde oscuro, la Formación Candeleros, hacia el este, en verde claro, la Formación Huincul sin alterar y en el sector central, en blanco, las areniscas decoloradas de la Formación Huincul. B) Imagen Landsat ETM-RGB741 en el área Pampa del Sapo. En blanco se observa la superimposición de la clasificación supervisada delimitando el área decolorada. En línea punteada se delimitó el frente de alteración, que migra hacia el este y separa a las areniscas decoloradas de las areniscas rojas. Una línea intermedia marca el pasaje transicional de los afloramientos alterados hacia los afloramientos sin alterar. C) Mapa litológico del área de Pampa del Sapo.

A través del empleo de la supervisión clasificada en la Imagen Landsat, la zona decolorada es fácilmente reconocible y mapeable (Fig. 3.3B). El mapa obtenido con este método fue testado en el campo y los límites establecidos por la clasificación fueron comprobados mostrando la efectividad del método para el área de estudio. Este método ha sido previamente aplicado en otros reservorios de hidrocarburos en areniscas rojas que presentan este mismo fenómeno de decoloración (Beitler *et al.* 2003).

En los afloramientos pudo observarse que el pasaje de una facies a otra puede ser muy variado, ya sea siguiendo la estratificación como así también cortando los límites

estratigráficos (Figs. 3.4-3.6). Cuando el cambio de coloración ocurre dentro de un estrato sedimentario con condiciones petrofísicas homogéneas, las areniscas decoloradas se encuentran siempre por encima de las rojas (Figs. 3.4G-H; 3.5B-C). También se observó la decoloración preferencial de superficies sedimentarias (Fig. 3.4G).

El cambio de facies puede ocurrir entre sucesivos estratos de una misma formación. Un ejemplo del mismo se observa en la zona del prospecto El Porvenir donde los bancos de areniscas de grano grueso se encuentran intercalados con abundantes depósitos de llanura de inundación (Fig. 3.5E). En estos casos, las zonas más permeables de los paleocanales de granulometría gruesa están decolorados en tanto que los estratos de menor granulometría (p. ej. areniscas de grano fino, limolitas) preservan su coloración rojiza original (Fig. 3.4D). También en esta zona, las areniscas de grano fino de la Formación Candeleros se preservan rojizas mientras que los bancos de granulometría más gruesa de esta formación y las areniscas de la Formación Huincul de grano grueso se encuentran totalmente decoloradas (Fig. 3.5F).

No sólo la permeabilidad de los estratos habría influido en el pasaje de los fluidos que alteraron las rocas sino también su interconexión. Por ejemplo, en la zona del DCh el arreglo de los elementos arquitecturales depositacionales ha tenido un rol fundamental en la decoloración de las areniscas. En la parte inferior de la Formación Huincul (prospecto Sapo Sur), caracterizada por paleocanales intercalados con espesos depósitos de llanura de inundación, domina la facies roja, mientras que en los estratos de la sección superior, donde abundan los paleocanales amalgamados con relictos de la llanura de inundación, dominan los estratos alterados y decolorados (Figs. 3.4B, 2.12). Hay estratos de areniscas rojas con decoloraciones de forma circular o *spots* de reducción (Fig. 3.4C).

3. 3. 3. Petrografía y composición modal de las formaciones Candeleros, Huincul y Portezuelo

Las formaciones Candeleros, Huincul y Portezuelo consisten en areniscas de grano muy grueso a fino con selección buena a moderada y texturas inmaduras (Candeleros y Huincul) a maduras (Portezuelo), con participación variable de conglomerados de grano fino matriz-soportados y niveles pelíticos. En la Formación Candeleros predominan las areniscas de grano fino y las pelitas mientras que en las formaciones Huincul y Portezuelo predominan las areniscas de grano grueso. Con un promedio general $Q_{15}F_{19}L_{66}$, $Q_{29}F_{28}L_{43}$ y $Q_{58}F_{23}L_{19}$ para las areniscas de Candeleros, Huincul y Portezuelo, respectivamente (Tabla 3.1), se observa una transición progresiva en la mineralogía de estas formaciones, que clasifican como litoarenitas, litoarenitas feldespáticas y feldarenitas líticas a feldarenita, respectivamente (Fig. 3.7A).

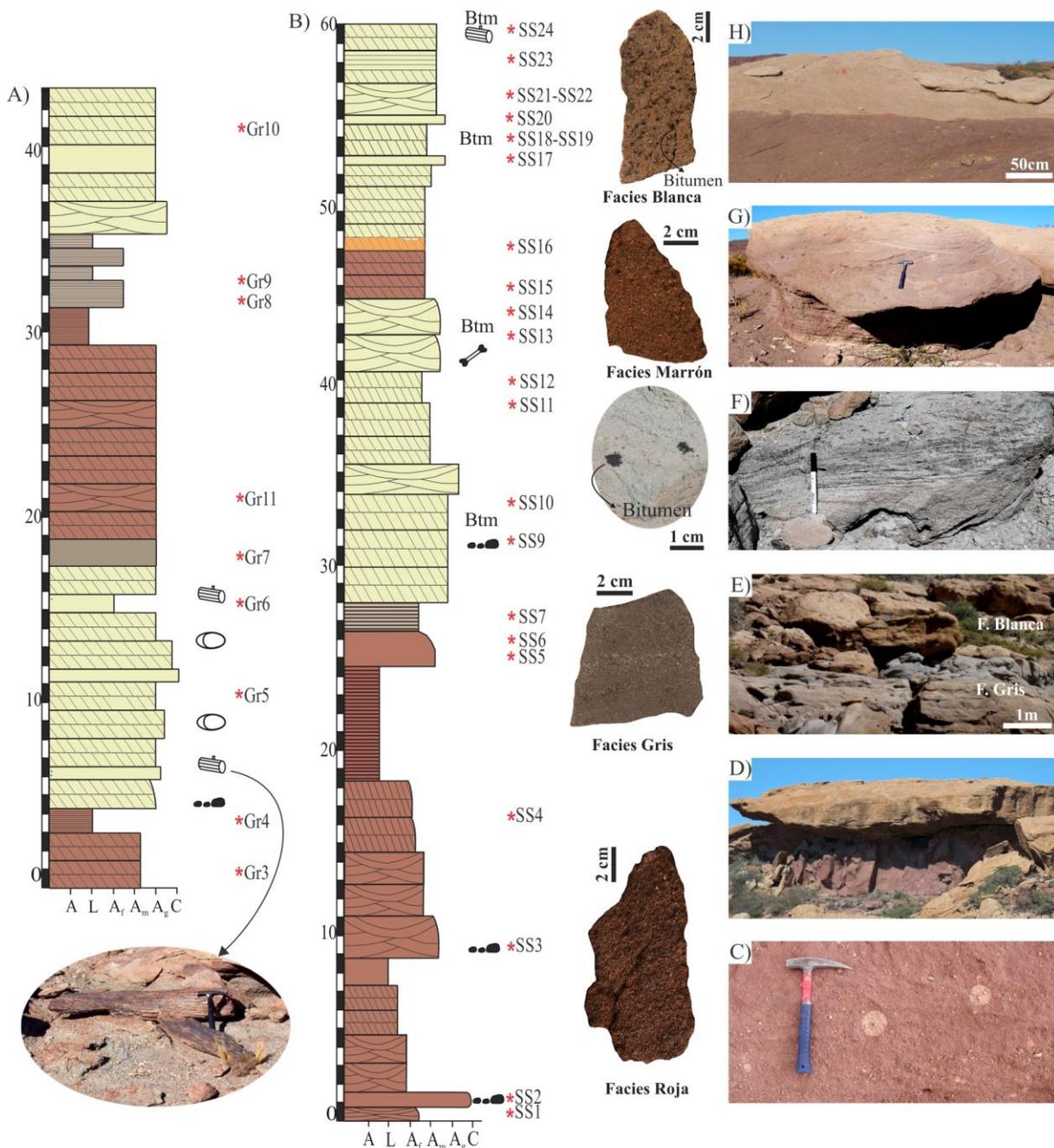


Figura 3.4. Perfiles estratigráficos del DCh, A) prospecto Grillo y B) prospecto Sapo Sur. Afloramientos de los patrones de decoloración. C) *Spots* de reducción asociados a la presencia de materia orgánica durante el enrojecimiento. D) Los estratos de menor granulometría se preservan rojos mientras que los estratos con mayor granulometría se presentan decolorados. E) Areniscas grises desarrolladas en el contacto de las areniscas blancas con las rojas (fuera del área de la fotografía). F) Impregnaciones de bitumen siguiendo la estratificación. G) Planos de estratificación que habrían sido utilizados como vías de migración de los fluidos reductores. H) Contacto areniscas rojas-areniscas blancas dentro de un mismo estrato sedimentario.

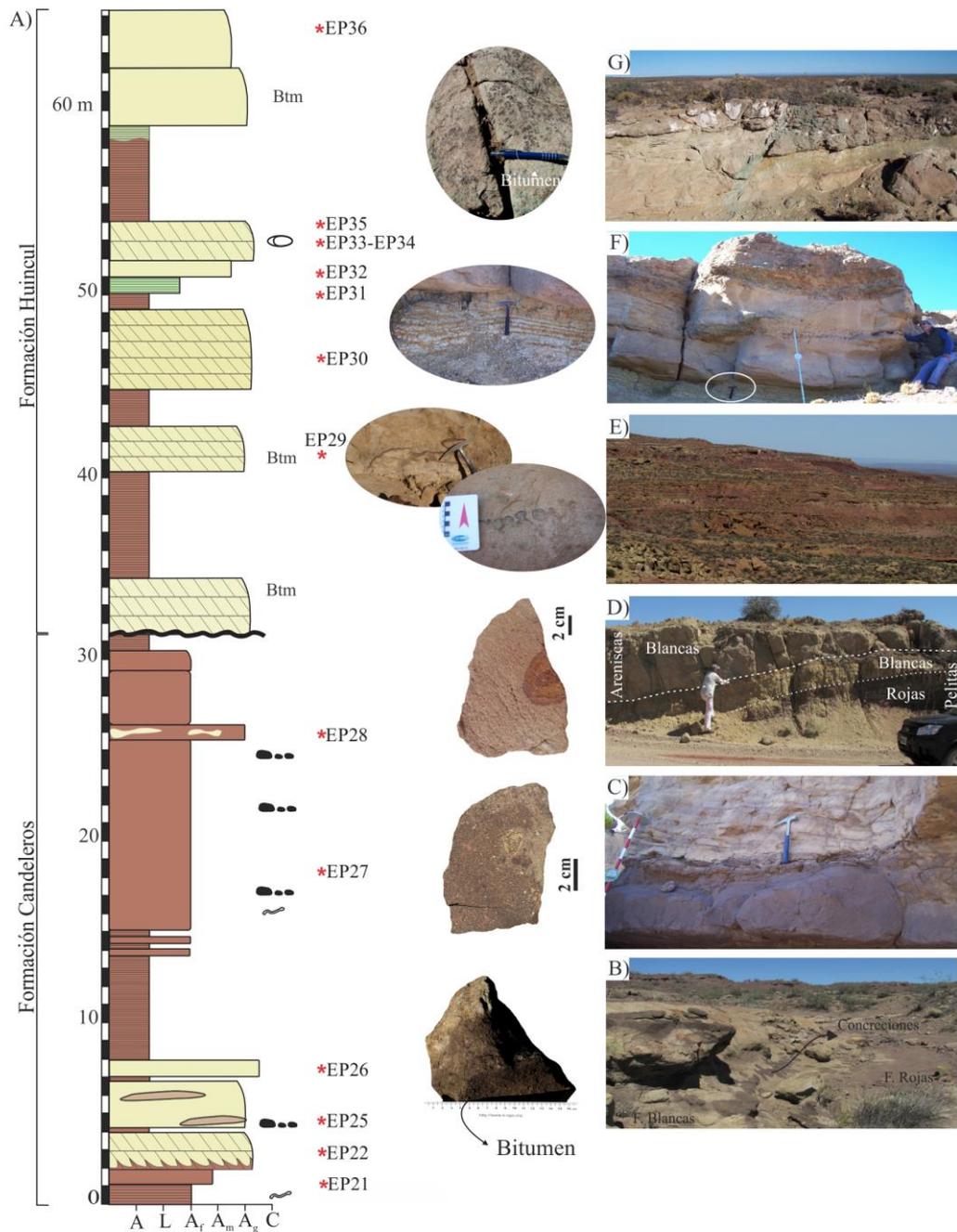


Figura 3.5. A) Perfil estratigráfico del prospecto El Porvenir, DH. B) Concreciones carbonáticas en las areniscas blancas cercanas al contacto con las areniscas rojas. Muestra de la concreción impregnada con bitumen. C) Contacto areniscas rojas-blancas con distinta permeabilidad. Muestra de mano del contacto entre las areniscas rojas y las decoloradas en la Formación Candeleros. D) Decoloración de los estratos pelíticos en la zona de contacto con las areniscas decoloradas. Arenisca decolorada con anillos de *Liesegang*. E) Estratos de areniscas decoloradas intercalados con estratos pelíticos rojizos de la Formación Huincul e impregnaciones de bitumen en las areniscas decoloradas. F) Estratos de areniscas en contacto con pelitas de la Formación Huincul, ambos decolorados. G) Zona de falla en las areniscas decoloradas de la Formación Huincul y diaclasas con impregnaciones de bitumen.

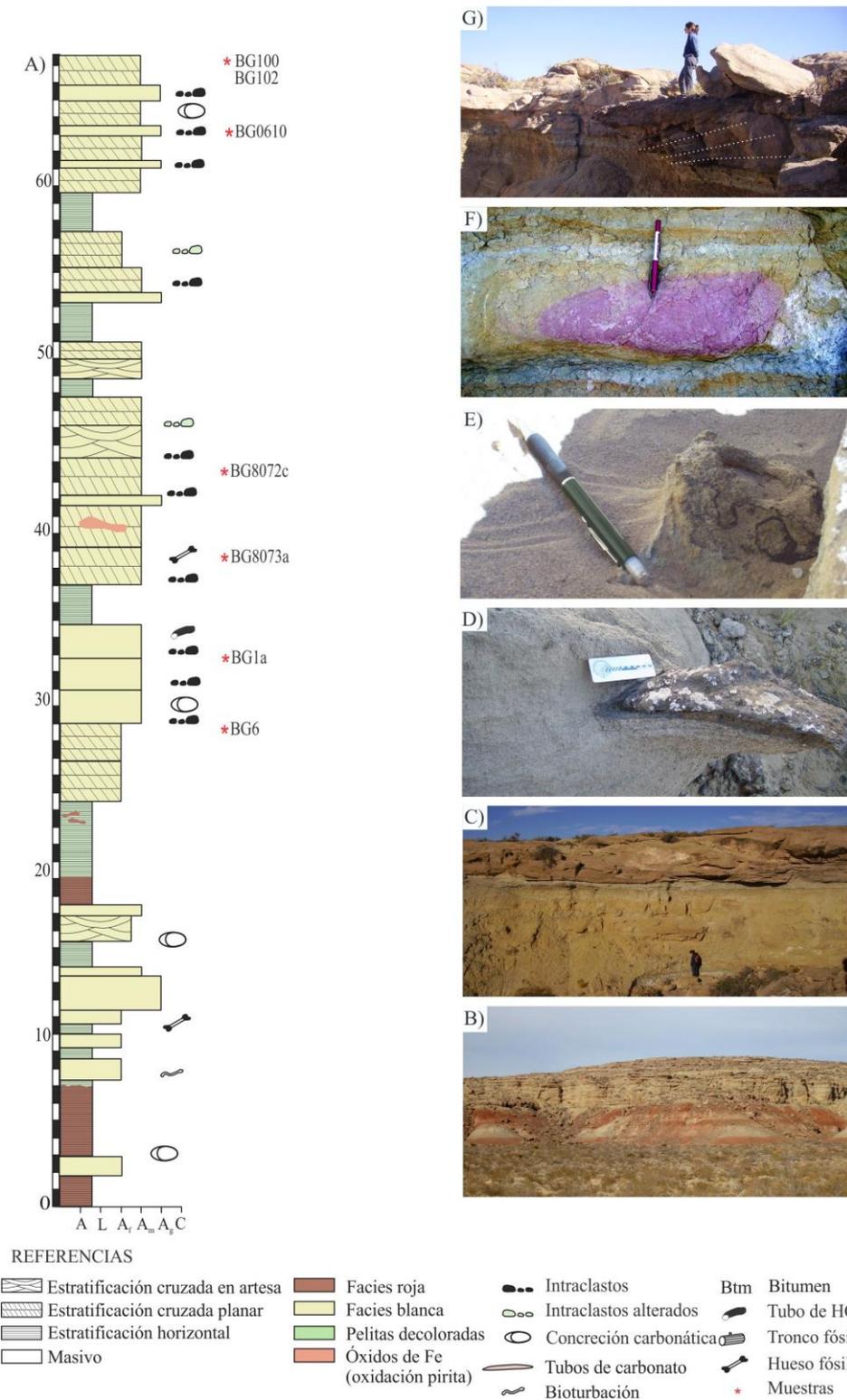


Figura 3.6. A) Perfil estratigráfico del prospecto Barda González, DH. B) Pelitas rojas, estos estratos representan las únicas rocas sin alterar del prospecto. C) Contacto pelitas-areniscas, ambas decoloradas. D) Concreción carbonática con abundantes impregnaciones de bitumen. E) Tubo de hidrocarburo. F) Halos concéntricos de óxidos de hierro generados por la oxidación de pirita diagenética. G) Contacto pelitas-areniscas decoloradas, en la zona de contacto se observa una fuerte impregnación de bitumen en los planos de estratificación (línea punteada).

Se reconocieron las variedades de cuarzo monocristalino (Qm) > cuarzo policristalino de origen milonítico (Qp). Entre los feldespatos, las plagioclasas (P) predominan sobre el feldespato potásico (FK) en las areniscas de las formaciones Candeleros y Huincul, invirtiéndose esta relación para la Formación Portezuelo (FK > P). Se diferenciaron 4 clases de fragmentos de roca: los líticos volcánicos (Lv) son los más abundantes y le siguen en orden de abundancia los metamórficos (Lm), los plutónicos graníticos (Lp) y los líticos sedimentarios de pelitas y areniscas muy finas (Ls).

Intraclastos pelíticos en ocasiones micritizados han sido observados hacia la base de los estratos. Entre los fragmentos líticos volcánicos se reconocieron cuatro variedades de acuerdo a la clasificación de [Dickinson \(1970\)](#): i) los líticos tipo *lathwork* (Lvl) de composición básica que comprenden las texturas intersertal e intergranular, ii) líticos tipo microlíticos (Lvm) de composición intermedia compuestos por fenocristales de plagioclasas inmersos en una pasta afanítica, iii) líticos felsíticos (Lv_f) compuestos por una pasta microcristalina de cuarzo y feldespato y iv) líticos vítreos (Lv_v) compuestos por vidrio volcánico; las dos últimas variedades son de composición ácida. En general los fragmentos líticos se presentan subredondeados y con un grado de alteración moderada y reemplazos por clorita e illita. Los fragmentos volcánicos de composiciones básica e intermedia están reemplazados por clorita y los feldespatos y fragmentos volcánicos de composición ácida están reemplazados por illita. La alteración y el reemplazo de estos clastos pudieron haber ocurrido antes de la erosión del material fuente o durante la depositación de los sedimentos, considerándose un rasgo heredado. Como minerales accesorios contienen martita, micas, turmalina, circón, anfíboles (hornblenda) y rutilo; en las areniscas de grano fino de la Formación Portezuelo el contenido en micas puede alcanzar el 2-3 % del total de la roca. Las variedades de cemento observadas incluyen hematita, cuarzo, feldespato (albita), minerales arcillosos (corrensita, caolinita), calcita, baritina, analcima, yeso y basanita/anhidrita. La porosidad es muy variable y depende de la abundancia de los cementos, en especial calcita y en algunos casos analcima.

Si bien estas tres formaciones presentan una mineralogía modal similar, las proporciones relativas de sus componentes detríticos son diferentes. La Formación Candeleros se caracteriza por una mayor abundancia de fragmentos líticos volcánicos de composición básica y mesosilícica y menor cantidad de feldespatos y cuarzo que la Formación Huincul. En la Formación Portezuelo es menor aún la cantidad de fragmentos líticos pero aumenta la cantidad de cuarzo y feldespato, y el feldespato potásico es más abundante que las plagioclasas. Estas diferencias en la composición modal obedecerían a cambios en el área de procedencia según el diagrama QFL de [Dickinson et al. \(1983\)](#) (Fig. 3.7B), donde la fuente de

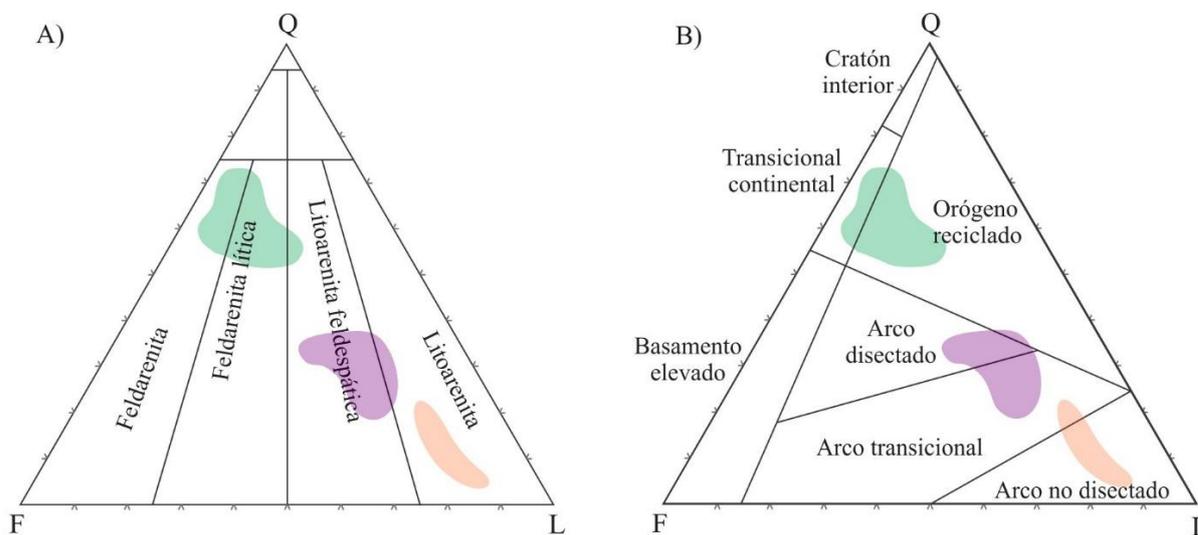
aporte de la Formación Candeleros es un arco sin disectar evolucionando a arco transicional-arco disectado para la Formación Huincul y a orógeno reciclado-transicional continental para la Formación Portezuelo.

Tabla 3.1. Composición mineralógica de las areniscas rojas, blancas, grises y marrones de la Fm. Huincul en el Dorso de los Chihuidos y de las formaciones Candeleros, Huincul y Portezuelo en la Dorsal de Huincul

Facies	Dorso de los Chihuidos				Dorsal de Huincul									
	Formación Huincul				Formación Candeleros	Formación Huincul	Formación Portezuelo							
	Areniscas Rojas	Areniscas blancas	Areniscas grises	Areniscas marrones										
Detritos														
Cuarzo monocristalino	24,98	25	23,99	23,02	9,96	28	52,4							
Cuarzo policristalino	4,76	4,65	4,07	4,51	3,80	6,34	3,1							
Plagioclasa	26,98	25,86	26,34	25,15	18,98	15,76	8,5							
Feldespató potásico	2,10	2,93	3,60	3,57	0,5	4,30	14,1							
Líticos ígneos	36,92	35,15	39,57	43,74	65,83	45,89	12,6							
Líticos metamórficos	4,25	4,15	2,44	0	0	0	6,2							
Líticos sedimentarios	0	2,32	0	0	0	0	3,1							
Minerales autigénicos	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.
Hematita	3,30	0,40	0,59	0,25	1,50	0,50	traza	0	3,0	traza	3,00	traza	traza	0
Caolinita	7	traza	9,00	traza	6	traza	7	traza	0	0	0	0	traza	0
Crecimiento de cuarzo	2	0,59	1,50	0,40	1	traza	0,40	traza	~1	0	~1	traza	0	0
Crecimiento de albita	0,50	0,27	0,41	0,10	0,42	0,16	0,35	0,05	0	0	0	0	0	0
Calcita	8,15	0	21,84	0	0,50	0	traza	0	24,77	traza	25	traza	7,5	0
Analcima	0	0	0	0	0	0	0	0	13,55	0	4,80	traza	~3	0
Porosidad	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.
Porosidad Intergranular	11,80	7,43	23,27	0	17,20	14,98	17	13,79	8	3,13	23,30	4	19,1	0
Porosidad Intragranular	0,72	0	0,66	0	2,04	1,44	0,52	0,13						

El cambio progresivo en la composición modal de la Formación Candeleros a la Formación Portezuelo puede ser explicado por una fuente adicional de granos detríticos. La Formación Candeleros está compuesta por clastos provenientes de rocas volcánicas de los arcos jurásicos y cretácicos, los cuales fueron aportados en cercanías del frente orogénico (en el oeste). La Formación Huincul y la Formación Portezuelo, además de los fragmentos derivados del arco, también preservan fuentes detríticas que habrían sido aportadas por la faja plegada y corrida hacia el oeste y por el antepaís (en el este), llegando a ser la fracción predominante en la Formación Portezuelo. Zirrones detríticos sin-deposicionales fueron la principal fuente en la Formación Candeleros mientras que en la Formación Huincul también se identificaron zirrones de edad pérmica, triásica y jurásica; en la Formación Portezuelo los zirrones sin-deposicionales no están presentes y predominan los zirrones de mayor antigüedad (zirrones de edad pérmica, triásica y jurásica) (Di Giulio *et al.* 2012). Estas variaciones sugieren que para la Formación Candeleros la procedencia de los detritos

provenía desde el arco occidental. A partir de la depositación de la Formación Huincul se habría generado el aporte de detritos de la exhumación de la faja plegada y corrida en el oeste y desde la zona de antepaís en el este, esta última considerada la principal fuente de aporte para la Formación Portezuelo (Di Giulio *et al.* 2012).



REFERENCIAS

Formación Candeleros
 Formación Huincul
 Formación Portezuelo

Figura 3.7. A) Clasificación de las areniscas de las formaciones Candeleros, Huincul y Portezuelo en el diagrama QFL de Folk *et al.* (1970). B) Clasificación de procedencia de las formaciones Candeleros, Huincul y Portezuelo en el diagrama QFL de Dickinson *et al.* (1983). Q: cuarzo total, F: feldespatos totales, L: líticos totales.

3. 3. 4. Facies de areniscas rojas

3. 3. 4. 1. Prospectos Sapo Sur y Grillo -Dorso de los Chihuidos

Las areniscas rojas de la Formación Huincul presentan *coatings* de hematita, inclusive en los contactos grano con grano, y además tienen hematita como relleno de poros y como reemplazo de clastos de magnetita y de fragmentos volcánicos de composición básica y mesosilícica (Fig. 3.8A). En las imágenes del microscopio electrónico de barrido los *coatings* de hematita aparecen como placas hexagonales de grano muy fino (<2 μm ; Fig. 3.9A). La caolinita vermicular rellena los poros y presenta su típica morfología de placas hexagonales y disposición en acordeón (Figs. 3.8B, 3.9B). De acuerdo a los análisis químicos y al espectrograma de infrarrojo, esta caolinita no presenta cantidades significativas de hierro en su estructura (< 0,5% en peso) y corresponde a caolinita bien ordenada. Los clastos de cuarzo y feldespato presentan crecimientos secundarios de cuarzo y albita, respectivamente, que precipitaron por encima de los *coatings* de hematita. Los porcentajes de los crecimientos secundarios varían de un prospecto a otro, de este modo, en el prospecto Sapo Sur los crecimientos de cuarzo y albita representan el 2% y 0,5% en volumen, respectivamente,

mientras que en el prospecto Grillo las abundancias relativas son 0,45% (albita) y 0,12% (cuarzo) (Fig. 3.8A, C). Los crecimientos secundarios de cuarzo son de tipo syntaxial, es decir que se encuentran en continuidad óptica con el cuarzo detrítico. Sin embargo, no ocurre lo mismo con el feldespatos, donde la ausencia de continuidad óptica obedece a las diferencias en la composición y en la cristalografía entre el feldespatos detrítico (calcosódico) y la albita autigénica que lo rodea (Worden y Burley 2003). Los crecimientos secundarios de cuarzo están muy bien desarrollados y tienen forma euhedrales indicando una precipitación temprana, posterior a la formación de los *coatings* de hematita pero previa a la compactación de los sedimentos (Figs. 3.8A, 3.9B). Finalmente, dos estadios de cementación carbonática fueron identificados, el primero con la precipitación de calcita no ferrosa (identificada por tinción) que se encuentra en contacto neto con los crecimientos secundarios de cuarzo (Cal Ia) y el segundo, menos importante, caracterizado por la precipitación de calcita ferrosa (reconocida por tinción), que reemplaza tanto a los clastos como a los crecimientos secundarios (Cal Ib) (Figs. 3.8A, 3.8C).

En algunos casos se han identificado agregados de microcristales de óxido de titanio (anatasa) y sulfatos de calcio (yeso/anhidrita) y de bario (baritina) precipitados en los poros. La porosidad es en general buena (Fig. 3.10), aunque presenta variaciones en función del grado de cementación carbonática (Tabla 3.1).

3.3.4.2. Prospectos El Porvenir y Barda González - Dorsal de Huinul

En el área El Porvenir, las areniscas rojas de la Formación Candeleros presentan *coatings* rojizos compuestos por hematita (Figs. 3.11A, 3.12A). Esta hematita también rellena los poros y reemplaza los clastos de magnetita y los fragmentos volcánicos de composición básica a intermedia. Junto con hematita y recubriendo también la superficie de los clastos hay *coatings* de corrensita, un interestratificado regularmente ordenado de clorita-esmectita. La corrensita ha sido reconocida en las areniscas rojas por difracción de rayos X y con microscopía electrónica dado que al microscopio de polarización este mineral arcilloso queda oculto por la hematita. En las imágenes obtenidas con el microscopio electrónico de barrido (MEB), la corrensita muestra textura en panal de abeja y se encuentra distribuida uniformemente sobre la superficie de los clastos de la roca (Fig. 3.12A). De acuerdo a las relaciones de contacto observadas entre los cristales autigénicos de cuarzo y los *coatings* de corrensita, se infiere que el origen de estos dos minerales es concomitante o muy cercano en el tiempo (Fig. 3.12B).

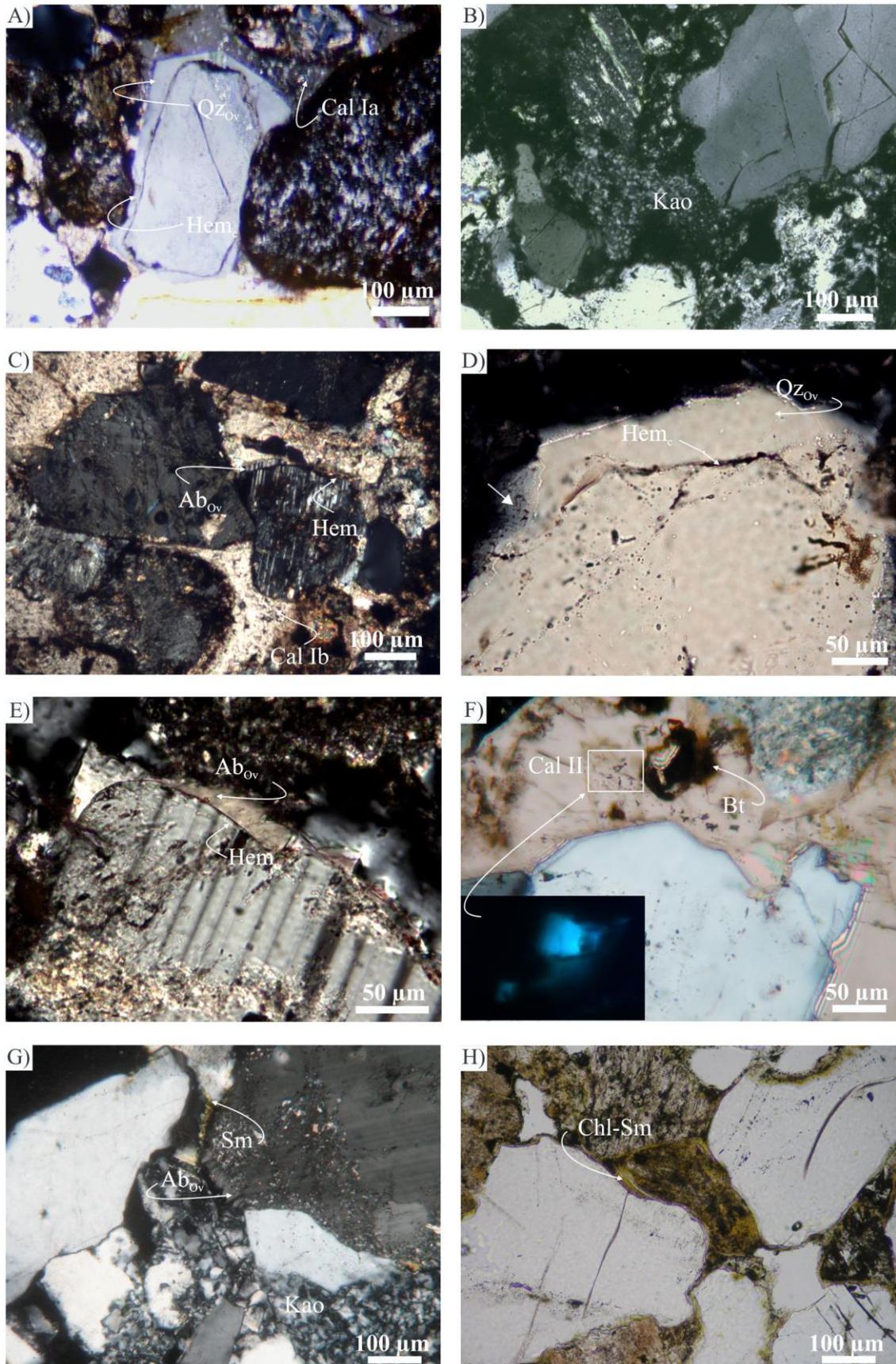


Figura 3.8. Microfotografías de las areniscas de la Fm. Huincul en el prospecto Sapo Sur. **Facies de areniscas rojas.** A) *Coatings* de hematita que recubren los clastos y separan el clasto detrítico de los crecimientos secundarios de cuarzo. Calcita (Cal Ia) precipitada en contacto neto con los cementos autigénicos previos (p. ej. Qz_{Ov}). B) Caolinita rellena los poros. C) Crecimiento secundario de albita separado del clasto detrítico por el *coating* de hematita; calcita (Cal Ib) reemplaza a clastos y cementos previos (p. ej. Ab_{Ov}). **Facies de areniscas**

blancas. D) *Coating* de hematita preservado por debajo del crecimiento secundario de cuarzo. Disolución incipiente de los crecimientos secundarios de cuarzo (flecha sobre el lado izquierdo de la foto). E) *Coating* de hematita preservado y previo al crecimiento secundario de albita. F) Calcita poiquilotópica (Cal II) reemplaza a cuarzo con impregnaciones de bitumen e inclusiones fluidas orgánicas. **Facies de areniscas grises y marrones,** G) Facies de areniscas grises con *coatings* de esmectita post-crecimiento secundario de albita, H) Facies de areniscas marrones con *coatings* de interestratificado clorita-esmectita que recubre los clastos de la roca. *Abvs.*: *Hem_c*: *coating de hematita*, *Qz_{ov}*: *crecimientos secundarios de cuarzo*. *Ab_{ov}*: *crecimientos secundarios de albita*, *Kao*: *caolinita*, *Cal Ia*: *calcita Ia*, *Cal Ib*: *calcita Ib*, *Cal II*: *calcita II*, *Bt*: *bitumen*, *Sm*: *esmectita*, *Chl-Sm*: *interestratificado clorita-esmectita*.

Se observaron cementos silíceos de diferentes texturas y tamaños. Los micro (~ 5 µm) y meso (~ 20 µm) cristales de cuarzo desarrollan prismas que apoyan sus bases sobre los clastos y crecen hacia el centro del poro (Figs. 3.11A, C; 3.12B) y los sobrecrecimientos de cuarzo envuelven en continuidad óptica al cuarzo detrítico (Figs. 3.11C; 3.12A). En las muestras de la Formación Candeleros predominan las variedades de micro y meso-cuarzo. En todos los casos, estos cementos silíceos se apoyan sobre los *coatings* de hematita previamente precipitados (Fig. 3.12A). Analcima y calcita (calcita I) obturan los espacios intergranulares y reemplazan los clastos (Fig. 3.11D). Cuando la calcita está en contacto con los crecimientos de sílice autigénicos, ocurre en relación de reemplazo, a veces se observan cristales de cuarzo con disposición errática como inclusiones en los cristales de calcita.

En las áreas El Porvenir y Barda González la facies roja de las formaciones Huincul y Portezuelo, respectivamente, ha sido preservada únicamente en los estratos arcillosos menos permeables y más espesos de la sucesión (Fig. 3.6B). Estos depósitos de grano muy fino se caracterizan por presentar *coatings* de hematita recubriendo los clastos de la roca y son los responsables de su coloración rojiza. Los estratos arenosos más permeables han sido alterados y decolorados (Fig. 3.6C-G). Por consiguiente, no se han realizado observaciones petrográficas en areniscas rojas de estas dos unidades.

3. 3. 5. Facies de areniscas alteradas

3. 3. 5. 1. Prospectos Sapo Sur y Grillo - Dorso de los Chihuidos

Numerosos rasgos de disolución fueron observados en las areniscas decoloradas, entre ellos: i) senos de disolución en los crecimientos secundarios de cuarzo (Fig. 3.8D), ii) los cristales pseudo-hexagonales de caolinita tienen los bordes redondeados (Fig. 3.9F), iii) hay un notorio incremento de la porosidad de la roca, la cual incrementa progresivamente desde las areniscas rojas, a las grises, marrones y finalmente a las blancas (Fig. 3.10, Tabla 3.1) por disolución de los clastos, en especial de los más lábiles como fragmentos volcánicos y feldespatos, de los cementos calcáreos (calcita I), de los óxidos de hierro y de las arcillas autigénicas (p. ej. caolinita).

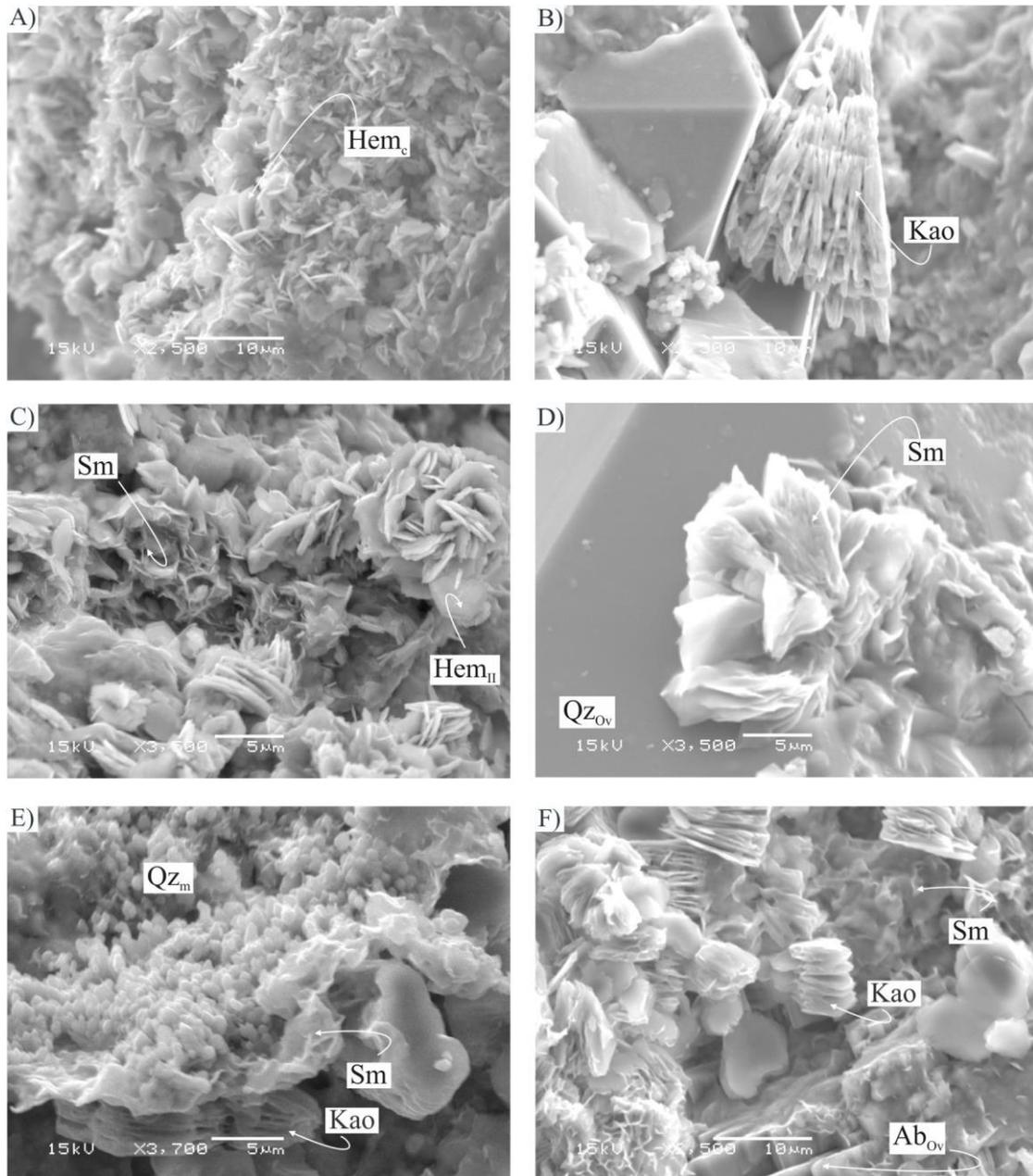


Figura 3.9. Imágenes de microscopía electrónica de las facies de areniscas de la Formación Huincul en el prospecto Sapo Sur. **Facies de areniscas sin alterar.** A) Placas hexagonales $<2 \mu\text{m}$ de hematita que recubren a los clastos detríticos. B) Caolinita en los poros. **Facies de areniscas alteradas.** C) Hematita secundaria en agregado de rosetas en la facies de areniscas grises. D) Agregados de hojuelas de esmectita (montmorillonita) en la facies blanca precipitada por encima del crecimiento secundario de cuarzo parcialmente disuelto (lado derecho). E) Agregados de cuarzo microgranular asociado a la esmectita. F) Caolinita con placas hexagonales originales sub-redondeadas mientras que los crecimientos de albita están bien preservados. *Abvs.* Hem_c : *coating de hematita*, Hem_{II} : *hematita secundaria*, Qz_{Ov} : *crecimientos secundarios de cuarzo*. Qz_m : *cuarzo microgranular*, Ab_{Ov} : *crecimientos secundarios de albita.*, *Kao*: *caolinita*, *Sm*: *esmectita*.

Facies de areniscas blancas. En las areniscas blancas, el desarrollo de poros sobredimensionados y texturas de grano flotante da lugar al incremento de la porosidad secundaria ($\sim 23\%$ y 15% en Sapo Sur y Grillo, respectivamente; Tabla 3.1, Fig. 3.10D). La hematita rojiza se encuentra ausente o en pequeñas cantidades preservada en el contacto entre los crecimientos secundarios de cuarzo y feldespato y los clastos (Figs. 3.8D-E); en los casos

donde no se halló esta hematita, se infiere que nunca precipitó durante la diagénesis. Además, puede encontrarse hematita de grano grueso en fragmentos líticos y en clastos de magnetita hematitizada. Los espectrogramas de infrarrojo de las areniscas rojas y decoloradas muestran las mismas reflexiones correspondientes a caolinita (Fig. 3.18), la cual se encuentra intacta en las areniscas rojas pero con fenómenos de disolución en las areniscas blancas, indicando un único estadio de precipitación para este mineral. Los crecimientos secundarios de albita y el feldespato potásico detrítico (ortoclasa) están bien preservados. Además de evidencias de disolución, se observaron nuevos minerales, entre ellos esmectita que se encuentra en láminas bien definidas tipo hojuelas como *coatings* y como producto de alteración de los feldespatos y fragmentos volcánicos (también están en contacto con los clastos de cuarzo; Fig. 3.9D). Esta esmectita es posterior a la caolinita a la cual reemplaza. Finalmente, la presencia de calcita poikilotópica que incluye clastos detríticos con bordes corroídos y textura de clastos flotantes, sugiere una precipitación tardía que tuvo lugar luego de intensos procesos de disolución. La distribución de la calcita es heterogénea, y cuando es muy abundante puede llegar a reducir completamente la porosidad de la roca. Esta calcita contiene numerosas inclusiones fluidas con hidrocarburos (Fig. 3.8F).

Impregnaciones de bitumen se disponen entre los cristales del cemento carbonático poikilotópico, sobre la superficies de los clastos y del cemento carbonático como así también en las microfracturas intragranulares (Fig. 3.8F). Estas observaciones evidencian la presencia previa de hidrocarburos líquidos en los poros de estas areniscas (Littke *et al.* 1996). Además de las impregnaciones de bitumen, se observaron en el campo tubos de hidrocarburos y un nivel de areniscas blancas que contiene abundantes troncos silicificados (de hasta 12 m de longitud) (Fig. 3.4A). En las areniscas blancas, los fragmentos líticos volcánicos y volcaniclásticos muestran deformación pseudo-dúctil y los clastos de cuarzo y feldespato, debido a un comportamiento más rígido, presentan numerosas fracturas intragranulares con disposición aleatoria.

Facies de areniscas grises y marrones. Si bien las areniscas blancas son similares en ambos prospectos, se registraron algunas variaciones mineralógicas en las facies intermedias. En las areniscas grises del prospecto Sapo Sur la esmectita es mucho más abundante que en la facies blanca según la intensidad de los difractogramas de rayos X (sección 3.3.6.1) y su composición es cercana a montmorillonita (sección 3.3.6.3). La montmorillonita se encuentra generalmente asociada al interestratificado clorita-montmorillonita, a agregados de microcristales de cuarzo (Fig. 3.9E) y a cristales de hematita secundaria con el típico arreglo

en roseta (Fig. 3.9C). Al igual que en las areniscas blancas, montmorillonita reemplaza a los cristales de caolinita (Fig. 3.9F).

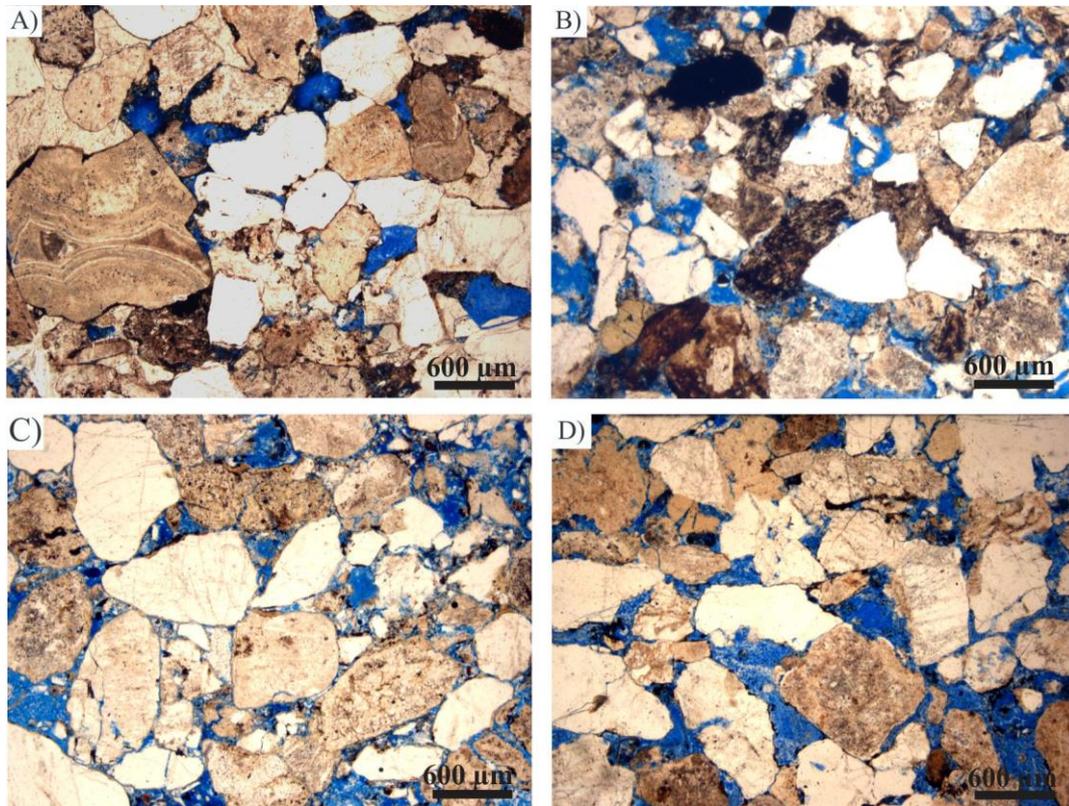


Figura 3.10. Microfotografías con luz transmitida de secciones delgadas teñidas de azul que muestran el incremento de la porosidad registrado desde las areniscas rojas (A) a las areniscas grises (B), las marrones (C) a las blancas (D).

Cuando el interestratificado clorita-montmorillonita predomina sobre la montmorillonita, las areniscas se tornan marrones, definiendo así la facies de areniscas marrones. Los análisis químicos MEB-EDAX muestran trazas de Cu y/o V en montmorillonita, en el interestratificado clorita-esmectita y en hematita. En el prospecto Grillo, en vez del interestratificado clorita-montmorillonita se halló el interestratificado illita-esmectita con 70-80% de capas de illita (Fig. 3.17C), concentraciones de vanadio y no se halló hematita secundaria. Debido a la ausencia de interestratificado clorita-esmectita en las areniscas de este prospecto no hay facies de areniscas marrones. La montmorillonita fue identificada en todas las facies de areniscas en el área de Grillo, lo cual pone de manifiesto una alteración incipiente incluso en las areniscas rojas. Las areniscas grises y marrones contienen bitumen como impregnaciones aleatorias de los clastos detríticos y a diferencia de las facies roja y blanca, no presentan cemento carbonático. La porosidad ha sido incrementada por los procesos de disolución de clastos y cementos previos (Figs. 3.10B, C).

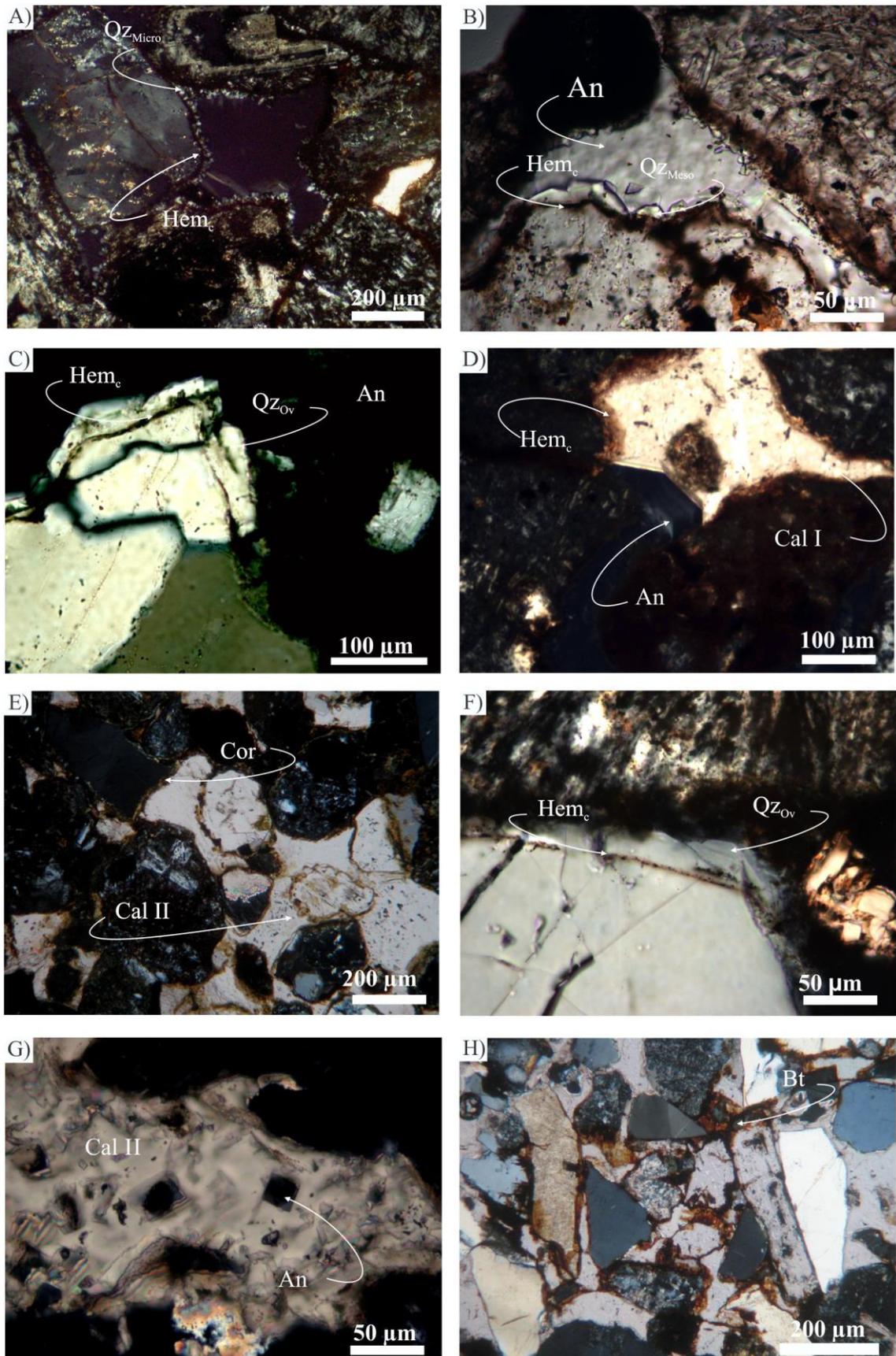


Figura 3.11. Microfotografías de las areniscas de las formaciones Candeleros y Huincul en el prospecto El Porvenir. **Facies de areniscas rojas en la Formación Candeleros:** A-C) *Coatings* de hematita que recubren los clastos y que separan al clasto detrítico de los crecimientos secundarios de cuarzo. Analcima rellena el resto del poro. D) Calcita rellena el poro, puede ser coetánea o posterior a la analcima. **Facies de areniscas blancas,**

Formación Candeleros: E) *Coatings* de corrensitita identificados debido a la ausencia de los *coatings* de hematita. **Facies de areniscas blancas en la Formación Huincul:** F) *Coating* de hematita preservado, por debajo del crecimiento secundario de cuarzo. G) Cristales de analcima preservados como inclusiones en calcita II. H) Abundantes impregnaciones de bitumen en la calcita poiquilotópica (Cal II). *Abvs. An: analcima, Bt: bitumen, Cal I: calcita I, Cal II: calcita II (poiquilotópica), Cor: corrensitita, Hem_c: coating de hematita, Qz_{Micro}, Qz_{Meso}, Qz_{Ov}: coatings de crecimientos secundarios de micro-meso cuarzo y sobrecrecimientos sintaxiales de cuarzo.*

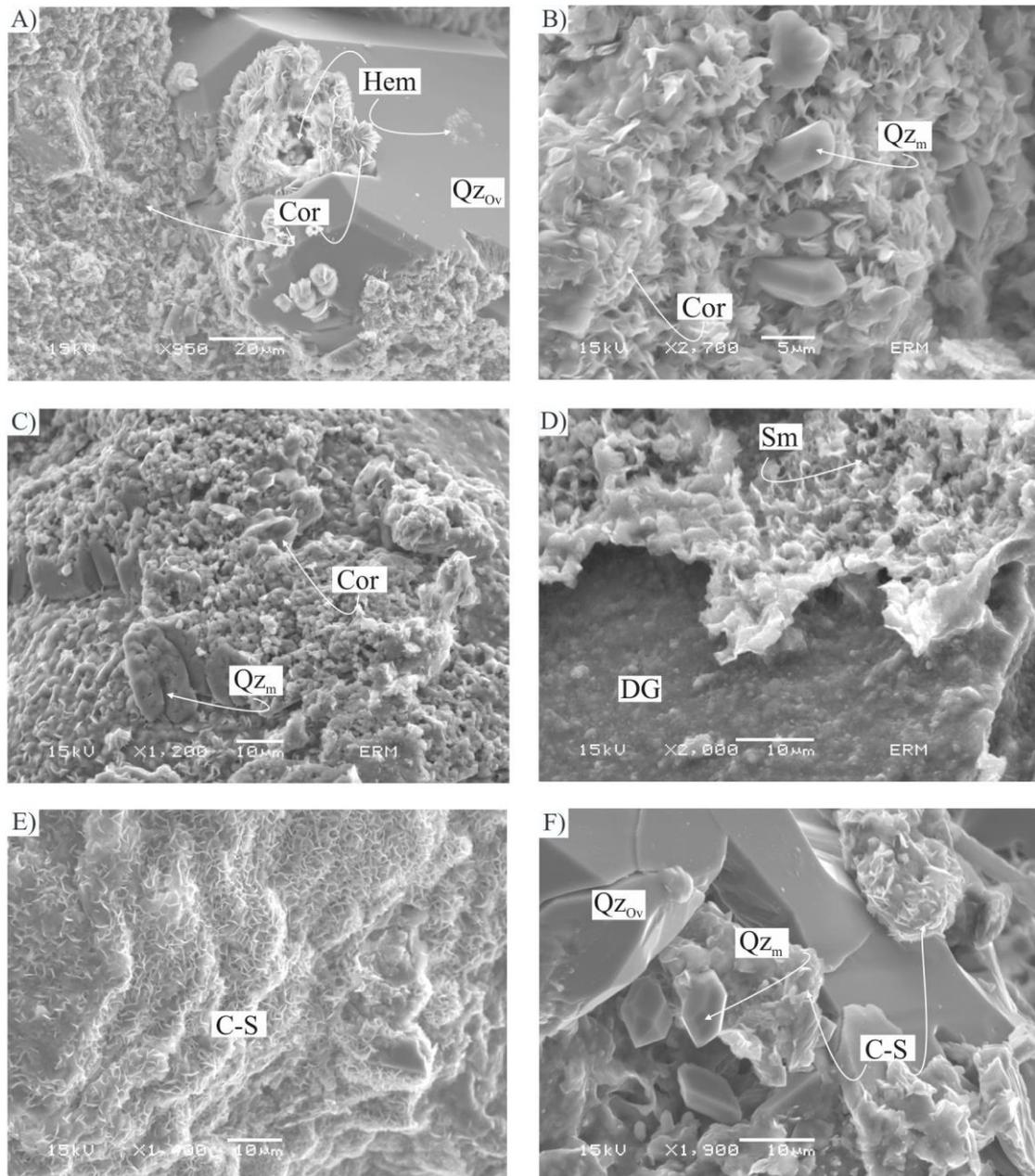


Figura 3.12. Imágenes de microscopía electrónica de las areniscas del prospecto El Porvenir. **Formación Candeleros:** A) Hematita y corrensitita previas al sobrecrecimiento de cuarzo en areniscas rojas. B) *Coatings* de corrensitita y crecimientos de micro-cuarzo en facies de areniscas rojas. C) Disolución parcial de *coatings* de corrensitita y micro-cristales de cuarzo en facies de areniscas blancas. **Formación Huincul:** D) Hojuelas de esmectita (montmorillonita) precipitadas en las superficies de los clastos en la facies de areniscas blancas. E-F) *Coatings* de interestratificado clorita-esmectita que recubren clastos detríticos de las areniscas marrones, aún se preservan los crecimientos secundarios de cuarzo. *Abvs. Cor: corrensitita, C-S: interestratificado clorita-esmectita, DG: grano detrítico, Hem_c: coating de hematita, Qz_{Micro}, Qz_{Meso}, Qz_{Ov}: coatings de crecimientos secundarios de micro-meso cuarzo y sobrecrecimientos sintaxiales de cuarzo, Sm: esmectita.*

Los fragmentos líticos volcánicos y volcanoclásticos también muestran deformación pseudo-dúctil y los clastos de cuarzo y feldespato presentan fracturas intragranulares, pero con menor intensidad que en la facies blanca.

3.3.5.2. Prospectos Barda González y El Porvenir – Dorsal de Huincul

Facies de areniscas blancas. En la Formación Portezuelo del área Barda González, las areniscas están decoloradas. Los *coatings* de hematita se encuentran ausentes y los clastos de feldespatos y fragmentos volcánicos están parcialmente disueltos. Se observaron *coatings* de esmectita (Fig. 3.13A), que de acuerdo a su composición corresponde a montmorillonita (sección 3.3.6.3), asociados a cristales de pirita de grano fino (Fig. 3.13B). La pirita está alterada a goethita y a hematita (Fig. 3.13A); cuando la oxidación es muy intensa la arenisca cambia su coloración a marrón rojizo (10R5/4 *pale reddish brown*-10R4/6 *moderate reddish brown*) (Fig. 3.6F). La disolución de clastos y cementos se reflejan en el desarrollo de porosidad secundaria inter- e intragranular (~15%, Tabla 3.1). Contienen impregnaciones de bitumen en las superficies de los clastos y como relleno de fracturas intragranulares y planos de clivaje de micas y feldespatos. Hay analcima tardía en los poros con hábito drusiforme y cristales subhedrales que crecen desde los clastos hacia el centro del poro.

En los paquetes de areniscas blancas se identificaron sectores de coloraciones gris y amarillenta (N5 *medium gray*-N6 *medium light gray*, 5Y8/1 *yellowish gray*) que contienen intensa cementación carbonática. Estas areniscas presentan textura de grano flotante y abundantes impregnaciones de bitumen (Fig. 3.6G).

Tabla 3.2. Análisis de microsonda de las calcitas III, IV y V del prospecto Barda González y su respuesta en catodoluminiscencia y fluorescencia UV

	CO ₂	MgO	SiO ₂	CaO	MnO	FeO	CuO	PbO	Sum	CD	UV
Cal III	43,826	0,040	0,000	55,770	0,000	0,020	0,090	0,000	99,75	Apagada	Nula
Cal III	43,789	0,700	0,000	54,490	0,320	0,070	0,030	0,010	99,4	Apagada	Verde
Cal III	43,972	0,340	0,000	55,390	0,210	0,010	0,010	0,000	99,94	Apagada	Verde
Cal III	44,229	0,980	0,000	54,970	0,000	0,040	0,000	0,000	100,21	Apagada	Nula
Cal IV	42,287	0,100	0,000	51,870	1,810	0,550	0,010	0,050	96,66	Intensa	Nula
Cal IV	42,946	0,100	0,000	51,970	3,110	0,210	0,020	0,000	98,36	Intensa	Nula
Cal IV	42,983	0,100	0,000	52,710	1,850	0,550	0,000	0,000	98,18	Intensa	Nula
Cal IV	42,873	0,110	0,000	52,450	1,940	0,610	0,000	0,010	97,96	Intensa	Nula
Cal V	44,082	0,010	0,000	56,150	0,000	0,000	0,050	0,020	100,31	Nula	Nula
Cal V	44,192	0,100	0,000	56,140	0,000	0,010	0,020	0,000	100,45	Nula	Nula
Cal V	44,485	0,000	0,000	56,690	0,000	0,000	0,060	0,000	101,23	Nula	Nula

CD: Catodoluminiscencia, UV: Fluorescencia - luz Ultravioleta

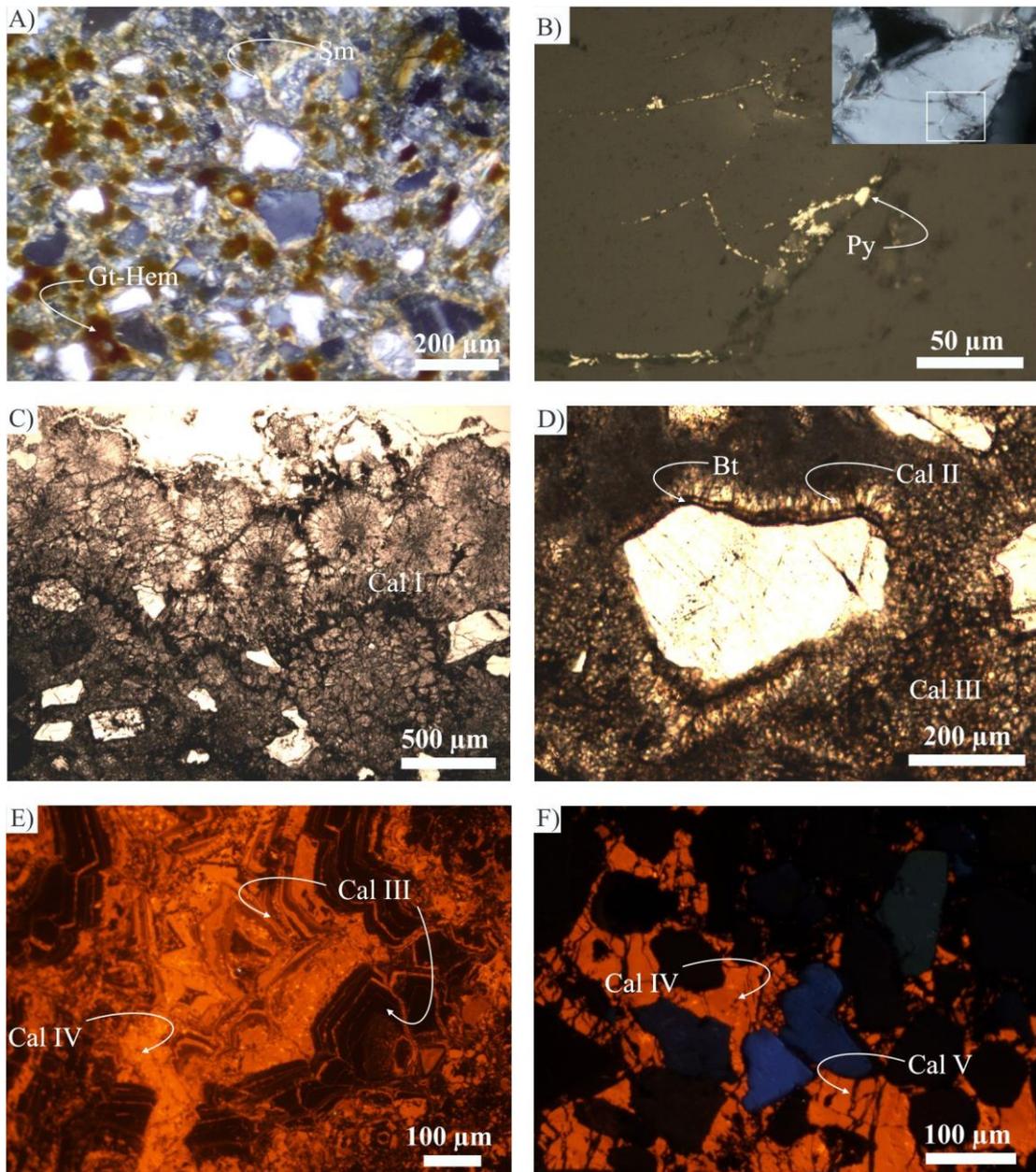


Figura 3.13. Microfotografías de las areniscas blancas de la Formación Portezuelo en el prospecto Barda González. A) *Coatings* de esmectita, goethita y hematita ocurren por la oxidación de pirita diagenética en la facies de areniscas marrón rojiza. B) Pirita como relleno de fractura intragranulares y precipitada en los poros. C) Calcita I con estructuras biogénicas “*microcodium*”. D) Calcita II isopáquica asociada a impregnaciones de bitumen y calcita III como relleno del espacio intergranular. E) Calcita III con alternancia de zonas luminiscentes clara y oscura y calcita IV luminiscente que corta a la anterior. F) Fracturas rellenas con calcita V no luminiscente. *Abvs.* Bt: bitumen, Cal: calcita, Gt: goethita, Hem: hematita, Py: pirita, Sm: esmectita

El análisis microscópico permitió identificar 5 estadios de precipitación carbonática: i) calcita micrítica (calcita I) no luminiscente que cementa poros y reemplaza clastos, *mudchips* y estructuras biogénicas como raíces y *microcodium* (Kosir 2004) (Fig. 3.13C), ii) anillos de calcita isopáquica (calcita II) de hábito prismático (Fig. 3.13D) que presenta pobre a nula luminiscencia, iii) calcita barroca (calcita III) de grano grueso luminiscente. Las calcitas II y III suelen presentar una zonación oscilatoria de luminiscencia clara (calcita III) y

luminiscencia oscura (calcita II) (Fig. 3.13E), iv) calcita límpida (calcita IV), con luminiscencia homogénea corta a los carbonatos previos (Fig. 3.13E) y rellena parcialmente espacios abiertos (Fig. 3.13F) (la luminiscencia de las calcitas III y IV se correlaciona con mayores contenidos en Mn^{2+} ; Tabla 3.2) y, v) calcita (calcita V) no luminiscente rellena a las venillas que cortan a los carbonatos previos (Fig. 3.13F) y que frecuentemente se asocia a yeso. Entre la calcita IV y V se registra un evento de precipitación de analcima sin presencia de componentes orgánicos.

En la Formación Candeleros, los estratos de areniscas de grano grueso están decolorados mientras que los estratos de areniscas de grano medio-fino y los estratos pelíticos se encuentran sin alterar. Del mismo modo que en el área de LCh, las areniscas blancas se caracterizan por la ausencia o relictos de los *coatings* de hematita preservados en el contacto entre clastos y los precipitados autigénicos (p. ej. analcima). La corrensite se preserva como *coatings* y reemplazo de los clastos detríticos, la mayoría de la corrensite tiende a desaparecer de la superficie de los clastos junto con una intensa lixiviación de los cristales de micro- y meso-cuarzo (Fig. 3.11C).

La analcima presenta superficies de disolución y reemplazo por calcita (calcita II). A diferencia de la calcita observada en las areniscas rojas (calcita I), esta calcita es localmente más abundante, presenta texturas poikilotópica y de clastos flotantes como resultado de una intensa disolución previa a su precipitación (Fig. 3.11E); contiene inclusiones fluidas con hidrocarburos que señalan la circulación de fluidos orgánicos durante su precipitación. Esta calcita tardía suele presentarse en forma de tubos y concreciones de tamaños variables, entre 1 y 5 m de longitud y 20 a 100 cm de espesor, con abundantes impregnaciones de bitumen (Fig. 3.14A). Los tubos presentan una orientación preferencial NNE-SSO que coincide con la orientación secundaria de las fallas y diaclasas (Fig. 3.14C).

En la Formación Huincul, las areniscas, e inclusive las pelitas, están decoloradas en el contacto con las areniscas blancas. Las areniscas blancas se caracterizan por la ausencia de los *coatings* de hematita, sin embargo relictos de hematita han sido preservados en el contacto entre clastos y precipitados autigénicos (p. ej. crecimientos secundarios de cuarzo). Los feldespatos y los fragmentos volcánicos están parcialmente disueltos y alterados a esmectita, de tipo montmorillonita, que también se encuentra como *coatings* de los clastos detríticos. No se observaron los crecimientos secundarios de albita tan comunes en las areniscas alteradas de la Formación Huincul en el área del DCh, pero tiene analcima precipitada tempranamente (durante el enrojecimiento de la roca, equivalente a la analcima de la Formación Candeleros) parcialmente disuelta y reemplazada por calcita poikilotópica.

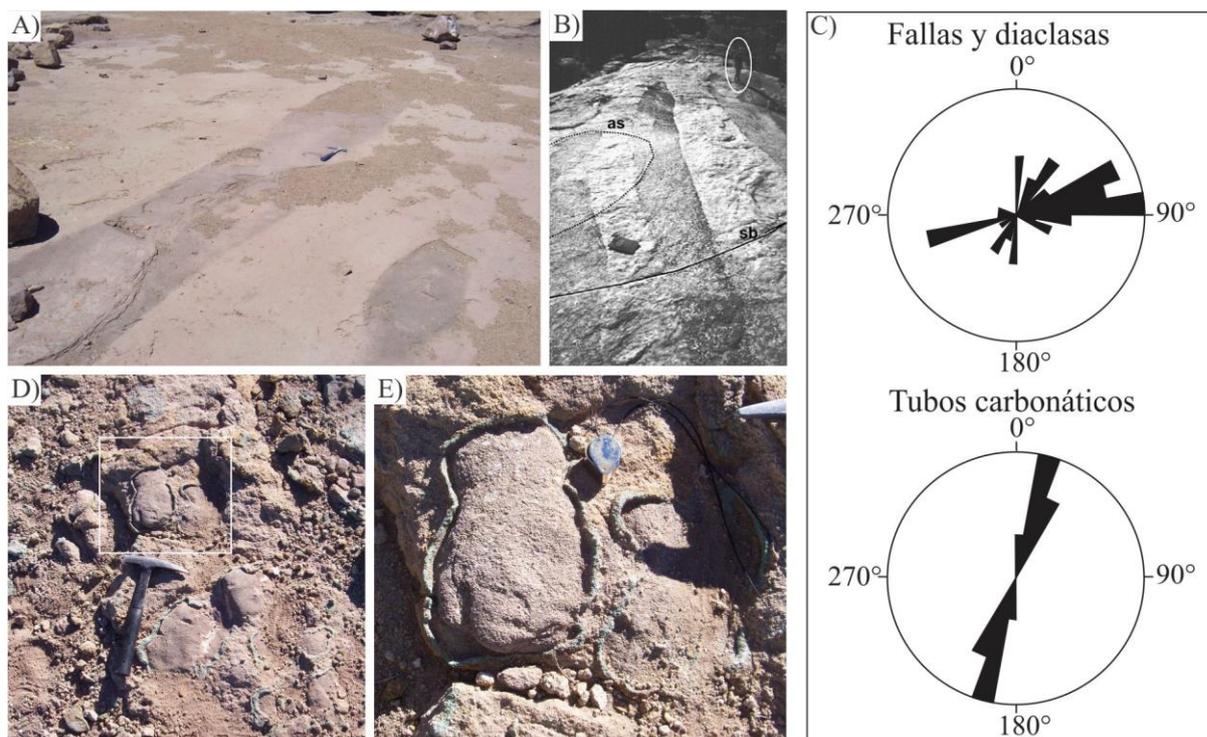


Figura 3.14. Tubos y concreciones carbonáticas hospedadas en las **areniscas blancas** del prospecto El Porvenir. A-B) Tubos carbonáticos observados en la Formación Candeleros similares a los de Entrada Sandstone ([Garden et al. 2001](#)). C) La orientación de estos tubos coincide con la orientación secundaria (NNE-SSO) de fallas y diaclasas del prospecto. D-E) Concreciones carbonáticas de la Formación Huincul.

Dada la intensa alteración de las areniscas de la Formación Huincul y la ausencia de la facies roja, no hay facies intermedias. Sin embargo, cuando en las areniscas decoloradas predomina el interestratificado clorita-esmectita en lugar de esmectita, las areniscas cambian localmente su coloración a marrón, como la facies marrón del DCh.

Se han observado cristales de pirita relícticos en los poros de las areniscas decoloradas; la mayor parte de la pirita se encuentra alterada a óxidos e hidróxidos de hierro que forman halos concéntricos ferruginosos dando lugar a los anillos de *Liesegang*. También contienen tubos y concreciones carbonáticas con formas semi-esféricas cuyos diámetros varían entre 10 y 50 cm (Figs. 3.14D-E) e impregnaciones de bitumen que indican la circulación previa de hidrocarburos líquidos ([Littke et al. 1996](#)); asociadas a estas concreciones hay mineralización de cobre.

3. 3. 6. Caracterización mineralógica de los minerales arcillosos autigénicos

3. 3. 6. 1. Difractometría de rayos X

En la Formación Candeleros (prospecto El Porvenir) se determinó el interestratificado regular clorita-esmectita denominado corrensita. En el difractograma obtenido en las areniscas rojas, se reconoce a la corrensita por la superestructura en $\sim 27 \text{ \AA}$ que se expande a $\sim 31 \text{ \AA}$ por

saturación con etilenglicol y reflexiones basales de varios órdenes observados en los (EG) difractogramas, entre ellos 001 (31 Å), 002 (15,4 Å), 004 (7,7 Å), 006 (5,1 Å), 007 (4,4 Å), 008 (3,85 Å) y 009 (3,42 Å) (Fig. 3.15A).

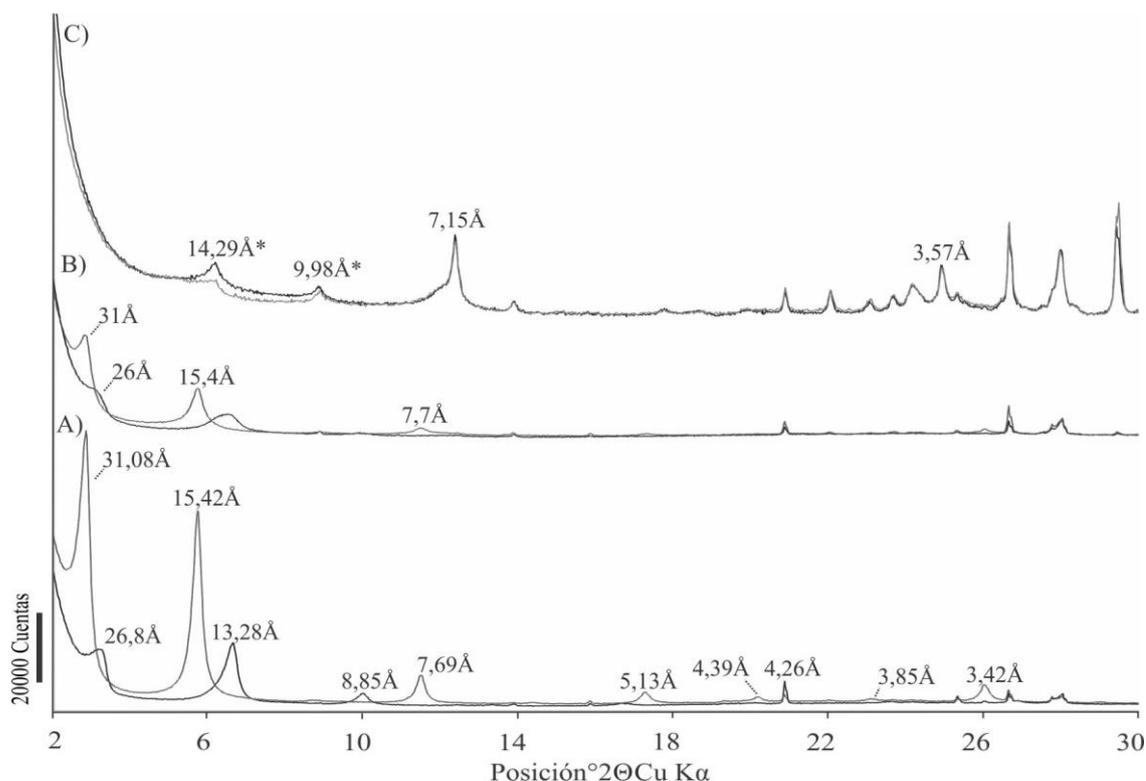


Figura 3.15. Difractogramas de la fracción $<4 \mu\text{m}$ de las **areniscas rojas**. A-B) Formación Candeleros, Prospecto El Porvenir. Difracciones correspondientes a la corrensitita; hacia el techo de la Formación Candeleros (B) la concentración de corrensitita disminuye basado en las intensidades relativas de los difractogramas. C) Formación Huincul, Prospecto Sapo Sur. Se identifican las reflexiones de caolinita. *Obs.: Con * se señalizan las reflexiones correspondientes a clorita e illita heredadas como alteración de los clastos.*

De acuerdo a las intensidades de los difractogramas es posible observar que la cantidad de corrensitita decrece en dirección al contacto con la Formación Huincul (Fig. 3.15A-B). La corrensitita se diferencia del interestratificado clorita-esmectita identificado en las areniscas alteradas de la Formación Huincul por la superestructura en 31 Å (EG) y por el desplazamiento de los picos en el difractograma (Figs. 3.15A-B, 3.16A). Las señales en 7,15 Å y 3,57 Å caracterizan a las difracciones d 001 y d 002 de caolinita presente en las areniscas rojas de la Formación Huincul en el DCh (Fig. 3.15C). También se observaron las reflexiones de caolinita en las demás facies diagenéticas (incluyendo las areniscas blancas, grises y marrones) de esta área (Figs. 3.16-3.17).

En los difractogramas de las areniscas blancas de la Formación Candeleros se mantienen las reflexiones de corrensitita (Fig. 3.16A). En las areniscas blancas de la Formación Huincul del prospecto El Porvenir (Fig. 3.16B) y Sapo Sur-Grillo (Fig. 3.16C) y en las areniscas blancas de la Formación Portezuelo en el prospecto Barda González (Fig. 3.16D), se

identificaron la reflexión en 14,4 Å y el incremento del espaciado interlaminar a 16,7 Å bajo la acción del etilenglicol y las reflexiones basales observados en los (EG) difractogramas de 001 (16,65 Å), 002 (8,54 Å) y 003 (5,55 Å) correspondiente a la esmectita.

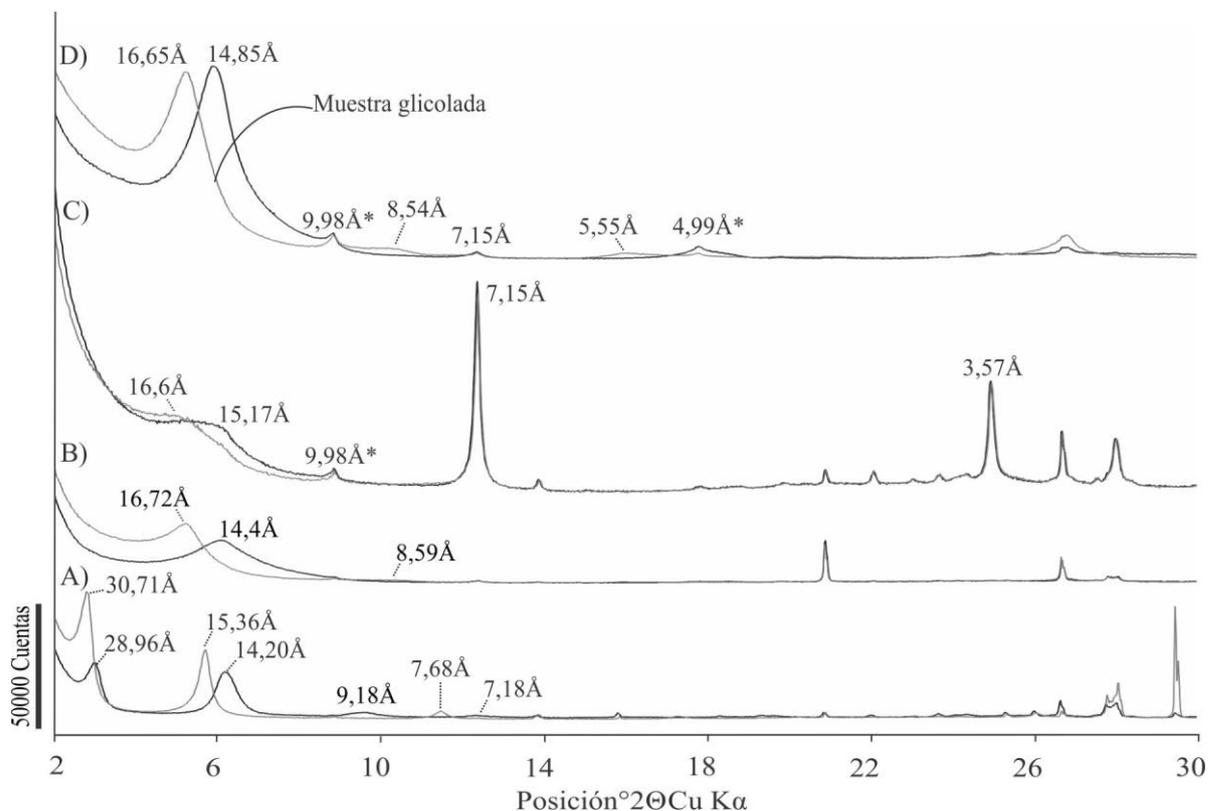


Figura 3.16. Difractogramas de la fracción $<4 \mu\text{m}</math> de las **areniscas blancas**. A) Formación Candeleros, Prospecto El Porvenir. Difracciones correspondientes a corrensitita. B-C) Formación Huincul, Prospectos El Porvenir (B) y Sapo Sur (C). Se identifican las reflexiones de esmectita y en Sapo Sur las reflexiones de esmectita y caolinita. D) Formación Portezuelo, Prospecto Barda González. Reflexiones coincidentes con las de esmectita. *Obs.* Las intensidades del difractograma de la figura C fue incrementado en un factor de 4 para la caracterización de las reflexiones de la esmectita que presentan intensidades muy débiles.$

La señal d 001 a menores frecuencias (14,6 Å) y el incremento del espaciado interlaminar a 15,3 Å bajo la acción del etilenglicol en las areniscas marrones y en algunas areniscas grises de la Formación Huincul (prospectos Sapo Sur y Grillo), corresponden al interestratificado clorita-esmectita (Fig. 3.17A-B).

En las areniscas grises de Grillo, un alto *background* y el desplazamiento de la reflexión 002 entre 8,5 (posición de la reflexión 002 de la esmectita) y 10 (posición de la reflexión 001 de la illita), indican la presencia del interestratificado illita-esmectita (Fig. 3.17C). En las areniscas grises de la Formación Huincul se identificaron las mismas reflexiones de la esmectita que en las areniscas blancas, pero se diferencian en la concentración; considerando las intensidades de los difractogramas la concentración de esmectita en las areniscas grises es considerablemente superior a la registrada en las areniscas blancas (3.17D).

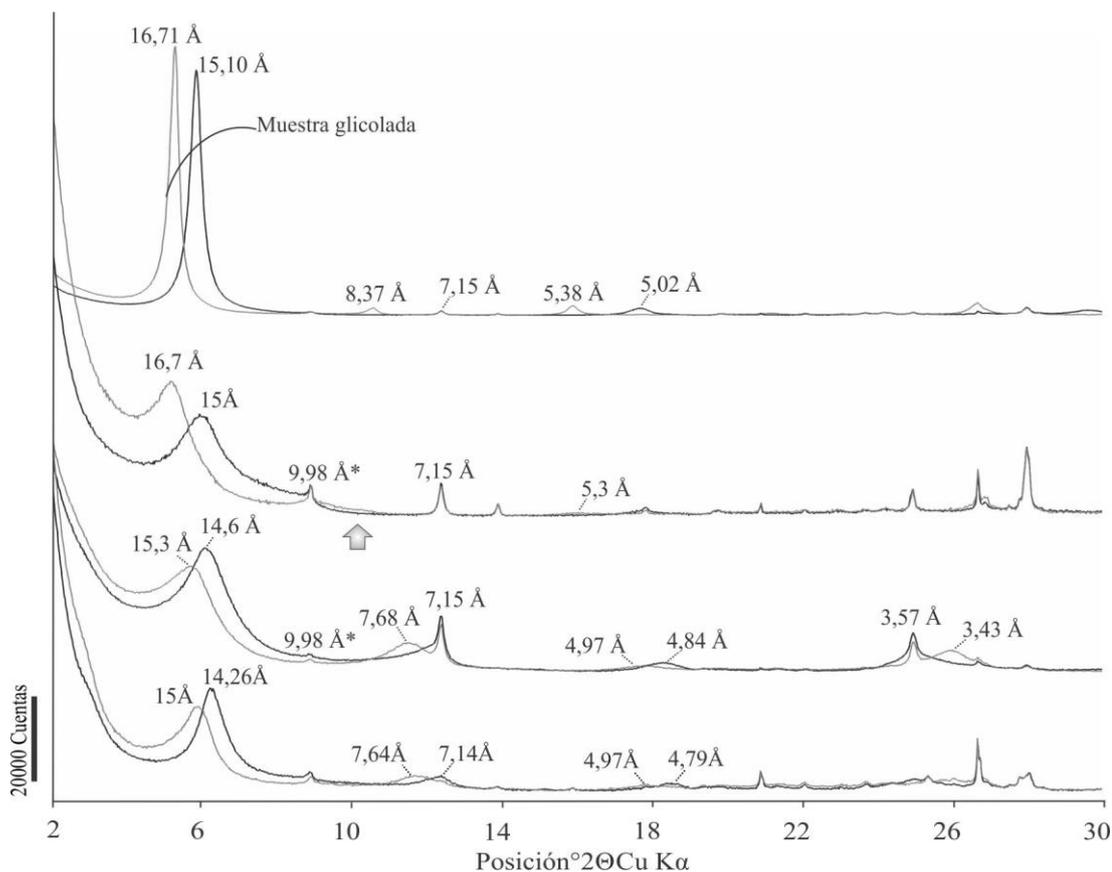


Figura 3.17. Difractogramas de la fracción $<4 \mu\text{m}$ de las **areniscas marrones y grises**. A-B) Difractogramas de las **areniscas marrones** cuyas reflexiones corresponden al interestratificado clorita-esmectita en la Formación Huincul, prospectos El Porvenir (A) y Sapo Sur (B). C) Difractograma de las **areniscas grises** donde el desplazamiento de los picos y un alto background indican la presencia de esmectita junto con interestratificado illita-esmectita rico en illita en la Formación Huincul, prospecto Grillo. D) Difractograma de las areniscas grises en el prospecto Sapo Sur donde las altas intensidades y el desplazamiento de $d_{001} \sim 15 \text{ \AA}$ a $\sim 16,7 \text{ \AA}$ luego de saturación con etilenglicol sugieren la presencia de abundante esmectita en la Formación Huincul, prospecto Sapo Sur. *Obs.* Los valores d que se señalizan con el símbolo * hace referencia a los picos de la illita y clorita heredada. Las intensidades del difractograma de la figura A fueron duplicadas mientras que en el difractograma D las intensidades fueron disminuidas en un factor de 4 para escalar los difractogramas con intensidades muy diferentes en una misma figura.

3. 3. 6. 2. Espectrografía de infrarrojo

En todas las muestras analizadas de la Formación Huincul en el DCh se identificaron las cuatro bandas de absorción 3695 cm^{-1} , 3668 cm^{-1} , 3647 cm^{-1} y 3620 cm^{-1} en la zona de vibración de los grupos OH características de caolinita (Madejová *et al.* 2011) (Fig. 3.18); en las areniscas que contienen abundante esmectita o interestratificado clorita-esmectita, las vibraciones en 3668 cm^{-1} y 3647 cm^{-1} se encuentran parcialmente enmascaradas. Las bandas en 918 cm^{-1} y 926 cm^{-1} se ubican en la zona de vibración del Al_2OH de caolinita y corresponden a las vibraciones de los grupos OH internos y de superficie (también conocidas como bandas de deformación de OH), respectivamente (Madejová *et al.* 2011) (Fig. 3.18). La buena definición de las bandas de absorción en 3668 cm^{-1} y 3647 cm^{-1} , que corresponden a las vibraciones acopladas de los grupos OH internos y de superficie, y la ausencia de la reflexión

en 874 cm^{-1} del Fe en posición octaédrica, indica que se trata de caolinita bien ordenada y que no contiene hierro en su estructura (Fig. 3.18).

En las areniscas grises, en la zona de vibración de los grupos oxhidrilos se identificaron dos reflexiones en 3695 cm^{-1} y 3631 cm^{-1} y una amplia banda de absorción en 3392 cm^{-1} . La reflexión 3695 cm^{-1} (Fig. 3.19A) corresponde a la absorción de la caolinita. La reflexión 3631 cm^{-1} corresponde al solapamiento de las absorciones típicas de montmorillonita en 3623 cm^{-1} y 3636 cm^{-1} (Madejová *et al.* 2011) con la absorción 3620 cm^{-1} de la caolinita. La banda ubicada en 3392 cm^{-1} obedece a las vibraciones de tensión O-H del agua de adsorción, característico en esmectitas. La presencia de las reflexiones 914 cm^{-1} ($\delta\text{Al}_2\text{OH}$), 874 cm^{-1} (δAlFeOH) y 841 cm^{-1} (δAlMgOH) indica la sustitución parcial del Al por Mg y Fe en la posición octaédrica (Madejová *et al.* 2011) (Fig. 3.19A). De este modo, el espectro infrarrojo muestra una esmectita dioctaédrica rica en aluminio con sustitución significativa de Mg y Fe en menor medida en posición octaédrica, que coinciden con las características cristaloquímicas de la montmorillonita. Las bandas en 780 cm^{-1} y 800 cm^{-1} señalan impurezas de cuarzo (vibración Si-O del cuarzo) y en 878 cm^{-1} y 714 cm^{-1} se encuentran las bandas de vibración de la calcita (Fig. 3.19A).

En las areniscas marrones de la Formación Huincul, se reconocieron las bandas de absorción del agua de hidratación ligada a la superficie en 3565 cm^{-1} (clorita_{ml}) y 3409 cm^{-1} (montmorillonita_{ml}) (Fig. 3.19B); las bandas de absorción en la región de tensión de OH se asemejan a las absorciones de la clorita rica en Mg (3574 cm^{-1} y 3412 cm^{-1} ; Sakamoto y Sudo 1956) mientras que en 3420 cm^{-1} se encuentra la zona de agua de absorción de las esmectitas (Madejová *et al.* 2011). Los picos en 914 cm^{-1} ($\delta\text{Al}_2\text{OH}$), 885 cm^{-1} (δAlFeOH) y 839 cm^{-1} (δAlMgOH) (Fig. 19B) reflejan la sustitución parcial del Al por Mg y Fe en montmorillonita_{ml}. La amplia banda absorbente en $\sim 673\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 3.19B) se debe a la contribución de las vibraciones de deformación del OH en la capa e intracapa 2:1 de clorita_{ml} (Madejová *et al.* 2011). En presencia de interestratificados, en espectrometría de infrarrojo se obtienen las bandas de absorción de los dos constituyentes, en este caso, las bandas de clorita y esmectita (tipo montmorillonita) que conforman el interestratificado clorita-esmectita identificado en difracción de rayos X.

En las areniscas rojas y blancas de la Formación Candeleros se identificaron en la zona de vibración de los grupos oxhidrilos una banda de absorción en 3687 cm^{-1} correspondiente a la absorción de oxhidrilos en esmectitas trioctahédricas (p. ej. saponita; Madejová *et al.* 2011) y dos bandas de absorción en 3581 cm^{-1} y 3419 cm^{-1} correspondientes al agua de absorción de clorita y esmectita, respectivamente (Fig. 3.19C). La banda de absorción observada en 657

cm^{-1} corresponde a la presencia de Mg_3OH en filosilicatos 2:1 trioctaédricos (Farmer 1974). La presencia de vibraciones en 657 cm^{-1} y la ausencia de absorciones en el rango 915 cm^{-1} - 840 cm^{-1} indica, al igual que las absorciones identificadas en la zona de vibración de los grupos OH, que ambos minerales son de tipo trioctaédrico y según los datos obtenidos con rayos X se trata de corrensitita, una fase intermedia entre saponita (esmectita trioctaédrica) y clorita (Chang *et al.* 1986, Reynolds 1980).

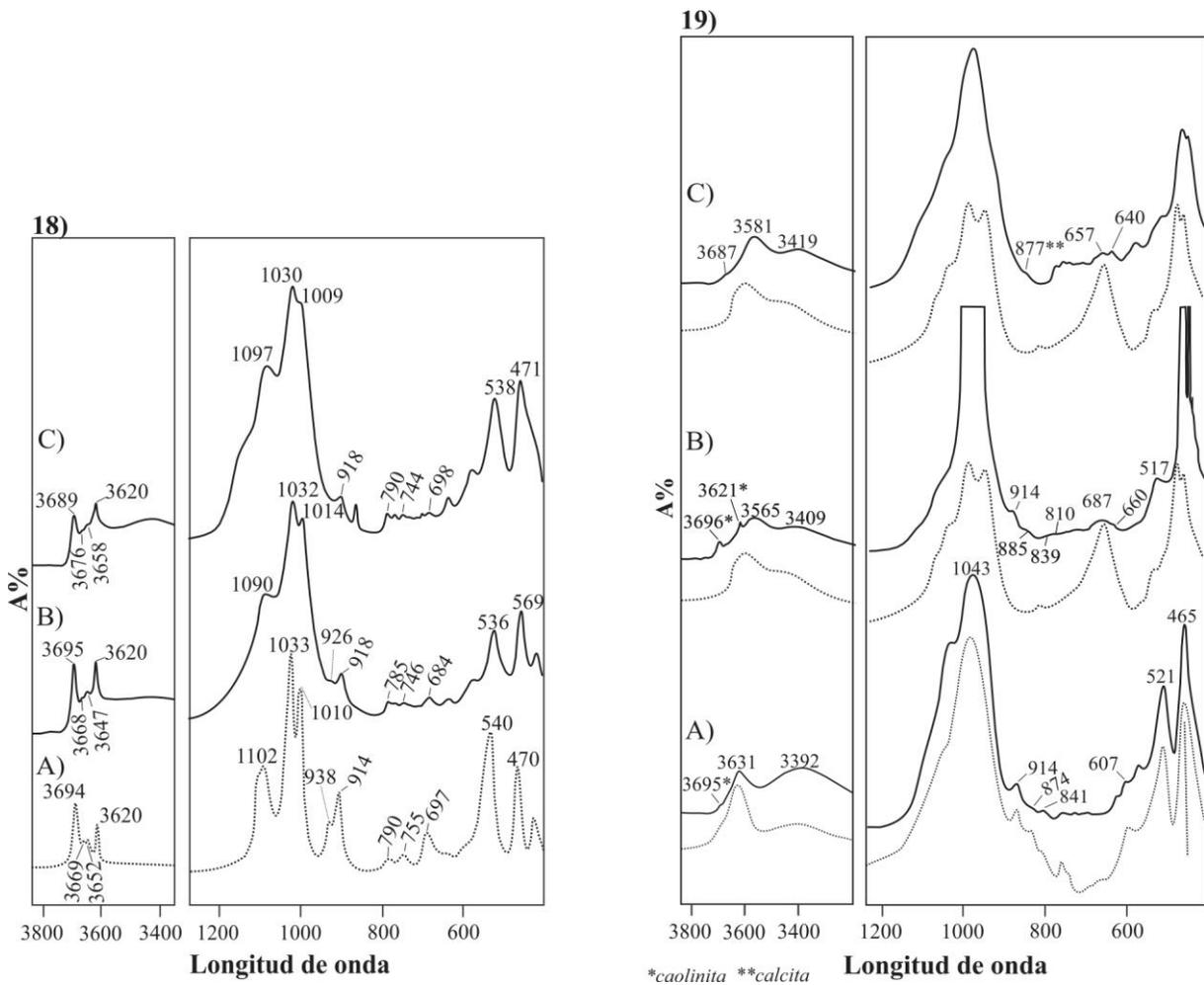


Figura 3.18. Espectros de FTIR de caolinita bien ordenada (A) (Madejová *et al.* 2011), caolinita en la facies de areniscas rojas (B) y caolinita en la facies de areniscas blancas (C) en el prospecto Sapo Sur.

Figura 3.19. Espectros de FTIR A) Montmorillonita en la facies de areniscas grises. B) Interestratificado clorita-esmectita en la facies de areniscas marrones en la Formación Huincul. C) Corrensitita en la Formación Candeleros. En línea punteada se observan los difractogramas de montmorillonita (a) y clorita (b) de Madejová *et al.* (2011).

3.3.6.3. Micro-análisis de rayos X (EDX)

En los micro-análisis de rayos X de corrensitita (Apéndice 3.1), se observó que presenta una ocupación octaédrica más cercana a 8 en lugar del valor teórico en 9, sugiriendo proporciones relativas de 40% clorita y 60% esmectita. Estos porcentajes difieren a los de

corrensita típica que corresponde a un interestratificado regularmente ordenado formado por 50% clorita y 50% esmectita (Fig. 3.20).

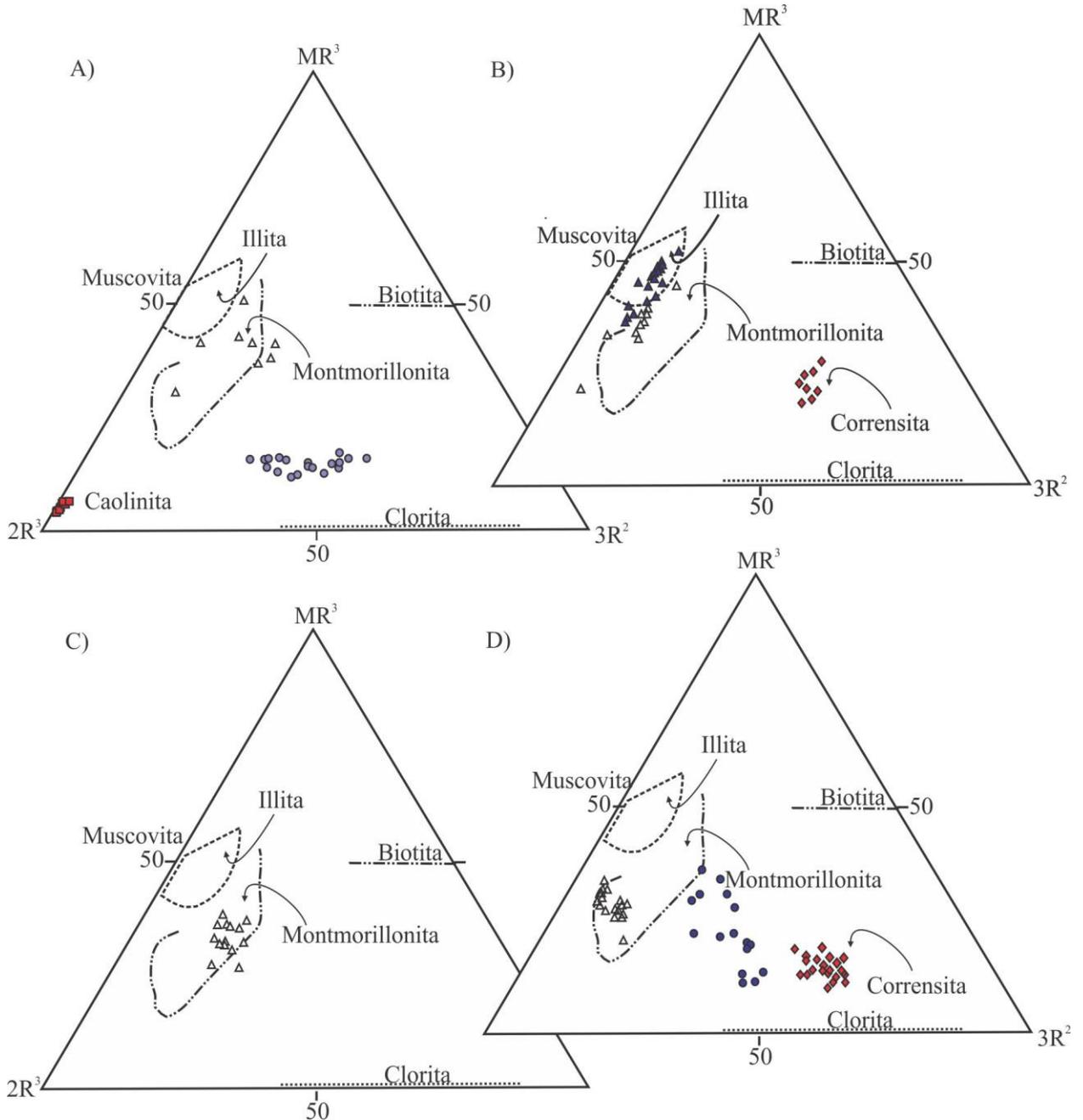


Figura 3.20. Composiciones de los minerales arcillosos en el diagrama $MR^3-2R^3-3R^2$ donde silicio es considerado un componente en exceso. $MR^3 = Na + K + 2Ca$; $2R^3 = ((Al + Fe^{3+})-MR^3)/2$ y $3R^2 = (Mg + Mn + Fe^{2+})/3$ (Velde 1985). A) Sapo Sur. B) Grillo. C) Barda González. D) El Porvenir. Las esmectitas se ubican en el campo de las montmorillonitas (triángulo), el interestratificado clorita-esmectita de la Fm. Huincul (círculo) y la corrensita de la Fm. Candeleros (rombo) se ubican entre los campos de clorita y montmorillonita. El interestratificado illita-esmectita (Grillo) se ubica en el campo de la illita con cierta superposición con el campo de la montmorillonita.

Si bien la composición química de la corrensita en ambas facies es la misma, difieren los cationes de interlámina, que están ocupados por sodio en las areniscas rojas y por calcio en las

areniscas blancas. Los análisis realizados en caolinita indican que se trata de una caolinita pura, sin contenido de hierro (Apéndice 3.2).

Los análisis de esmectitas corroboran la naturaleza dioctaédrica del mineral (Apéndices 3.3-3.5) y concentraciones de Cu variables (hasta 10% de CuO en análisis puntuales; Apéndice 3.3), probablemente presentes en posición de interlámina. No puede descartarse la posibilidad de que parte del Cu y del Fe puedan deberse a impurezas de óxidos e hidróxidos de Cu y Fe. El interestratificado clorita-esmectita en las areniscas blancas también presenta concentraciones de cobre en su composición (Apéndice 3.6). El interestratificado illita-esmectita en las areniscas grises del prospecto Grillo presenta una composición cercana a illita (Apéndice 3.7), confirmando que se trata de un interestratificado illita-esmectita próximo al extremo illítico, con 70-80% de capas de illita (Fig. 3.20).

3.3.6. Caracterización geoquímica del bitumen

Los análisis cromatográficos realizados en el bitumen del prospecto Barda González (Tabla 3.3, Fig. 3.21) presentan buenos resultados en la muestra BG102 mientras que en la muestra BG07082C el gas total extraído fue bajo (Tabla 3.3) por lo que no fue posible analizar, en esta segunda muestra, la cromatografía líquida.

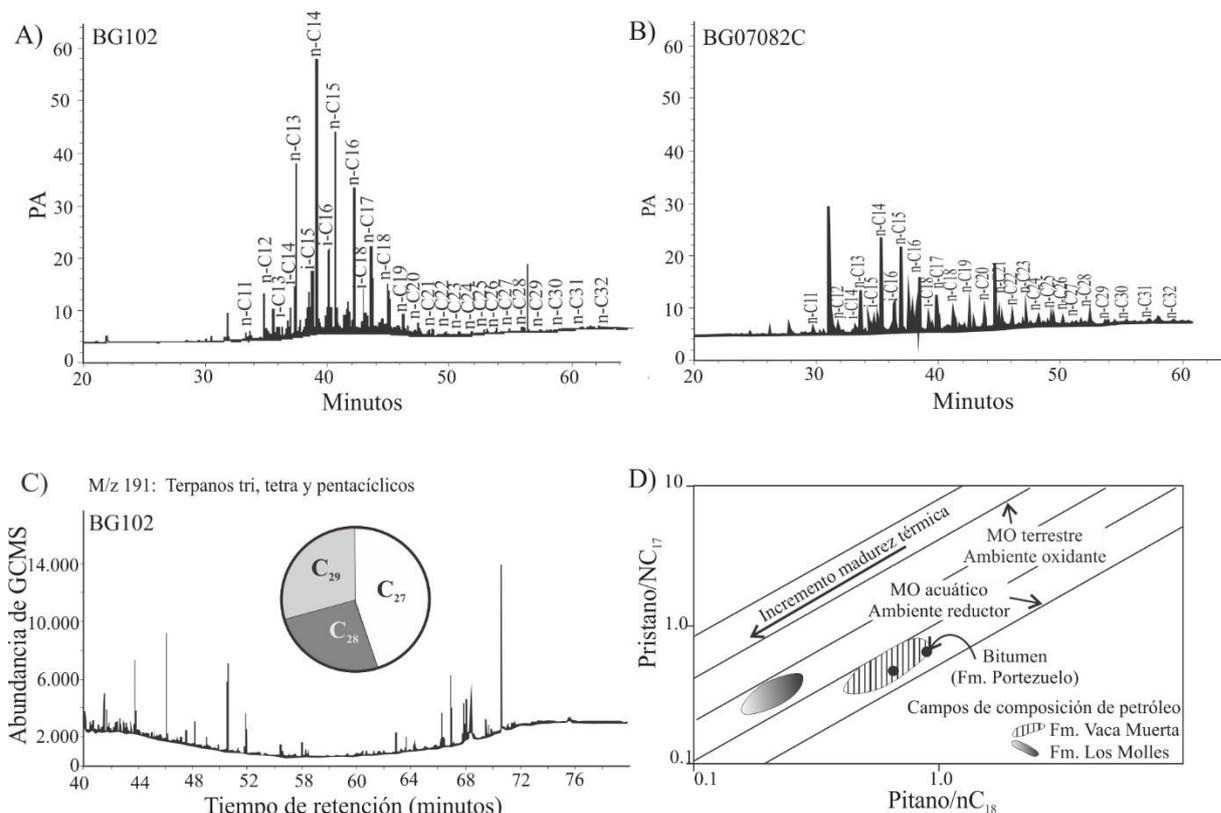


Figura 3.21. Análisis cromatográfico y de los biomarcadores del bitumen extraído de la Formación Portezuelo en el prospecto Barda González.

El bitumen analizado en la muestra BG102 es rico en resina con cantidades subordinadas de saturados, aromáticos y asfaltenos (Tabla 3.3). Las parafinas normales están dominadas por los componentes C₁₄ a C₁₈ (Fig. 3.21A) y los biomarcadores aromáticos por los esteranos C₂₇ (Fig. 3.21C). Las relaciones pristano/fitano obtenidas fueron 1,3 y 1,5 (Fig. 3.21D). Los hopanos muestran una baja concentración pero los terpanos tri y tetracíclicos son abundantes.

Tabla 3.3. Resultados del extracto total y de la cromatografía del bitumen en el prospecto Barda González. A) Extracto total y cromatografía líquida, B) cromatografía gaseosa

A) Muestra	Extracto total	Saturados	Aromaticos	Resinas	Asfaltenos	Recuperación
	(mg)	%	%	%	%	%
BG300807-2C	8,1					
BGC102	26,5	16,6	4,9	74	1	96,6
B) Relaciones	Pristano/fitano	Pristano/nC ₁₇	fitano/nC ₁₈	nC ₁₈ /(nC ₁₈ +nC ₁₉)	nC ₁₇ /(nC ₁₇ +nC ₂₇)	CPI
BG300807-2C	1,28	0,44	0,64	0,54	0,88	0,96
BG102	1,46	0,58	0,9	0,7	0,96	0,91

3. 4. DISCUSIÓN

Las secuencias paragenéticas determinadas en base a las relaciones temporales de los minerales autigénicos indican dos episodios principales desarrollados durante la diagénesis (Fig. 3.22), el primero comprende el enrojecimiento e inicio en la historia de soterramiento de las areniscas, y el segundo abarca el ingreso de fluidos reductores y la decoloración de las areniscas rojas. Este evento de decoloración conocido como “*bleaching*” en la literatura, evidencia su origen post-depositacional tanto en aspectos estratigráficos, si se considera el tipo de contacto entre estas facies diagenéticas (p. ej. discordante en relación a la estratificación), como mineralógicos, basándose en la preservación de relictos de hematita entre los crecimientos secundarios de cuarzo y albita y los clastos en las areniscas decoloradas, lo cual indica que la hematita estuvo presente en un estadio anterior al de la formación de las areniscas blancas.

Algunas areniscas blancas parecieran no haber sido enrojecidas durante la eodiagénesis, esto sucede en el DCh en un estrato con numerosos troncos silicificados o restos orgánicos que actúan como núcleo para la formación de los *spots* de reducción. Estos últimos han sido interpretadas como zonas de reducción localizada durante la eodiagénesis que inhibieron, alrededor de este resto orgánico, la precipitación de la hematita (Bensing *et al.* 2005) y el enrojecimiento de ese sector. Sin embargo, este es un rasgo local que no podría explicar la decoloración regional de las areniscas rojas. De este modo queda descartada la hipótesis de un origen depositacional para las areniscas blancas a escala regional y se deduce

que los óxidos de hierro fueron posteriormente removidos durante la interacción de las areniscas rojas con uno o más fluidos extra-formacionales que dieron lugar a su reducción.

Si bien hidrocarburos, ácidos orgánicos, metano y ácido sulfhídrico son capaces de generar reducción (Elmore *et al.* 1989, Lee y Bethke 1994, Rowe y Burley 1997, Garden *et al.* 2001, Beitler *et al.* 2005) varias evidencias señalan a los hidrocarburos como responsables de la decoloración de las areniscas, entre ellas la presencia de impregnaciones de bitumen, tubos de hidrocarburos en los afloramientos y en muestras analizadas e inclusiones fluidas orgánicas en los minerales autigénicos. Por otro lado, la distribución de los patrones de reducción, las areniscas blancas dispuestas por encima de las areniscas rojas, indican la capacidad de flotabilidad e inmiscibilidad de los fluidos de alteración con respecto a las aguas de formación. La decoloración preferencial de superficies sedimentarias indica que estas zonas de mayor permeabilidad actuaron como canales de migración de los fluidos decolorantes. Además, en las áreas aledañas a las zonas decoloradas hay yacimientos hidrocarburíferos en producción como los yacimientos Al Sur de la Dorsal-Bloque II (Yacimientos del Sur) en El Porvenir y el yacimiento Aguada Baguales (Pluspetrol S.A) ubicado en las inmediaciones del prospecto Barda González. En los prospectos localizados en el DCh se encuentra el yacimiento Parva Negra (Petrobrás Argentina S.A), aún en exploración, y en un trabajo reciente se han identificado chimeneas de gas en subsuelo que conectan a los reservorios profundos del Grupo Cuyo con los reservorios y roca madre del Grupo Mendoza y finalmente con el Grupo Neuquén (Cevallos *et al.* 2014) (sección 2.3.1.1).

En este contexto, la facies de areniscas rojas representa la roca sin alterar y la facies de areniscas blancas representa las areniscas alteradas por el influjo de los hidrocarburos. En la zona del DCh, la escasa complejidad estructural dio lugar a la exposición de las areniscas rojas del Grupo Neuquén con extensa continuidad lateral. El arribo de los hidrocarburos en esta zona habría provocado la estratificación de los fluidos dando lugar al desarrollo de un sistema redox. Puede observarse claramente la zonación de este sistema redox, con las areniscas rojas en la zona oxidante, las areniscas blancas en la zona reductora y en el contacto entre ellas las facies de areniscas grises y marrones que delimitan el frente redox del sistema.

En las áreas de estudio localizadas en la DH, donde el sistema de fallas es mucho más complejo, los afloramientos son discontinuos y de poca extensión lateral. Estas fallas habrían favorecido la circulación de los fluidos reductores por varios conductos, generando una decoloración más intensa de las areniscas que en algunos casos no dejaron registros de las areniscas rojas originales (p. ej. en el prospecto Barda González) y/o de las facies del frente redox del sistema.

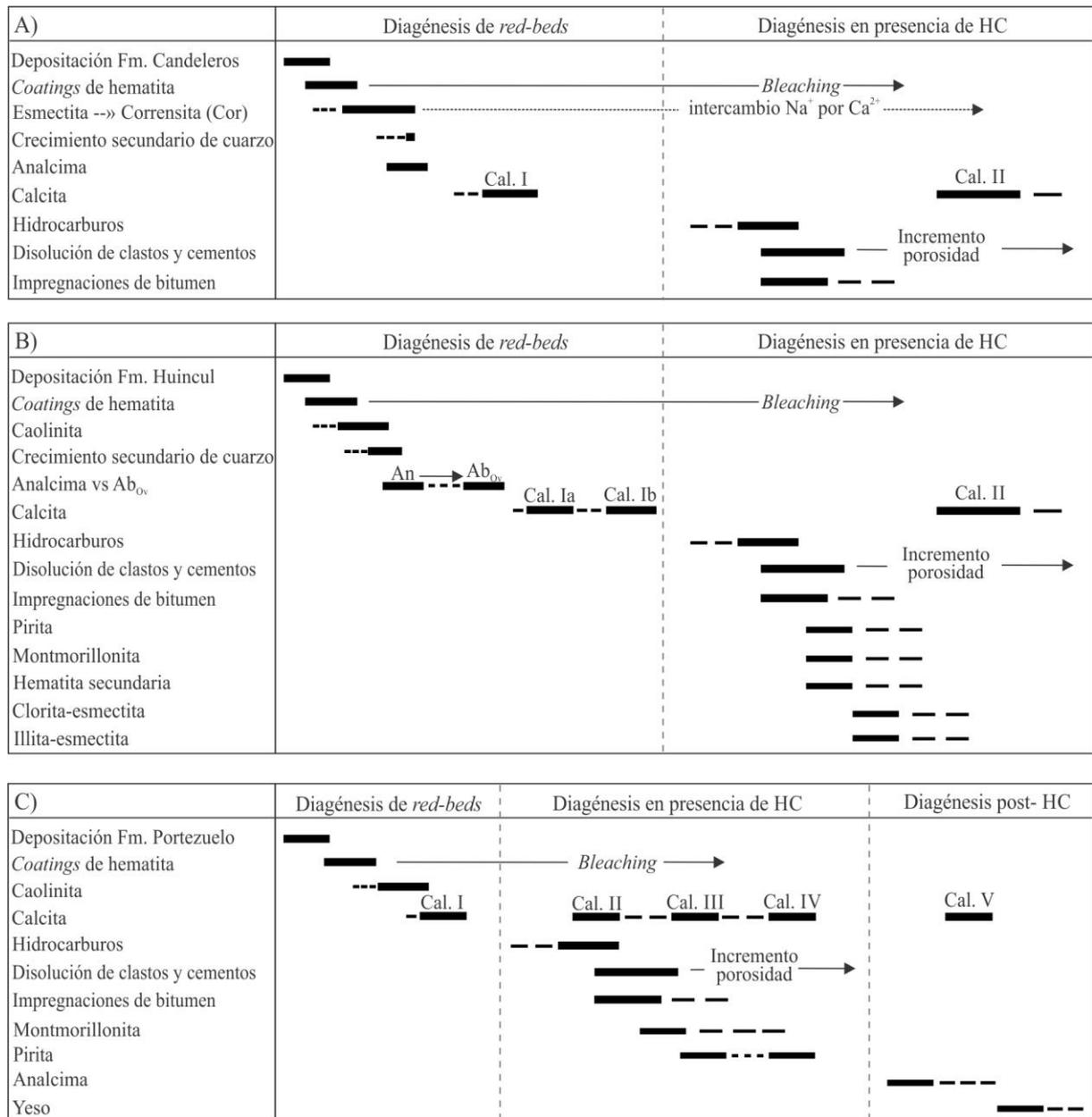


Figura 3.22. Diagramas paragenéticos de las formaciones A) Candeleros, B) Huincul y C) Portezuelo donde se registran los eventos diagenéticos que ocurrieron en estas formaciones durante su soterramiento, migración de hidrocarburos y exhumación.

3. 4. 1. Procesos diagenéticos desarrollados durante el enrojecimiento y soterramiento de la sucesión sedimentaria

La presencia de los *coatings* de hematita inclusive en los contactos grano con grano indica la precipitación temprana de la hematita (Beitler *et al.* 2005) (Figs. 3.23B, 3.24B). Por lo tanto, el enrojecimiento de las areniscas debe haberse producido durante condiciones eodiagenéticas, cuando la infiltración de aguas meteóricas oxidantes y levemente ácidas (Brown 2005) generaron la destrucción de los minerales ferromagnesianos ricos en Fe²⁺, liberando hierro y otros metales traza (Walker 1976, Zielinski *et al.* 1983, Brown 2005) que

fueron re-precipitados como hidróxidos de hierro amorfos o pobremente cristalizados, proceso durante el cual los agentes oxidantes deben haber sido consumidos (reacción 1; [Langmuir 1997](#)). Este estadio limonítico temprano fue seguido de un período en el cual los hidróxidos de hierro habrían sido recristalizados a hematita ([Brown 2005](#)).



En la Formación Portezuelo, la textura de grano flotante de la calcita I no fluorescente y las estructuras de *Microcodium*, indicadoras de diagénesis en zona vadosa, sugieren una precipitación temprana para este carbonato en condiciones oxidantes ([Klappa 1978](#), [Freytet y Plaziat 1982](#), [Esteban y Klappa 1983](#), [Calvet et al. 1991](#), [Kosir 2004](#)), probablemente asociado a este evento de enrojecimiento de las areniscas.

En la Formación Candeleros, la precipitación de *coatings* de arcillas (esmetita) debió haber ocurrido durante la eodiagénesis dada su localización en los contactos grano con grano indicando, al igual que la hematita, una precipitación temprana para este mineral (Fig. 3.23C). Durante el soterramiento, la esmetita eodiagenética fue cloritizada, dando lugar a la formación de un interestratificado regularmente ordenado clorita-esmetita conocido como corrensita ([Vidal et al. 2012](#)). Luego de la precipitación de los óxidos de hierro, la esmetita se debe haber formado a relativamente bajas temperaturas (a partir de los 20°C; [Roberson et al. 1999](#)), en aguas alcalinas con una alta actividad de Mg^{2+} ($a_{\text{Mg}^{2+}}$) ([April 1981](#) y referencias allí citadas; [Anjos et al. 2003](#)). Durante el soterramiento y con el incremento de la temperatura (60-160°C; [Morrison y Parry 1986](#), [Hillier 1993](#), [Worden y Morad 2003](#), [Hillier et al. 2006](#), [Vidal et al. 2012](#)), las aguas porales ricas en magnesio debieron continuar reaccionando con los sedimentos, transformando la esmetita en corrensita (reacción 2, [Weaver y Beck 1977](#), en [April 1981](#)).



La precipitación de corrensita se habría visto favorecida en la Formación Candeleros debido al ambiente químico alcalino y salino asociado a condiciones climáticas áridas-evaporíticas del ambiente de depositación. Las condiciones relativamente más húmedas durante la depositación de las formaciones Huincul y Portezuelo dieron lugar a un ambiente de mayor acidez durante la diagénesis donde la precipitación de esmetita precursora de la corrensita se vio inhibida ([April 1981](#)) y en algunos sectores (prospectos Sapo Sur, Grillo y

Barda González) resultó en la precipitación de caolinita (Fig. 3.24C). Además del cambio en las condiciones de depositación, la mayor cantidad de clastos volcánicos de composición básica a intermedia en la Formación Candeleros habría favorecido el incremento de la $a_{Mg^{2+}}$ para formar esmectita y su conversión a corrensita. En el DCh, la ausencia de dickita indica la cristalización a profundidades someras, y un soterramiento de los sedimentos <2,5-3 km para un gradiente geotérmico normal (Lanson *et al.* 1995, Beaufort *et al.* 1998) lo cual coincide con el soterramiento máximo de ~2 km estipulado para Formación Huincul (Rainoldi *et al.* 2012).

El reemplazo de esmectita por corrensita genera la liberación de sílice y un incremento en la concentración de iones H^+ da lugar a una disminución del pH (reacción 2) lo que favorece la precipitación del cemento silíceo. En las areniscas de la Formación Candeleros predominan los *coatings* de micro y mesocuarzo (Fig. 3.23C) en tanto que hacia el contacto con la Formación Huincul y en toda la sucesión sedimentaria de esta formación, dominan los crecimientos syntaxiales de cuarzo (Fig. 3.24C). Los micro y mesocristales de cuarzo se encuentran en las areniscas que presentan *coatings* de corrensita mientras que los sobrecrecimientos están en las areniscas que carecen de este mineral. Esta situación coincide con investigaciones previas en las que se concluye que los *rims* de arcillas inhiben la precipitación de sobrecrecimientos de cuarzo (Hornibrook y Longstaffe 1996, Baker 1991, Worden y Morad 2003, Anjos *et al.* 2003, Ketzer *et al.* 2003). Una temperatura favorable para la precipitación del cemento silíceo es alrededor de 70°C (McBride 1989, Bjørlykke y Egeberg 1993, Vagle *et al.* 1994, Worden y Morad 2000) la cual se corresponde con la mínima temperatura de conversión de la esmectita en corrensita durante la diagénesis (rango de conversión esmectita→corrensita es de 60-160°C; Morrison y Parry 1986, Hillier 1993, Worden y Morad 2003, Hillier *et al.* 2006, Vidal *et al.* 2012). Este proceso libera sílice (reacción 2), que pudo haber contribuido a la precipitación de cuarzo en la Formación Candeleros. En la Formación Huincul se infiere la precipitación temprana, y relativamente somera, de los crecimientos secundarios de cuarzo por el buen desarrollo cristalino de estos crecimientos, en cuyo caso la fuente de sílice podría haber estado asociada a la mayor cantidad de clastos de vulcanitas ácidas y feldespatos. Durante la alteración de estos clastos se habría liberado la sílice necesaria para formar los crecimientos secundarios.

La circulación de aguas enriquecidas en silicio y sodio favorecieron la precipitación de los crecimientos secundarios de albita en las zonas de centro de cuenca (DCh) (Fig. 3.24C) y analcima en la DH (Fig. 3.23C). La alteración del vidrio de los clastos volcánicos y la disolución de los fragmentos volcánicos y de los feldespatos alcalinos habrían aportado la

sílice y el sodio para la formación de analcima. En las zonas de centro de cuenca donde el soterramiento fue mayor y es rara la presencia de analcima, este mineral habría sido la fuente de sílice y sodio para la precipitación de los crecimientos secundarios de albita (DCh) mientras que en la zona de menor soterramiento (DH) se preservó el cemento ceolítico. Los crecimientos secundarios de albita se forman a mayores temperaturas que los crecimientos secundarios de cuarzo, considerando que la albitización es un proceso que ocurre en ambientes sedimentarios en condiciones mesodiagenéticas, a partir de los 90°C (Hirt *et al.* 1993, Yu *et al.* 1997, Ehrenberg y Jakobsen 2003, González-Acebrón *et al.* 2010). Condiciones oxidantes y bajas P_{CO_2} debieron haber prevalecido, dando lugar a la precipitación de calcita no-ferrosa en los poros (Figs. 3.23D, 3.24D). Dada las relaciones de equilibrio entre los cristales de analcima y calcita observados en la DH (Fig. 3.11D), se concluye que estos minerales precipitaron en equilibrio a partir de fluidos ricos en Na/Ca provenientes de la alteración del vidrio de los clastos volcánicos (Tiercelin *et al.* 2004).

Finalmente, en la zona de centro de cuenca (DCh), la calcita ferrosa precipitó reemplazando a los clastos detríticos y a los crecimientos secundarios, indicando un incremento en las condiciones reductoras del ambiente durante el período de mesodiagénesis. La máxima profundidad de soterramiento para la Formación Huincul en el DCh circunda la mesodiagénesis temprana a media (Rainoldi *et al.* 2012).

Considerando el empaquetamiento abierto de las areniscas, la significativa porosidad y la relativamente somera historia de soterramiento (2000 m de soterramiento en la zona de interior de cuenca; Rainoldi *et al.* 2012), se deduce que la compactación no fue intensa y que la permeabilidad y la porosidad pudieron ser fácilmente conservadas. Estas características debieron haber favorecido la circulación tardía de hidrocarburos y fluidos asociados, como lo indican la decoloración de estas areniscas rojas y la presencia de bitumen.

3. 4. 2. Historia diagenética asociada a la migración de hidrocarburos

En la facies de areniscas blancas, los *coatings* de hematita han sido disueltos, generando la decoloración (*bleaching*). Además de la disolución de los *coatings* de hematita, el cemento carbonático, los clastos volcánicos y los feldespatos también fueron parcialmente disueltos y estos últimos fueron intensamente alterados; en menor medida se observaron disoluciones parciales de los crecimientos secundarios de cuarzo (Figs. 3.23E, 3.24E). Estos rasgos de disolución dan lugar a la característica más notoria de las areniscas blancas que es el incremento en la porosidad de la roca. A escala local, la presencia de troncos silicificados localizados en estratos aislados pudo haber generado ácidos orgánicos que inhibieron el

desarrollo de condiciones oxidantes durante la diagénesis, evitando la oxidación (en las zonas inmediatamente aledañas a los troncos) de las areniscas.

Los hidrocarburos migran con aguas de formación que llevan disueltas otras especies como ácidos orgánicos, metano y CO₂ (Carothers y Kharaka 1978). Particularmente los ácidos orgánicos tienen una gran capacidad de disolución de los carbonatos, aluminosilicatos e inclusive del cuarzo (Surdam *et al.* 1984, 1989) (reacciones 3 y 4; modificadas de Surdam *et al.* 1984), incrementando la porosidad de la roca y la interacción fluido-roca. Los poros sobredimensionados son evidencias de la intensa destrucción de los clastos lábiles. Estas disoluciones pueden generarse a temperaturas menores de 80°C, donde los ácidos orgánicos se forman como resultado de la biodegradación de los hidrocarburos (Larter *et al.* 2006), o bien entre los 80°-120°C donde los ácidos orgánicos pueden migrar con los hidrocarburos, siendo este rango de temperaturas el que favorece su máxima concentración (Carothers y Kharaka 1978). En el área del prospecto Barda González, los ácidos orgánicos pudieron haberse generado por la biodegradación de los hidrocarburos a temperaturas comprendidas entre 50° y 80°C y un pH~6. Estas condiciones son similares a las documentadas para los fluidos de los reservorios del yacimiento de hidrocarburos Aguada Baguales (pH: ~6,5-temperatura: 63°C; Pons *et al.* 2015), próximo al prospecto.

La disolución del cuarzo a partir de ácidos orgánicos requiere un pH específico del sistema, que debe ser próximo a 6,7; a pH menores la capacidad de disolución disminuye muy rápidamente (Bennett y Siegel 1987, Bennett *et al.* 1988). En las areniscas blancas se observó una disolución incipiente de los crecimientos secundarios de cuarzo, lo cual permite inferir un pH cercano a 6, pH común para reservorios de hidrocarburos (Surdam *et al.* 1989). Es de destacar que la disolución de cuarzo por hidrocarburos ha sido previamente reconocida en reservorios del mundo (p. ej. White Pine y Athabasca, Jowett 1992) por lo cual la disolución, y en algunos casos destrucción del cuarzo, puede proveer una evidencia del pasaje de hidrocarburos a través de la roca (Jowett 1992). En estas condiciones, los crecimientos secundarios de albita y los clastos de feldespato potásico son más estables y no habrían sido afectados por la alteración como los feldespatos de composiciones intermedias (Pittman 1979). Cabe destacar que inclusive la precipitación de feldespato potásico y la albitización de feldespatos han sido reconocidos en otros reservorios de hidrocarburos (Helgeson *et al.* 1993, Mark *et al.* 2008).



Las disoluciones de los cementos intergranulares habrían puesto en contacto los *coatings* de hematita con los fluidos porales. Las reacciones redox de los hidrocarburos y ácidos orgánicos con especies oxidantes, en este caso la hematita (reacción 5, modificada de [Surdam et al. 1993](#)) debieron producir $\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$. El hierro ferroso liberado debió ser removido de las areniscas con los fluidos porales o haber precipitado como sulfuro ferroso (pirita), promoviendo la decoloración de las areniscas (Figs. 3.23E, 3.24E). En la zona del Dorso de los Chihuidos, es factible que las aguas reductoras hayan sido deficientes en azufre, de allí la escasez de pirita.



En las formaciones Huincol y Portezuelo, donde los procesos de decoloración fueron más intensos debido a la mayor permeabilidad de las areniscas, la disolución de los clastos y cementos tempranos (caolinita, en algunos sectores crecimientos secundarios de cuarzo, calcita y analcima) habrían favorecido el incremento de la porosidad y el transporte de Al, Na, Mg y Fe^{2+} en solución debido a su capacidad de formar complejos con los aniones orgánicos ([Surdam et al. 1984](#)) y habría ocasionado su posterior precipitación como montmorillonita (Fig. 3.24F).

En la Formación Candeleros, donde solamente un nivel de areniscas fue decolorado, la movilidad de los elementos no habría sido suficiente como para generar nuevos minerales pero sí para disolver clastos y el cemento. La presencia de Ca^{2+} en lugar de Na^+ en la posición de interlámina de la corrensita en las areniscas decoloradas (Fig. 3.23F) señala un drástico cambio en la composición del fluido al momento de la migración de los hidrocarburos que provocó el intercambio catiónico. De este modo los procesos de decoloración en las areniscas blancas de la Formación Candeleros consistieron en: i) la disolución parcial de la corrensita, de los micro y mesocristales de cuarzo y de los detritos líticos lábiles, ii) el intercambio catiónico de Na^+ por Ca^{2+} en la posición interlámina de la corrensita y iii) la disolución de los cementos de calcita y analcima que rellenan los poros (Fig. 3.23E-F).

La disolución y reacciones redox generaron CO_2 como subproducto aumentando la P_{CO_2} . Como la alcalinidad estaba controlada externamente (*externally buffered*) por los ácidos carboxílicos, este incremento en la P_{CO_2} favoreció la precipitación de un carbonato tardío (Figs. 3.23G, 3.24G) ([Surdam et al. 1984, 1989](#)). En el área de Barda González, el arribo de los hidrocarburos habría generado varios eventos de precipitación de calcita dando lugar a la calcita isopáquica (II) y calcita barroca (III). La calcita isopáquica (II) indica precipitación en

un ambiente saturado en fluidos, evidenciando una evolución del sistema a diagénesis freática comparado con la calcita I (Longman 1980, James y Choquette 1990) lo cual podría sugerir un temprano arribo de los hidrocarburos en la diagénesis de la Formación Portezuelo para la zona de Barda González (Pons *et al.* 2015). La calcita III pareciera indicar un cambio en la composición del fluido acuoso, con Mn^{2+} de acuerdo a su luminiscencia y a las concentraciones medidas de este elemento. Un nuevo pulso de hidrocarburos habría generado disolución de estos carbonatos y de clastos y finalmente habría resultado en la precipitación de la calcita IV. El cese de la circulación de hidrocarburos en el sistema habría ocurrido durante la precipitación de la calcita V que carece de inclusiones fluidas orgánicas (Pons *et al.* 2015).

Las areniscas blancas del área El Porvenir muestran zonas con altas concentraciones de calcita. En algunos casos forman tubos de carbonatos de varios metros de longitud que se asemejan a tubos de carbonatos observados en otros reservorios de hidrocarburos donde se asocia su origen a la localización de zonas de falla (p. ej. Entrada Sandstone, Utah; Garden *et al.* 2001; Fig. 3.14B). Estos autores sugieren que durante el fracturamiento, la presión debe haber caído notablemente liberando el CO_2 de la solución, el cual habría migrado hacia arriba y generado la precipitación local de calcita (Garden *et al.* 2001). Cabe destacar que la orientación NNE-SSO de los tubos de carbonatos de la Formación Candeleros (que son los que desarrollan mayor extensión longitudinal) coincide con la orientación secundaria de las fallas y diaclasas del área. En consecuencia, el origen de las concreciones y tubos de las formaciones Candeleros y Huincul en el área El Porvenir parece estar relacionado a la migración de hidrocarburos a través de fallas y a la exsolución del CO_2 (ver Garden *et al.* 2001).

3. 4. 3. Desarrollo de un frente redox

Los hidrocarburos responsables de la decoloración de las areniscas rojas encontraron condiciones redox intermedias en la zona de contacto de las areniscas rojas con las areniscas blancas, es decir, entre los compartimientos oxidante y reductor del sistema. Condiciones geoquímicas metaestables dieron por resultado el desarrollo de las facies de areniscas grises y marrones donde la montmorillonita coexiste con el interestratificado clorita-esmectita y con la hematita secundaria (prospecto Sapo Sur) o con el interestratificado illita-esmectita (Prospecto Grillo) en la región de DCh.

El interestratificado illita-esmectita indica illitización de la esmectita. La illita diagenética se forma a temperaturas moderadas ($<90^\circ C$) en areniscas que contienen esmectita

(Worden y Morad 2000). Es decir que en el área del prospecto Grillo, la temperatura de los fluidos reductores podría haber sido mayor que la imperante en Sapo Sur, donde la illitización no tuvo lugar. El potasio pudo ser aportado localmente por los feldespatos potásicos detríticos en un sistema diagenético cerrado.

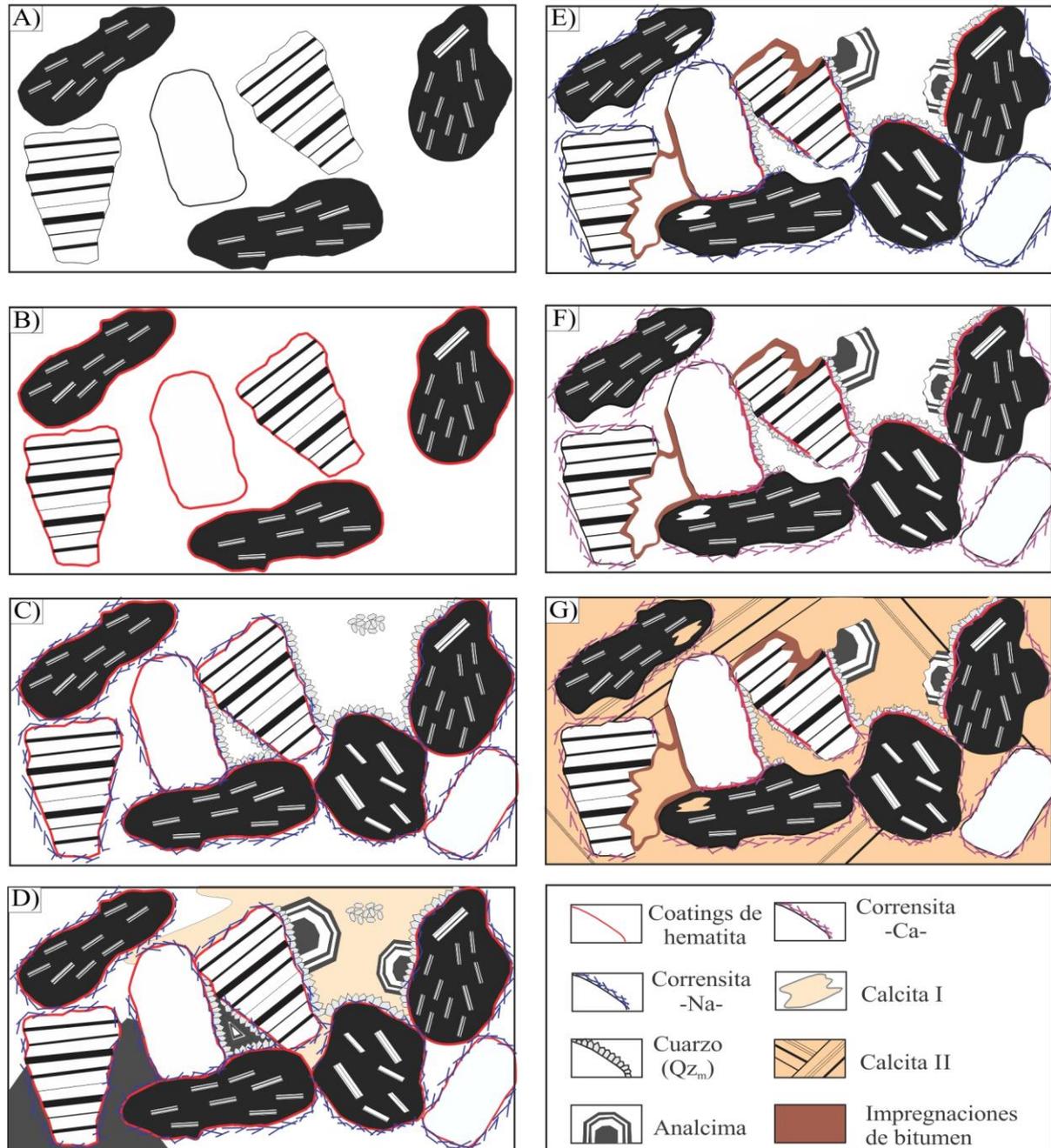


Figura 3.23. Secuencia esquemática de los procesos ocurridos durante la diagénesis de la Formación Candeleros. A) Deposición de los sedimentos. B) Precipitación de los *coatings* de hematita. C) Precipitación de *rims* de corrensitita (rica en Na) y *coatings* de microcuarzo. D) Precipitación de analcima y calcita I. E) Impregnaciones con hidrocarburos, disolución de clastos y cementos autigénicos (*coatings* de hematita, corrensitita, microcuarzo, analcima y calcita I). Obs. Relictos de hematita se preservan por debajo de los *coatings* de microcuarzo. F) Intercambio catiónico de Ca por Na en la corrensitita. G) Precipitación de la calcita II.

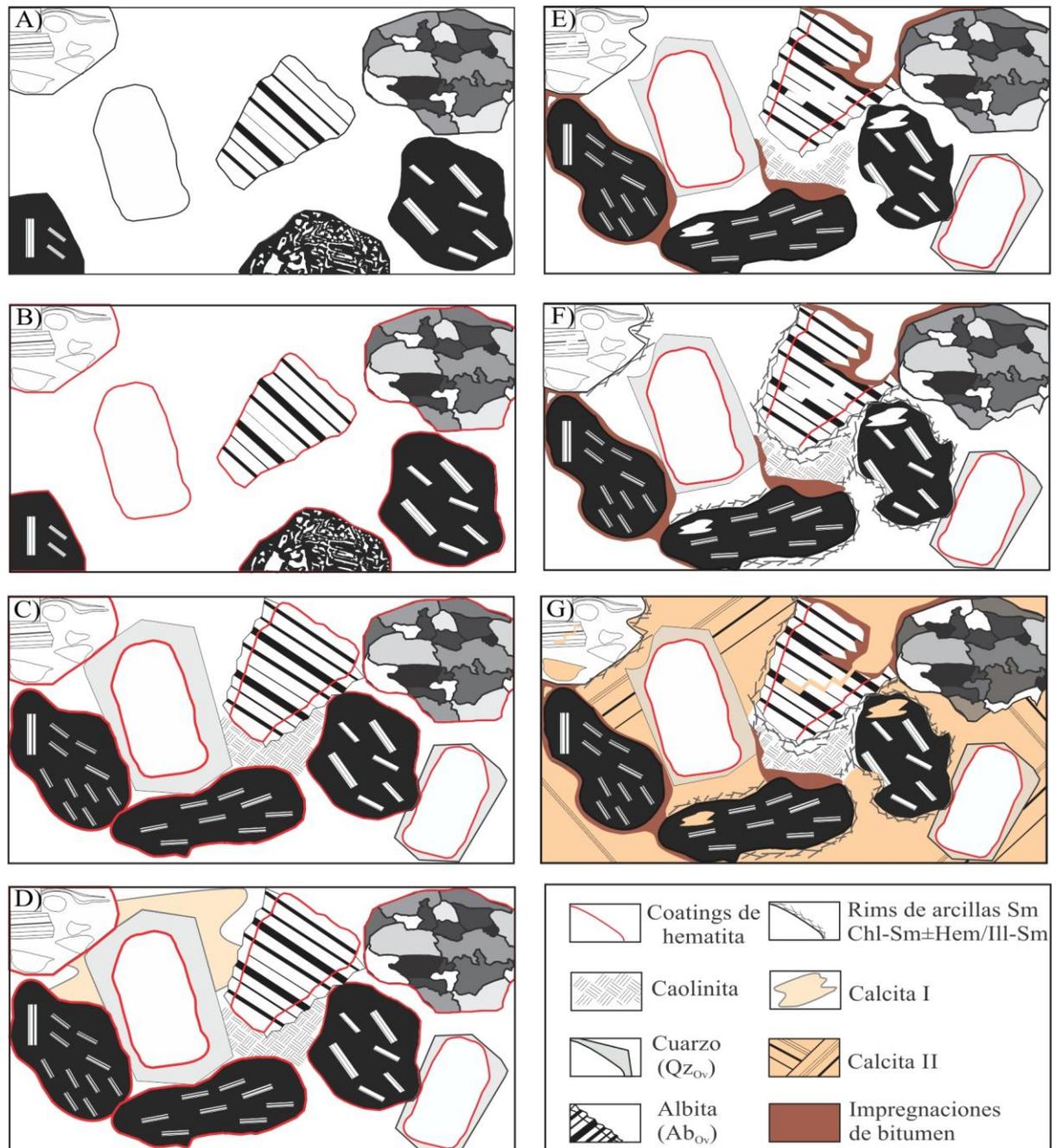


Figura 3.24. Secuencia esquemática de los procesos ocurridos durante la diagénesis de la Formación Huincul. A) Deposición de los sedimentos. B) Precipitación de los *coatings* de hematita. C) Precipitación de caolinita y de los crecimientos secundarios de cuarzo y albita. D) Precipitación de calcita I. E) Impregnaciones con hidrocarburos, disolución de clastos y cementos autigénicos (*coatings* de hematita, caolinita, crecimientos secundarios de cuarzo y calcita I). F) Precipitación de esmectita en las areniscas blancas y de esmectita ± interestratificado clorita-esmectita ± interestratificado illita-esmectita ± hematita secundaria en las facies del frente redox. G) Precipitación de la calcita II.

Por otro lado, el interestratificado clorita-esmectita sugiere condiciones más reductoras y la hematita secundaria condiciones más oxidantes. La asociación de minerales estables en condiciones oxidantes y reductoras en la facies grises y marrones, sugiere cambios temporales en las condiciones de Eh probablemente relacionadas a fluctuaciones de la ubicación del frente redox. Estos cambios favorecieron la desestabilización de los complejos orgánicos

solubles de aluminio generados durante la disolución de los clastos. Estos luego habrían precipitado como esmectita (montmorillonita) con el interestratificado clorita-esmectita y hematita secundaria o con el interestratificado illita-esmectita a lo largo del frente redox. Lo expuesto, indica condiciones más oxidantes durante la precipitación de hematita, más reductoras durante la cloritización y mayores temperaturas durante la illitización de la esmectita. El excedente de silicio en solución se registra en las areniscas grises como agregados microgranulares de cuarzo. La ausencia de hematita secundaria y del interestratificado clorita-esmectita en las areniscas grises del prospecto Grillo sugiere que las fluctuaciones en el frente redox fueron menos pronunciadas que hacia el norte, en el prospecto Sapo Sur.

Las trazas de V y Cu determinadas en los minerales autigénicos del frente redox acentúan el rol del frente redox en la precipitación de estos elementos metálicos, cuya especiación es muy sensible a las condiciones de Eh (Rainoldi *et al.* 2013, 2014). El Cu pudo haber sido transportado en un evento tardío por aguas de formación cloruradas o bien por las aguas meteóricas durante la alteración supergénica de los sulfuros, incorporándose en el espacio interlámina de la esmectita previa. El V pudo ser transportado como V^{3+} por los hidrocarburos (Goldhaber *et al.* 1990), siendo incorporados en los minerales diagenéticos durante su precipitación. Clorita e interestratificado clorita-esmectita ricos en V han sido previamente reportados en el frente redox de los depósitos de V-U de la Cuenca de Henry en Utah, Estados Unidos (Goldhaber *et al.* 1990, Northrop *et al.* 1990). La ocurrencia de vanadio en fluidos asociados a hidrocarburos ha sido previamente observada en bitumen de la Formación Vaca Muerta (Parnell y Carey 1995) y en depósitos de hidrocarburos, bitumen y depósitos de asfaltitas de todo el mundo (DeGolyer 1924 y referencias allí citadas; Breit y Wanty 1991, Parnell y Carey 1995).

La ausencia de calcita en el frente redox podría estar relacionada con la precipitación de abundante esmectita e interestratificados clorita-esmectita/illita-esmectita que habría generado un descenso del pH por la remoción de los iones de hidróxido para formar los enlaces $MgO(OH)_2$ y $Fe(OH)_2$ (Goldhaber *et al.* 1990), inhibiendo la precipitación de calcita y favoreciendo la precipitación de los agregados de microcuarzo. Cu y V pueden haber contribuido a descender el pH ocupando sitios octaédricos en estos minerales arcillosos ($Cu(OH)_2$, $V(OH)_3$) (Goldhaber *et al.* 1990).

3. 4. 4. Caracterización del hidrocarburo y determinación de la roca madre

Los análisis cromatográficos realizados indican la migración de los hidrocarburos a gran escala. La presencia de parafinas normales (alcanos de cadena recta) sugiere que los hidrocarburos no fueron completamente biodegradados. La distribución de las parafinas normales está dominada por los componentes C₁₄ a C₁₈, indicadores de una fuente con alta madurez termal, cercana al tope de la ventana de generación del petróleo (Figs. 3.21A-F); la alta maduración de los hidrocarburos es igualmente evidenciada por la presencia de abundantes terpenos tri y tetracíclicos. De acuerdo al origen y grado de madurez termal determinado junto con las relaciones pristano/fitano obtenidas (1,3 y 1,5; Fig. 3.21D) se concluye que el bitumen que impregna las areniscas decoloradas de la Formación Portezuelo en el prospecto Barda González proviene de los hidrocarburos generados durante el Jurásico Tardío a Cretácico Temprano de las lutitas marinas de la Formación Vaca Muerta.

3. 5. CONCLUSIONES

Los contrastantes cambios en la coloración de las areniscas rojas observados en las inmediaciones de los prospectos de cobre se correlacionan con el desarrollo de dos episodios diagenéticos, el primero que incluye el enrojecimiento e inicio en la historia de soterramiento de las areniscas, y un segundo evento que abarca el ingreso de fluidos reductores y la decoloración de las areniscas rojas.

A escala regional es posible observar que los sectores decolorados corresponden a los estratos con mayor porosidad y permeabilidad y dentro de un estrato o secuencia de estratos de condiciones petrofísicas homogéneas, los sectores decolorados se disponen por encima de los estratos rojos. Este patrón general de decoloración responde a los principios fundamentales de la migración de fluidos que, en primera instancia, ocupan los sectores más permeables. En este caso, debido a su menor densidad, cuando los hidrocarburos migran dentro de una secuencia homogénea se estratifican por encima de los fluidos acuosos. La ubicua presencia de bitumen en los estratos que están decolorados, es una clara evidencia de que los hidrocarburos fueron los fluidos reductores que generaron la decoloración de estas areniscas rojas. Este proceso de decoloración denominado “*bleaching*” es el resultado de la interacción fluido-roca. Dependiendo de los minerales diagenéticos previamente formados y de la composición de los fluidos que circularon en la roca durante la alteración, la composición mineralógica final varía de una formación a otra e incluso en una misma formación que se encuentra en distintos sectores de la cuenca.

Si bien las rocas sedimentarias del Grupo Neuquén fueron depositadas bajo condiciones oxidantes, como lo demuestran los *coatings* de hematita, el resto de sus minerales autigénicos tempranos señalan condiciones específicas del ambiente en el cual se formaron. Por ejemplo, la Formación Candeleros, cuya sedimentación ocurrió en un ambiente en condiciones alcalinas y con alta tasa de evaporación, tiene corrensita, mientras que las formaciones Huincul y Portezuelo, depositadas en un ambiente más húmedo y más ácido, presentan caolinita en sus poros.

Cuando el fluido reductor reaccionó con los minerales y las aguas de formación oxidantes hospedados en las areniscas rojas, dio lugar a reacciones redox con la hematita, que liberaron el Fe^{3+} y lo redujeron a Fe^{2+}_{aq} que pudo ser removido (Prospectos Sapo Sur y Grillo) o bien pudo precipitar en nuevos minerales en forma reducida como pirita (prospectos El Porvenir y Barda González); en cualquiera de los dos casos la reducción del hierro generó la decoloración de la arenisca.

Además de la hematita, carbonatos y sulfatos autigénicos, feldespatos y fragmentos volcánicos fueron disueltos dando lugar a un notorio incremento de la porosidad durante el episodio de alteración. Por otro lado, la gran disponibilidad de iones en solución favoreció la precipitación de nuevos minerales autigénicos como esmectita (montmorillonita) e interstratificado clorita-esmectita o illita-esmectita, hematita secundaria, cuarzo microgranular, pirita y calcita poikilotópica.

En el caso del DCh, donde el Grupo Neuquén aflora a lo largo de la estructura anticlinal de 70 km de extensión, los hidrocarburos pudieron migrar lateralmente dentro de la Formación Huincul, dando lugar al desarrollo de un sistema redox de al menos 30 km de largo x 12 km de ancho caracterizado por las areniscas rojas en el compartimiento oxidante, las areniscas blancas en el compartimiento reductor y las areniscas grises y marrones que se disponen en el contacto entre las anteriores determinado el frente redox del sistema.

En el prospecto Sapo Sur, las areniscas grises, que representan la facies más abundante y común del frente redox, contienen abundante montmorillonita \pm interstratificado clorita-montmorillonita \pm cuarzo microgranular \pm hematita secundaria. Cuando predomina la clorita-montmorillonita da lugar al desarrollo de las areniscas marrones que indican condiciones más reductoras en este frente. Sin embargo, se observan variaciones mineralógicas en esta región. Por ejemplo, las areniscas rojas del prospecto Grillo tienen montmorillonita producto de su alteración incipiente, y en el frente redox, además de montmorillonita hay interstratificado illita-esmectita rico en illita, en lugar de clorita-montmorillonita, y no hay hematita secundaria, probablemente debido a condiciones menos fluctuantes en el frente redox. La

presencia de V y Cu en los minerales identificados acentúa el rol del frente redox en la precipitación de estos elementos metálicos, cuya especiación es muy sensible a las condiciones de Eh.

En la DH, el desarrollo del sistema redox no es tan claro. En este caso, los afloramientos del Grupo Neuquén son más discontinuos, respondiendo al complejo sistema de fallas. De este modo las fallas han sido el principal conducto de migración de los fluidos, la alteración es más penetrante, en algunos casos los óxidos de hierro apenas se preservan en la base de las secuencias decoloradas y en los estratos pelíticos, como en el prospecto El Porvenir, mientras que en otros sectores como en Barda González, los óxidos de hierro han sido preservados sólo en los estratos pelíticos. En estos prospectos montmorillonita e interestratificado clorita-montmorillonita con trazas de cobre, piritita y varias generaciones de calcita son los minerales precipitados durante la decoloración de los estratos rojos, sin que se haya preservado el frente redox de la magnitud observada en el DCh.

La caracterización geoquímica del bitumen indica que en la zona del prospecto Barda González el bitumen proviene de la migración de los hidrocarburos generados en la Formación Vaca Muerta.

3. 6. BIBLIOGRAFÍA

- Anjos, S.M.C., De Ros, L.F. y Silva, C.M.A. 2003. Chlorite authigenesis and porosity preservation in the Upper Cretaceous marine sandstones of the Santos Basin, offshore Eastern Brazil. En Worden, R.H. y Morad, S. (eds.) *Clay Minerals Cements in Sandstones*. International Association of Sedimentologists Special Publication 34: 291-316.
- April, R.H. 1981. Trioctahedral smectite and interstratified chlorite/smectite in Jurassic strata of the Connecticut Valley. *Clays and Clay Minerals* 29 (1): 31-39.
- Baker, J.C. 1991. Diagenesis and reservoir quality of the Aldebaran Sandstone, Denison Trough, east-central Queensland, Australia. En Burley, S.D. y Worden, R.H. (eds.) *Sandstone Diagenesis: Recent and Ancient*. International Association of Sedimentologists, Reprint Series Volume 4: 563-582.
- Beaufort, D., Cassagnabere, A., Petit, S., Lanson, B., Berger, G., Lacharpagne, J.C. y Johansen, H. 1998. Kaolinite to dickite reaction in sandstone reservoirs. *Clay Minerals* 33: 297-316.
- Beitler, B., Parry, W.T. y Chan, M.A. 2003. Bleaching of Jurassic Navajo Sandstone on Colorado Plateau Laramide highs: Evidence of exhumed hydrocarbon supergiants?. *Geology* 31: 1041-1044.
- Beitler, B., Parry, W.T. y Chan, M.A. 2005. Fingerprints of fluid flow: Chemical diagenetic history of the Jurassic Navajo Sandstone, southern Utah. *Journal of Sedimentary Research* 75: 457-561.
- Bennett, P. y Siegel, D.I. 1987. Increased solubility of quartz in water due to complexation by dissolved organic compounds. *Nature* 326: 684-687.

- Bennett, P.C., Melcer, M.E., Siegel, D.I. y Hassett, J.P. 1988. The dissolution of quartz in dilute aqueous solutions of organic acids at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52: 1521-1530.
- Bensing, J.P., Mozley, P.S. y Dunbar, N.W. 2005. Importance of clay in iron transport and sediment reddening: evidence from reduction features of the Abo Formation, New Mexico, U.S.A. *Journal of Sedimentary Research* 75: 562-571.
- Bjørlykke, K. y Egeberg, P.K. 1993. Quartz cementation in sedimentary basins. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 77: 1536-1548.
- 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.
- Brown, A.C. 2005. Refinements for footwall red-bed diagenesis in the sediment hosted stratiform copper deposits model. *Economic Geology* 100: 765-771.
- Calvet, F., Wright, V.P. y Giménez, J. 1991. Microcodium: descripción y origen. Implicaciones paleogeográficas y paleogeomorfológicas. 1º Congreso Grupo Español del Terciario, Comunicaciones I: 50-51.
- Carothers, W.W. y Kharaka, Y.K. 1978. Aliphatic acid anions in oil-field waters- Implications for origin of natural gas. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 62: 2441-2453.
- Cevallos, M.F., Giusiano, A.E., Franchini, M., Rainoldi, A.L., Martínez, R.S., Carbone, O.C. y Alaimo, A.A. 2014. Evidencias de migración terciaria de hidrocarburos en el Dorso de Los Chihuidos, Cuenca Neuquina, Argentina. 9º Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos: 133-154. Mendoza.
- Chan, M.A., Parry, W.T. y Bowman, J.R. 2000. Diagenetic hematite and manganese oxides and fault-related fluid flow in Jurassic sandstones, southeastern Utah. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 84: 1281-1310.
- Chang, H.K., Mackenzie, F.T. y Schoonmaker, J. 1986. Comparisons between the diagenesis of dioctahedral and trioctahedral smectite, Brazilian offshore basins. *Clays and Clay Minerals* 34: 407-423.
- DeGolyer, E. 1924. The occurrence of vanadium and nickel in petroleum. *Economic Geology* 19: 550-558.
- Dickinson, W.R. 1970. Interpreting detrital modes of greywacke and arkose. *Journal of Sedimentary Petrology* 40 (2): 695-707.
- Dickinson, W.R., Beard, L.S., Brakenridge, G.R., Erjavec, J.L., Ferguson, R.C., Inman, K.F., Knepp, R.A., Lindberg, F.A. y Ryberg, P.T. 1983. Provenance of North American Phanerozoic sandstones in relation to tectonic setting. *Geological Society of America Bulletin* 94: 222-235.
- Di Giulio, A., Ronchi, A., Sanfilippo, A., Tiepolo, M., Pimentel, M. y Ramos, V.A. 2012. Detrital zircon provenance from the Neuquén Basin (south-central Andes): Cretaceous geodynamic evolution and sedimentary response in a retroarc-foreland basin. *Geology* 40 (6): 559-562.
- Ehrenberg, S.N. y Jakobsen, K.G. 2003. Plagioclase dissolution related to biodegradation of oil in Brent Group sandstones (Middle Jurassic) of Gullfaks Field, northern North Sea. En Burley, S.D., y Worden, R.H. (eds.) *Clastic Diagenesis: Recent and Ancient*. International Association of Sedimentologists Special Publication 4: 541-559.
- Elmore, R.D., McCollum, R. y Engel, M.H. 1989. Evidence for a relationship between hydrocarbon migration and diagenetic magnetic minerals – implications for petroleum exploration. *Association of Petroleum Geochemical Exploration Bulletin* 5: 1-17.
- Esteban, M. y Klappa, C.F. 1983. Subaerial exposure environment. En Scholle, P.A., Bebout, D.G. y Moore, C.H. (eds.) *Carbonate Depositional Environments*. American Association of Petroleum Geology Memoir 33: 1-54.
- Farmer, V. C. 1974. *The Infrared Spectra of Minerals*. Mineralogical Society, 539 p. Londres.

- Folk, R.L., Andrews, P.B. y Lewis, D.W. 1970. Detrital sedimentary rock classification and nomenclature for use in New Zeland. *New Zeland Journal of Geology and Geophysics* 13: 937-968.
- Freytet, P. y Plaziat, J.C. 1982. Continental carbonate sedimentation and pedogenesis-Late Cretaceous and early Tertiary of southern France. Stuttgart, Schweitzerbart'sche Verlagsbuchhandlung: *Contributions to Sedimentology* 12: 213.
- Garden, I.R., Guscott, S.C., Burley, S.D., Foxford, K.A., Walsh, J.J. y Marshall, J. 2001. An exhumed palaeo-hydrocarbon migration fairway in a faulted carrier system, Entrada Sandstone of SE Utah, USA. *Geofluids* 1: 195-213.
- Giusiano, A. y Bouhier, E. 2009. Mineralización de Cu en el Grupo Neuquén vinculada a la migración de hidrocarburos. Dorso de los Chihuidos, Neuquén, Argentina. *Boletín de Informaciones Petroleras* 11: 6-18.
- Giusiano, A., Franchini, M., Impiccini, A. y O'Leary, S. 2006. Mineralización de Cu asociada a bitumen en las areniscas cretácicas, prospecto Barda González, Neuquén, Argentina. XI Congreso Geológico Chileno, Actas 2: 255-258. Antofagasta.
- Giusiano, A., Franchini, M.B., Impiccini, A. y Pons, M.J. 2008. Mineralización de Cu en sedimentitas Mesozoicas del Grupo Neuquén y hábitat de los hidrocarburos en la Dorsal de Huincul, Neuquén. XVII Congreso Geológico Argentino, Actas 2: 769-770. Jujuy.
- Giusiano, A., Cevallos, M., Franchini, M., Carbone, O. y Rainoldi, A. 2014. Evidencias de la circulación de hidrocarburos a través del Grupo Neuquén (Cretácico Superior) en el Dorso de los Chihuidos, Cuenca Neuquina (*Resumen*): XIX Congreso Geológico Argentino, Córdoba, T4-1.
- Goldhaber, M.B., Reynolds, R.L., Campbell, J.A., Wanty, R.B., Grauch, R.I. y Northrop, R. 1990. Part II. Mechanism of ore and gangue mineral formation at the interface between brine and meteoric water. En Northrop, H.R. y Goldhaber, M.B. (eds.) *Genesis of the Tabular-Type Vanadium-Uranium Deposits of the Henry Basin, Utah*. *Economic Geology* 85: 236-250.
- González-Acebrón, L., Arribas, J. y Mas, R. 2010. Role of sandstone provenance in the diagenetic albitization of feldspars. A case study of the Jurassic Tera Group sandstones (Camerós Basin, NE Spain). *Sedimentary Geology* 229: 53-63.
- Helgeson, H. G., Knox, A. M., Owens, C. E. y Shock, E. L. 1993. Petroleum, oil field water, and authigenic assemblages: Are they in metastable equilibrium in hydrocarbon reservoir?. *Geochemica et Cosmochimica Acta* 57: 3295-3339.
- Hillier, S. 1993. Origin, diagenesis, and mineralogy of chlorite minerals in Devonian lacustrine mudrocks, Orcadian basin, Scotland. *Clays and Clay Minerals* 41: 240-259.
- Hillier, S., Wilson, M.J. y Merriman, R.J. 2006. Clay mineralogy of the Old Red Sandstone and Devonian sedimentary rocks of Wales, Scotland and England. *Clay Minerals* 41: 433-471.
- Hirt, W.G., Wenk, H.R. y Boles, J.R. 1993. Albitization of plagioclase crystals in the Stevens sandstone (Miocene), San Joaquin Basin, California, and the Frio Formation (Oligocene), Gulf Coast, Texas: A TEM/AEM study. *Geological Society of America Bulletin* 105: 708-7014.
- Hornibrook, E.R.C. y Longstaffe, F.J. 1996. Berthierine from the Lower Cretaceous Clearwater Formation, Alberta, Canada. *Clays and Clay Minerals* 44: 1-21.
- James, N.P. y Choquette, P.W. 1990. Limestone - the meteoric diagenetic environment. En Macillreath, I.A. y Morrow, D.W. (eds.) *Diagenesis*. *Geoscience Canadá* 11: 161-164.
- Jowett, E.C. 1992. Formation of sulfide-calcite veinlets in the Kupferschiefer, Cu-Ag deposits in Poland by natural hydrofracturing during basin subsidence. *Journal of Geology* 95: 513-526.
- Ketzer, J.M., Morad, S. y Amorosi, A. 2003. Predictive diagenetic clay-mineral distribution in siliciclastic rocks within a sequence stratigraphic framework. En Worden, R.H. y

- Morad, S. (eds.) Clay Mineral Cements in Sandstones. International Association of Sedimentologists Special Publication 34: 43-61.
- Klappa, C.F. 1978. Biolithogenesis of Microcodium: elucidation. *Sedimentology* 25: 489–522.
- Kosir, A. 2004. Microcodium revisited: root calcification products of terrestrial plants on carbonate rich substrates. *Journal of Sedimentary Research* 74: 845-857.
- Langmuir, D. 1997. *Aqueous environmental geochemistry*: Prentice-Hall, 600 p. New Jersey.
- Lanson, B., Beaufort, D., Berger, G., Petit, S. y Lacharpagne J.C. 1995. Evolution de la structure cristallographique des minéraux argileux en réponse aux conditions de température: Exemple de l'illitisation des kaolins dans les réservoirs gréseux Rotliegend (Lower Slochteren-Permien inférieur), offshore des Pays Bas. *Bulletin des Centres de Recherche Exploration-Production Elf Aquitaine* 19: 243-265.
- Larter, S., Huang, H., Adams, J., Bennet, B., Jokanola, O., Oldenburg, T., Jones, M., Head, I., Riediger, C. y Fowler, M. 2006. The controls on the composition of biodegraded oils in the deep subsurface: Part II-Geological controls on subsurface biodegradation fluxes and constraints on reservoir-fluid property prediction. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 90: 921-938.
- Leanza, H. y Hugo, C. 1997. Hoja Geológica 3969 – II Picún Leufú, Provincias del Neuquén y Río Negro. Instituto de Geología y Recursos Minerales, SEGEMAR, Boletín 218, 135 p. Buenos Aires.
- Lee, M.K. y Bethke, C. 1994. Groundwater flow, late cementation and petroleum accumulation in the Permian Lyons sandstones and its role in oil accumulation. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 78: 217-237.
- Levandowski, D.W., Kaley, M.E., Silverman, S.R. y Smalley, R.G. 1973. Cementation in Lyons sandstone and its role in oil accumulation, Denver Basin Colorado. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 57: 2217–2244.
- Litke, R., Brauckmann F.J., Radke, M. y Schaefer, R.G. 1996. Solid bitumen in Rotliegend gas reservoirs in northern Germany: implications for their thermal and filling history: *Zentralblatt für Geologie und Paläontologie, Teil 1* (11): 1275–1292.
- Longman, M.W. 1980. Carbonate diagenetic textures from near shore diagenetic environments. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 64: 461-487.
- Madejová, J., Balan, E. y Petit, S. 2011. Application of vibrational spectroscopy to the characterization of phyllosilicates and other industrial minerals. En Christidis, G.E. (ed.) *Advances in the Characterization of Industrial Minerals. Notes in Mineralogy* 9: 171-226.
- Mark, D.F., Green, P.F., Parnell, J., Kelley, S.P., Lee, M.R. y Sherlock, S.C. 2008. Late Palaeozoic hydrocarbon migration through the Clairfield, West of Shetland, UK Atlantic margin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72: 2510–2533.
- McBride, E.F. 1989. Quartz cement in sandstones: a review. *Earth-Science Reviews* 26: 69-112.
- Morrison, S.J. y Parry, W.T. 1986. Dioctahedral corrensites from Permian red beds, Lisbon Valley, Utah. *Clays and Clay Minerals* 34: 613-624.
- Northrop, H.R., Goldhaber, M.B., Whitney, G., Landis, G.P. y Rye, R.O. 1990. Part III. Evidence from the mineralogy and geochemistry of clay minerals. En Northrop, H.R. y Goldhaber, M.B. (eds.) *Genesis of the Tabular-Type Vanadium-Uranium Deposits of the Henry Basin, Utah. Economic Geology* 85: 250-269.
- Newman, A. y Brown, G. 1987. The chemical constitution of Clays. En Newman, A. (ed.) *Chemistry of Clays and Clay Minerals. Mineralogical Society Monograph* (6): 1:129.
- Parnell, J. y Carey, P.F. 1995. Emplacement of bitumen (asphaltite) veins in the Neuquén Basin, Argentina. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 79: 1798-1816.

- Parry, W.T., Chan, M.A. y Beitler, B. 2004. Chemical bleaching indicates episodes of fluid flow in deformation bands in sandstone. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 88: 1–17.
- Parry, W.T., Chan, M.A., y Nash, B.P. 2009. Diagenetic characteristics of the Jurassic Navajo Sandstone in the Covenant oil field, central Utah thrust belt. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 93: 1039-1061.
- Pons, M.J., Franchini, M.B., Giusiano, A., Impiccini, A. y Godeas, M. 2009. Alteraciones, mineralización de Cu y Bitumen en areniscas Cretácicas del Prospecto Barda González, Neuquén, Argentina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 64: 321-333.
- Pons, M.J., Franchini, M., Cesaretti, N., Rainoldi, A., Impiccini, A. y Giusiano, A. 2012. Relación entre los procesos diagenéticos y la migración de hidrocarburos en la Formación Portezuelo, Dorsal de Huincul, Neuquén (Resumen). XIII Reunión Argentina de Sedimentología: 177-178. Salta.
- Pons, M. J., Rainoldi, A. L., Franchini, M., Giusiano, A., Cesaretti, N., Beaufort, D., Patrier, P. y Impiccini, A. 2015. Mineralogical signature of hydrocarbon circulation in Cretaceous red beds of the Barda González area, Neuquén Basin, Argentina. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 99 (3): 525-554. doi:10.1306/08131413170.
- Pittman, E. 1979. Porosity, diagenesis and productive capability of sandstone reservoirs. En Scholle, P.A. y Schluger, P.R. (eds.) *Aspects of Diagenesis*. SEPM Special Publication 26: 159-163.
- Rainoldi, A.L., Franchini, M.B., Cesaretti, N.N., Impiccini, A. y Pons, M.J. 2012. Alteración y decoloración de areniscas rojas, Formación Huincul (Grupo Neuquén). Evidencias de la circulación de hidrocarburos en el Dorso de los Chihuidos (Resumen). XIII Reunión Argentina de Sedimentología: 183-184. Salta.
- Rainoldi, A. L., Franchini, M. B., Impiccini, A. y Pons, M. J. 2013. Los minerales arcillosos en las areniscas de la Formación Huincul: su rol en la delimitación de un frente redox inducido por la migración de hidrocarburos. Dorso de los Chihuidos, Cuenca Neuquina. XI Congreso de Mineralogía y Metalogenia: 119-124. San Juan.
- Rainoldi, A. L., Franchini, M. B., Beaufort, D., Patrier, P., Giusiano, A., Impiccini, A. y Pons, M. J. 2014a. Bleaching of Red Beds at large scale related to hydrocarbons upflow. Los Chihuidos High (37°50's, 69°27'w), Neuquén Basin, Argentina. *Journal of Sedimentary Research* 84: 373–393, doi: 10.2110/jsr.2014.31
- Reynolds, R.C. 1980. Interstratified clay minerals. En G. W. Brindley y Brown, G. (eds.) *Crystal structures of the clay minerals and their X-ray identification*. Mineralogical Society: 249-303. Londres.
- Roberson, H.E., Reynolds, R.C., Jr. y Jenkins, D.M. 1999. Hydrothermal synthesis of corrensite: A study of the transformation of saponite to corrensite. *Clays and Clay Minerals* 47: 212-218.
- Roduit, N. 2008. JMicroVision: Image Analysis Toolbox for Measuring and Quantifying Components of High-definition Images. Version 1.2.7. Software available for free download at <http://www.jmicrovision.com>.
- Rowe, R.D. y Burley, S.D. 1997. Faulting and porosity modification in the Sherwood sandstone at Alderey Edge, north-eastern Chesire: an exhumed example of fault-related diagenesis. En Meadows, N.S., Trueblood, S.P., Hardman, M. y Cowen, G. (eds.) *Petroleum Geology of the Irish Sea and Adjacent Areas*. Geological Society of London Special Publication 124: 325-352.
- Sakamoto, T. y Sudo, T. 1956. Magnesium-rich chlorite from the Wanibuchi mine, Shimane Prefecture. *Mineralogical Journal (Japan)* 1: 348-358.

- Schöner, R. y Gaupp, R. 2005. Contrasting red bed diagenesis: the southern and northern margin of the Central European Basin. *International Journal of Earth Sciences* 94: 897-916.
- Schumacher, D. 1996. Hydrocarbon-induced alteration of soils and sediments. En Schumacher, D. y Abrams, M.A. (eds.) *Hydrocarbon Migration and its Near-Surface Expression*. American Association of Petroleum Geologists Memoir 66: 71-89.
- Shebl, M.A. y Surdam, R.C. 1996. Redox reactions in hydrocarbon clastic reservoirs: experimental validation of this mechanism for porosity enhancement. *Chemical Geology* 132: 103-117.
- Surdam, R.C., Boese, S.W. y Crossey, L.J. 1984. The chemistry of secondary porosity, *en* McDonald, O., y Surdam, R., eds., *Clastic Diagenesis*. American Association of Petroleum Geologists Memoir 37:127-149.
- Surdam, R.C., Crossey, L.J., Hagen, E.S. y Heasler, H.P. 1989. Organic-inorganic interactions and sandstone diagenesis. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 73: 1-32.
- Surdam, R.C., Jiao, Z.S. y MacGowan, D.B. 1993. Redox reactions involving hydrocarbons and mineral oxidants: A mechanism for significant porosity enhancement in sandstones: *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 77: 1509-1518.
- Tiercelin, J.J., Potdevin, J.L., Morley, C.K., Talbot, M.R., Bellon, H., Rio, A., Le Gall, B. y Ve'tel, W. 2004. Hydrocarbon potential of the Meso-Cenozoic Turkana Depression, northern Kenya. I. Reservoirs: depositional environments, diagenetic characteristics, and source rock-reservoir relationships. *Marine and Petroleum Geology* 21: 41-62.
- Vagle, G. B., Hurst, A. y Dypvik, H. 1994. Origin of quartz cements in some sandstones from the Jurassic of the Inner Moray Firth (UK). *Sedimentology* 41 (2): 363-377.
- Vidal, O., Baldeyrou, A., Beaufort, D., Fritz, B., Geoffroy, N. y Lanson, B. 2012. Experimental study of the stability and phase relations of clays at high temperature in a thermal gradient. *Clays and Clay Minerals* 60 (2): 200-225.
- Velde, B. 1985. *Clay Minerals: A Physico-Chemical Explanation of Their Occurrence*: Elsevier, *Developments in Sedimentology* 40, 427 p., Amsterdam.
- Walker, T. R. 1976. Red beds in the western interior of the United States: U.S. Geological Survey Professional Paper 853: 49-56.
- Worden, R.H. y Morad, S. 2000. Quartz cementation in oil field sandstones: a review of the key controversies. En Worden, R.H. y Morad, S. (eds.) *Quartz Cementation in Sandstones*. International Association of Sedimentologists Special Publication 29: 1-20.
- Worden, R.H. y Burley, S.D. 2003. Sandstone diagenesis: the evolution from sand to stone. En Burley, S.D. y Worden, R.H. (eds.) *Clastic Diagenesis: Recent and Ancient*. International Association of Sedimentologists 4: 3-44.
- Worden, R.H. y Morad, S. 2003. Clay minerals in sandstones: Controls on formation, distribution and evolution. En Worden, R. H. y Morad, S. (eds.) *Clay Mineral Cements in Sandstones*. International Association of Sedimentologists Special Publication 34: 3-41.
- Yu, K.M., Boggs, S., Seyedilali, A. y Ko, J. 1997., Albitization of feldspars in sandstones from the Gohan (Permian) and Donggo (Permo-Triassic) Formations, Gohan area, Kangwondo, Korea. *Geosciences Journal* 1: 26-31.
- Zielinski, R.A., Bloch, S. y Walker, T.R. 1983. The mobility and distribution of heavy metals during the formation of first cycle red beds. *Economic Geology* 78: 1574-1589.

Apéndice 3.1. Análisis químicos de corrensita en el prospecto El Porvenir

(% en pesc	Areniscas rojas										Areniscas blancas										
	EP21-1	EP21-2	EP21-3	EP21-4	EP21-5	EP22-1	EP22-2	EP22-3	EP22-4	EP22-5	EP22-6	EP22-7	EP22-8	EP22-9	EP22-10	EP22-11	EP22-12	EP22-13	EP22-14	EP22-15	
SiO₂	40,98	36,78	35,58	39,89	40,26	39,19	37,13	37,75	38,93	37,97	37,51	39,18	35,64	35,55							
TiO₂	1,39	0,16	0,09	0,11	0,01	0,70	0,08	0,04	0,56	0,49	1,01	0,28	0,85	0,88							
Al₂O₃	16,69	14,42	13,86	13,78	15,80	16,07	15,23	14,69	15,92	15,09	16,11	16,42	14,09	14,07							
FeO	6,22	7,54	8,38	6,27	7,25	7,55	7,55	7,96	9,85	7,75	7,05	7,06	11,36	11,25							
MgO	21,82	23,39	19,46	19,06	23,88	19,98	19,99	22,18	16,05	22,41	20,41	21,28	17,33	17,43							
CaO	0,37	0,40	0,45	0,38	0,41	1,68	1,42	1,44	1,79	1,30	1,26	1,30	1,21	1,21							
Na₂O	1,74	1,41	1,11	1,57	1,69	0,06	0,00	0,02	0,03	0,06	0,08	0,08	0,07	0,04							
K₂O	0,10	0,06	0,04	0,12	0,07	0,09	0,05	0,02	0,13	0,27	0,10	0,06	0,66	0,65							
Total	89,30	84,15	78,98	81,19	89,36	85,32	81,45	84,09	83,26	85,34	83,54	85,67	81,22	81,09							
Cálculo en base a 25 oxígenos																					
Si (napf)	6,64	7,15	6,7	6,49	6,7	6,66	6,67	6,69	6,59	6,58	6,94	6,64	6,71	6,75							
Ti	0,00	0,02	0,01	0,02	0,17	0,12	0,12	0,04	0,13	0,06	0,07	0,01	0,01	0,09							
Al	3,07	2,91	3,08	3,00	3,22	3,11	3,11	3,31	3,34	3,08	3,35	3,05	3,24	3,26							
Fe	0,90	0,85	1,19	1,00	0,77	1,59	1,60	0,91	0,93	1,01	1,32	1,05	1,03	0,98							
Mg	5,87	5,09	5,47	6,15	5,32	4,87	4,83	5,42	5,35	5,79	4,27	5,81	5,38	5,13							
Ca	0,07	0,07	0,09	0,08	0,06	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,34	0,27	0,28	0,31							
Na	0,54	0,55	0,40	0,48	0,55	0,01	0,03	0,03	0,03	0,02	0,01	0,01	0,00	0,02							
K	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,16	0,16	0,01	0,02	0,06	0,03	0,00	0,01	0,02							
Oct	8,84	8,02	8,45	8,67	8,17	8,34	8,33	8,36	8,34	8,53	7,95	8,56	8,38	8,20							
In.t Ch.	0,70	0,72	0,60	0,65	0,70	0,66	0,67	0,52	0,52	0,56	0,72	0,55	0,56	0,66							

Todo el Fe calculado como Fe²⁺

Apéndice 3.2. Análisis químicos de caolinita en el prospecto Sapo Sur

	SS7-1	SS7-2	SS7-3	SS7-4	SS7-5	SS7-6	SS7-7	SS7-8	SS7-9	SS7-10	SS7-11	SS7-12	SS7-13
(% en peso)													
	Areniscas grises												
SiO ₂	40,81	37,37	37,32	43,00	41,14	41,64	41,24	42,76	39,95	36,81	44,06	42,25	43,56
TiO ₂	0,05	0,02	0	0	0,02	0,03	0	0	0	0	0,06	0,05	0,00
Al ₂ O ₃	32,52	29,67	28,79	34,74	31,93	31,75	32,30	33,99	32,16	27,90	35,22	33,54	34,39
FeO	0,22	0,19	0,25	0,18	0,16	0,37	0,18	0,13	0,21	0,33	0,12	0,13	0,18
MnO	0	0	0	0	0	0,04	0	0	0,05	0,01	0,03	0	0,03
MgO	0,40	0,45	0,49	0,36	0,45	0,63	0,46	0,41	0,34	0,74	0,40	0,36	0,40
CaO	0,15	0,12	0,18	0,08	0,04	0,08	0,04	0	0,02	0,13	0,08	0,06	0,06
Na ₂ O	0,32	0,34	0,27	0,33	0,39	0,40	0,36	0,35	0,32	0,34	0,41	0,31	0,37
K ₂ O	0,06	0,12	0,15	0,08	0,14	0,17	0,11	0,13	0,15	0,14	0,11	0,13	0,12
Total	74,53	68,27	67,46	78,78	74,27	75,12	74,69	77,76	73,20	66,40	80,49	76,84	79,13
Cálculo en base a 7 oxígenos													
Si (napf)	2,03	2,03	2,06	2,03	2,06	2,06	2,05	2,04	2,03	2,06	2,03	2,04	2,04
Ti	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Al	1,91	1,90	1,87	1,93	1,88	1,85	1,89	1,91	1,92	1,84	1,91	1,91	1,90
Fe	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0	0,01	0,01	0	0	0,01
Mn	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Mg	0,03	0,04	0,04	0,03	0,03	0,05	0,03	0,03	0,03	0,06	0,03	0,03	0,03
Ca	0,01	0,01	0,01	0	0	0	0,00	0	0,00	0,01	0	0	0
Na	0,03	0,04	0,03	0,03	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,03	0,03
K	0	0,01	0,01	0	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

Todo el Fe calculado como Fe³⁺

Apéndice 3.3. Análisis químicos de esmectita en el prospecto El Porvenir

	EP33-1	EP33-2	EP33-3	EP33-4	EP33-5	EP33-6	EP33-7	EP33-8	EP33-9	EP33-10
(% en peso)	Areniscas blancas									
SiO₂	49,39	44,92	49,39	43,69	40,34	46,95	46,16	44,76	48,74	45,44
TiO₂	0,44	0,46	0,44	0,35	0,24	0,67	0,39	0,32	0,38	0,44
Al₂O₃	21,67	17,37	21,67	19,33	15,06	20,79	20,81	20,38	20,93	21,37
FeO	4,28	3,81	4,28	4,19	11,41	5,17	4,88	4,20	4,13	4,73
MgO	2,36	1,63	2,36	2,06	5,36	2,17	2,39	2,13	2,34	2,53
CaO	1,30	1,31	1,30	1,37	0,78	1,42	1,37	1,14	1,45	1,38
Na₂O	0,49	0,60	0,49	0,41	0,30	0,54	0,45	0,79	0,51	0,38
K₂O	1,17	0,87	1,17	1,08	1,06	1,34	1,02	1,18	1,23	1,36
CuO	7,80	7,74	7,80	8,01	10,14	7,54	7,34	6,97	9,22	7,85
Total	88,90	78,70	88,90	80,47	84,69	86,57	84,81	81,88	88,93	85,48
Cálculo en base a 11 oxígenos										
Si (napf)	3,40	3,50	3,47	3,46	3,46	3,22	3,47	3,51	3,62	3,51
Ti	0,02	0,02	0,02	0,02	0,04	0,01	0,02	0,02	0,03	0,02
Al	1,88	1,77	1,86	1,84	1,81	1,41	1,81	1,82	1,65	1,82
Fe	0,27	0,22	0,24	0,27	0,29	0,68	0,25	0,23	0,23	0,23
Mg	0,28	0,25	0,25	0,27	0,24	0,64	0,24	0,25	0,20	0,25
Ca	0,11	0,11	0,09	0,11	0,11	0,07	0,12	0,10	0,11	0,10
Na	0,05	0,07	0,12	0,07	0,08	0,05	0,06	0,07	0,09	0,07
K	0,13	0,11	0,12	0,10	0,13	0,11	0,11	0,11	0,09	0,11
Cu	0,44	0,50	0,41	0,42	0,42	0,61	0,48	0,42	0,47	0,42
Oct	2,30	2,27	2,25	2,27	2,25	2,58	2,28	2,25	2,20	2,25
In.t Ch.	0,41	0,41	0,42	0,38	0,43	0,29	0,40	0,37	0,41	0,37

Apéndice 3.4. Análisis químicos de esmectitas en el prospecto Sapo Sur

	SS79-Sm1	SS74-Sm	SS7-Sm3	SS7-Sm 2	SS7-Smct	SS77-Sm3	SS77-Sm2	SS77-Sm1
(% en peso)	Areniscas blancas				Areniscas grises			
SiO₂	64,50	60,44	58,04	63,64	59,96	61,92	59,79	65,05
TiO₂	0,06	0,06	0,50	0,40	0,43	0	0,14	0,02
Al₂O₃	20,47	24,63	23,05	19,95	23,62	29,96	29,30	23,25
FeO	4,25	3,85	6,18	5,90	3,36	0,39	1,35	1,93
MnO	0,06	0	0,04	0	0,15	0	0	0
MgO	6,16	3,40	7,13	6,09	6,34	4,33	3,60	5,35
CaO	0,88	1,53	2,95	2,44	2,56	2,83	2,16	3,54
Na₂O	1,23	0,63	0,96	0,67	1,31	0,39	0,89	0,48
K₂O	2,39	5,46	1,16	0,91	0,98	0,17	2,77	0,38
Total	100	100	100	100	99	100	100	100
Cálculo en base a 11 oxígenos								
Si (napf)	3,90	3,72	3,58	3,87	3,68	3,64	3,59	3,86
Ti	0	0	0,02	0,02	0,02	0	0,01	0
Al	1,46	1,79	1,68	1,43	1,71	2,08	2,08	1,63
Fe	0,22	0,20	0,32	0,30	0,17	0,02	0,07	0,10
Mn	0	0	0	0	0,01	0	0	0
Mg	0,56	0,31	0,66	0,55	0,58	0,38	0,32	0,47
Ca	0,06	0,10	0,20	0,16	0,17	0,18	0,14	0,23
Na	0,14	0,08	0,11	0,08	0,16	0,04	0,10	0,06
K	0,18	0,43	0,09	0,07	0,08	0,01	0,21	0,03

Todo el Fe calculado como Fe²⁺

Apéndice 3.5. Análisis químicos de esmectitas en el prospecto Barda González

	BG6-1	BG6-2	BG6-3	BG6-4	BG6-5	BG6-6	BG6-7	BG6-8	BG6-9	BG6-10	BG6-11	BG6-12	BG6-13	BG6-14	BG6-15	BG6-16	BG6-17	BG6-18
(% en peso)																		
	Areniscas blancas																	
SiO ₂	40,91	43,90	50,72	41,50	35,96	42,44	46,38	42,91	43,12	50,57	37,98	46,26	42,71	46,23	46,12	48,10	39,37	45,06
TiO ₂	0,79	0,85	0,44	0,37	0,31	0,25	0,28	0,24	0,37	0,09	0,27	0,34	0,27	0	0,33	0,27	0,32	0,29
Al ₂ O ₃	16,40	17,46	20,55	17,79	14,12	18,60	20,50	18,81	17,45	20,94	16,41	20,02	17,79	19,78	20,86	20,44	16,16	19,61
FeO	4,30	3,54	4,30	4,59	5,36	6,94	6,48	5,39	4,22	3,56	3,93	5,71	3,17	5,54	4,27	3,98	3,12	3,40
MnO	0,05	0,02	0	0,01	0	0,10	0,06	0,10	0	0,04	0,06	0,07	0,05	0,04	0,01	0	0,03	0,07
MgO	2,60	2,97	3,58	3,27	2,17	3,32	3,78	3,38	3,10	3,18	2,67	2,94	2,84	5,14	3,87	3,33	2,24	3,15
CaO	0,50	1,70	0,41	1,34	0,46	0,74	0,56	0,74	0,62	0,86	0,37	0,39	1,93	0,65	0,16	1,60	0,23	0,25
Na ₂ O	0,64	0,46	1,12	0,37	0,42	0,50	0,58	0,55	0,35	0,75	0,33	0,63	0,53	0,66	0,51	0,60	0,44	0,76
K ₂ O	2,37	2,78	2,76	2,62	2,44	2,32	2,55	2,65	2,32	2,84	2,43	2,72	2,56	1,64	2,72	3,10	2,88	2,76
Total	68,56	73,67	83,89	71,85	61,24	75,23	81,17	74,76	71,54	82,84	64,44	79,07	71,85	79,69	78,86	81,41	64,80	75,34
Cálculo en base a 22 oxígenos																		
IV Si (napf)	7,37	7,35	7,41	7,18	7,36	7,09	7,12	7,15	7,40	7,44	7,27	7,25	7,32	7,15	7,18	7,28	7,45	7,31
IV Al	0,63	0,65	0,59	0,82	0,64	0,91	0,88	0,85	0,60	0,56	0,73	0,75	0,68	0,85	0,82	0,72	0,55	0,69
Σ IV	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
VI Al	2,85	2,80	2,94	2,80	2,76	2,75	2,83	2,84	2,92	3,07	2,97	2,95	2,91	2,76	3,00	2,93	3,05	3,06
Fe	0,65	0,50	0,53	0,66	0,92	0,97	0,83	0,75	0,61	0,44	0,63	0,75	0,45	0,72	0,56	0,50	0,49	0,46
Ti	0,11	0,11	0,05	0,05	0,05	0,03	0,03	0,03	0,05	0,01	0,04	0,04	0,04	0	0,04	0,03	0,05	0,04
Mg	0,70	0,74	0,78	0,84	0,66	0,83	0,87	0,84	0,79	0,70	0,76	0,69	0,73	1,18	0,90	0,75	0,63	0,76
Mn	0,01	0	0	0	0	0,01	0,01	0,01	0	0	0,01	0,01	0,01	0,01	0	0	0	0,01
Σ VI	4,31	4,14	4,30	4,36	4,39	4,59	4,57	4,47	4,37	4,22	4,41	4,43	4,13	4,67	4,50	4,22	4,23	4,33
Ca	0,10	0,30	0,06	0,25	0,10	0,13	0,09	0,13	0,11	0,14	0,08	0,07	0,35	0,11	0,03	0,26	0,05	0,04
K	0,54	0,59	0,51	0,58	0,64	0,49	0,50	0,56	0,51	0,53	0,59	0,54	0,56	0,32	0,54	0,60	0,69	0,57
Na	0,22	0,15	0,32	0,12	0,17	0,16	0,17	0,18	0,12	0,21	0,12	0,19	0,18	0,20	0,15	0,18	0,16	0,24

Σ VI: sumatoria de lo cationes octahédricos

Todo el Fe calculado como Fe²⁺

Apéndice 3.6. Análisis químicos del interestratificado clorita/esmectita en el prospecto Sapo Sur

	SS16-1	SS16-2	SS16-3	SS16-4	SS16-5	SS16-6	SS16-7	SS16-8	SS16-9	SS16-10
(% en peso)	Areniscas marrones									
SiO₂	33,10	31,11	37,29	33,89	32,32	32,12	31,78	31,73	29,50	27,94
TiO₂	0,05	0,09	0,03	0,02	0,11	0,07	0,02	0,08	0	0
Al₂O₃	14,64	13,53	16,82	15,06	14,59	14,19	14,12	13,83	12,70	12,36
FeO	10,09	10,85	8,72	7,86	9,13	7,90	10,23	14,20	10,09	11,17
MnO	0	0,11	0	0,02	0,04	0,11	0,11	0,06	0,12	0,08
MgO	10,87	10,07	10,89	9,81	10,81	9,44	10,59	12,19	9,50	9,36
CaO	0,21	0,25	0,33	0,49	0,38	0,34	0,43	0,37	0,45	0,59
Na₂O	0,62	0,45	0,49	0,29	0,34	0,37	0,55	0,32	0,25	0,27
K₂O	0,87	1,01	0,97	0,74	0,68	0,76	0,94	1,38	0,70	0,69
Total	70,46	67,47	75,53	68,19	68,40	65,29	68,77	74,17	63,32	62,47
Cálculo en base a 25 oxígenos										
Si (napf)	7	6,96	7,21	7,25	6,99	7,21	6,93	6,63	7	6,82
Ti	0,01	0,02	0	0	0,02	0,01	0	0,01	0	0
Al	3,65	3,57	3,83	3,79	3,72	3,75	3,63	3,40	3,55	3,55
Fe	1,78	2,03	1,41	1,41	1,65	1,48	1,87	2,48	2	2,28
Mn	0	0,02	0	0	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02
Mg	3,43	3,36	3,14	3,13	3,49	3,16	3,44	3,80	3,36	3,40
Ca	0,05	0,06	0,07	0,11	0,09	0,08	0,10	0,08	0,11	0,16
Na	0,25	0,20	0,18	0,12	0,14	0,16	0,23	0,13	0,11	0,13
K	0,23	0,29	0,24	0,20	0,19	0,22	0,26	0,37	0,21	0,21

Todo el Fe calculado como Fe²⁺

Apéndice 3.7. (Continúa)

	SS7-38	SS7-39	SS7-40	SS7-41	SS7-42	SS7-43	SS7-44	SS7-45	SS7-46	SS7-47
(% en peso)	Areniscas grises									
SiO₂	42,15	39,45	42,00	41,30	44,45	43,27	46,37	39,58	42,25	44,11
TiO₂	0,06	0,04	0	0,01	0	0,04	0,06	0,05	0,03	0,05
Al₂O₃	18,36	17,98	18,84	13,56	16,79	15,94	15,53	17,74	16,73	15
FeO	7,13	7,11	6,40	3,60	5,43	5,60	5,13	6,34	5,64	4,82
MnO	0,11	0,01	0,01	0,07	0	0	0,02	0	0,01	0,03
MgO	11,73	12,04	11,08	5,71	8,16	8,57	8,67	9,84	8,29	7,14
CaO	0,34	0,38	0,64	0,35	0,46	0,51	0,48	0,31	0,25	0,46
Na₂O	0,44	0,42	0,40	0,26	0,24	0,35	0,36	0,41	0,43	0,38
K₂O	0,66	0,66	0,77	0,75	1,02	0,78	0,77	0,78	0,83	0,58
Total	80,97	78,10	80,14	65,62	76,55	75,07	77,39	75,04	74,47	72,57
Cálculo en base a 11 oxígenos										
Si (napf)	3,27	3,19	3,28	3,81	3,58	3,56	3,67	3,30	3,51	3,71
Ti	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Al	1,68	1,72	1,74	1,47	1,59	1,55	1,45	1,75	1,64	1,49
Fe	0,46	0,48	0,42	0,28	0,37	0,39	0,34	0,44	0,39	0,34
Mn	0,01	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Mg	1,36	1,45	1,29	0,79	0,98	1,05	1,02	1,22	1,03	0,90
Ca	0,03	0,03	0,05	0,03	0,04	0,05	0,04	0,03	0,02	0,04
Na	0,07	0,07	0,06	0,05	0,04	0,06	0,05	0,07	0,07	0,06
K	0,07	0,07	0,08	0,09	0,10	0,08	0,08	0,08	0,09	0,06

Todo el Fe calculado como Fe²⁺

Apéndice 3.7. Análisis químicos de esmeclitas en el prospecto Grillo

(% en peso)	Areniscas grises										Areniscas blancas																	
	Gr7 arg20	Gr7 arg19	Gr7 arg18	Gr7 arg17	Gr7 arg16	Gr5 sm9	Gr5 sm8	Gr5 sm7	Gr5 sm6	Gr5 sm5	Gr5 sm4	Gr5 sm3	Gr5 sm2	Gr5 sm1	Gr7 arg20	Gr7 arg19	Gr7 arg18	Gr7 arg17	Gr7 arg16	Gr5 sm9	Gr5 sm8	Gr5 sm7	Gr5 sm6	Gr5 sm5	Gr5 sm4	Gr5 sm3	Gr5 sm2	Gr5 sm1
SiO ₂	39,08	47,40	48,17	47,76	30,46	43,43	47,48	46,60	46,99	48,20	47,90	48,72	44,83	44,78	39,08	47,40	48,17	47,76	30,46	43,43	47,48	46,60	46,99	48,20	47,90	48,72	44,83	44,78
TiO ₂	0,21	0,64	0,07	0,12	0,02	0,07	0,00	0,02	0,07	0,08	0,05	0,03	0,04	0,59	0,21	0,64	0,07	0,12	0,02	0,07	0,00	0,02	0,07	0,08	0,05	0,14	0,03	0,04
Al ₂ O ₃	18,23	22,76	22,21	22,07	12,71	16,25	17,53	17,72	17,31	17,93	17,85	18,77	17,01	16,89	18,23	22,76	22,21	22,07	12,71	16,25	17,53	17,72	17,31	17,93	17,85	17,49	18,77	17,01
FeO	1,98	2,42	1,87	2,04	1,87	1,22	1,63	1,74	1,50	1,93	1,63	2,58	2,34	1,47	1,98	2,42	1,87	2,04	1,87	1,22	1,63	1,74	1,50	1,93	1,63	2,21	2,58	2,34
MgO	1,62	2,30	2,59	2,57	1,85	2,86	2,98	3,32	2,98	3,15	3,04	3,01	2,71	2,91	1,62	2,30	2,59	2,57	1,85	2,86	2,98	3,32	2,98	3,15	3,04	3,01	3,01	2,71
CaO	0,76	0,81	0,63	0,60	0,55	1,60	0,83	1,41	0,65	1,59	1,64	1,34	1,46	1,63	0,76	0,81	0,63	0,60	0,55	1,60	0,83	1,41	0,65	1,59	1,64	1,61	1,34	1,46
Na ₂ O	0,42	0,71	0,84	0,75	0,46	0,21	0,34	0,23	0,38	0,28	0,27	0,26	0,25	0,21	0,42	0,71	0,84	0,75	0,46	0,21	0,34	0,23	0,38	0,28	0,27	0,32	0,26	0,25
K ₂ O	4,00	4,04	3,39	3,42	2,06	1,13	2,59	1,23	2,31	1,43	1,22	2,66	2,25	1,15	4,00	4,04	3,39	3,42	2,06	1,13	2,59	1,23	2,31	1,43	1,22	1,76	2,66	2,25
Cu	0,10	0,20	0,17	0,17	0,13	0,62	0,54	0,63	0,32	0,30	0,46	0,21	0,24	0,51	0,10	0,20	0,17	0,17	0,13	0,62	0,54	0,63	0,32	0,30	0,46	0,21	0,32	0,24
V	0,97	1,42	1,44	1,48	1,47	0,08	0,34	0,20	0,27	0,22	0,16	0,72	0,62	0,15	0,97	1,42	1,44	1,48	1,47	0,08	0,34	0,20	0,27	0,22	0,16	0,35	0,72	0,62
Total	67,37	82,71	81,39	80,97	51,59	67,47	74,27	73,11	72,77	75,12	74,22	78,43	71,75	70,30	67,37	82,71	81,39	80,97	51,59	67,47	74,27	73,11	72,77	75,12	74,22	73,76	78,43	71,75
Cálculo en base a 11 oxígenos																												
Si (napf)	3,54	3,49	3,57	3,56	3,58	3,83	3,83	3,79	3,85	3,82	3,83	3,74	3,75	3,79	3,54	3,49	3,57	3,56	3,58	3,83	3,83	3,79	3,85	3,82	3,83	3,78	3,74	3,75
Ti	0,01	0,04	0	0,01	0	0	0	0	0	0,01	0	0	0	0,04	0,01	0,04	0	0	0	0	0	0	0	0,01	0	0,01	0	0
Al	1,94	1,98	1,94	1,94	1,76	1,69	1,66	1,70	1,67	1,67	1,68	1,70	1,68	1,68	1,94	1,98	1,94	1,94	1,76	1,69	1,66	1,70	1,67	1,67	1,68	1,67	1,70	1,68
Fe	0,20	0,22	0,19	0,20	0,31	0,08	0,11	0,11	0,10	0,12	0,10	0,18	0,18	0,10	0,20	0,22	0,19	0,20	0,31	0,08	0,11	0,11	0,10	0,12	0,10	0,15	0,18	0,18
Mg	0,22	0,25	0,29	0,29	0,32	0,38	0,36	0,40	0,36	0,37	0,36	0,34	0,37	0,37	0,22	0,25	0,29	0,29	0,32	0,38	0,36	0,40	0,36	0,37	0,36	0,36	0,34	0,37
Ca	0,07	0,06	0,05	0,05	0,07	0,15	0,07	0,12	0,06	0,13	0,14	0,11	0,13	0,15	0,07	0,06	0,05	0,05	0,07	0,15	0,07	0,12	0,06	0,13	0,14	0,14	0,11	0,13
Na	0,07	0,10	0,12	0,11	0,11	0,04	0,05	0,04	0,06	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,07	0,10	0,12	0,11	0,11	0,04	0,05	0,04	0,06	0,04	0,04	0,05	0,04	0,04
K	0,46	0,38	0,32	0,33	0,31	0,13	0,27	0,13	0,24	0,14	0,12	0,26	0,24	0,12	0,38	0,38	0,32	0,33	0,31	0,13	0,27	0,13	0,24	0,14	0,12	0,18	0,26	0,24
Oct	1,98	2,04	2,06	2,07	2,07	2,04	2,04	2,08	2,04	2,04	2,04	2,04	2,02	2,04	1,98	2,04	2,06	2,07	2,07	2,04	2,04	2,08	2,04	2,04	2,04	2,03	2,04	2,02
Int. Ch.	0,68	0,61	0,54	0,53	0,55	0,46	0,46	0,41	0,41	0,46	0,45	0,52	0,54	0,45	0,68	0,61	0,54	0,53	0,55	0,46	0,46	0,41	0,41	0,46	0,45	0,51	0,52	0,54

Todo el Fe calculado como Fe²⁺

Apéndice 3.8. Análisis químicos del interestratificado clorita/esmectita en el prospecto El Porvenir

	EP36-1	EP36-2	EP36-3	EP36-4	EP36-5	EP36-6
(% en peso)	Areniscas marrones					
SiO₂	27,93	29,18	34,58	24,57	37,80	33,58
TiO₂	0,04	0,07	0,54	0,11	0,04	0,18
Al₂O₃	8,65	12,06	12,37	9,35	10,34	8,45
FeO	10,97	11,01	10,59	11,11	11,38	11,41
MgO	13,23	15,23	16,71	12,14	12,10	13,34
CaO	0,96	0,65	0,77	0,66	0,84	0,59
Na₂O	0,74	0,46	0,47	0,22	0,37	0,32
K₂O	0,08	0,11	0,31	0,17	0,06	1,49
CuO	6,13	7,57	5,32	5,25	6,17	5,71
Total	68,73	76,35	81,66	63,58	79,45	75,32
Cálculo en base a 25 oxígenos						
Si (napf)	6.75	6.39	6.72	6.44	7.65	7.28
Ti	0.01	0.01	0.08	0.02	0.01	0.03
Al	3.77	3.93	3.83	3.75	2.89	3.41
Fe	2.22	2.02	1.72	2.44	1.92	2.07
Mn	3.11	3.94	3.59	3.65	3.12	2.73
Mg	0.25	0.15	0.16	0.19	0.18	0.14
Ca	0.35	0.20	0.18	0.11	0.14	0.13
Na	0.02	0.03	0.08	0.06	0.02	0.04
K	1.12	1.25	0.78	1.04	0.94	0.93
Oct	9.04	9.62	8.78	9.43	8.58	8.51
Int. Ch.	0.87	0.53	0.58	0.54	0.52	0.82

Todo el Fe calculado como Fe²⁺

Apéndice 3.9. Análisis químicos del interestratificado illita/esmectita en el prospecto Grillo

	Gr7 arg10	Gr7 arg9	Gr7 arg8	Gr7 arg7	Gr7 arg6	Gr7 arg5	Gr7 arg4	Gr7 arg3	Gr7 arg2
(% en peso)	Areniscas grises								
SiO₂	34,00	36,10	36,45	38,27	35,70	36,09	35,68	38,10	34,12
TiO₂	0,09	0,02	0,03	0,07	0,00	0,05	0,09	0,08	0,07
Al₂O₃	11,57	12,79	12,46	13,69	12,38	12,58	11,44	13,04	12,19
FeO	1,69	2,07	1,98	1,99	1,83	2,00	1,57	2,00	1,97
MnO	0,00	0,00	0,01	0,00	0,07	0,07	0,00	0,08	0,00
MgO	1,88	1,90	2,02	2,16	2,04	2,08	1,88	2,02	1,95
CaO	0,36	0,53	0,53	0,64	0,42	0,41	0,30	0,55	0,41
Na₂O	0,20	0,22	0,20	0,24	0,23	0,25	0,25	0,22	0,22
K₂O	4,19	3,96	4,49	4,26	4,30	4,56	3,99	3,95	3,79
V*	3,06	2,73	3,17	3,14	2,91	3,06	2,83	2,68	3,10
Cu*	0,09	0,26	0,08	0,11	0,13	0,00	0,26	0,04	0,00
Total	53,98	57,59	58,16	61,32	56,96	58,09	55,19	60,04	54,71
Cálculo en base a 11 oxígenos									
Si (napf)	3,66	3,66	3,65	3,63	3,66	3,64	3,74	3,71	3,61
Ti	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01
Al	1,47	1,53	1,47	1,53	1,49	1,49	1,41	1,50	1,52
Fe	0,54	0,50	0,54	0,51	0,51	0,53	0,49	0,47	0,56
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00
Mg	0,30	0,29	0,30	0,31	0,31	0,31	0,29	0,29	0,31
Ca	0,04	0,06	0,06	0,07	0,05	0,04	0,03	0,06	0,05
Na	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05	0,05	0,05	0,04	0,05
K	0,58	0,51	0,57	0,52	0,56	0,59	0,53	0,49	0,51
Oct	1,98	2,00	1,98	2,00	1,99	1,99	1,97	1,98	2,01
Int. Ch.	0,70	0,67	0,73	0,69	0,70	0,72	0,65	0,65	0,65

Todo el Fe calculado como Fe³⁺

V* y Cu* son valores cualitativos y no fueron considerados para el cálculo de la fórmula mineral

CAPÍTULO IV

ALTERACIÓN DE LAS ARENISCAS ROJAS CRETÁICAS -PARTE II “CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DEL SISTEMA REDOX”

4. 1. INTRODUCCIÓN

Los cambios en la coloración de las areniscas rojas del Grupo Neuquén fueron descritos e interpretados como resultado de la interacción de estas rocas con hidrocarburos (capítulo 3). En este contexto se explicó el desarrollo de un sistema redox en una cuenca sedimentaria donde las areniscas rojas representan el sector oxidante, las areniscas blancas el sector reductor y las areniscas grises y marrones, cuando están presentes, el frente redox del sistema. Asimismo, las condiciones físico-químicas en las cuales se formó cada sector del sistema redox, quedaron reflejadas en la textura, la mineralogía y la composición química de cada facies de areniscas.

En este capítulo se caracterizan geoquímicamente las facies que conforman al sistema redox y por medio del método de la isocona se determina la variación de masa y se analiza la movilidad de los elementos químicos durante el proceso de alteración. El comportamiento geoquímico determinado es analizado en base a los procesos que tuvieron lugar durante la migración de los hidrocarburos con la subsecuente destrucción y creación de nuevas fases minerales. Con este fin, se utilizaron los elementos mayoritarios, minoritarios y traza, cuyo comportamiento resulta clave en la evolución del sistema redox desarrollado.

4. 2. METODOLOGÍA

4. 2. 1. Trabajo de campo

Debido al desarrollo a mega escala del sistema redox en el del Dorso de los Chihuidos (DCh), se seleccionó esta zona para el estudio del balance de masas. Se seleccionaron tres perfiles estratigráficos ($n = 3$) correspondientes a esta zona, incluyendo perfiles del prospecto Sapo Sur y del prospecto Grillo. En estos perfiles se registró el pasaje de la arenisca roja original a la arenisca blanca alterada, intersectando las facies intermedias de areniscas grises y marrones (sección 3.3 y 3.4), con el motivo de analizar el comportamiento de la movilidad de los elementos durante la alteración en todas las facies diagenéticas reconocidas en el área de estudio. Se seleccionaron muestras representativas ($n = 35$) de cada una de estas facies diagenéticas para estudios de laboratorio.

4. 2. 2. Trabajo de laboratorio

Se seleccionaron muestras representativas ($n = 18$) de las facies diagenéticas determinadas para el análisis químico de los elementos mayoritarios, traza y tierras raras por ICP-ES e ICP-MS, *titration* para FeO y colometría para CO₂, en Actlabs Laboratory (Activation Laboratories LTD), Ontario, Canadá (Tablas 4.1, 4.2). Estos datos permitieron su

caracterización geoquímica. La discriminación de Fe_2O_3 y FeO resultó imprescindible para discernir el comportamiento del hierro durante los procesos redox y para determinar el tipo de hierro presente en los minerales desarrollados en las muestras analizadas.

Los datos geoquímicos fueron procesados con el software Microsoft Excel v.15 donde se realizaron los diagramas de dispersión para obtener los gráficos roca fresca versus roca alterada. Se graficaron dos series independiente, una con los ETR y otra con los elementos mayoritarios, minoritarios y traza de interés. Con el coeficiente de Pearson se obtuvo el r a fin de determinar la correlación de los ETR.

4. 2. 3. Balance de masas

Para la interpretación geoquímica de las ganancias y pérdidas de los elementos durante el proceso de alteración y mineralización se utilizó el método de la isocona. Este método fue desarrollado por [Grant \(1986\)](#) y surgió como la simplificación gráfica del método de [Gresens \(1967\)](#). Como condición esencial para aplicar el método, se debe cumplir el requisito de que las muestras analizadas (roca fresca versus roca alterada) constituyen exactamente el mismo ejemplar litológico, ya que de este modo las variaciones registradas se corresponderán con el evento de alteración analizado y no con variaciones litológicas iniciales. En este caso se corroboró que las muestras analizadas en las cuatro facies diagenéticas tuvieran la misma composición modal, evitando incorporar variaciones significativas por heterogeneidad de los clastos detríticos en el análisis (sección 3.3.3). Variaciones en algunos elementos como por ejemplo Si y Al pueden obedecer a variación en la granulometría de las muestras analizadas, generalmente las areniscas de grano grueso son más ricas en Si ([Whitbread y Moore 2004](#)), por este motivo se analizaron muestras de la misma granulometría para evitar estas variaciones.

El método consiste en la representación de las concentraciones de los elementos de la muestra sin alterar versus la muestra alterada en diagramas de dispersión X-Y. En la nube de puntos generada con las concentraciones de los elementos dibujados, se observa que los puntos correspondientes a los elementos inmóviles tienen una relación lineal que coincide con el origen del gráfico. Estos elementos inmóviles se concentran durante los procesos que generan disminución de masa de la roca como decarbonatación, disolución y deshidratación, y se diluyen durante los procesos que generan aumento de masa de la roca como carbonatación, sulfidización, albitización, entre otros, sin generarse remoción ni adición de los elementos inmóviles durante el proceso. Los procesos de concentración de elementos desplazarán los puntos hacia el origen, mientras que los procesos de dilución los alejará.

Tabla 4.1. Análisis químicos de roca total de las areniscas rojas, blancas, grises y marrones del prospecto Sapo Sur

Facies	Arenisca roja		Arenisca roja		Arenisca roja†		Arenisca gris		Arenisca gris		Arenisca marrón		Arenisca blanca		Arenisca blanca	
	240410-SSI	240410-SS6	010411-SS68	240410-SS15	010411-SS74	240410-SS7	010411-SS77	240410-SS16	240410-SS11	240410-SS12a	240410-SS17	010411-SS79	240410-SS93			
Muestra	66,96	78,24	74,64	85,53	78,18	76,43	75,59	82,25	84,33	66,46	72,18	82,24	77,75			
SiO ₂	11,83	10,88	12,09	8,07	9,89	11,13	12,41	8,65	8,55	6,25	6,54	8,68	10,43			
Al ₂ O ₃	0,49	0,28	0,39	0,10	0,20	0,39	0,26	0,15	0,13	0,09	0,09	0,20	0,30			
TiO ₂	0,22	0,47	0,89	0,76	0,54	0,74	0,79	1,13	0,14	0,22	0,10	0,76	0,33			
FeO	3,36	1,76	1,19	0,41	0,85	1,68	1,52	0,91	0,53	0,25	0,59	0,33	0,36			
Fe ₂ O ₃	0,12	0,02	0,04	0,01	0,02	0,02	0,02	0,03	0,13	0,10	0,15	0,01	0,09			
MnO	5,68	0,78	1,77	0,61	1,55	0,90	1,14	0,71	0,61	12,90	9,50	1,46	0,91			
CaO	0,30	0,36	0,46	0,20	0,23	0,52	0,71	0,99	0,16	0,11	0,25	0,52	0,44			
MgO	4,50	3,79	4,73	2,61	3,78	3,57	3,95	2,35	2,68	2,14	2,01	2,69	3,13			
Na ₂ O	0,93	1,05	1,19	1,35	1,21	1,12	1,28	1,39	1,25	0,99	1,23	1,38	1,05			
K ₂ O	0,11	0,03	0,07	0,03	0,05	0,06	0,04	0,05	0,03	0,04	0,04	0,04	0,07			
P ₂ O ₅	4,96	1,22	1,72	1,07	1,46	2,13	3,04	2,20	1,27	10,44	8,18	2,27	3,86			
LOI	99,49	98,93	99,27	100,80	98,02	98,78	100,80	100,90	99,83	100	100,90	100,70	98,76			
Total	3,59	0,02	0,77	0,02	0,67	<0,01	0,22	0,03	0,02	9,61	7,01	0,52	0,07			
CO ₂	105	108	164	61	77	141	97	87	80	61	78	76	119			
Zr	89	84	45	32	53	639	817	61	30	17	25	29	65			
V	20	100	40	<20	20	<20	30	100	<20	90	<20	60	>10000			
Cu	1,55	2,17	1,95	1,35	1,33	3,50	5,02	4,55	4,75	3,31	2,11	1,82	27,80			
U	15,40	17,20	27,00	16,80	20,00	18,50	19,20	19,40	19,20	14,30	18,70	21,00	14,90			
La	32,20	32,20	50,50	32,80	38,80	34,80	35,90	37,40	40,50	29,70	36,00	41,60	28,40			
Ce	3,69	3,58	6,56	3,51	4,84	3,79	4,41	4,06	4,40	3,20	3,97	4,92	3,44			
Pr	14,30	13,30	24,40	13,00	18,20	14,30	16,20	14,60	16,90	12,00	14,60	18,40	12,70			
Nd	2,84	2,38	4,37	2,30	3,31	2,57	3,02	2,78	3,15	2,25	2,76	3,46	2,45			
Sm	0,80	0,62	0,94	0,55	0,78	0,69	0,77	0,63	0,79	0,58	0,63	0,77	0,60			
Eu	2,24	1,79	3,03	1,71	2,47	1,89	2,36	1,86	2,37	1,79	2,17	2,42	1,88			
Gd	0,33	0,26	0,46	0,24	0,37	0,28	0,39	0,27	0,35	0,26	0,34	0,37	0,35			
Tb	1,93	1,56	2,39	1,36	1,86	1,67	2,18	1,58	2,01	1,48	2,01	1,94	1,94			
Dy	0,38	0,32	0,48	0,26	0,38	0,34	0,47	0,30	0,37	0,27	0,39	0,38	0,41			
Ho	1,11	1,01	1,40	0,81	1,14	1,11	1,45	0,92	1,09	0,78	1,08	1,13	1,16			
Er	0,17	0,16	0,23	0,12	0,17	0,18	0,23	0,15	0,16	0,12	0,16	0,18	0,19			
Tm	1,21	1,11	1,52	0,83	1,10	1,21	1,54	0,99	1,14	0,83	1,03	1,20	1,20			
Yb	0,20	0,19	0,23	0,14	0,16	0,21	0,23	0,17	0,19	0,14	0,17	0,18	0,18			
Lu																

† Arenisca roja parcialmente alterada

Tabla 4.2. Análisis químicos de roca total de las areniscas rojas, blancas, grises y marrones del prospecto Grillo

<i>Facies</i>	Arenisca roja	Arenisca roja	Arenisca gris	Arenisca blanca	Arenisca blanca
Muestra	060412-Gr3	060412-Gr11	060412-Gr7	060412-Gr5	060412-Gr10
SiO₂	75,31	81,28	81,70	73,36	82,75
Al₂O₃	12,18	9,76	10,01	9,57	8,79
TiO₂	0,35	0,21	0,18	0,63	0,15
FeO	0,70	1,20	0,40	1,00	0,30
Fe₂O₃	1,71	1,08	0,74	0,17	0,94
MnO	0,05	0,02	0,02	0,15	0,02
CaO	2,10	0,72	0,99	6,02	1,25
MgO	0,43	0,53	0,30	0,29	0,37
Na₂O	4,12	3,41	3,46	3,53	2,95
K₂O	1,11	1,16	1,34	0,85	1,08
P₂O₅	0,06	0,03	0,05	0,06	0,48
LOI	2,67	1,30	1,44	5,13	1,49
Total	100,78	100,71	100,63	100,76	100,57
CO₂	1,01	0,07	0,22	4,05	0,05
Zr	108	77	83	144	75
V	244	341	1840	825	32
Cu	30	20	320	200	50
U	3,85	2,26	3,74	4,55	3,71
La	20,50	22,70	22,20	19,50	20,80
Ce	38,20	44,90	43,30	38,70	42,60
Pr	4,43	5,07	4,83	4,40	5,40
Nd	16,50	18,80	17,00	16,50	22,10
Sm	3,13	3,33	3,09	3,18	5,36
Eu	0,78	0,78	0,75	0,80	1,46
Gd	2,28	2,54	2,42	2,63	5,82
Tb	0,37	0,35	0,33	0,46	0,93
Dy	2,02	1,82	1,78	2,51	4,54
Ho	0,41	0,36	0,37	0,50	0,81
Er	1,17	1,08	1,07	1,47	1,92
Tm	0,19	0,17	0,16	0,22	0,26
Yb	1,30	1,14	1,12	1,47	1,60
Lu	0,21	0,18	0,18	0,24	0,23

Los elementos que no están contenidos en esta recta de regresión son los denominados elementos móviles. Estos elementos han sufrido ganancias o pérdidas durante el proceso de alteración. La pendiente de la isocona representa la relación de masa de la roca antes y después del proceso de alteración (Grant 1986). Los elementos que permanecen por encima de esta recta fueron agregados, mientras que los que permanecen por debajo fueron removidos. Al momento de analizar el comportamiento de los elementos, es necesario examinar con mayor cuidado aquellos elementos cuya concentración se encuentra cerca del límite de detección.

El método permite evaluar la movilidad de elementos durante el proceso que afectó a la roca, por lo cual se compara a la muestra fresca versus la alterada. En el caso de que se

quieran estudiar sucesivas etapas de alteración, se debe comparar a la muestra más alterada con la muestra correspondiente a la etapa anterior de alteración. En este trabajo, las muestras mineralizadas están hospedadas en las areniscas que fueron previamente decoloradas, por lo que se comparan las muestras alteradas (areniscas blancas, grises y marrones) con la roca fresca (areniscas rojas).

4. 3. RESULTADOS

4. 3. 1. Balance de Masas

La caracterización química de cada una de las facies diagenéticas en la zona del Dorso de los Chihuidos, indica cambios en sus óxidos principales como en los elementos minoritarios y traza (Tablas 4.1, 4.2). El análisis del balance de masas muestra que existen importantes variaciones en la composición química de las areniscas alteradas en comparación con las areniscas rojas.

4. 3. 1. 1. Selección de la mejor isocona

La elección de los elementos inmóviles se realizó siguiendo el criterio de [Grant \(1986, 2005\)](#). De acuerdo al ordenamiento lineal con el origen de coordenadas se seleccionaron dos posibles isoconas, una con Al y Zr y otra con Si y K. Si además de los elementos mayoritarios y minoritarios incluimos a los elementos de las tierras raras (ETR), Si y K caen dentro de la línea de regresión de los ETR (Figs. 4.1, 4.2). Los ETR son elementos inmóviles y no son afectados en condiciones diagenéticas ([Chaudhuri y Culers 1979 en Fleet 1984](#)), por lo que la homogeneidad en su comportamiento en las distintas facies refleja una misma procedencia detrítica ([Fralick 2003](#)). Por otro lado, la línea de regresión de los ETR -que incluye al Si y K- muestra un alto índice de correlación ($r = 0,99$; Tablas 4.3, 4.4) evidenciando la inmovilidad de estos elementos.

Si consideramos las relaciones C^{Al}/C^{O_2} ([Grant 2005](#)), Si y K son coincidentes, en mayor medida que Al y Zr (Tablas 4.3, 4.4), por lo que son mejores candidatos a constituir los elementos inmóviles del sistema. La selección de los elementos inmóviles también considera las características petrográficas. En primera instancia, al analizar el proceso de decoloración (sección 3.4.2) se determinó que la principal diferencia entre las areniscas rojas y las alteradas es el incremento de la porosidad y la lixiviación de la hematita. Si determinamos el cambio de masa con la pendiente de la isocona ($\Delta Masa = (1/pte - 1) * 100$ determinada por Al y Zr, obtenemos ganancias significativas mientras que si lo hacemos con Si y K obtenemos pérdida de masa, consistente con el incremento de la porosidad observado.

Tabla 4.4. Análisis de la isocona del prospecto Grillo

Facies	Arenisca roja		Arenisca blanca		Arenisca roja		Arenisca blanca		Arenisca roja		Arenisca gris	
	C _I ⁰	C _I ^A										
	75,31	73,36	75,31	81,70	81,28	82,75	81,28	81,70	81,28	82,75	81,28	81,70
SiO₂	12,18	9,57	12,18	10,01	9,76	8,79	9,76	10,01	9,76	8,79	9,76	10,01
Al₂O₃	0,35	0,63	0,35	0,18	0,21	0,15	0,21	0,18	0,21	0,15	0,21	0,18
TiO₂	0,70	1	0,70	0,40	1,20	0,30	1,20	0,40	1,20	0,30	1,20	0,40
FeO	1,71	0,17	1,71	0,74	1,08	0,94	1,08	0,74	1,08	0,94	1,08	0,74
Fe₂O₃	0,05	0,15	0,05	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
MnO	2,10	6,02	2,10	0,99	0,72	1,25	0,72	0,99	0,72	1,25	0,72	0,99
CaO	0,43	0,29	0,43	0,30	0,53	0,37	0,53	0,30	0,53	0,37	0,53	0,30
MgO	4,12	3,53	4,12	3,46	3,41	2,95	3,41	3,46	3,41	2,95	3,41	3,46
Na₂O	1,11	0,85	1,11	1,34	1,16	1,08	1,16	1,34	1,16	1,08	1,16	1,34
K₂O	0,06	0,06	0,06	0,05	0,03	0,48	0,03	0,05	0,03	0,48	0,03	0,05
P₂O₅	2,67	5,13	2,67	1,44	1,30	1,49	1,30	1,44	1,30	1,49	1,30	1,44
LOI	100,78	100,76	100,78	100,63	100,71	100,57	100,71	100,63	100,71	100,57	100,71	100,63
Total	1,01	4,05	1,01	0,22	0,07	0,05	0,07	0,22	0,07	0,05	0,07	0,22
CO₂	108	144	108	83	77	75	77	83	77	75	77	83
Zr	244	825	244	1840	341	32	341	1840	341	32	341	1840
V	30	200	30	320	20	50	20	320	20	50	20	320
Cu	3,85	4,55	3,85	3,74	2,26	3,71	2,26	3,74	2,26	3,71	2,26	3,74
U												
r (ETR)		0,999		0,999		0,984		0,999		0,984		0,999

†Menor correlación debido a pequeñas ganancias en K₂O

Hay elementos, como por ejemplo el K que generalmente se comporta como un elemento móvil, que pueden participar en el proceso de alteración pero permanecer mayormente retenidos en proporciones aproximadamente similares (Whitbread y Moore 2004) pasando a constituir parte de la isocona. Por otro lado, algunos elementos generalmente considerados como inmóviles, por ejemplo Ti y Zr, pueden reflejar variaciones en la litología inicial más que cambios asociados a la alteración (Whitbread y Moore 2004), en este caso asociados a variaciones en la proporción de los minerales opacos detríticos (zircones y óxidos). Como estos minerales son poco representativos en la composición modal de la arenisca y por lo tanto en la composición química de la roca, pequeñas variaciones en sus concentraciones generarán movilidad de estos elementos en el balance de masas pero no afectarán al comportamiento general de los elementos mayoritarios de interés. Todos los aspectos analizados sugieren que Si, K y ETR son los elementos inmóviles del sistema que definen la línea de la isocona.

4. 3. 1. 2. Análisis del balance de masas en los perfiles del Dorso de los Chihuidos

Prospecto Sapo Sur

Las areniscas blancas presentan pérdida de masa que varían entre 0 y 22%. Las menores pérdidas de masa se corresponden con muestras que contienen abundante calcita II (precipitada como mineral tardío en el evento de alteración) (Tabla 4.5). Si tomamos muestras que no contienen calcita II para evitar este notorio cambio de masa, es posible observar una disminución de la porosidad de las areniscas blancas a las marrones y a las grises.

Tabla 5.5. Cambio de masa en las areniscas blancas del prospecto Sapo Sur

<i>Facies</i>	Arenisca roja	Arenisca blanca	Arenisca blanca	Arenisca blanca	Arenisca roja	Arenisca blanca	Arenisca blanca†
	Perfil I				Perfil II		
<i>Muestra</i>	<i>240410-SS1</i>	240410-SS11	240410-SS12a	240410-SS17	<i>010411-SS74</i>	010411-SS79	020411-SS93
CaO	5,68	0,61	12,90	9,50	1,55	1,46	0,91
CO₂	3,59	0,02	9,61	7,01	0,67	0,52	0,07
LOI	4,96	1,27	10,44	8,18	1,46	2,27	3,86
Δ Masa		-22%	0%	-7%		-5%	5%

†Arenisca blanca levemente mineralizada dando lugar a ganancia de masa por la precipitación de minerales de cobre

El Si y K son inmóviles, mientras que el Al y Na son removidos de las areniscas blancas, marrones y grises (Fig. 4.1). Sin embargo, ganancias menores de Al y Na fueron registradas en las areniscas grises del perfil II (Fig. 4.1). El Fe²⁺ y el Mg son generalmente adicionados, a excepción de las areniscas blancas en el perfil I donde estos elementos son removidos (Fig. 4.1). Las pérdidas de Fe³⁺ representan el rasgo más significativo en todas las

areniscas alteradas, a excepción de las areniscas grises del perfil 2 (Fig. 4.1). El Ti es removido en todas las areniscas del perfil I, pero se mantiene prácticamente inmóvil en las areniscas del perfil II (Fig. 4.1). Ca y CO₂ son adicionados o removidos dependiendo de la abundancia del cemento carbonático en las areniscas rojas (calcita I) y en las areniscas blancas (calcita II). Debido a la heterogénea distribución de los cementos carbonáticos, estos elementos no serán considerados en la presente caracterización química.

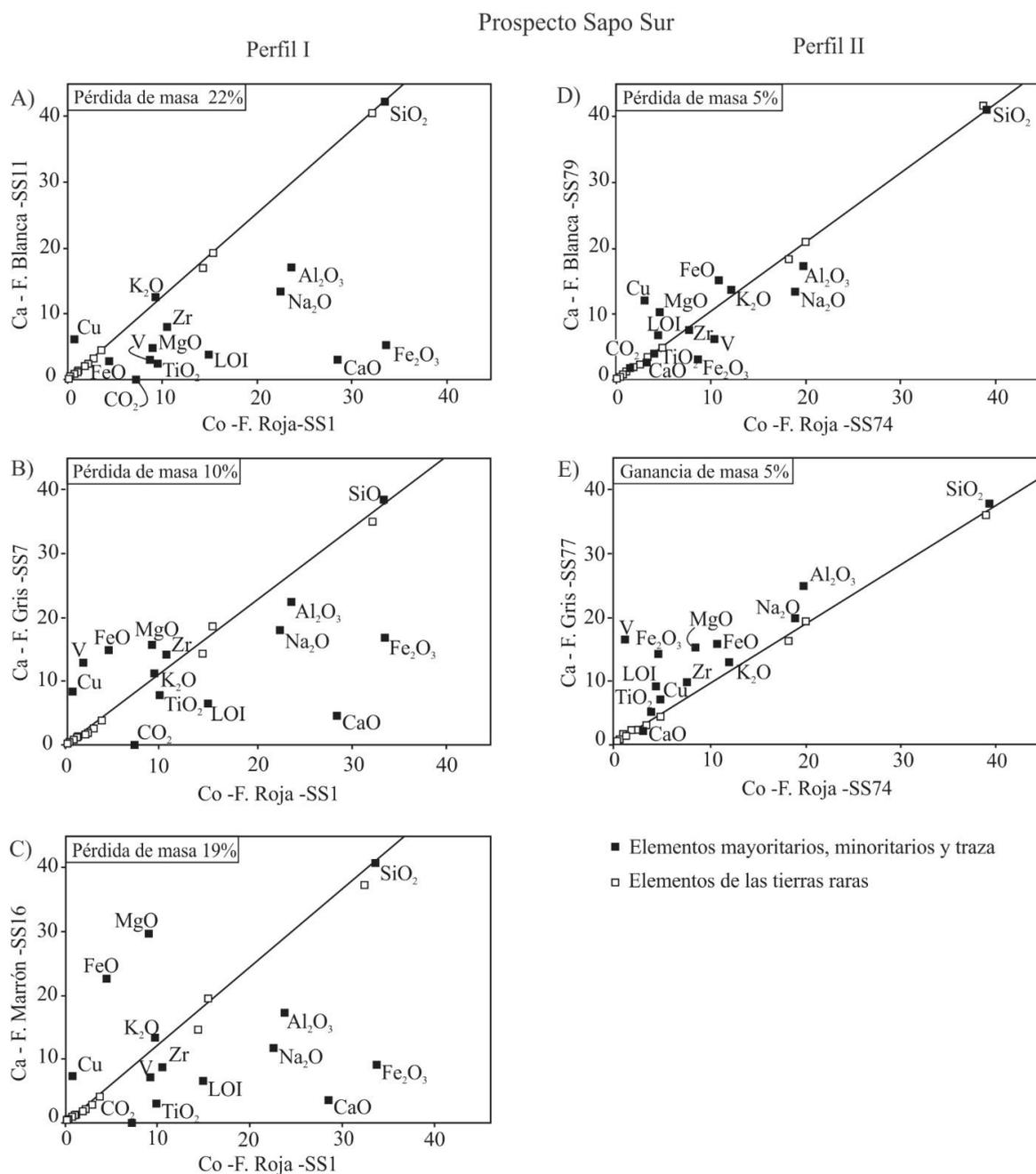


Figura 4.1. Diagramas de la isocona del prospecto Sapo Sur. Perfil I: ubicado en la zona sur del prospecto. A) Areniscas rojas versus areniscas blancas. B) Areniscas rojas versus areniscas grises. C) Areniscas rojas versus areniscas marrones. Perfil II: ubicado en la zona norte del prospecto. D) Areniscas rojas versus areniscas blancas. E) Areniscas rojas versus areniscas grises.

Prospecto Grillo

En el prospecto Grillo, las pérdidas de masa en las areniscas analizadas son mucho menos significativas en comparación con las del prospecto Sapo Sur, con valores que varían entre 1 y 8%. Al igual que en el prospecto Sapo Sur, las menores pérdidas de masa se correlacionan con las mayores concentraciones de cemento carbonático. El Si es inmóvil, sin embargo el K muestra un comportamiento un poco variable en comparación al prospecto Sapo Sur, dado que se comporta prácticamente inmóvil en las areniscas blancas pero presenta pequeñas ganancias en las areniscas grises (Fig. 4.2).

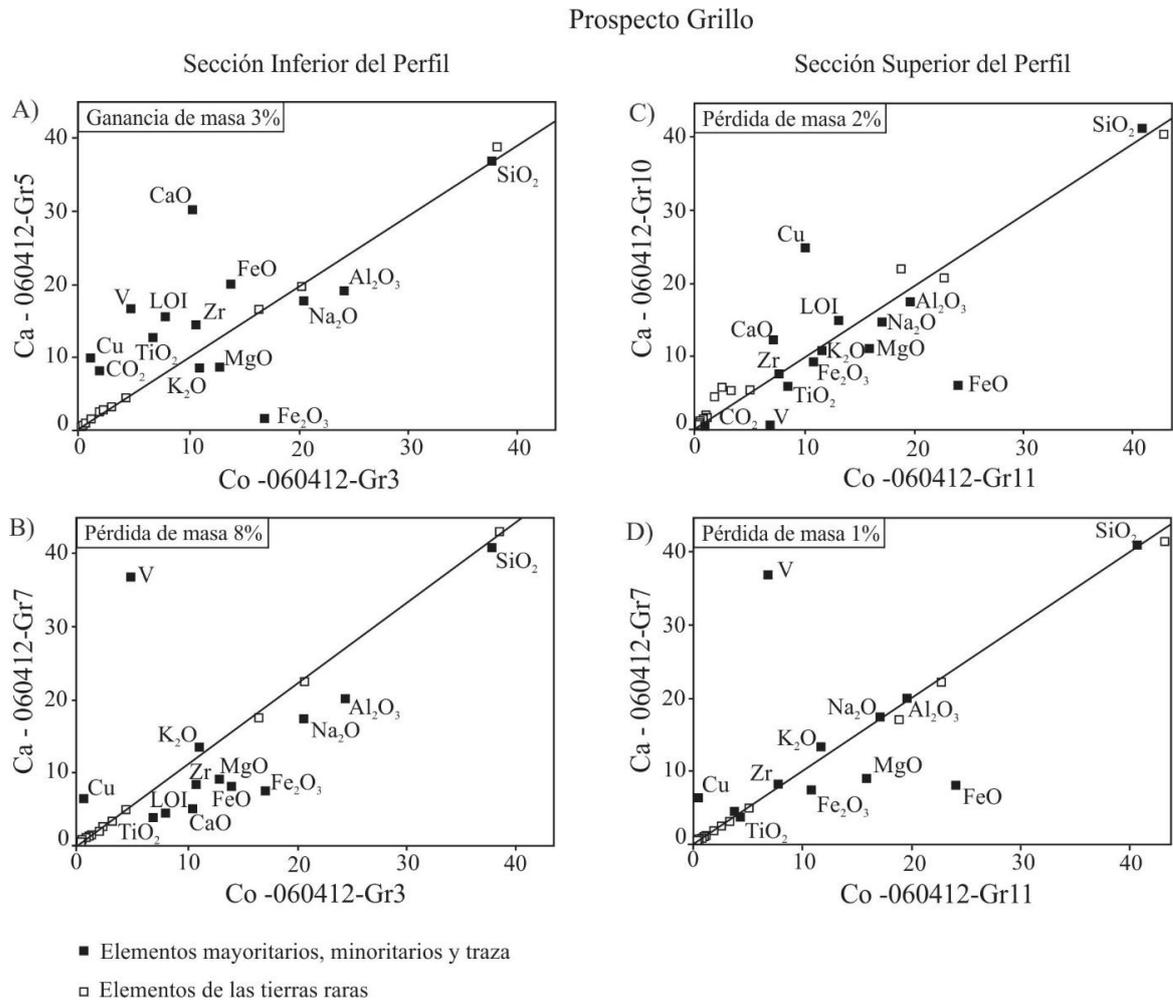


Figura 4.2. Diagramas de la isocono del prospecto Grillo. Sección inferior del perfil A) Areniscas rojas versus areniscas blancas. B) Areniscas rojas versus areniscas grises. Sección superior del perfil C) Areniscas rojas versus areniscas blancas. D) Areniscas rojas versus areniscas grises.

Al, Na, Fe^{2+} (menos en las areniscas blancas de la parte basal del perfil, Gr5) y Mg son removidos de las areniscas blancas y grises, a excepción de las areniscas grises de la parte superior del perfil (Gr11-Gr7) donde Al y Na permanecen constantes (Fig. 4.2). El Fe^{3+} siempre es removido en las areniscas alteradas (Fig. 4.2). El Ti es removido en las areniscas grises de la sección inferior del perfil (Gr3-G7) y de las areniscas blancas de la sección

superior del perfil (Gr11-Gr10), pero es adicionado en las areniscas blancas inferiores (Gr3-Gr5) y permanece inmóvil en las areniscas grises respecto a las areniscas rojas de la sección superior (Gr7-Gr11). En las areniscas blancas de la sección basal, las ganancias de Ti se correlacionan con ganancias de Fe^{2+} . El Zr presenta un comportamiento aleatorio en la sección basal del perfil, pero se comporta como inmóvil en la sección superior.

En todos los perfiles analizados, el V presenta ganancias en las areniscas grises mientras que Cu presenta ganancias en todas las facies de alteración, incluyendo las areniscas blancas, grises y marrones. El U también presenta ganancias pero su concentración total es muy baja como para ser considerado un elemento de anomalía (~menos de 5 ppm, Tablas 4.1, 4.2). Las ganancias de V registradas en las areniscas grises son considerablemente superiores a las ganancias de Cu registradas en las areniscas blancas, grises y marrones (Fig. 4.3).

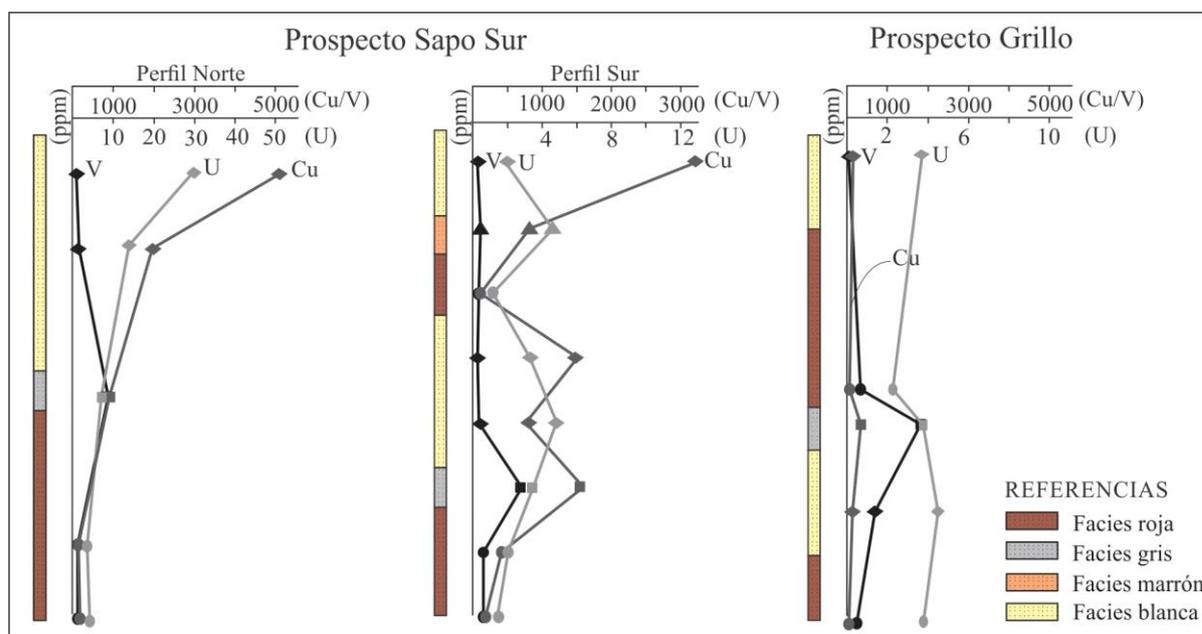


Figura 4.3. Concentraciones de Cu, V y U en las distintas facies de areniscas de los prospectos Sapo Sur (perfil norte-perfil sur) y Grillo.

4. 4. DISCUSIÓN

La decoloración de las areniscas rojas se genera por la interacción de sus aguas de formación con los hidrocarburos y fluidos asociados que migran hacia las areniscas rojas. Esta interacción da lugar al desarrollo de un sistema redox que genera la reducción del Fe^{3+} a Fe^{2+} y como el Fe^{2+}_{aq} es lixiviado, las areniscas rojas son decoloradas (sección 3.4.2). El proceso de alteración generado da lugar a variaciones químicas durante la alteración de las areniscas rojas a las areniscas blancas, grises y marrones por la interacción con los hidrocarburos. Como las muestras presentan una composición modal similar, se establece que las variaciones

geoquímicas observadas se corresponden con variaciones en los minerales diagenéticos y están por lo tanto asociadas a los procesos que se desarrollaron durante la interacción areniscas rojas-hidrocarburos.

4. 4. 1. Movilización de los elementos entre las areniscas rojas y las areniscas blancas

El arribo de los hidrocarburos en las areniscas rojas dio lugar a reacciones redox debido a la interacción con los minerales autigénicos y aguas de formación que resultaron en el incremento de la porosidad de la roca por la disolución de clastos y cementos autigénicos. Este incremento de la porosidad se ve reflejado en las pérdidas de masa obtenidas.

Los hidrocarburos migran asociados a aguas de formación que llevan disueltos otros compuestos orgánicos como inorgánicos. Los ácidos orgánicos (Carothers y Kharaka 1978) en particular, tienen la capacidad de disolver a los carbonatos y aluminosilicatos (feldespatos y fragmentos volcánicos) y de formar complejos organometálicos con el Al, p. ej. $[AlC_2O_4 \cdot 4H_2O]^+$ (Surdam *et al.* 1989). Como estos complejos son solubles pueden ser transportados y removidos dando lugar a las pérdidas de Al. Esto demuestra que el Al, aunque es considerado un elemento comúnmente inmóvil, puede ser movilizado, como ya fue postulado por otros autores (p. ej. Heaszeldine *et al.* 2000). Las pérdidas de Na y Mg también pueden ser explicadas por la disolución de los clastos. El Mg presenta un comportamiento similar al del Fe^{2+} , de este modo en las areniscas blancas SS11 y Gr10 ambos elementos fueron removidos mientras que en la muestra SS79 (areniscas blancas) fueron adicionados, solamente en la muestra Gr5 (areniscas blancas) el Mg fue removido y el Fe^{2+} agregado. Si bien durante la migración de hidrocarburos predominaron los procesos de disolución, también precipitaron nuevos minerales. Este comportamiento del Mg y Fe^{2+} obedece a la relación de estos elementos con la esmectita que precipitó en las areniscas blancas durante el proceso de decoloración. De este modo cuando la disolución >>> precipitación (esmectita), Mg y Fe^{2+} presentan pérdidas (SS11, Gr10) mientras que si disolución > precipitación, Mg y Fe^{2+} presentan ganancias por una mayor precipitación de esmectita. En la muestra Gr5 la disolución >>> precipitación como se observa por las pérdidas de Mg, sin embargo las ganancias de Fe^{2+} se deben a la presencia de minerales pesados dada su correlación positiva con las ganancias de Ti registradas para esta muestra (p. ej. titanomagnetita).

Para la precipitación de esmectita, además de Fe y Mg se requieren otros iones, como el Si y el Al con una relación $Si > Al$. Por ende, todo el Si y solo parte del Al que fue liberado por la disolución de los clastos fueron utilizados para la precipitación de la esmectita y el Al en exceso fue eliminado del sistema, situación coherente con la inmovilidad del Si y la

pérdida del Al registrados en el balance de masas. Es decir que el Si participó en el proceso de alteración pero fue retenido en proporciones similares (Whitbread y Moore 2004) debido a que todo el Si lixiviado de los clastos y cementos, precipitó en nuevas fases minerales (p. ej. esmectita).

Si bien los feldespatos son susceptibles a la alteración, hay una gran diferencia entre los feldespatos de composiciones intermedias que se alteran con facilidad y los feldespatos alcalinos (albita, ortosa) que son mucho más resistentes (Pittman 1979). Es por ello que los crecimientos secundarios de albita y los clastos detríticos de feldespato potásico no fueron disueltos; el Na eliminado de las areniscas es atribuido al Na de los feldespatos calcosódicos. Esto explicaría el carácter inmóvil del K en la transferencia de masas. La estabilidad del feldespato potásico por reacción con los hidrocarburos ha sido comprobada experimentalmente (Kastner y Siever 1979) y en otros reservorios de hidrocarburos -como en el campo Devónico-Carbónico Clair- se registró la precipitación de feldespato potásico durante la recarga de hidrocarburos al reservorio (Mark *et al.* 2008).

Las reacciones redox entre los hidrocarburos y la hematita generaron la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+}_{aq} , dando lugar a la pérdida de Fe^{3+} en el balance de masas. La ausencia de H_2S en el sistema inhibió la precipitación de pirita, comúnmente desarrollada en estos ambientes, y favoreció la remoción del Fe^{2+}_{aq} de las areniscas, aunque parte fue retenido en la esmectita.

Las reacciones de disolución generaron un incremento en la concentración del CO_2 y con ello un aumento de la P_{CO_2} . Dado que la alcalinidad estaba dominada por los ácidos orgánicos, un aumento de la P_{CO_2} debió producir la precipitación de un nuevo carbonato (calcita II) (Surdam *et al.* 1984 y 1989). Este carbonato póstumo en la secuencia mineral descrita para las muestras alteradas (sección 3.4, Fig. 3.22) es el responsable de las menores pérdidas (prospecto Sapo Sur; Tabla 4.5) e incluso ganancias (prospecto Grillo; Fig. 4.2) de masa en las areniscas blancas respecto a las rojas, dado que su precipitación obturó la porosidad incrementada durante los procesos iniciales de disolución.

El Ti y Zr, dos elementos considerados inmóviles en varios ambientes geológicos, presentan un comportamiento poco definido en el análisis de masa de las areniscas alteradas por los hidrocarburos en el Grupo Neuquén. En los pares de muestras analizados, estos elementos a veces se comportan como inmóviles, comportamiento esperado, otras veces como móviles y las causas pueden obedecer a: i) variaciones en la litología inicial, p. ej. contenido variable de los minerales pesados (Whitbread y Moore 2004); aunque sea en porcentaje no cuantificable puede generar variaciones en las concentraciones (ppm) de estos elementos y sin embargo no afectar la aplicación del método en las rocas sedimentarias, ii) el Zr podría haber

sido movilizado por la circulación de fluidos acuosos a bajas temperaturas (Schmidt *et al.* 2005) y iii) el Ti^{4+} al igual que el Al, pudo haber sido transportado formando complejos con los ácidos orgánicos (Salmien *et al.* 2005).

4. 4. 2. Movilización de los elementos en el frente redox

El frente redox representa la interfase entre el sector oxidante (areniscas rojas) y el sector reductor (areniscas blancas) del sistema redox. Este frente redox representa una zona de transferencia cuya asociación mineralógica previamente descrita en el capítulo 3 (sección 3.3.5.1) (abundante esmectita \pm interestratificado clorita-esmectita \pm interestratificado illita-esmectita \pm hematita secundaria \pm cuarzo microgranular), se ve reflejada en el análisis del balance de masas. El Al, que fue removido de las areniscas blancas, migró aguas abajo hacia el contacto con las areniscas rojas donde el cambio en las condiciones de Eh pudo haber generado la desestabilización de los complejos organometálicos que transportaban el Al, precipitando en abundante esmectita e interestratificado clorita-esmectita. De este modo, el Al removido de las areniscas blancas fue rápidamente precipitado en las areniscas grises, llegando a generar menores pérdidas o inclusive ganancias de este elemento (SS77). Esto demuestra que el Al puede ser movilizado a pequeña escala, si bien es inmóvil a mayor escala, a la temperatura y pH esperados a profundidades moderadas (1-3 km) en sedimentos silicoclásticos (Bjørlykke *et al.* 1995).

En el prospecto Grillo, parte del Al habría sido utilizado para la precipitación del interestratificado illita-esmectita, mineral que sugiere temperaturas algo mayores durante la alteración de las areniscas ($< 90^{\circ}C$) (Worden y Morad 2000) que en el prospecto Sapo Sur. La presencia del interestratificado illita-esmectita con 70% a 80% de capas de illita explicaría la movilidad del Al y del K, elementos que fueron removidos de las areniscas blancas (Gr5 y Gr10) y adicionado en las areniscas grises (Gr7).

Las menores pérdidas, e incluso las ganancias de Fe^{3+} en las areniscas grises del prospecto Sapo Sur, se ven reflejadas en la precipitación de hematita secundaria junto con esmectita en esta facies. En el prospecto Grillo el Fe^{3+} es siempre removido dado que no se halló hematita secundaria.

En el prospecto Sapo Sur, menores pérdidas e incluso ganancias de Al y Na en el frente redox junto con ganancias de Fe^{2+} y Mg están asociadas a la precipitación de abundante esmectita e interestratificado clorita-esmectita. En el prospecto Grillo, la menor cantidad de esmectita (interestratificado illita-esmectita es aún más subordinado) en las areniscas grises y la ausencia del interestratificado clorita-esmectita, resultaron en la remoción de Na, Al, Fe^{2+} y

Mg. Es decir que la movilidad de Na, Al, Fe^{2+} y Mg en el frente redox depende de la relación entre la disolución de los clastos en las areniscas blancas y la precipitación de minerales en el frente redox: relación disolución/precipitación. En el prospecto Sapo Sur, una alta tasa de disolución/precipitación evidenciada en mayores pérdidas de masa en las areniscas blancas y en abundante esmectita \pm interestratificado clorita-esmectita en el frente redox, generaron ganancias de Na, Al, Fe^{2+} y Mg e incluso ganancias de masa en las areniscas grises (Fig. 4.1). En el prospecto Grillo, la disolución es menor evidenciado en el balance de masas con menores pérdidas de masa en las areniscas blancas, acompañado de una menor esmectización en las areniscas grises.

En las inmediaciones del área del prospecto Grillo, la ausencia de minerales secundarios característicos de condiciones más oxidantes, hematita, y de condiciones más reductoras, interestratificado clorita-esmectita, sugiere menores fluctuaciones en la posición del frente redox que en el área del prospecto Sapo Sur durante la alteración (sección 3.4.3).

4. 5. CONCLUSIÓN

Durante el proceso de decoloración de las areniscas rojas se generó un sistema redox donde las areniscas rojas representaban el compartimento oxidante, las areniscas blancas el compartimento reductor y las areniscas grises y marrones el frente redox.

De acuerdo al balance de masas realizado se observó que Si, K y ETR fueron los elementos inmóviles del sistema. Una mayor estabilidad de los feldespatos alcalinos habría generado la inmovilidad del K, el Si habría sido retenido en la esmectita neoformada y de acuerdo a lo esperado, los ETR no se movilizaron en condiciones sedimentarias. En el prospecto Grillo, débiles ganancias de K en las areniscas grises y pérdidas en las blancas son consistentes con la precipitación de interestratificado illita-esmectita en las areniscas grises, a expensas del K liberado de las areniscas blancas adyacentes.

La movilidad del Al probablemente se generó por la formación de complejos solubles con los ácidos orgánicos, de los cuales precipitó en las areniscas grises del frente redox para formar las arcillas, evidenciando la movilidad de este elemento solo a pequeña escala (cortas distancias). El comportamiento del Al, Na, Mg y Fe^{2+} parece haber estado asociado a la relación entre la tasa de disolución de los clastos y cementos y la tasa de precipitación de esmectita \pm interestratificado clorita-esmectita.

4. 6. BIBLIOGRAFÍA

Bjørlykke, K., Aagaard, P., Egeberg, P.K. y Simmons, S.P. 1995. Geochemical constraints from formation water analyses from the North Sea and the Gulf Coast Basins on quartz,

- feldspar and illite precipitation in reservoir rocks. En Cubitt, J.M. y England, W.A. (eds.) *The Geochemistry of Reservoirs*. Geological Society Special Publication 86: 33-50.
- Carothers, W.W. y Kharaka, Y.K. 1978. Aliphatic acid anions in oil-field waters- Implications for origin of natural gas. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 62: 2441-2453.
- Fleet, A.J. 1984. Aqueous and sedimentary geochemistry of the rare earth elements. En Henderson, P. (ed.) *Rare Earth Element Geochemistry*: 343-369. Amsterdam, Elsevier.
- Fralick, P. 2003. Geochemistry of clastic sedimentary rocks: ratio techniques. En Lentz, D.R. (ed.) *Geochemistry of Sediments and Sedimentary Rocks: Evolutionary Considerations to Mineral Deposit-Forming Environments*. Geological Association of Canada, *Geotext* 4: 85-103.
- Grant, J.A. 1986. The Isocon diagram-A simple solution to Gresen's equation for metasomatic alteration. *Economic Geology* 81: 1976-1982.
- Grant, J.A. 2005. Isocon analysis: A brief review of the method and applications. *Physics and Chemistry of the Earth* 30: 997-1004.
- Gresens, R. L. 1967. Composition-volume relationships of metasomatism. *Chemical Geology* 2: 47-55.
- Haszeldine, R.S., Macaulay, C.I., Marchand, A., Wilkinson, M., Graham, C.M., Cavanagh, A., Fallick, A.E. y Couples, G.D. 2000. Sandstone cementation and fluids in hydrocarbon basins. *Journal of Geochemical Exploration* 69: 195-200.
- Kastner, M., y Siever, R., 1979. Low temperature feldspars in sedimentary rocks. *American Journal of Science* 279: 435-479.
- Mark, D.F., Green, P.F., Parnell, J., Kelley, S.P., Lee, M.R. y Sherlock, S.C. 2008. Late Palaeozoic hydrocarbon migration through the Clairfield, West of Shetland, UK Atlantic margin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72: 2510-2533
- Pittman, E. 1979. Porosity, diagenesis and productive capability of sandstone reservoirs. En Scholle, P.A., y Schluger, P.R. (eds.) *Aspects of Diagenesis*. Society for Sedimentary Geology Special Publication 26: 159-163.
- Salminen R. (Chief-editor), Batista M.J., Bidovec M., Demetriades A., De Vivo B., De Vos W., Duris M., Gilucis A., Gregorauskiene V., Halamic J., Heitzmann P., Lima A., Jordan G., Klaver G., Klein P., Lis J., Locutura J., Marsina K., Mazreku A., O'Connor P.J., Olsson S.Å., Ottesen R.-T., Petersell V., Plant J.A., Reeder S., Salpeteur I., Sandström H., Siewers U., Steenfelt A. y Tarvainen T. 2005. *Geochemical Atlas of Europe, Part 1 "Background Information, Methodology and Maps"*. Geological Survey of Finland, 526p.
- Schmidt, C., Rickers, K., Wirth, R., y Nasdala, L. 2005. Low-temperature Zr mobility: experimental study of zircon interaction with aqueous fluids. En *Jahresbericht / Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY. Annual report, HASYLAB*: 1107-1108.
- Surdam, R.C., Boese, S.W. y Crossey, L.J. 1984. The chemistry of secondary porosity. En McDonald, O. y Surdam, R. (eds.) *Clastic diagenesis*. American Association of Petroleum Geologists Memoir 37: 127-149.
- Surdam, R.C., Crossey, L.J., Hagen, E.S. y Heasler, H.P. 1989. Organic-Inorganic interactions and sandstone diagenesis. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 73: 1-32.
- Whitbread, M.A. y Moore, C.L. 2004. Two litho-geochemical approaches to the identification of alteration patterns at the Elura Zn-Pb-Ag deposit, Cobar, New South Wales, Australia: use of Pearce Element Ratio analysis and Isocon analysis. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 4: 129-141.

Worden, R.H. y Morad, S. 2000. Quartz cementation in oil field sandstones: a review of the key controversies. En Worden, R.H. y Morad, S. (eds.) Quartz cementation in Sandstones. International Association of Sedimentologists Special Publication 29: 1-20.

CAPÍTULO V

MINERALIZACIÓN DE Cu EN LAS ARENISCAS DEL GRUPO NEUQUÉN, DORSO DE LOS CHIHUIDOS Y DORSAL DE HUINCUL

5. 1. INTRODUCCIÓN

Los yacimientos de cobre hospedados en rocas sedimentarias se clasifican en dos tipos: i) el tipo Kuperschiefer, que consiste en yacimientos hospedados en rocas sedimentarias carbonosas o con alto contenido de materia orgánica, formadas en ambientes lacustre o marino somero, que suprayacen secuencias de red-beds y ii) el tipo *red-bed* en el cual la mineralización se aloja en rocas clásticas grises dentro de sucesiones dominadas por capas rojas, generalmente en el contacto entre las unidades rojas y grises (Hitzman 2005). El origen de la mineralización en ambas clases ha sido atribuido a la interacción de fluidos oxidantes que transportan cobre en solución con la roca reductora que contiene pirita (Kirkham 1989, Brown 2005, Hitzman *et al.* 2005) y/o a mezcla de fluidos (Sutton y Maynard 2005).

En este capítulo se describen las mineralizaciones de cobre alojadas en las areniscas cretácicas del Grupo Neuquén en prospectos seleccionados del Dorso de los Chihuidos (DCh) y de la Dorsal de Huincul (DH). A escala regional se analizan la relación entre la mineralización y las areniscas alteradas (decoloradas) e impregnadas con bitumen (descriptas en el capítulo 3), su disposición y yacencia en el campo. Se describen la mineralogía, las asociaciones minerales, su zonación, la secuencia paragenética, se infieren las condiciones de precipitación (Eh-pH- fH_2S) y la evolución de las condiciones físico-químicas del sistema. Se correlaciona la geoquímica de superficie y de subsuelo con el fin de obtener un modelo geoquímico para la depositación de la mineralización hipogénica y su transformación durante la alteración supergénica posterior.

5. 1. 1 CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LAS MINERALIZACIONES DE Cu ESTUDIADAS

Los prospectos de Cu (Pb-V-Ag-U) hospedados en rocas sedimentarias de Neuquén representan los recursos minerales metalíferos más importantes que posee la provincia. Estos prospectos son numerosos (20 en total), pero sus tamaños y tenores de Cu están aún por debajo de las reservas de Cu que presentan yacimientos similares a escala mundial. Estos proyectos han sido explorados por varias compañías mineras (capítulo 1). En el año 2006 la empresa minera Orión del Sur S.A. se hizo adjudicataria de los depósitos de cobre sedimentario de la Cuenca Neuquina. Durante el período 2007-2012, la mencionada compañía desarrolló varias campañas de exploración que incluyeron mapeo, muestreo geoquímico, 6.595m lineales de tomografía eléctrica con desarrollo de perfiles 2D y 3D y 13.300 m de perforación de circulación directa e inversa. La compañía delimitó cinco manifestaciones de cobre en el flanco este del Dorso de los Chihuidos, a lo largo de una zona norte-sur de 30 km

de extensión, a los que denominó Sapo Norte, Sapo Sur, Grillo, Borde Blanco y Loro (capítulo 2; Fig. 2.5). En la Dorsal de Huincul se localizan numerosos prospectos (capítulo 1; Fig. 1.1) de los cuales El Porvenir y Barda González fueron seleccionados para este estudio (capítulo 2; Fig. 2.9).

En el Dorso de los Chihuidos, la mineralización de Cu (V, U) está hospedada en los estratos más permeables de la Formación Huincul, que consisten en canales amalgamados con una orientación general NNO-SSE y un espesor que varía entre 10 y 30 m. La secuencia sedimentaria completa buza suavemente entre 2° y 5° hacia el este. Las estimaciones de los recursos inferidos fueron realizadas por la compañía minera [Orión del Sur \(2012\)](#). El prospecto **Sapo Norte (37°44'S-69°27'O)** tiene una superficie de 300 ha y 3 km de extensión a lo largo de los paleocanales principales del área. Presenta dos niveles con mineralización, el nivel superior con 6 m de espesor y una ley media de 0,22% Cu y un nivel inferior de apenas 2 m de espesor pero con una ley media de 0,90% Cu. Estos estratos mineralizados tienen una ley media de V de 0,10% y es el segundo metal más importante luego del Cu. El prospecto **Sapo Sur (37°47'S-69° 28'O)** tiene una superficie de 2500 ha, 6 km de extensión y está atravesado por una serie de cañadones de orientación este-oeste y 80 m de profundidad donde la mineralización queda expuesta en superficie. En el sector central del prospecto, la mineralización está hospedada en tres niveles que en total suman un espesor de 30 m y disminuye hacia el norte, donde el espesor promedio es de 10 m. Con recursos inferidos de 116 Mt y una ley media de 0,3% Cu, el prospecto Sapo Sur representa la mineralización de Cu hospedada en rocas sedimentarias de mayor tamaño en la Cuenca Neuquina. El prospecto **Grillo (37°5'S-69°28'O)** tiene un área de 600 ha y la mineralización está expuesta a lo largo de cañadones donde se identificaron dos niveles mineralizados con 10 y 4 m de espesor y hasta 1% de Cu con una ley media de 0,30%. Al igual que en los otros prospectos, el V es el segundo metal más abundante. El prospecto **Borde Blanco (37°55'S - 69°27'O)** ocupa un área de 750 ha donde se desarrollan dos niveles con mineralización, el superior con 5 m de espesor y el inferior con un espesor variable entre 5 y 8 m. La ley media de Cu es de 0,30%, con sectores que exceden el 1,5%. Vanadio siempre acompaña al Cu. El prospecto **Loro (37°55 'S - 69° 20'O)** se encuentra en la porción más austral del DCh y más hacia el este que el resto de los prospectos localizados en esta estructura. Ocupa un área de aproximadamente 1400 ha, sin embargo la mineralización se encuentra hospedada en los paleocanales ubicados en la parte central del prospecto, que no exceden los 10 m de espesor y se acuñan hacia el sur. Tiene una ley media de 0,18% de Cu. Ag está asociada al Cu en todos los prospecto del DCh, pero debido a sus bajas concentraciones no se realizó el cálculo de recursos para este elemento.

En los prospectos Barda González y El Porvenir ubicados en la Dorsal de Huincul (capítulo 2; Fig. 2.9), la mineralización de Cu se hospeda en los estratos más permeables de las formaciones Huincul y Portezuelo, que consisten en canales fluviales compuestos por areniscas y niveles conglomerádicos.

El prospecto **Barda González (38°51' S-69° 00' O)** (capítulo 2; Fig. 2.11) ocupa un área de 10 ha y se aloja en las areniscas de la Formación Portezuelo. Del mismo modo que en el DCh, la mineralización de Cu se hospeda en los canales amalgamados que se presentan prácticamente subhorizontales. La mineralización se extiende en un frente de 600 m de ancho por 2.000 m de largo en sentido nor-noreste y tiene un espesor total de 30-40 m. Presenta recursos inferidos de 75 Mt y una ley media de 0,25% Cu ([Orión del Sur 2012](#)).

El prospecto **El Porvenir (39° 09' S-69° 32' O)** (capítulo 2; Fig. 2.12) se localiza en el sector sur de la Dorsal de Huincul y se hospeda en la Formación Huincul; la Formación Candeleros se encuentra alterada en esta zona pero carece de mineralización o es incipiente. Los principales niveles mineralizados con cobre se alojan en areniscas conglomerádicas y están alineados a lo largo de una meseta de orientación NNE-SSO de 2,5 km de extensión. Los cuerpos son de forma tabular a lenticular, tienen escasa extensión longitudinal y espesores de 1-3 m. Presenta recursos inferidos de 3,7Mt con una ley media de 0,35% Cu ([Orión del Sur 2008](#)).

5. 2. METODOLOGÍA

5. 2. 1. Trabajos de campo y de laboratorio preliminares

Numerosas campañas de reconocimiento se llevaron a cabo en los prospectos seleccionados con el objetivo de obtener muestras de areniscas mineralizadas, determinar su yacencia y tipificar las asociaciones minerales. Como la mineralización presenta una distribución más bien errática pero siempre localizada en las areniscas alteradas, las zonas decoloradas fueron mapeadas en los distintos prospectos (sección 3.3.1; Fig. 3.1). Durante los trabajos de campo se recolectaron muestras (n = 120) de rocas mineralizadas, que luego fueron cortadas y pulidas para obtener una mejor visualización.

En la zona del Dorso de los Chihuidos, se seleccionaron secciones NNO-SSE y NE-SO dada la orientación NNO-SSE de los paleocanales que alojan la mineralización, en el prospecto Barda González, secciones NO-SE y SO-NE y en el prospecto El Porvenir, secciones O-E y N-S, levemente inclinadas hacia el NNE-SSO. En estas secciones se digitalizó la información de los sondeos realizados por la empresa Orión del Sur S.A. en las campañas de exploración llevadas a cabo durante los años 2008 y 2012. Se volcaron las facies

de areniscas y la distribución y abundancia de los metales más importantes (p. ej. Cu, V, Pb). La confección de las secciones transversales se realizó utilizando el programa Petra V. 3.9.0 y Corel Draw x6.

Se analizaron e interpretaron los perfiles geoelectricos de subsuelo realizados por la empresa ADL Servicios Geológicos a pedido de la empresa [Orión del Sur S. A \(2012\)](#). El trabajo de la empresa consistió en estudios geofísicos de tomografía eléctrica multielectrodo (TEM) en 2D y 3D, empleando un equipo ARES GF Instrument, de 2000 V – 50 A – 850 W, 660 m de cable inteligente y 120 electrodos de acero inoxidable. Se utilizó una potencia de 10 mV y 600 W. La separación eléctrica fue de 5,5 m lineales, generando de esta manera datos con mayor detalle del subsuelo. Los estudios se realizaron en la zona del Dorso de los Chihuidos donde se obtuvieron un total de 2.046 m en el prospecto Sapo Sur y 4.548,50 m en el prospecto Sapo Norte. La metodología utilizada posee un error cuantificable entre 5 y 10%.

Se procedió al muestreo y a las descripciones de los *cuttings* de perforación de los prospectos Sapo Sur y Grillo del Dorso de los Chihuidos que contienen las mayores concentraciones de cobre y minerales de la serie calcosina/espionkopita, trazas de pirita, además de los minerales de Cu supergénicos. Las muestras de superficie y de subsuelo fueron analizadas por medio de una lupa binocular, donde se describieron los minerales y componentes orgánicos identificados y las relaciones de corte entre los mismos. Se seleccionaron muestras para realizar estudios petro-calcográficos con luz transmitida y reflejada; los cortes petrocalcográficos (n = 80) incluyen muestras de superficie y preparados de *cutting* que fueron impregnados con resina con el fin de obtener una pastilla a partir de la cual se obtuvo el corte petrocalcográfico.

5. 2. 2. Análisis de las muestras por difracción de rayos X

Las muestras de subsuelo con mayor concentración de sulfuros de Cu fueron analizadas con difracción de rayos X para determinar los sulfuros de la serie calcosina-espionkopita y otros minerales de cobre. Las muestras (n = 6) fueron analizadas en la Universidad Nacional del Sur a través del empleo de un difractómetro Rigaku Denki Max 3C, radiación CuK α y monocromador de grafito con 35kv y 15 mA. Las arcillas presentes en las muestras que contienen mineralización de Cu-V (n = 4) fueron analizadas en el Laboratorio Hydrasa de la Universidad de Poitiers (Francia) (metodología en sección 3.2.2.2).

5. 2. 3 Geoquímica de los sondeos y muestras de superficie

La empresa minera Orión del Sur S.A. realizó el muestreo de los sondeos de manera sistemática a cada metro de perforación. La muestra recibió sucesivas etapas de cuarteo y de un peso original de 24 kg se obtuvo una final de 2 kg. Las muestras se analizaron en el laboratorio Alex Stewart de la ciudad de Mendoza, con los controles de standard, duplicado y blanco apropiados. Los análisis se efectuaron de acuerdo al código ICP-AR 42-digestión ácida y lectura por ICP-OES con determinación de 42 elementos. Las muestras cuyos valores superaron el límite de detección de Cu (10000 ppm) se volvieron a analizar por ICP-ORE.

Se seleccionaron muestras (n = 12) representativas de la mineralización en superficie para realizar el análisis químico de los elementos mayoritarios, minoritarios y traza por ICP-ES e ICP-MS, titration para FeO y colometría para CO₂, en Actlabs Laboratory (Activation Laboratories LTD), Ontario, Canadá (Apéndice 5.1).

5. 2. 4 Análisis químico de los minerales

Los análisis químicos de muestras con minerales de Cu-Fe y Cu-V-U (n = 3) fueron realizados con una microsonda electrónica Cameca SX-100 del College of Earth, Ocean and Atmospheric Sciences, Oregon State University. Esta microsonda está equipada con un espectrómetro de longitud de onda dispersiva (WDS) y un espectrómetro de energía dispersiva (EDS) con una delgada ventana para una adecuada detección del elemento. Las condiciones utilizadas fueron 15 kV y 30 nA con un haz de 5 µm de diámetro.

Un segundo grupo de muestras (n = 4) fue analizado con una microsonda electrónica JEOL JXA 8230 de la Universidad Nacional de Córdoba. Esta microsonda está equipada con dos espectrómetros de longitud de onda dispersiva (WDS) y un espectrómetro de energía dispersiva (EDS) integrado al sistema. Las condiciones utilizadas fueron 15 kV y 20 nA con un haz de 1 µm de diámetro.

Los análisis de muestras con sulfuros del prospecto Barda González (n = 2) fueron realizados con una microsonda de electrones Cameca SX-50 equipada con 5 espectrómetros dispersivos en longitud de onda (WDS) y un espectrómetro dispersivo en energía (silicon drift type detector, SDD), de la Universidad Autónoma de Barcelona. Las condiciones utilizadas fueron 20 kV y 20 nA.

5. 3. RESULTADOS

5. 3. 1. Yacencia de la mineralización

La mineralización de cobre está alojada en las areniscas decoloradas (Fig. 5.1) que representan los estratos de mayor permeabilidad de los depósitos fluviales del Grupo Neuquén. Estas rocas alteradas contienen bitumen y restos orgánicos carbonizados subordinados. El bitumen se presenta como impregnaciones en forma de gotas sobre los planos de estratificación (Fig. 5.2A-B), en tubos subhorizontales a discordantes y en forma de pluma (sección 3.3.2, Figs. 3.4-3.6). Macroscópicamente es de color negro a marrón oscuro, presenta brillo céreo y en ocasiones microfracturas concoideas.

Se han observado distintas yacencias de la mineralización, unas de las formas más comunes son las impregnaciones de los planos de estratificación de las areniscas por cobre color y bitumen (Fig. 5.2A-C). El estilo y la extensión de la mineralización de Cu pueden variar desde diseminado en la arenisca a lo largo de grandes extensiones horizontales (Fig. 5.2D), a cuerpos lenticulares y discontinuos, tubos cilíndricos, halos y nódulos con limitada extensión horizontal (Fig. 5.2E); los tubos pueden ser concordantes o discordantes respecto a la estratificación (Fig. 5.3A-D). En estratos de areniscas bien seleccionados y sin heterogeneidades sedimentarias (p. ej. planos de estratificación), se presenta como impregnaciones y motas junto con bitumen (Fig. 5.2F) o en el contacto entre los intraclastos o niveles pelíticos y la arenisca (Fig. 5.2G). Otros estilos de mineralización incluyen contactos entre areniscas y troncos fósiles (Fig. 5.3E-F) y rellenos de zonas de fallas, fracturas y diaclasas (Fig. 5.4).

Los tubos de hidrocarburos están mineralizados. Las paredes de los tubos de hidrocarburos son más lisas y el perfil transversal de los tubos es mucho más redondeado que el de los moldes de los troncos fósiles (Fig. 5.3C). Estos tubos pueden presentarse vacíos, con la mineralización de cobre impregnando las paredes de la caja que lo contiene (Fig. 5.3C) o bien impregnando la arenisca que rellena el tubo y cuando la caja está erosionada, se preserva el relleno del tubo simulando un dique de arena cementado con minerales de cobre (Fig. 5.3D).

Los troncos fósiles se encuentran silicificados y la mineralización de Cu impregna la arenisca en contacto con el tronco (Fig. 5.3E-F). En los estratos que han sido erosionados y el tronco fósil removido de su posición original, ha quedado el molde de la corteza del tronco en la arenisca con mineralización de cobre (Fig. 5.3F). En un corte transversal se observa la forma asimétrica y rugosa del molde de la corteza en la arenisca (Fig. 5.3E). En los prospectos

ubicados en el Dorso de los Chihuidos, los tubos tienen orientaciones preferenciales NO-SE y NE-SO y los troncos fósiles presentan una orientación preferencial NNO-SSE (Fig. 5.5).

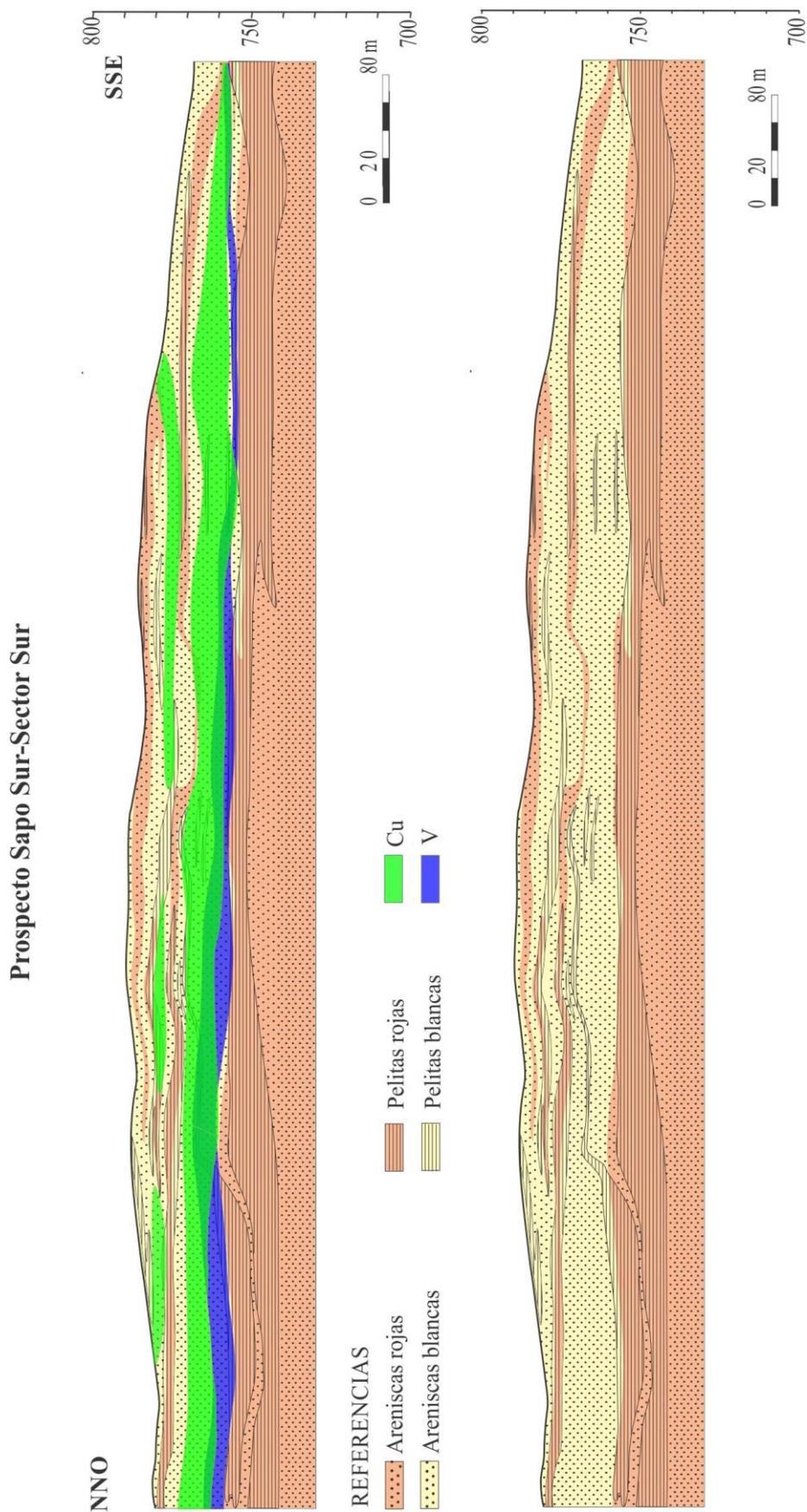


Figura 5.1. Sección NNO-SSE que muestra la intercalación de las areniscas rojas y blancas y la localización de los niveles mineralizados de Cu y V en las areniscas decoloradas (Ortón del Sur S. A. 2012).



Figura 5.2. Yacencia de la mineralización: A-B) Mineralización de cobre e impregnaciones de bitumen en los planos de estratificación (EP). C) Malaquita y azurita en las superficies de estratificación (EP). D) Mineralización diseminada en la roca de caja (EP). E) Halos de cobre y bitumen discordantes con la estratificación (BG). F) Anillos de crisocola rodeados de un halo de bitumen (BG). G) Mineralización de cobre en el contacto del intraclasto pelítico con la arenisca (BG). *EP: El Porvenir, BG: Barda González.*



Figura 5.3. Tubos y troncos mineralizados en los prospectos Sapó Sur y Grillo, Dorso de los Chihuidos. A) Perfil longitudinal de un tubo donde se observan zonas de escape de fluidos. B-C) Vista en planta y corte transversal de un tubo mineralizado con su sección transversal claramente circular. Escala: piqueta dentro del círculo blanco. D) Tubo mineralizado relleno y erosionado. E) Tronco *in situ* cuyo contacto con la roca de caja se encuentra mineralizado. F) Molde de corteza de tronco con mineralización. G) Restos orgánicos vegetales carbonizados asociados a mineralización de cobre. H) Materia orgánica carbonosa con textura vegetal (izq.) y carbonizados (der.). Estos últimos son los que se asocian a la mineralización de cobre (Cc: calcosina).

En las areniscas alteradas también se hallaron restos carbonizados de materia orgánica asociados a la mineralización de cobre (Fig. 5.3G). De acuerdo a sus características macroscópicas se determinaron dos tipos de materia orgánica carbonosa: i) material carbonoso con brillo céreo y hábito fibroso característico de las texturas vegetales (Fig. 5.3H) y ii) material carbonoso con fractura concoidea, hábito masivo y brillo céreo; este material carbonoso se encuentra en contacto neto con el sulfuro de cobre al cual hospeda en forma de venillas.



Figura 5.4. Fallas y diaclasas mineralizadas en el prospecto El Porvenir (A-B) y Sapo Sur (C).

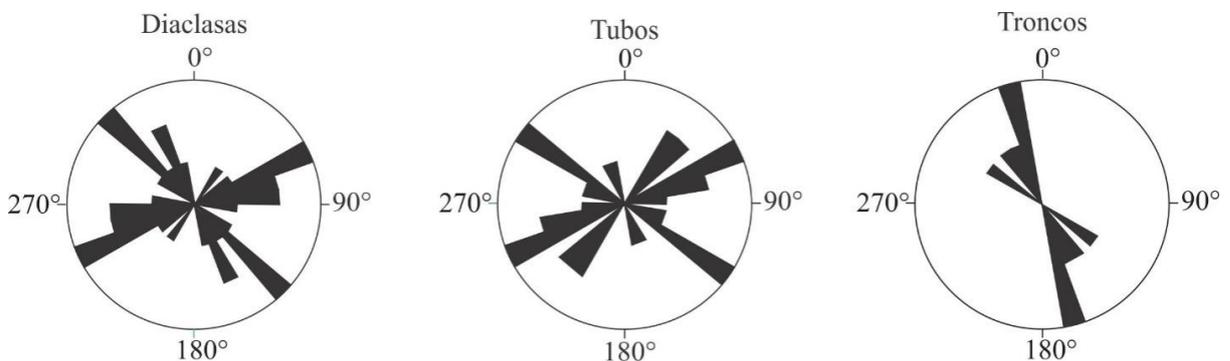


Figura 5.5. Representación gráfica de las medidas del rumbo de las diaclasas, tubos y troncos fósiles en el Dorso de los Chihuidos. Los tubos presentan una orientación NO-SE y NE-SO, que coincide con la orientación de las diaclasas mientras que los troncos presentan una orientación preferencial NNO-SSE, paralela a la dirección principal de los paleocanales.

La mineralización asociada a elementos estructurales es muy común en los prospectos de la Dorsal de Huincul y representa el rasgo más característico del prospecto El Porvenir donde tanto fallas normales como diaclasas están mineralizadas y con abundantes impregnaciones de bitumen (Fig. 5.4A-B). También en los prospectos del DCh se han observado diaclasas con mineralización (Fig. 5.4C) cuyas orientaciones coinciden con la orientación de los tubos mineralizados (Fig. 5.5).

5. 3. 2. Mineralogía de la mena

A escala de la muestra y microscópica, los minerales de cobre rellenan los espacios porales, tanto primarios como secundarios, las cavidades de disolución dentro de los clastos detríticos (principalmente de los feldespatos y fragmentos volcánicos) (Fig. 5.6A), los planos de clivaje de los feldespatos detríticos (Fig. 5.6B) y reemplazan de forma penetrativa a completa los clastos (fragmentos líticos, feldespatos e inclusive al cuarzo) dando lugar al desarrollo de poros sobredimensionados y textura tipo clasto flotante (Fig. 5.6C). También se observó a la mineralización como relleno de venillas inter- e intragranulares (Fig. 5.6D). En las zonas de tubos y troncos, las venillas (cuyos espesores varían de pocos micrones a 2 cm) presentan una orientación sub-paralela y se disponen transversales a la estructura mineralizada; estas venillas están rellenas por minerales supergénicos de Cu y de Cu-V-U. En los afloramientos y en las pequeñas labores (El Porvenir) de los prospectos estudiados, la mayoría de los minerales están oxidados. En las muestras de subsuelo del DCh (*cutting*) la abundancia de los minerales supergénicos decrece con la profundidad, pero aún son dominantes. Los sulfuros están como relictos en el centro del poro rodeados y reemplazados por sulfatos, carbonatos, silicatos, óxidos e hidróxidos de Cu y Fe (Fig. 5.6E-F).

Los sulfuros consisten en calcosina (Cu_2S), djurleita ($\text{Cu}_{1,96}\text{S}$), digenita ($\text{Cu}_{1,8}\text{S}$), anilita ($\text{Cu}_{1,75}\text{S}$), greerita ($\text{Cu}_{1,6}\text{S}$), covellina (CuS) > pirita (FeS_2)-marcasita >>> bornita (Cu_5FeS_4), calcopirita (CuFeS_2) (Apéndice 5.2). Las leyes más altas de cobre corresponden a las zonas en subsuelo donde los sulfuros de cobre fueron preservados. En el DCh, en las zonas donde se registraron las mayores concentraciones de sulfuros de Cu, se ha observado que coinciden con las zonas donde se emplazaron los tubos de hidrocarburos. La intensa alteración supergénica que afectó a los sulfuros de Cu (Fe) en los prospectos y sus tamaños de grano muy fino (entre 5 y 300 μm), dificultan a veces determinar su origen (hipogénico versus supergénico). En el DCh y en el Porvenir cristales de calcita (calcita III, sección 6.3.1.3 y 7.3.1.2) acompañan a los sulfuros de Cu y minerales supergénicos de alta ley.

Pirita está diseminada en las areniscas, en cristales euhédricos (5 a 160 μm) muchas veces reemplazados pseudomórficamente por óxidos de Fe con vestigios del núcleo de pirita (Fig. 5.7A). También se hallaron inclusiones de pirita en cristales de bornita. En el prospecto Barda González se observó una relación inversa entre pirita y los sulfuros de cobre. De este modo, en los sectores alterados con mayor mineralización de Cu, la pirita es escasa y en las areniscas decoloradas que se encuentran por debajo de la mineralización, sus concentraciones aumentan notoriamente (Pons *et al.* 2009).

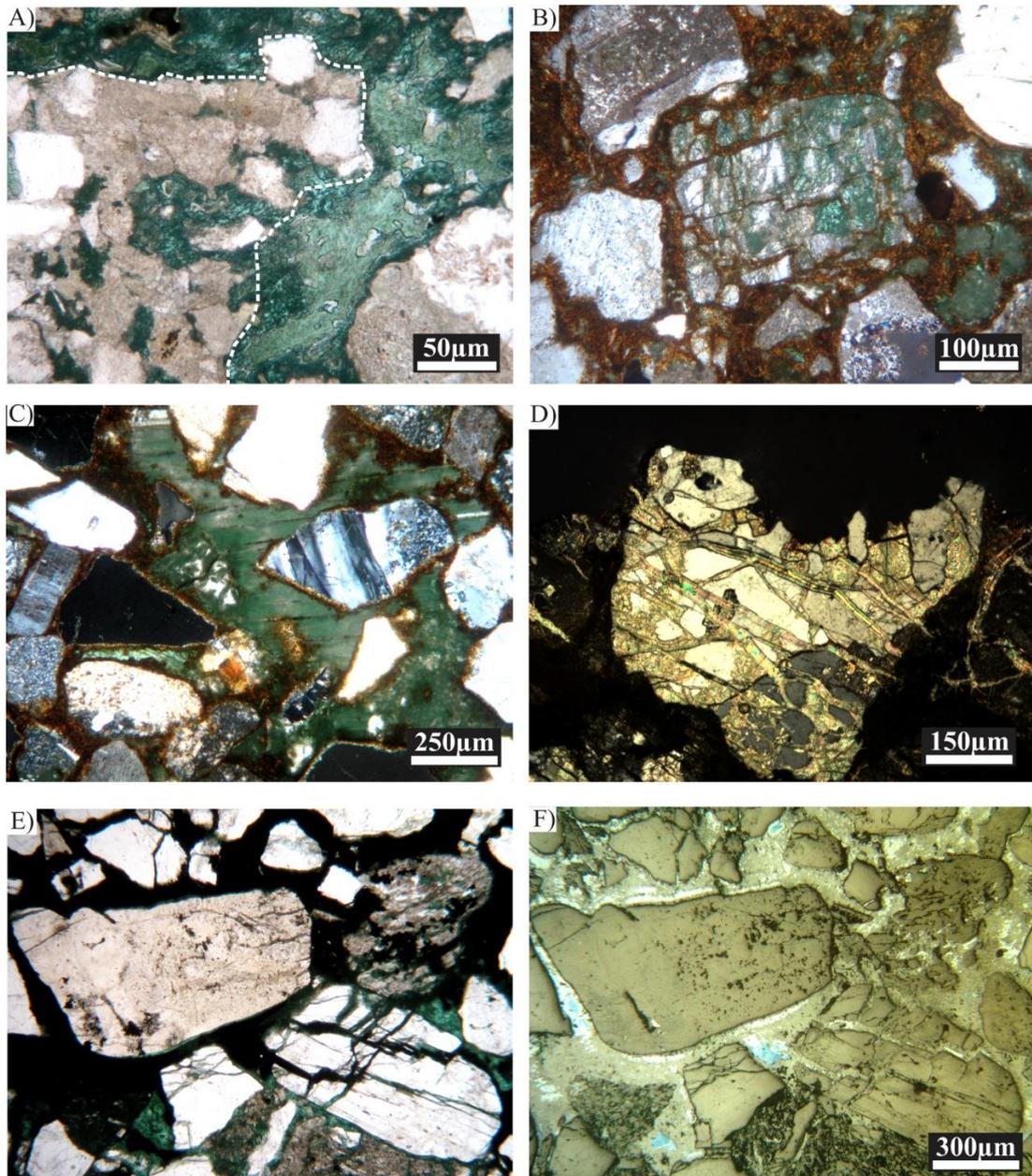


Figura 5.6. Mineralización de cobre en A) cavidades de los fragmentos líticos, B) reemplazo a partir de los planos de clivaje, C) relleno de la porosidad secundaria con textura de clasto flotante, D) relleno de fracturas intra e intergranulares. E-F) Los sulfuros se encuentran como relicto en el centro de los poros y fracturas y son periféricamente reemplazados por los minerales de oxidación.

También pirita y marcasita están diseminadas y asociadas a esmectita en las pelitas alteradas y decoloradas de la Formación Portezuelo en Barda González. En el prospecto Grillo, pirita rellena la porosidad intergranular (Fig. 5.7B). Las composiciones químicas de pirita del prospecto El Porvenir ($n = 16$) $-\text{Fe}_{1-1,05}\text{S}_{1,92-1,97}-$ muestran cantidades trazas de Pb, Mo, Cu, Ag y As (Apéndice 5.3); en uno de los cristales de pirita analizados se detectaron contenidos de Pb de 1,20 a 1,29% (Apéndice 5.3).

Calcopirita y bornita se observaron en cantidades trazas en los prospectos localizados en la DH (Apéndice 5.2). La calcopirita $-\text{Cu}_{1,06-1,08}\text{Fe}_{0,97-1,01}\text{S}_{1,9-1,91}$ (Apéndice 5.3)- se halló en

muestras que contienen pirita y bornita, en cristales relícticos de hasta 20 μm (Fig. 7C). Los análisis químicos muestran trazas de Mo, Ag, As, y Pb en la composición de este sulfuro (Apéndice 5.3). La bornita $-\text{Cu}_{4,97-5,09}\text{Fe}_{0,96-1,05}\text{S}_{3,9-3,93}$ (Apéndice 5.3)- se presenta como parches relícticos en los sulfuros (Fig. 5.7D) y reemplaza a pirita. También contiene trazas de Mo, Pb y Ag (Apéndice 5.3).

Los sulfuros de cobre del grupo calcosina/espionkopita ($[\text{Cu}]_{2-x}\text{S}$) son los más abundantes en los tres prospectos estudiados. Se presentan en cristales anhedrales de hasta 300 μm siempre en contacto con materia orgánica. En el DCh, los difractogramas de rayos X de los sulfuros de Cu muestran las reflexiones con mayor intensidad en 1,87Å, 1,95Å, 1,96Å, 2,38Å y 3,38Å, que corresponden a la djurleita (Fig. 5.8A) y de acuerdo a los análisis químicos hay calcosina y djurleita (Apéndice 5.4). En el prospecto Barda González el sulfuro de Cu más abundante es djurleita ($\text{Cu}_{15,92-16,39}\text{S}_{30,55-30,98}$) con cantidades subordinadas de digenita ($\text{Cu}_{4,9-4,98}\text{S}_{9-9,09}$), anilita ($\text{Cu}_{3,97-4,09}\text{S}_{6,93-7,02}$) y greerita ($\text{Cu}_{7,93}\text{S}_{5,05}$) (Apéndice 5.4). En el prospecto El Porvenir predomina calcosina ($\text{Cu}_{1,99-2,02}\text{S}_{0,97-1}$) con digenita ($\text{Cu}_{9,01}\text{S}_{4,89}$), anilita ($\text{Cu}_{6,94-7,03}\text{S}_{3,93-4,03}$) y greerita ($\text{Cu}_{7,81}\text{S}_{4,95}$) subordinadas. Los análisis químicos de estos sulfuros tienen trazas de Mo, Pb, Ag y As (Apéndice 5.4). En todos los prospectos analizados, la mayoría de los sulfuros de cobre contienen cantidades menores a trazas de Ag; en algunos casos el contenido es elevado, hasta 11,85% en peso de Ag (Apéndice 5.5).

En el prospecto Grillo (DCh), en las muestras de subsuelo de las areniscas alteradas y mineralizadas en contacto con las areniscas rojas subyacentes, digenita-anilita reemplazan a pirita en sus bordes y a través de fracturas (Fig. 5.7B) y el intercrecimiento lamelar de calcosina/djurleita reemplaza pseudomórficamente cubos de pirita (Fig. 5.7E). En Barda González, djurleita reemplaza a bornita/calcopirita y a su vez es reemplazada en los bordes por digenita y anilita. En el prospecto El Porvenir, calcosina está en granos anhedrales que: a) reemplaza a bornita y a pirita (Fig. 5.7D), b) está intercrecida y/o reemplazada por minerales del grupo calcosina-espionkopita (Figs. 5.7D, F) y c) rellena por completo los espacios inter e intragranulares (Fig. 5.7G).

Covellina es el sulfuro de Cu más tardío y reemplaza a los sulfuros del grupo calcosina-espionkopita y a calcopirita (Fig. 5.7C); en muestras con bornita, covellina reemplaza a calcosina y ésta a bornita (Fig. 5.7D). Es común en cristales laminares micrométricos que reemplazan los bordes cristalinos y menos frecuente como reemplazo centrífugo, desde el centro hacia el borde cristalino (Fig. 5.7H) o como reemplazo masivo del sulfuro previo. La composición química de covellina en los prospectos Barda González y El Porvenir es $\text{Cu}_{1,1,02}\text{S}_{0,98-1}$ y $\text{Cu}_{1,03}\text{S}_{0,96}$, respectivamente (Apéndice 5.4).

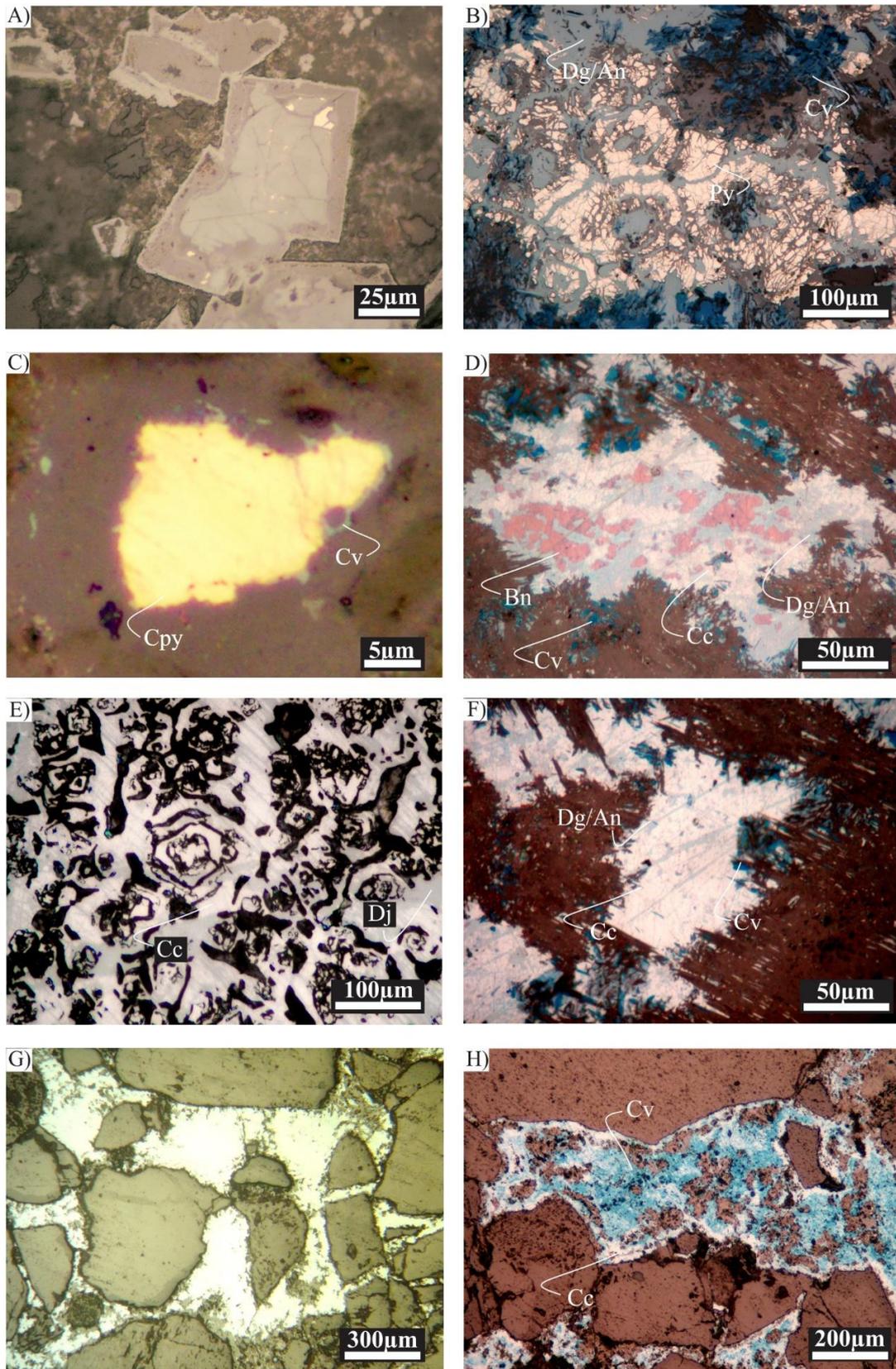


Figura 5.7. A) Reemplazo pseudomórfico de cristales idiomórficos de pirita por con vestigios del sulfuro (Gr). B) Pirita reemplazada por digenita/anilita que a su vez es reemplazada a partir de los bordes por covellina. C) Calcopirita intersticial intergranular rodeada de un anillo azul de covellina (EP). D) Bornita reléctica reemplazada por calcosina, ésta por digenita/anilita y el borde del grano reemplazado por covellina (EP). E) Calcosina reemplazada por digenita/anilita (EP). F) Relleno inter e intragranular de calcosina. G) Calcosina-djurleita reemplaza pseudomórficamente cristales cúbicos de pirita. H) Relleno intergranular de calcosina que

presenta reemplazo centrífugo, desde el centro del grano, por covellina. *Abvs. An: anilita, Bt: bornita, Cc: calcosina, Cpy: calcopirita, Cv: Covellina, Dg: digenita, Dj: djurleita, Py: pirita, Gr: Grillo, EP: El Porvenir, SS: Sapo Sur.*

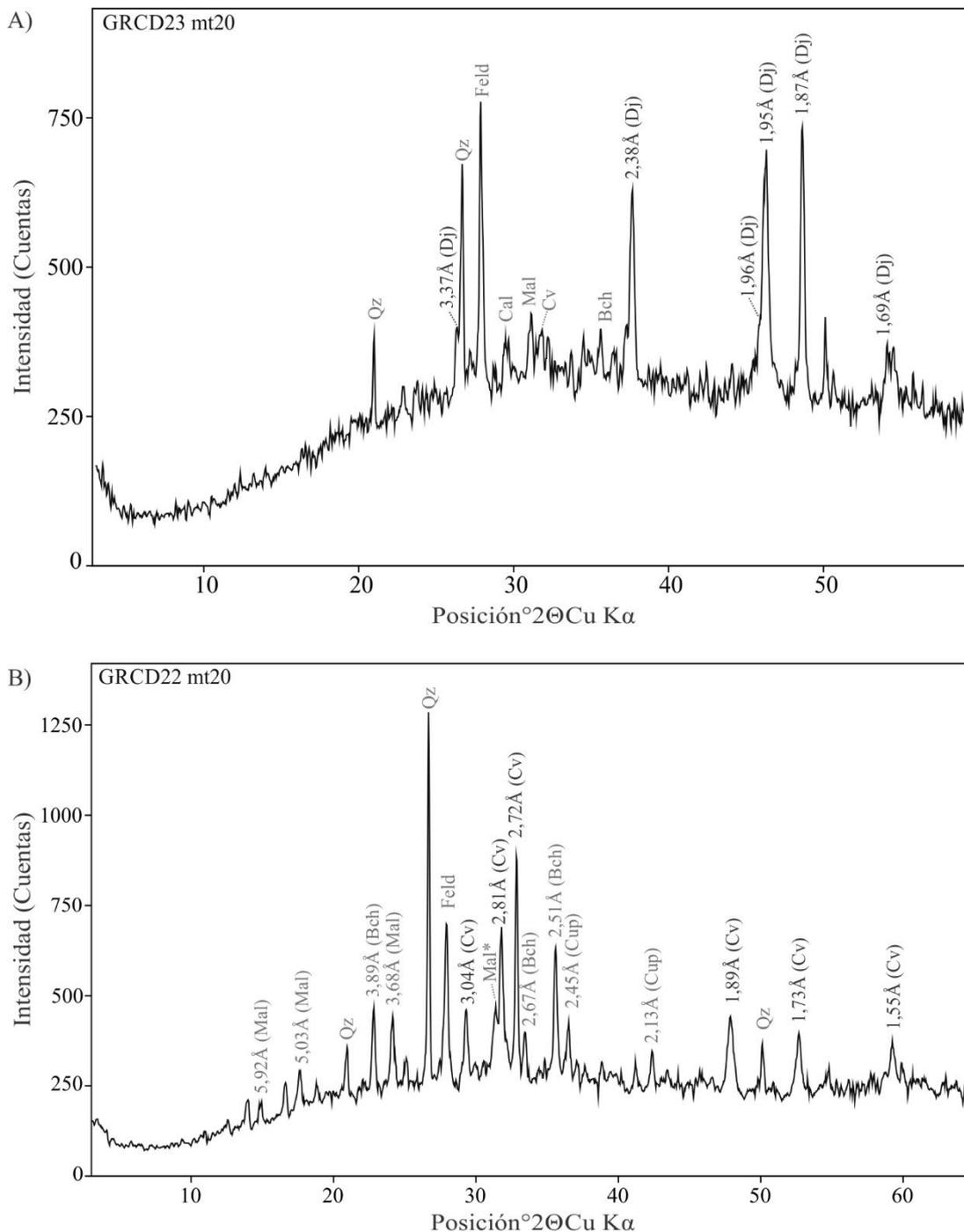


Figura 5.8. Difractogramas de concentrados de sulfuros en muestras de *cutting*. A) Mineralización hipogénica con el reconocimiento de las difracciones principales de la djurleita. B) Mineralización supergénica donde se reconocen las difracciones principales de covellina, brochantita, malaquita y cuprita. Otras reflexiones corresponden a cuarzo y feldespatos (\pm calcita) de la roca hospedante de la mineralización.

La covellina de Barda González contiene trazas de Ag (hasta 0,71% en peso) (Apéndice 5.4). La figura 5.8B muestra el difractograma de covellina del DCh, con sus reflexiones características 2,72Å, 2,81Å, 1,89Å, 3,04Å, 1,73Å y 1,55Å.

De acuerdo a las texturas observadas y analizadas previamente, los sulfuros hipogénicos formados durante la mineralización de las areniscas son pirita, bornita, calcopirita y minerales del grupo calcosina-espionkopita. Covellina es tardía en los tres prospectos y se la considera supergénica. No se descarta que algunas de las especies del grupo calcosina-espionkopita que reemplazan a calcosina, también sean el producto de la alteración supergénica.

En los prospectos del DCh, pirita se observó en el subsuelo (Formación Huincol), en los niveles mineralizados con calcosina-djurleita en contacto con los estratos rojos. En el prospecto Barda González, en subsuelo las areniscas blancas de la Formación Portezuelo tienen pirita y marcasita (hasta 3% del volumen total de roca) y trazas de calcopirita (Pons *et al.* 2009) en el contacto con las pelitas de la Formación Cerro Lisandro. En El Porvenir, donde la mineralización está alojada en paleo-canales fluviales de escaso desarrollo longitudinal cortados por numerosas fallas, no se observó una zonación de los sulfuros.

Los minerales supergénicos consisten en malaquita, azurita, brochantita, crisocola, cuprita, volbortita, carnotita y otros más exóticos como iodargirita, aluminocopiapita, sasaita?, turquesa y atacamita (Apéndice 5.2). También hay trazas de psilomelano intersticial y limonita-hematita (\pm otros óxidos e hidróxidos de hierro p. ej. alumogoethita) (Apéndice 5.2). La abundancia de cada una de estas especies varía de un prospecto a otro. Por ejemplo, en el DCh crisocola es el mineral más abundante con malaquita y brochantita subordinadas mientras que en El Porvenir predomina malaquita con azurita y óxidos-hidróxidos de hierro subordinados (Apéndice 5.2).

Brochantita se presenta en cristales aciculares a prismáticos color verde que reemplazan los bordes cristalinos de calcosina y covellina (Fig. 5.9A), crece en forma drusiforme hacia el centro del poro (Fig. 5.9B) y rellena venillas de escasos milímetros (Fig. 5.9C-E) hasta varios centímetros de espesor.

Malaquita, con texturas que varían de agregados cristalinos muy finos a cristales prismáticos con disposición radiada, está como pátina sobre la superficie de los clastos, relleno de los poros, reemplazo del cemento de calcita previo (Fig. 5.9F) y también es común como relleno de venillas inter e intragranulares (Fig. 5.9E). Cuando desarrolla cristales prismáticos se diferencia de la brochantita por su color verde más apagado y menos translúcido. La azurita se presenta con su típico color azul y brillo vítreo como relleno del espacio intergranular (Fig. 5.9G) y en venillas de espesor micrométrico de tipo inter e intragranulares. En el prospecto El Porvenir, en ausencia de brochantita, la calcopirita está reemplazada en sus bordes por un anillo de covellina y otro anillo más externo de malaquita;

azurita rellena el resto del espacio intergranular (Fig. 5.9G). Brochantita, malaquita y azurita incluyen plumas finas residuales (relictos) de calcosina y/o covellina.

Crisocola $\text{Cu}_{1,88-1,89}\text{Al}_{0,5-0,57}\text{H}_{1,43-1,5}\text{Si}_{2,01-2,03}\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Apéndice 5.6) y un aluminosilicato de Fe-Mg-Cu de hábito esferulítico (presente en el DCh) son los minerales de oxidación más tardíos, post-sulfatos y carbonatos de cobre (Fig. 5.9H). La crisocola es de color celeste-turquesa, tiene brillo céreo a vítreo, rellena cavidades con el típico hábito botroidal, rellena venillas junto con malaquita y brochantita (Fig. 5.9C) y reemplaza estructuras orgánicas previas. Al microscopio presenta una gran variedad de texturas que incluyen agregados microcristalinos hasta cristales fibrosos con disposición bandeada o radial. Generalmente se encuentra asociada a malaquita y a las esferulitas de Fe-Cu-Mg (Fig. 5.9H).

Hematita está en agregados masivos anhedrales o como reemplazo pseudomórfico de los cubos de pirita (Fig. 5.7A). Hacia el borde cristalino, la hematita grada a hidróxidos de hierro de colores más anaranjados y amarillentos con texturas bandeada y botroidal, que también cubren los clastos de las areniscas (Fig. 5.9I-J). Los análisis químicos realizados con EDS y microsonda de electrones corresponden a un hidróxido de Fe-Al-Cu-As (bajos totales; Fig. 5.10A), posiblemente alumogoethita, una variedad de goethita rica en Al. En contacto con los hidróxidos de hierro hay un mineral amarillo (Fig. 5.9I) que según el análisis EDS es un sulfato de hierro y aluminio- probable aluminocopiapita ($\text{Al}_{2/3}\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$)- con trazas de Zn y Ag (Fig. 5.10B).

Iodargirita se halló en el prospecto El Porvenir, en muestras que contienen pirita. El tamaño de los cristales es muy pequeño, por lo que su reconocimiento se realizó a través del microscopio electrónico y con microanálisis con EDS (Fig. 5.10C). También se identificó un mineral secundario de Pb-Al-Fe-P-S (sasaita? $(\text{Al},\text{Fe}^{3+})_{14}(\text{PO}_4)_{11}(\text{SO}_4)(\text{OH})_7 \cdot 83\text{H}_2\text{O}$; (Apéndice 5.7). Este mineral fue hallado en las muestras que contienen pirita con elevado contenido de Pb.

Los óxidos de Cu consisten en cuprita y tenorita; la cuprita rellena microvenillas y espacios abiertos con desarrollo de cristales cúbicos y octaédricos (Fig. 5.9K) en muestras de subsuelo que contienen abundante calcosina-covellina y material carbonoso con la que se encuentra en contacto directo.

En las zonas mineralizadas con abundante bitumen del DCh y de Barda González hay eflorescencias de volbortita, en láminas verdosas (Fig. 5.9L) o amarillentas que rellenan los poros o más común como pátina o *coatings* de los clastos. Asociados a volbortita suelen encontrarse minerales fibrosos de U-V-Cu de color amarillo que parecen tardíos, incluso

posteriores a crisocola (Fig. 5.9M). Las muestras con mayores concentraciones de V y U contienen abundantes minerales arcillosos ricos en Cu (Fig. 5.9N).

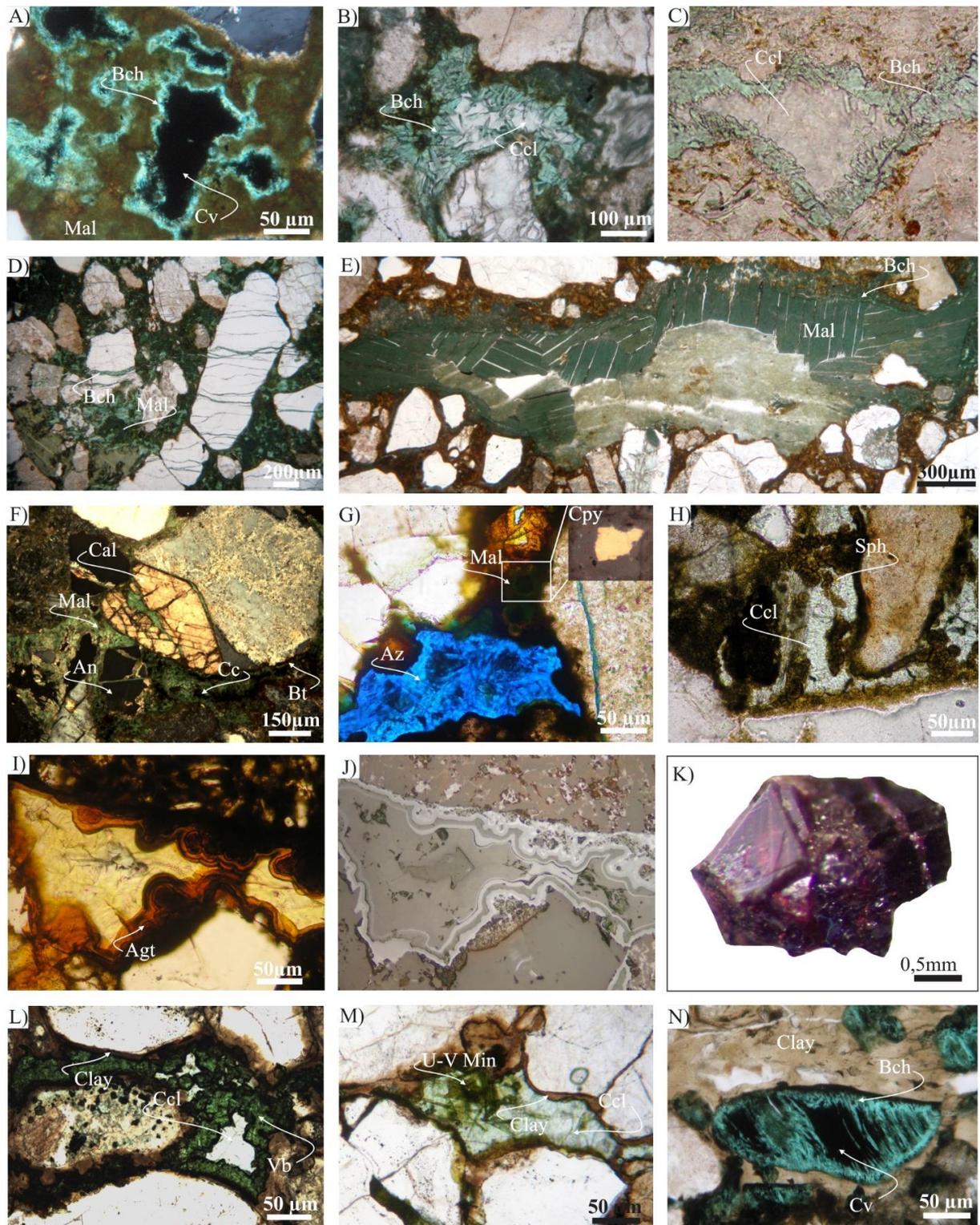


Figura 5.9. Minerales supergénicos. Abvs: Agt: *alumogothita*, An: *analcima*, Az: *azurita*, Bch: *brochantita* Bt: *bitumen*, Cal: *calcita*, Cc: *calcosina*, Ccl: *crisocola*, Clay: *arcillas asociadas a minerales de U-V-Cu*, Cpy: *calcopirita*, Cv: *covellina*, Hem: *hematita*, Mal: *malaquita*, Sph: *aluminosilicato de Fe-Mg-Cu con hábito esférico*, Vb: *volbortita*, U-V Min: *urovanadato de Cu*.

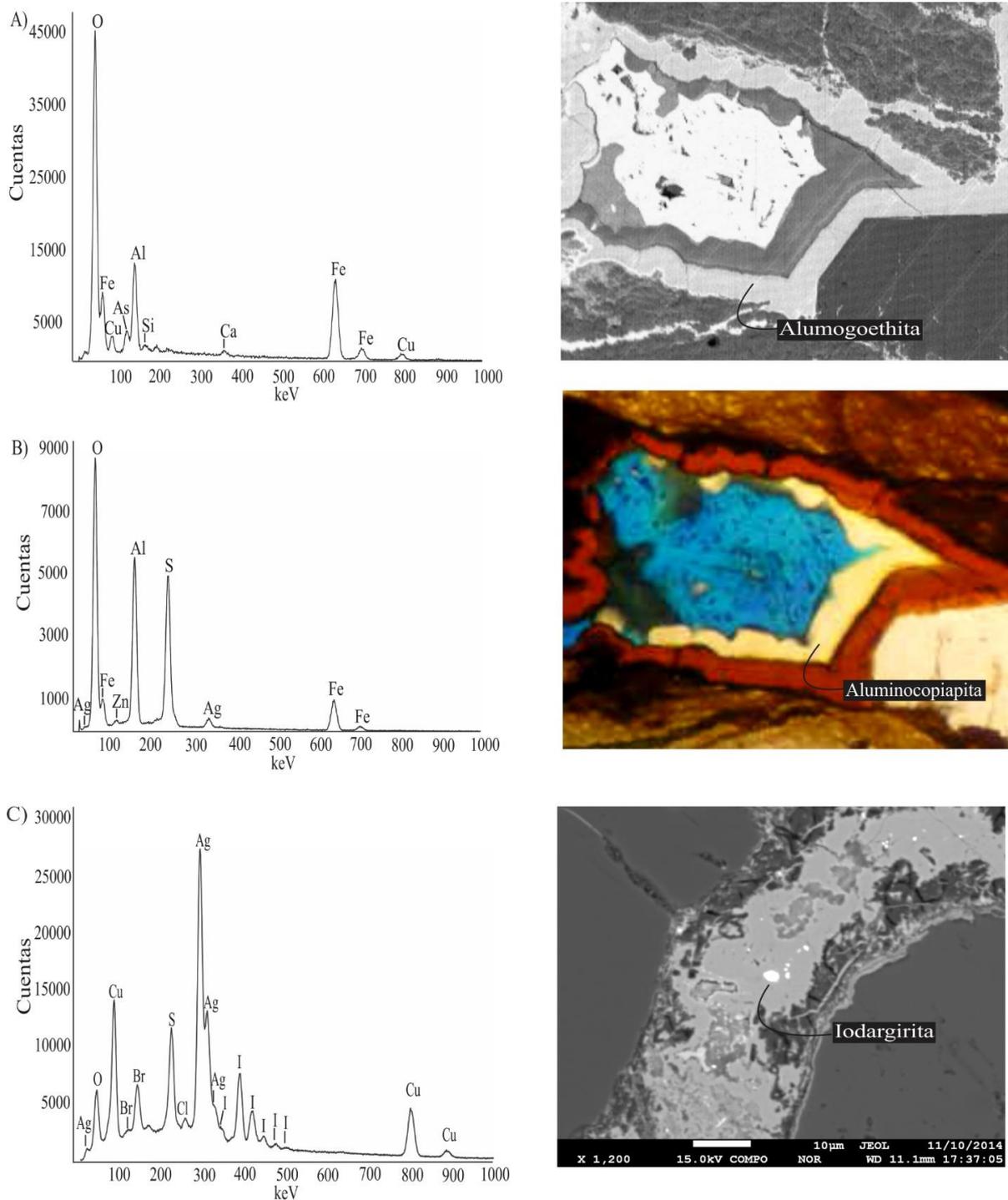


Figura 5.10. Análisis de EDS de los minerales secundarios que rellenan los poros en el prospecto El Porvenir. A) Hidróxido de hierro y aluminio (alumogoethita) color anaranjado con trazas de As y Cu y posible contaminación con Si y Ca. B) Sulfato de Al y Fe (aluminocopiapita) con trazas de Fe-Ag-Zn. C) Iodargirita.

De acuerdo al difractograma de rayos X, donde se identificó la reflexión d_{001} en $14,2 \text{ \AA}$ y el incremento del espaciado interlamilar a $16,9 \text{ \AA}$ bajo la acción del etilenglicol, corresponden a esmectita. La baja intensidad de las difracciones pueden deberse a que la mineralización presente en la muestra hace que la misma sea muy compacta, lo que dificulta la extracción de las arcillas. La figura 5.11 muestra la composición de crisocola (Apéndice

5.6) y de las esmectitas (Apéndice 5.8) que presentan una composición intermedia entre montmorillonita y crisocola ($< \text{Si} \text{ y } \text{Al} > \text{Cu}$ que montmorillonita) y probablemente se trate de una mezcla de ambos minerales.

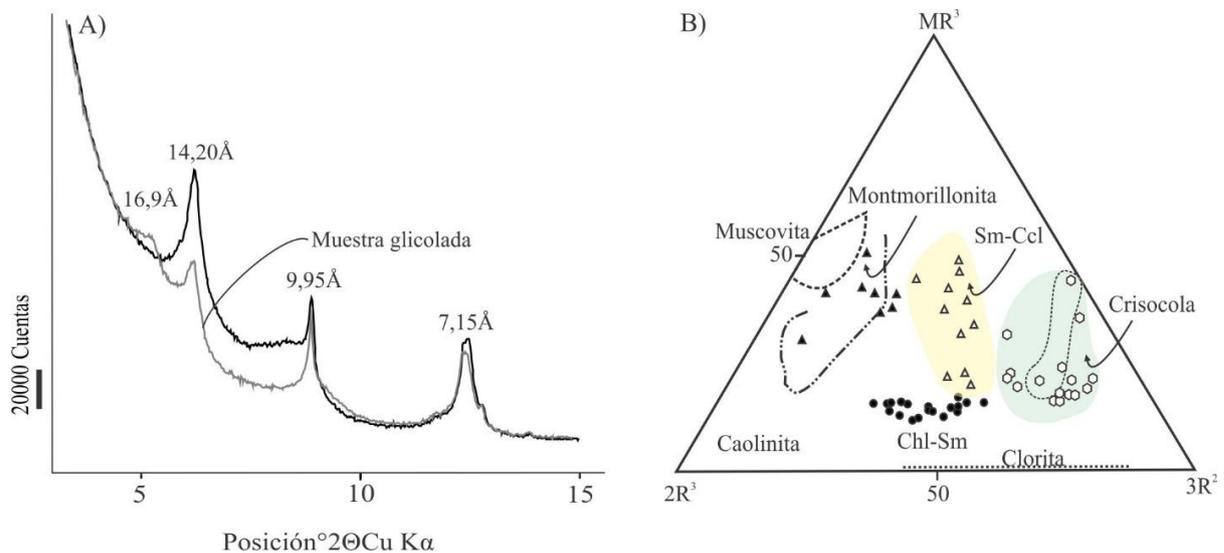


Figura 5.11. A) Difractograma orientado de la fracción $< 4 \mu\text{m}$ de las areniscas mineralizadas en el prospecto Sapo Sur, donde se reconoce la difracción principal de la esmectita (Sm) y las difracciones de la illita heredada y de la caolinita precipitada durante la diagénesis de soterramiento de la Formación Huincul en el DCh. B) Composiciones de los minerales arcillosos en el diagrama $\text{MR}^3\text{-}2\text{R}^3\text{-}3\text{R}^2$ donde silicio es considerado un componente en exceso. $\text{MR}^3 = \text{Na} + \text{K} + 2\text{Ca}$; $2\text{R}^3 = ((\text{Al} + \text{Fe}^{3+}) - \text{MR}^3)/2$ y $3\text{R}^2 = (\text{Mg} + \text{Mn} + \text{Fe}^{2+})/3$ (Velde 1985). En blanco se presentan los análisis de la muestra mineralizada y en negro los datos de las esmectitas e interstratificado clorita-esmectita (Chl-Sm) formados durante la migración de los hidrocarburos.

5.3.3. Geoeléctrica

Los valores de resistividad medidos en el campo fueron cotejados con las litologías observadas en superficie. De este modo se establecieron los siguientes rangos de resistividades con sus respectivas litologías:

- Arcilitas y limoarcilitas: 0 - 50 ohm.m
- Areniscas rojas: 50 - 300 ohm.m
- Areniscas blancas: 300 - 6000 ohm.m

Estos datos fueron graficados en tomografías multi-electrodo 2D (Fig. 5.12). A partir de las tomografías y el procesado de más de 10.000 puntos (medidas de resistividad), se generó el modelo 3D (Figs. 5.13-5.14).

En las tomografías 2D del prospecto Sapo Norte, las estructuras resistivas de superficie son menos abundantes pero las del subsuelo llegan a presentar valores de resistividad considerablemente mayores (20000 ohm.m). En el modelo 3D de resistividad se observa la presencia de cuatro estructuras de menor tamaño, que presentan orientación NO-SE.

En las tomografías 2D del prospecto Sapo Sur se observan sectores superficiales de entre 300 y 800 ohm.m que corresponderían a los canales de los meandros fluviales. A

mayores profundidades se observan estructuras de este tipo de grandes dimensiones, con resistividades aún mayores (~6000 ohm.m; Fig. 5.12) lo que sugeriría la presencia de grandes estructuras canalizadas en el subsuelo. En el modelo 3D de resistividad se observa la presencia de una estructura con orientación NO-SE, definida por el rango de 600 ohm.m a 3800 ohm.m (Fig. 5.13B).

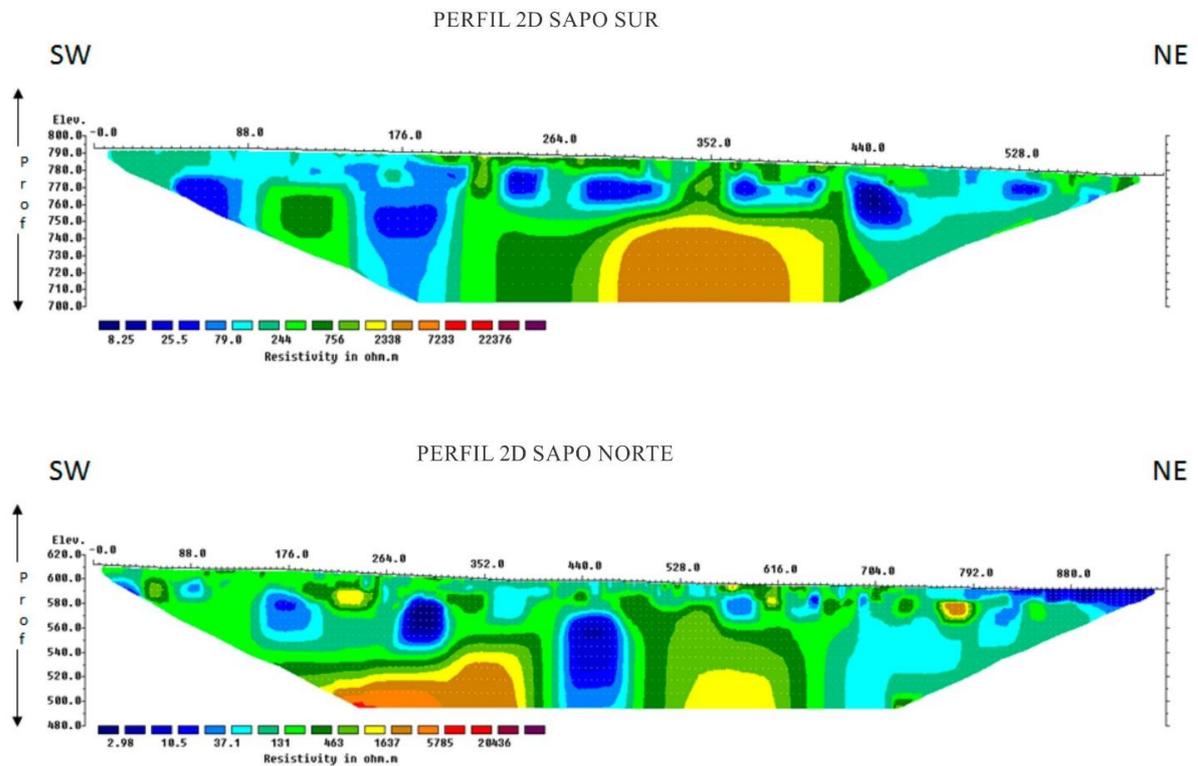


Figura 5.12. Tomografías multi-electrodo 2D en los prospectos Sapo Sur (correspondiente al perfil 4 en la localización del modelo 3D) y Sapo Norte.

5. 3. 4. Geoquímica

La información geoquímica fue obtenida de muestras de superficie y de los *cuttings* de las perforaciones realizadas por la empresa minera Orión del Sur. Estos datos permitieron conocer las anomalías geoquímicas, su distribución y su relación con la estratigrafía y con las facies diagenéticas establecidas (sección 3.3.1).

5. 3. 4. 1. Caracterización geoquímica y distribución de los metales, DCh

En el DCh, donde la secuencia estratigráfica se presenta continua y bien expuesta, se analizaron transectas NO-SE paralelas a la orientación de los paleocanales y ENE-OSO, perpendiculares a la anterior (Figs. 5.15, 5.16). En las transectas NO-SE del prospecto Sapo Sur, los niveles mineralizados son continuos (Fig. 5.16), en tanto que en los perfiles ENE-OSO los niveles mineralizados se localizan en la zona central y se acuña hacia los extremos oriental y occidental (Fig. 5.16).

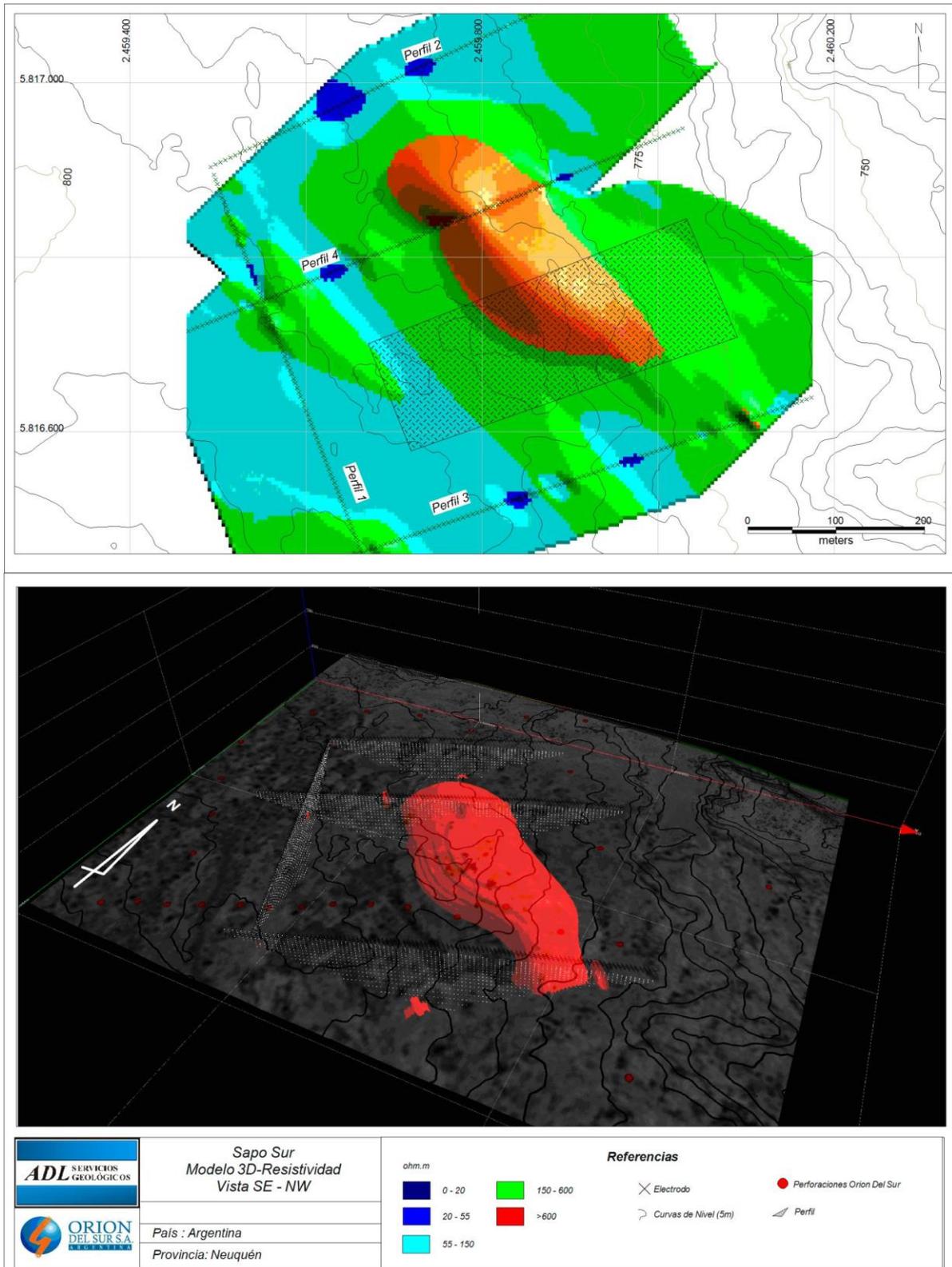


Figura 5.13. A) Modelo 3D de resistividad del prospecto Sapo Sur. B) Modelo determinado con los valores de resistividad >600ohm.m

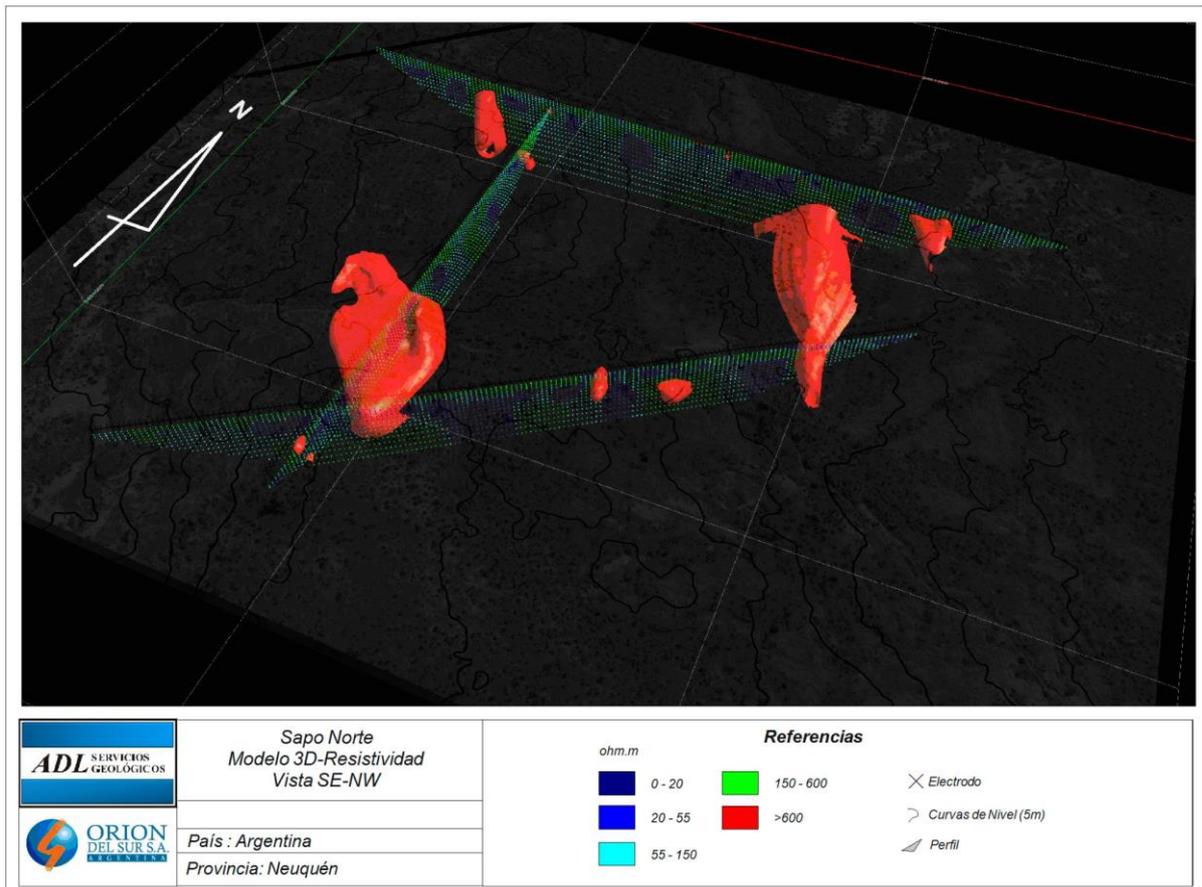


Figura 5.14. Modelo 3D de resistividad del prospecto Sapo Norte determinado con los valores de resistividad >600ohm.m

El análisis geoquímico de muestras de subsuelo permitió obtener leyes medias de Cu de 0,3%, con valores que localmente superan el 1% (Orión del Sur S.A. 2012). El V, con una ley media de 0,10% y valores máximos superiores al 1%, es el segundo metal más abundante. En general se observó que las anomalías de V se disponen por debajo de las areniscas alteradas y mineralizadas con Cu, en la zona de contacto con las areniscas rojas (Figs. 5.1, 5.16). En el prospecto Sapo Sur, se determinó una correlación positiva alta del Cu con Ag ($r = 0,97$), negativa moderada con Fe ($r = -0,52$) y Zn ($r = -0,46$), negativa baja con As ($r = -0,041$) y positiva baja con Mo ($r = 0,36$) y Pb ($r = 0,22$); las anomalías de V se localizan debajo de las del Cu. Por otro lado se observa una correlación positiva alta de Pb con As ($r = 0,91$) y Mo ($r = 0,86$).

En el prospecto Grillo, anomalías de vanadio significativas fueron reconocidas en zonas con altas concentraciones de cobre (Cu y V >1%). Las anomalías de Cu se correlacionan positivamente con anomalías de Ag (20,9 a 617ppm). Las anomalías de U (hasta 250ppm) son más erráticas, pero generalmente se encuentran en zonas con abundantes concentraciones de V, donde se hallaron los minerales supergénicos de V-U (p. ej. urovanadatos de Cu). En las

muestras de subsuelo también se determinaron pequeñas anomalías de As, Pb, Zn, y Mo. La figura 5.17 muestra un ejemplo de cómo varían los contenidos de estos elementos con la profundidad en un sondeo, la correlación positiva del Cu con Ag, negativa con Fe, Zn, Mo, Pb y As y las anomalías de V se localizan debajo de las del Cu.

En superficie, se analizaron dos muestras del prospecto Sapo Sur con altos contenidos de Cu (15%) (Apéndice 5.1, muestras SS92A y 92B). La muestra SS92B contiene pirita y la muestra SS92A sulfuros de cobre, ambas de un mismo nivel mineralizado. La muestra con sulfuros de cobre tiene anomalías de Ag (79,4 ppm) y la muestra con pirita tiene anomalías de As (756 ppm), Mo (26 ppm), Pb (2030 ppm) y Zn (1350 ppm).

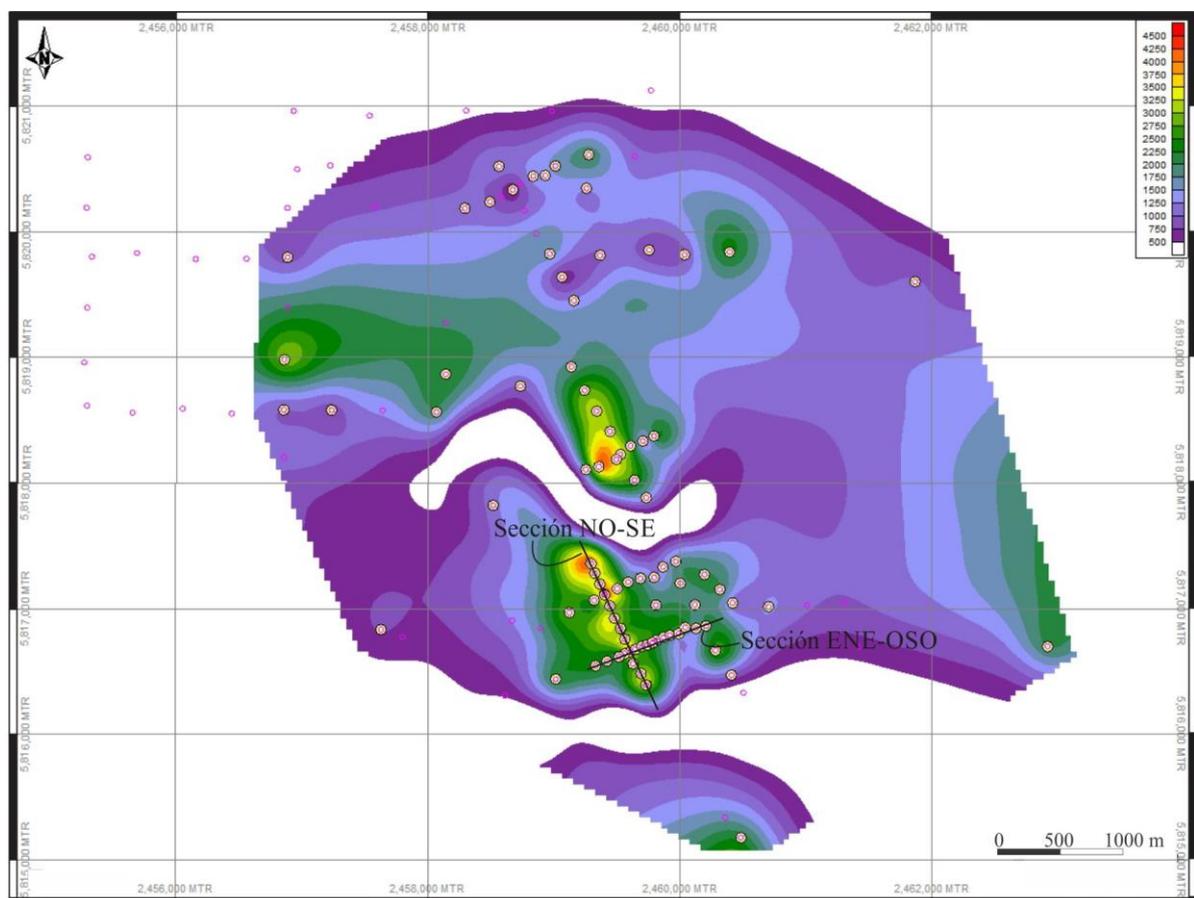


Figura 5.15. Localización de las secciones NNO-SSE y ENE-OSO en el prospecto Sapo Sur, DCh y representación en superficie de la distribución de las anomalías de Cu. Los círculos blancos indican la localización de las perforaciones.

5. 3. 4. 2. Caracterización geoquímica y distribución de los metales, prospecto Barda González, Dorsal de Huincul

De acuerdo al análisis químico de muestras de subsuelo realizado por la empresa [Orión del Sur \(2012\)](#), la ley media de Cu es de 0,37 % y localmente es superior al 16 %. El Pb es el

segundo metal más abundante luego del Cu y se determinaron anomalías >1%. También se detectaron anomalías de hasta 282 ppm de Zn.

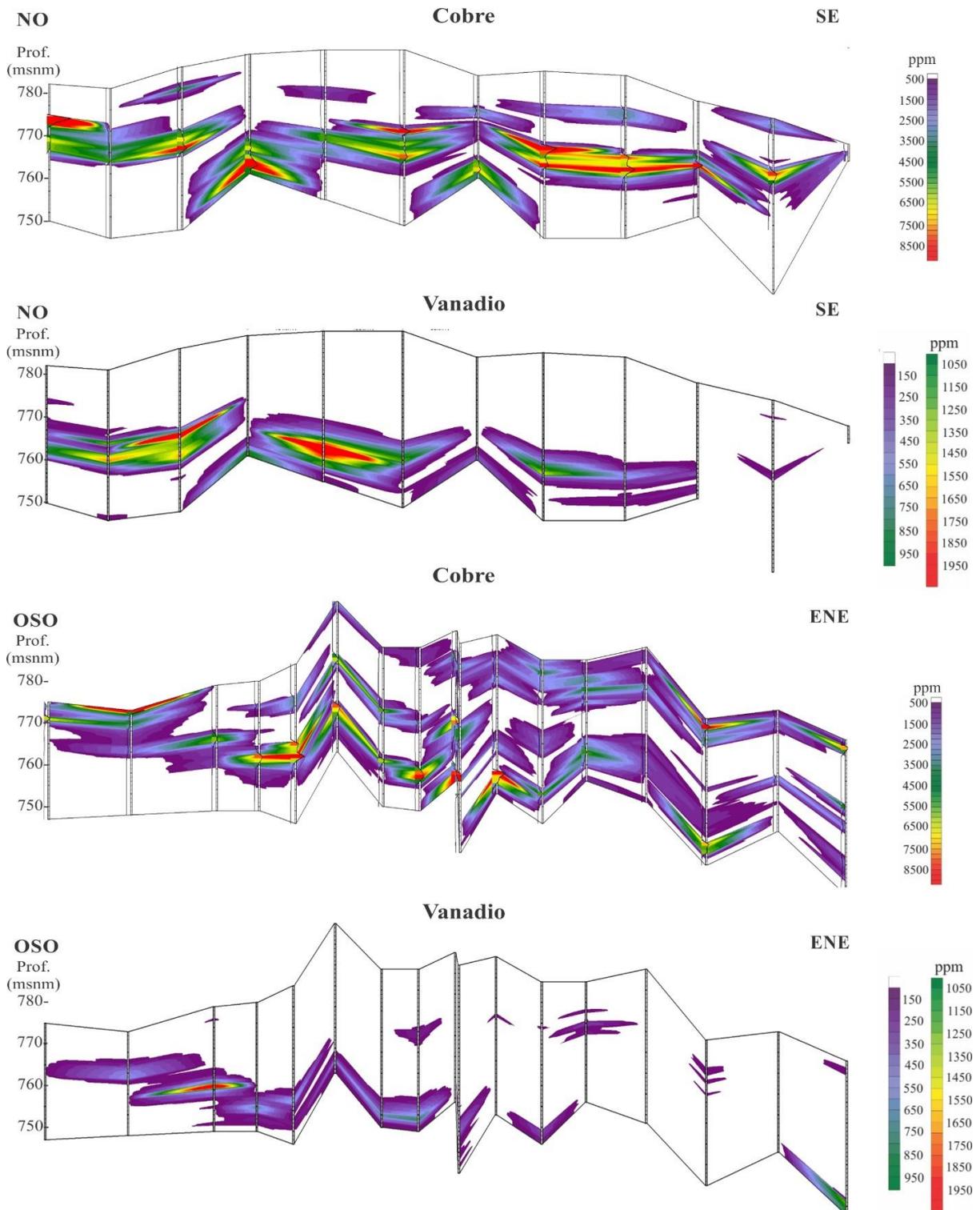


Figura 5.16. Secciones NO-SE y ENE-OSO (localización en Fig. 5.15) con las anomalías de Cu y V en el prospecto Sapo Sur. La sección NO-SE muestra la distribución continua de los niveles mineralizados que coinciden con los paleocanales en esta dirección, mientras que en la sección ENE-OSO, los niveles mineralizados se acúan hacia el este y oeste debido al cierre de los paleocanales en estas direcciones. Las anomalías de V se localizan por debajo de las anomalías de Cu. Longitud aproximada de la transecta 1km.

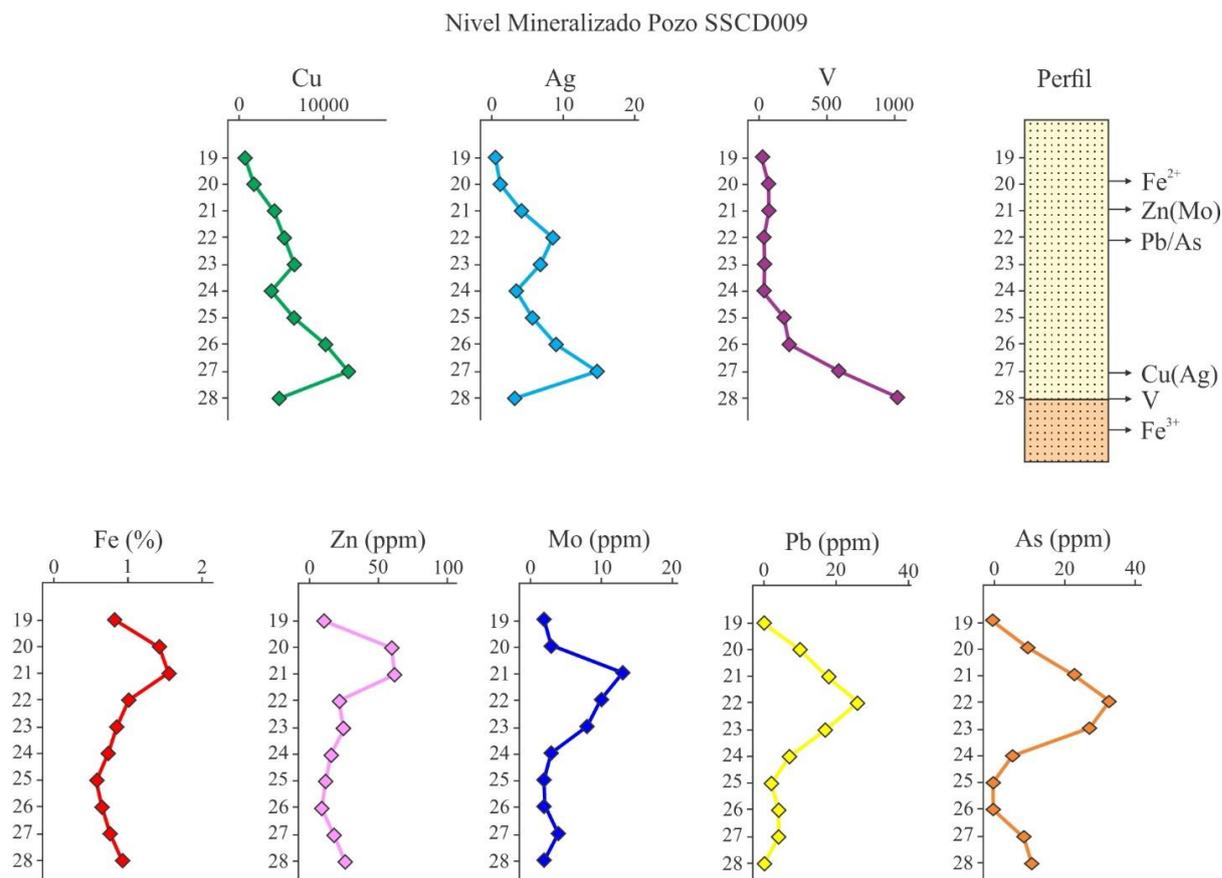
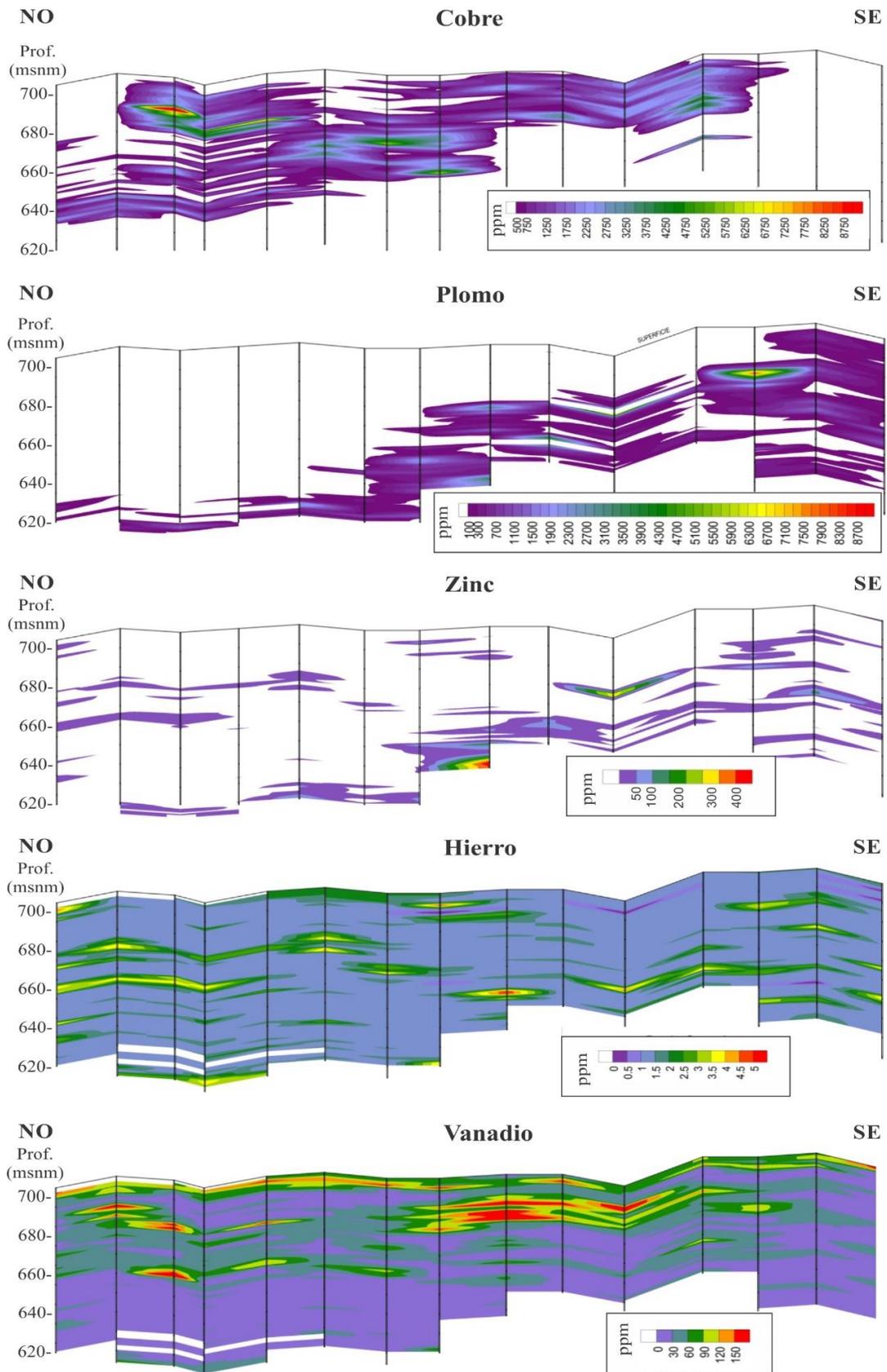


Figura 5.17. Distribución de los metales con la profundidad en el sondeo SSCD009, prospecto Sapo Sur. Ver texto para explicación.

Las anomalías de V (hasta 593 ppm) son muy inferiores a las registradas en los prospectos del DCh ($> 1\%$ V). En general, el Cu muestra una correspondencia negativa baja con el Pb ($r = -0,16$) y con Zn ($r = -0,18$) y positiva muy baja con el V ($r = 0,14$) en tanto que el Zn tiene correlación positiva moderada a alta con el Fe ($r = 0,61$) y moderada con el Pb ($r = 0,45$) (Fig. 18). Las anomalías de Pb en las secciones NO-SE y SO-NE están por debajo y hacia el SE de las anomalías de Cu (Fig. 5.18). Las anomalías de Zn y de Fe se localizan en los niveles pelíticos intercalados en las areniscas alteradas. También hay anomalías de Fe en la base de las secciones, en las areniscas alteradas que contienen pirita en contacto con las pelitas de la Formación Cerro Lisandro.

En las muestras de superficie se determinaron anomalías de Mo (810 ppm), V (221 ppm), U (9,43 ppm) y Zn (100 ppm), éste último en pelitas poco alteradas que preservan el óxido de hierro (Pons *et al.* 2009).



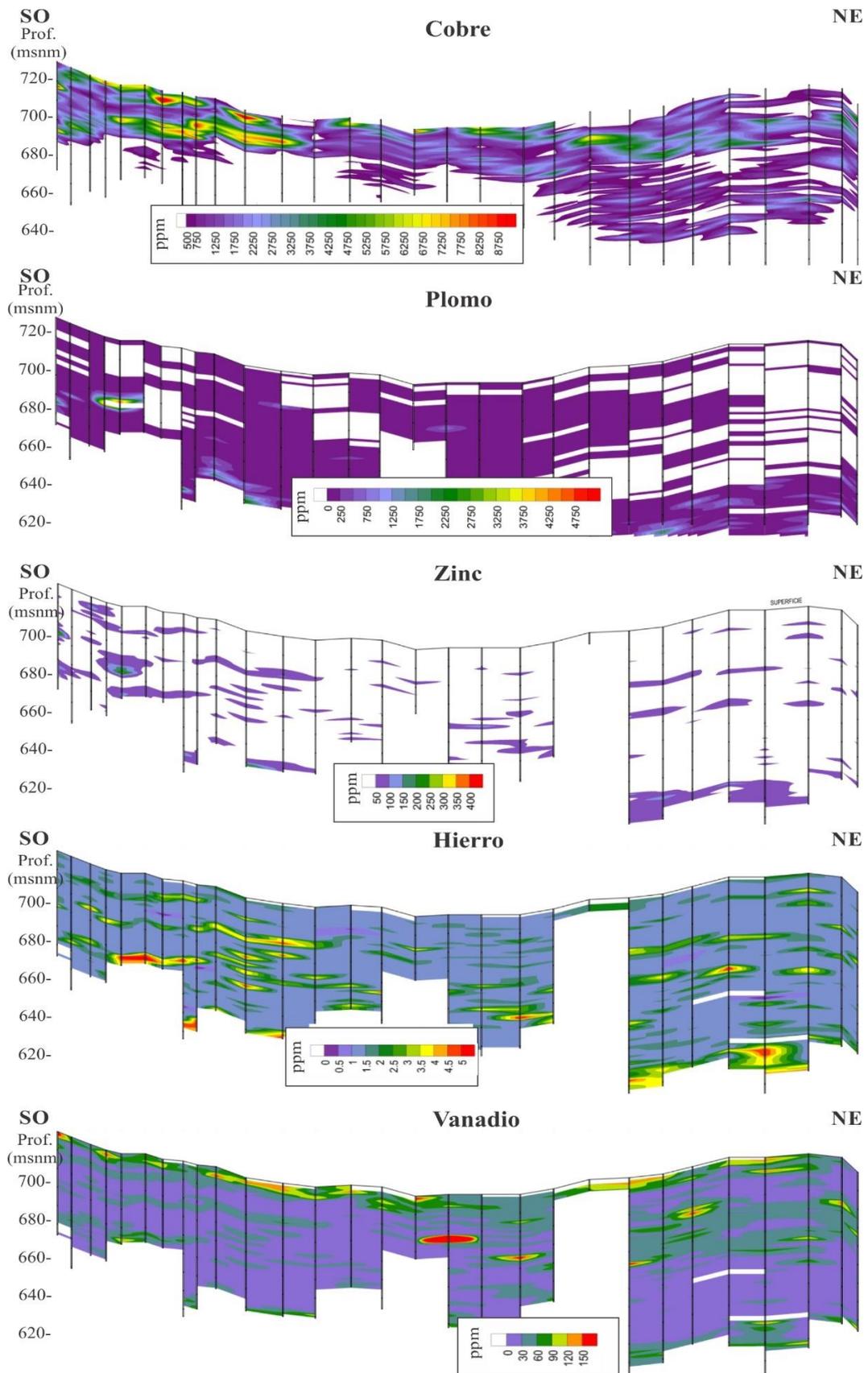


Figura 5.18. Secciones NO-SE y SO-NE del prospecto Barda González donde las mayores anomalías de Cu se localizan al NO y SO, las anomalías de Pb por debajo de las anomalías de Cu y hacia el SE, las anomalías Fe se correlacionan con las anomalías de Zn y con los niveles pelíticos y también están en la base de las secciones y las anomalías más altas de V en los niveles medios a superficiales. Longitud aproximada de la transecta SO-NE 2km y NO-SE 1,5km.

5.3.4.3. Caracterización geoquímica y distribución de los metales, prospecto El Porvenir, Dorsal de Huincul

En el prospecto El Porvenir, el cobre presenta una correlación negativa con el Fe (Fig. 5.19). De acuerdo al análisis químico de muestras de subsuelo realizado por la empresa **Orión del Sur (2008)**, las leyes de Cu medias son 0,3 % y localmente son superiores al 12 % (Fig. 5.19). A diferencia del DCh, no se hallaron anomalías en el subsuelo de otros elementos, pero los límites de detección de los análisis químicos son de un orden superior con respecto al prospecto Sapó Sur (p. ej. para Ag 5 ppm en lugar de 0,5 ppm, As 50 ppm en lugar de 5 ppm, para Mo 10 ppm en lugar de 1 ppm, para Pb y Zn 20 ppm en lugar de 2 ppm) por lo que la mayoría de estos metales dan valores por debajo del límite de detección.

En las muestras de superficie se determinaron anomalías de Ag, As, Pb, Mo, Zn y Co y contenidos de Cu que varían entre 5 y poco más del 20% (Apéndice 5.1). Como en los prospectos del DCh, las anomalías de As, Mo, Pb y Zn corresponden a zonas con mayores contenidos de pirita (Apéndice 5.1, muestra 090611-EP50B). No se identificaron anomalías de Ag (< 17,3 ppm; Apéndice 5.1) como en el DCh (617 ppm).

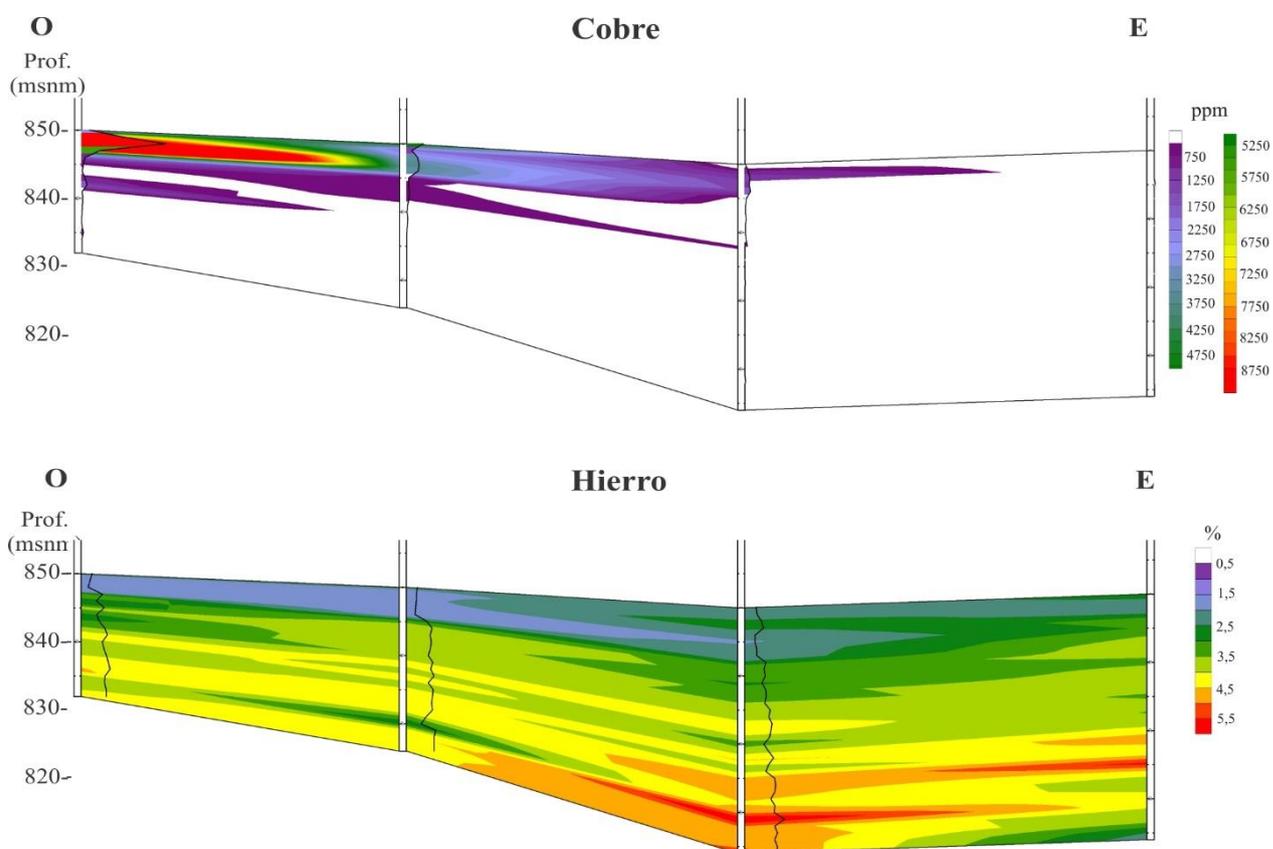


Figura 5.19. Secciones O-E del prospecto El Porvenir donde las anomalías de Cu se localizan en las zonas con menores concentraciones de Fe. Longitud aproximada de la transecta 730m.

5. 4. DISCUSIÓN - CONSIDERACIONES FINALES

5. 4. 1. Yacencia de la mineralización

En los prospectos analizados, la mineralización de Cu se hospeda en las areniscas y conglomerados alterados y decolorados que forman los paleocanales y en las heterogeneidades estratigráficas y estructurales de los depósitos sedimentarios. A escala regional es posible observar que los sectores decolorados corresponden a los estratos con mayor porosidad y permeabilidad (sección 3.4.2) y por ende, las zonas más propicias para la circulación de los fluidos mineralizantes.

La textura clasto-flotante en las areniscas alteradas y mineralizadas indica una intensa disolución de clastos previa a la mineralización (Fig. 5.20), inclusive de los clastos de cuarzo (Fig. 5.6C) (ver también sección 3.4.2). La disolución de cuarzo requiere condiciones muy alcalinas pH ~10, improbables para este tipo de ambiente (Hitzman *et al.* 2005). Sin embargo, en el distrito SSC Cashin Mine (Colorado), se identificó disolución de cuarzo y reemplazo por bornita y calcosina (Thorson y MacIntyre 2005) y en las areniscas Weissliegenden (Kupferschiefer) la precipitación de calcita y calcosina está asociada a disolución de cuarzo (Banas *et al.* 1982). Esta textura ha sido vinculada a la presencia de hidrocarburos en depósitos de SSC (Jowett 1992)

La intrínseca relación entre la mineralización de cobre y los estratos decolorados impregnados con bitumen junto con la presencia ubicua de bitumen asociado a la mineralización de Cu ponen de manifiesto el rol de los hidrocarburos como medio reductor móvil para la precipitación de los sulfuros de Cu y Fe y el origen epigenético de la mineralización. Las relaciones discordantes entre ciertos tipos de mineralización y la roca sedimentaria (p. ej. tubos con cobre que cortan las superficies de estratificación) también señalan el carácter epigenético de la misma. Las fracturas mineralizadas e impregnadas con bitumen indican el comportamiento frágil de la roca durante el ingreso de los hidrocarburos y de las salmueras con metales.

Las formas más conspicuas de mineralización observadas en el DCh incluyen los tubos de hidrocarburos y los contactos troncos silicificados-areniscas. La diferenciación de los mismos es de tipo visual, por forma y aspecto de las superficies mineralizadas, pero además sus orientaciones permiten inferir un origen distinto para estas estructuras. Las orientaciones de los tubos (NO-SE y NE-SO) son similares a las orientaciones de las diaclasas y fallas de la zona (Fig. 5.5), lo cual sugiere su origen estructural. La orientación general de los troncos (NNO-SSE) (Fig. 5.5) coincide con la dirección principal de los paleocanales de las psamitas, es decir que su presencia en estas rocas estaría relacionada al paleoambiente sedimentario.

Estas características de la mineralización evidencian igualmente el origen epigenético de la misma. Como los troncos (medio reductor) no están reemplazados por la mineralización de cobre, se infiere que los mismos ya se encontraban silicificados al momento de la mineralización. El contacto de los troncos con la roca de caja podría haber sido una zona de mayor permeabilidad favorable para la circulación de los fluidos y para la precipitación de la mineralización de cobre. A diferencia de los troncos silicificados, la materia carbonosa podría haber actuado como agente reductor de los fluidos para la precipitación de la mineralización a escala local, dado que representan rasgos aislados comparados con la abundancia y normal asociación del bitumen con los minerales de cobre.

5. 4. 2. Geoeléctrica

Si bien se han determinado los rangos de resistividades para las distintas litologías, estos pueden ser modificados por determinados parámetros como la porosidad, incluyendo forma-tamaño e interconexión de los poros, el contenido de fluidos (que puede agregar agua y electrolitos disueltos), la temperatura del agua (la resistividad decrece cuando se incrementa la temperatura) y la conductividad de los materiales ([Advanced Geosciences, 2005](#)). En el caso de las areniscas, la resistividad puede variar de 100 a 1000 ohm.m mientras que para las arcilitas/limolitas este valor desciende a 10 a 100 ohm.m. En las tomografías, las arcilitas/limolitas coinciden con los valores esperables para esta litología. Las areniscas rojas presentan valores levemente inferiores a los esperables (50 – 300 ohm.m), que pueden obedecer a la presencia de los *coatings* de hematita homogéneamente distribuida en la roca, que debido a su menor resistividad, generaría un descenso en la resistividad del paquete sedimentario. En las areniscas blancas los valores de resistividad se encuentran por encima de los valores esperables. Esta facies se caracteriza por un notorio incremento en la porosidad, ausencia de los *coatings* de hematita y abundantes impregnaciones de bitumen (Capítulo 3). Todos estos factores podrían incrementar la resistividad. Dentro de estas estructuras canalizadas de areniscas blancas se identificaron anomalías de resistividad aún mayores, de hasta 20000 ohm.m, lo cual, de acuerdo a los factores que afectan la resistividad de las areniscas, podría deberse a la acumulación de mayores concentraciones de materia orgánica (bitumen).

La mineralización de cobre se encuentra heterogéneamente distribuida en los paleocanales decolorados, por lo que no presenta un patrón determinado en los perfiles de resistividad. Sin embargo, debido a que está siempre alojada en las areniscas decoloradas, la

búsqueda de estas areniscas en subsuelo a través de los perfiles geoelectricos podría ser utilizados como *target* de exploración.

5. 4. 3. Mineralogía y geoquímica

5. 4. 3. 1. Mineralización hipogénica

La secuencia paragenética de los sulfuros (Fig. 5.20) es similar en los prospectos estudiados y compatible con la solubilidad de los minerales y con el modelo de zonación (calcosina-bornita-calcopirita-pirita) establecido para los depósitos de Cu hospedados en rocas sedimentarias (Hitzman *et al.* 2005), que está relacionado a la mayor solubilidad de los sulfuros de Fe en relación a los sulfuros de Cu (Rose 1989): calcosina precipita en la zona más interna o próxima a los canales de alimentación de los fluidos y es tardía, y la pirita en la zona más distal y es paragenéticamente más antigua (Rose 1989).

De acuerdo a las características de la mineralización descritas en las secciones 5.3.1 y 5.3.2, los sulfuros se formaron en las areniscas alteradas en contacto con los hidrocarburos y material carbonoso en las siguientes etapas: a) precipitación de pirita, probablemente a expensas del Fe⁺² liberado de la disolución de hematita durante la alteración de las areniscas rojas y de una fuente de azufre; b) reemplazo de pirita por calcopirita y bornita; c) reemplazo de calcopirita-bornita por sulfuros del grupo calcosina-espionkopita, d) precipitación de calcosina (y otros minerales del grupo) en los poros directamente del fluido con Cu. Para la formación de los sulfuros de Cu también pudo haber disponibilidad de S de una fuente externa (p. ej. salmueras).

En los prospectos de la DH, donde se determinaron estos cuatro estadios, el reemplazo de pirita por calcopirita-bornita debió ocurrir a temperaturas mayores de 100°C (Haynes y Bloom 1987), a expensas de salmueras con alta fugacidad del S y un pH neutro a alcalino para formar calcita. En los prospectos del DCh, la ausencia de calcopirita-bornita y el reemplazo de pirita por calcosina-djurleita, indican que las salmueras mineralizantes tenían temperaturas <100°C (93°C; Potter 1977) y fugacidad del S menor que los fluidos de la etapa inicial de la mineralización de Cu en los prospectos de la DH (Haynes y Bloom 1987), pero similar pH (calcita acompaña a los sulfuros). Es probable que anilita se haya formado al descender la temperatura de los fluidos por debajo de los 72°C (Morimoto *et al.* 1969).

La zonación de los metales es común en los depósitos de cobre hospedados en rocas sedimentarias y junto con la paragénesis de los sulfuros, son muy útiles en la exploración para interpretar la dirección del flujo de los fluidos (Hitzman *et al.* 2005). En los prospectos Sapo Sur y Grillo del DCh, las anomalías de cobre se localizan en las areniscas blancas y las

anomalías de V se disponen por debajo, en la zona del frente redox (areniscas grises y marrones, ver capítulo 3) donde también se lo detectó en la esmectita (montmorillonita) \pm interestratificado illita/esmectita y en la hematita secundaria. En las areniscas blancas el V está asociado al cobre en minerales secundarios como vanadatos (volbortita). El U presenta una distribución más bien errática, pero siempre está en minerales con vanadio (urovanadatos) y en zonas con abundante bitumen.

	Alteración HC	Sulfuros hipogénicos 1	Sulfuros hipogénicos 2	Sulfuros sup.	Minerales de oxidación supergénicos
Bitumen	██████████				
Disolución	██████████	██████████			
Pirita	██████████	██████████			
Calcopirita		██████████			
Bornita (>100°C)		██████████	██████████		
Calcosina		██████████	██████████		
Djurleita (<93°C)			██████████		
Digenita			██████████		
Anilita (<72°C)			██████████		
Greerita			██████████		
Calcita	██████████		██████████	██████████	
Covellita				██████████	
Hematita \pm Ox-hidróxidos Fe					██████████
Cuprita					██████████
Brochantita					██████████
Malaquita/Azurita					██████████
Crisocola					██████████
Esferulitas Cu-Fe-Mg					██████████
Volbortita					██████████
Urovanadato de Cu					██████████

Figura 5.20. Secuencia paragenética de los minerales para los prospectos de cobre estudiados. *Cal II: equivalente a Cal II, III y IV en Barda González, Cal III: equivalente a Cal IIIa y IIIb en El Porvenir. Las temperaturas inferidas son de [Haynes y Bloom \(1987\)](#) para bornita, de [Potter \(1977\)](#) para djurleita y de [Morimoto et al. \(1969\)](#) para anilita.

La estrecha relación del V con la alteración producida por la migración de los hidrocarburos y con la mineralización de cobre que se encuentra en contacto con el bitumen, indica que el V fue incorporado en el sistema por los hidrocarburos y que posteriormente las salmueras mineralizantes precipitaron los demás elementos. Es posible que V y U hayan sido transportados con los hidrocarburos como cationes complejos adsorbidos a la materia orgánica o transportados en forma de complejos organometálicos ([Chantret y Poucet 1961 en Finch et al. 1985](#), [Reynolds et al. 1984 en Parnell y Carey 1995](#), [Granger, com. pers. 1983 en Goldhaber et al. 1990](#)). En otros sectores de la Cuenca Neuquina se han descrito hidrocarburos uraníferos en las Mina Huemul, en Malargüe ([Angelelli 1956](#), [Brodtkorb 1966](#)), anomalías de V en vetas de bitumen de la Formación Vaca Muerta ([Parnell y Carey 1995](#)) y en depósitos de hidrocarburos, bitumen y asfaltitas de todo el mundo ([DeGolyer 1924 y referencias allí citadas](#), [Breit y Wanty 1991](#), [Parnell y Carey 1995](#)). La excelente

correspondencia entre Cu y Ag es consistente con los contenidos de Ag detectados en los sulfuros de Cu. En el depósito Kupferschiefer, los mayores contenidos de Ag están como Ag₂S asociados a calcosina o bien Ag está en la estructura cristalina de calcosina y bornita (Rentzsch 1974, Jung y Knitschke 1976).

En el prospecto Barda González las anomalías de otros metales permiten esbozar una zonación más completa (Fig. 5.18): el Fe²⁺ en las zonas más profundas (donde hay pirita), por encima el Pb y en los niveles más superficiales el Cu, que es similar a la zonación general (Fe³⁺)-Cu-Pb-Zn-Fe²⁺ propuesta para estos depósitos y que está relacionada a la solubilidad de los metales (Hiztman *et al.* 2005). En las secciones analizadas (Fig. 5.18) también hay anomalías de Fe que coinciden con las anomalías de Zn y con niveles pelíticos.

5. 4. 3. 2. Mineralización supergénica

Durante la alteración supergénica, el pH >5,5 del agua meteórica podría haber inhibido el enriquecimiento supergénico de los sulfuros, dado que por debajo de este valor el cobre es soluble y transportado hacia las zonas de enriquecimiento (Sillitoe 2005). Este valor de pH sugiere la deficiencia de pirita en la mineralización (baja relación pirita/sulfuros de cobre); la oxidación de pirita transforma el Fe²⁺ en Fe³⁺, que además de poseer un alto poder oxidante de los sulfuros, genera condiciones mucho más ácidas que si el oxidante fuera solo O₂ (Nordstrom y Alpers 1999).

Los bajos contenidos de pirita dieron lugar a la oxidación *in situ* de los sulfuros (Anderson 1982, Williams 1990, Chávez 2000) y su transformación parcial a covellina y una serie de minerales secundarios con los complejos aniónicos presentes en la zona vadosa (hidroxilo, carbonato, cloruro) o con los aniones producidos por la oxidación del sulfuro (sulfato, arseniato) (Sillitoe 2005). La covellina es el único sulfuro supergénico registrado producto de la oxidación de la calcosina/espionkopita (Whiteside y Goble 1986, Scott 1991).

La variedad de minerales supergénicos en los prospectos estudiados señala diferencias en las condiciones fisicoquímicas del sistema durante la formación de estos minerales. Crisocola y malaquita son los minerales secundarios más abundantes e indican un pH del ambiente de oxidación neutro a alcalino (Sillitoe 2005). La secuencia de depositación de los minerales supergénicos en los prospectos del Dorso de los Chihuidos, con brochantita rodeando al sulfuro, luego malaquita (azurita) y finalmente crisocola, sugiere condiciones ligeramente más ácidas y más oxidantes del agua meteórica al inicio de la alteración y disolución de los sulfuros, que fueron variando hacia más alcalinas, probablemente por la abundancia del anión CO₃ (presencia de ganga de calcita) (Fig. 5.21, Sillitoe 2005), y

finalmente a neutras-alcálinas con altas concentraciones de silicio durante la precipitación de crisocola (Sillitoe 2005). Este tiende a ser el último mineral de cobre en formarse en las zonas de oxidación *in situ* (Schwartz 1934) y la cantidad del mismo disminuye con la profundidad.

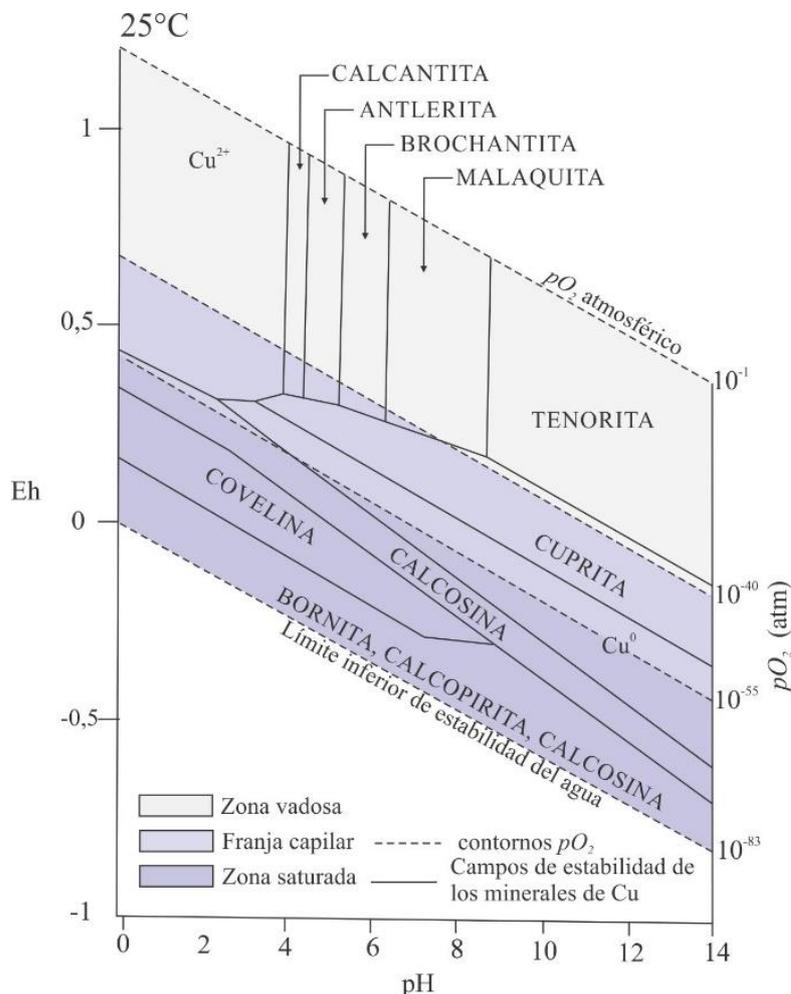


Figura 5.21. Diagrama Eh-pH que muestra los campos de estabilidad de los minerales de cobre en el sistema Cu-S-H₂S (modificado de Anderson 1982, Sillitoe 2005).

Cuprita suele encontrarse en las partes más profundas de las zonas oxidadas, contigua a la zona de sulfuros enriquecidos (Sillitoe 2005), como sucede en el prospecto Grillo, donde está en muestras de *cutting* que contienen minerales del grupo de la calcosina-esponkiopita reemplazados por covellina. Este óxido es estable en condiciones de Eh intermedias entre los valores de la zona oxidada y de la zona de enriquecimiento supergénico de los sulfuros (Fig. 5.21).

Las trazas de atacamita observadas en el prospecto Barda González sugieren condiciones locales áridas con altas tasa de evaporación, resultando en altos contenidos de cloruros en la zona vadosa (Sillitoe 2005). Brochantita y malaquita-azurita también indican climas cálidos y áridos al momento de la oxidación de la mena (Sillitoe 2005, Durieux y

Brown 2007). La azurita del prospecto El Porvenir indica altas presiones parciales del CO_2 (Fig. 5.22) y es poco común en este tipo de depósitos (Woods y Garrels 1986, Vink 1986).

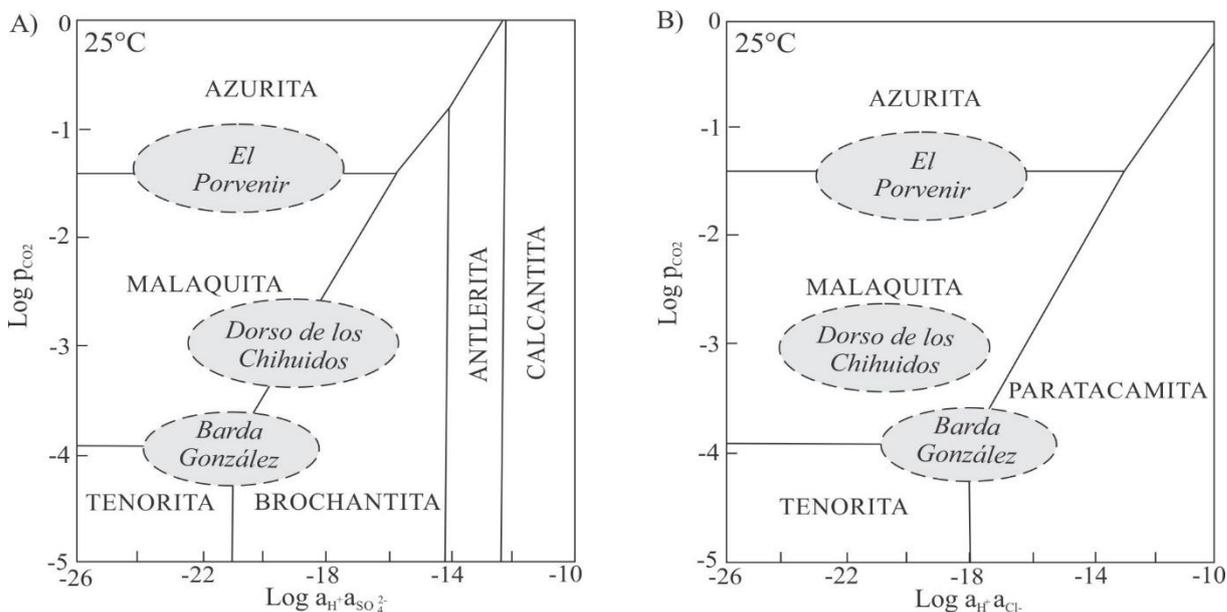


Figura 5.22. Diagramas de estabilidad de los minerales de oxidación supergénica más comunes A) Hidroxicarbonatos e hidroxisulfatos. B) Hidroxicarbonatos e hidroxilcloruros (modificado de Sillitoe 2005). Los campos de estabilidad para los prospectos de cobre de la Cuenca Neuquina fueron definidos en base a sus asociaciones mineralógicas (ver texto para más información).

La composición química de las esferulitas halladas en el DCh (Fig. 5.9I) aún no ha podido ser asignada a un mineral específico. Podría tratarse de un mineraloide de la familia del Cu wad - Cu pitch que contienen Si, Cu, Mn, Fe y Al como elementos principales (Pincheira *et al.* 2003), con Mg en lugar de Mn. La turquesa en Barda González podría haberse generado por la destrucción del apatito presente en los clastos detríticos durante la alteración meteórica (Sillitoe 2005). La formación de sasaita $[(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_{14}(\text{PO}_4)_{11}(\text{SO}_4)(\text{OH})_{7.83}\text{H}_2\text{O}]$ podría estar asociada a la oxidación de materia orgánica, proceso durante el cual se generan complejos como PO_4^{3-} y SO_4^{2-} (Bridge 1973). Las anomalías de As, Ag, Pb y Zn determinadas en los minerales de oxidación pueden ser heredadas de los minerales hipogénicos que contenían trazas de estos elementos.

5. 4. 4. Posibles fuentes de los metales y del azufre

La Cuenca Neuquina cuenta con volúmenes de areniscas rojas suficientes como fuente del Cu y otros metales. Por ejemplo, considerando un área de 500 km^2 para el DCh (con el cierre de la estructura a nivel del techo de la Formación Quintuco, Cevallos *et al.* 2014) y un espesor de 3000 m de estratos rojos continentales (formaciones Tordillo, Centenario, Rayoso y Grupo Neuquén), el volumen aproximado obtenido es de $1,5 \times 10^{12} \text{ m}^3$, similar al de la

subcuenca Fore Sudetic Moncline ($5,8 \times 10^{12} \text{ m}^3$ de la Formación Rotliegendes, [Hitzman 2000](#)) que contiene el distrito de clase mundial Lubin-Sieroszowice. No se descarta la contribución de metales de las rocas del basamento donde tienen origen varias de las fallas maestras de la cuenca que actuaron como vías de migración de los fluidos (secciones 2.4.1 y 2.5.1).

El pasaje de los fluidos acuosos que migraron con los hidrocarburos a través de las secuencias evaporíticas (formaciones Tábanos, Auquílco y Huitrín) y la interacción con estas rocas, podría haberlas transformado en salmueras oxidantes con concentraciones de Cl^- y SO_4^{2-} suficientes para recolectar y transportar el Cu y otros metales (Pb, Zn) de las areniscas rojas que sobreyacen a estas secuencias y transportarlos hacia su sitio de precipitación ([Sverjensky 1987](#)).

5. 6. BIBLIOGRAFÍA

- Advanced Geosciences, 2005. Electrical Resistivity Imaging. Presentación disponible en la web
http://epa.gov/superfund/remedytech/tsp/download/2005_fall/monday/3_lagmanson.pdf
- Anderson, J.A. 1982. Characteristics of leached capping and techniques of appraisal. En Titley, S.R. (ed.) *Advances in geology of the porphyry copper deposits, southwestern North America*, University of Arizona: 275-295. Tucson.
- Angelelli, V. 1956. Distribution and characteristics of the uranium deposits and occurrences in the Argentine Republic. En *United Nations, Geology of uranium and thorium: International Conference Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva*, v. 6, p. 63-74.
- Banas, M., Salamon, W., Piestrzynski, A., y Mayer, W. 1982. Replacement Phenomena of Terrigenous Materials by Sulphides in Copper-Bearing Permian Sandstones in Poland. En Amstutz, G.C., El Goresy, A., Frenzel, G., Kluth, C., Moh, G., Wauschkuhn, A. y Zimmerman, R.A. (eds) *Ore Genesis. Special Publication of the Society for Geology Applied to Mineral Deposits 2*: 3-9.
- 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.
- Bridge, P.J. 1973. Mineralogy of the Transvaal Caves in Transvaal. *Geological Society of South Africa* 39: 467-469.
- Brodtkorb, M.K. 1966. Mineralogía y consideraciones genéticas del yacimiento Huemul. Provincia de Mendoza. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 21: 165-179.
- Brown, A.C. 2005. Refinements for footwall red-bed diagenesis in the sediment-hosted stratiform copper deposits model. *Economic Geology* 100: 765-771.
- Cevallos, M.F., Giusiano, A.E., Franchini, M., Rainoldi, A.L., Martínez, R.S., Carbone, O.C. y Alaimo, A.A. 2014. Evidencias de migración terciaria de hidrocarburos en el Dorso de Los Chihuidos, Cuenca Neuquina, Argentina. 9º Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos: 133-154. Mendoza.
- Chávez, W.X.Jr. 2000. Supergene oxidation of copper deposits: Zoning and distribution of copper oxide minerals. *Society of Economic Geologists Newsletter* 41: 10-21.
- DeGolyer, E. 1924. The occurrence of vanadium and nickel in petroleum. *Economic Geology* 19: 550-558.

- Durieux, G.C. y Brown, A.C. 2007. Geological context, mineralization, and timing of the Juramento sediment-hosted stratiform copper–silver deposit, Salta district, northwestern Argentina. *Mineralium Deposita* 42: 879-899.
- Finch, W., Pretotius, D., Fuchs, H., Ferguson, J. y Toens, D. 1985. Geological environments of sandstone-type uranium deposits. International Atomic Energy Agency 408 p. Vienna.
- Goldhaber, M.B., Reynolds, R.L., Campbell, J.A., Wanty, R.B., Grauch, R.I., y Northrop, R. 1990. Part II. Mechanism of Ore and Gangue Mineral Formation at the Interface between Brine and Meteoric Water. En Northrop, H.R. y Goldhaber, M.B. (eds.) *Genesis of the Tabular-Type Vanadium-Uranium Deposits of the Henry Basin, Utah. Economic Geology* 85: 236-250.
- Haynes, D.W. y Bloom, M.S. 1987. Stratiform Copper Deposits Hosted by Low-Energy Sediments: IV. Aspects of Sulfide Precipitation. *Economic Geology* 82: 876-893.
- Hitzman, M. W. 2000. Source Basins for Sediment-Hosted Stratiform Copper Deposits - Implications for the Structure of the Zambian Copperbelt. *Journal of African Earth Sciences* 30: 855-863.
- Hitzman, M., Kirkham, R., Broughton, D., Thorson, J., y Selly, D., 2005. The sediment-hosted stratiform copper ore system. *Economic Geology v. 100th Anniversary*: 609-642.
- Jowett, E.C. 1992. Formation of sulfide-calcite veinlets in the Kupferschiefer, Cu-Ag deposits in Poland by natural hydrofracturing during basin subsidence. *Journal of Geology* 95: 513-526.
- Jung, W. y Knitzschke, G. 1976. Kupferschiefer in the German Democratic Republic (GDR) with special reference to the Kupferschiefer deposit in the southeastern Harz foreland. En Wolf, K.H. (ed.) *Handbook of stratabound and stratiform ore deposits* 6: 333-406. Elsevier, Amsterdam.
- Kelly, W.C. y Nishioka, G.K. 1985. Precambrian oil inclusions in late veins and the role of hydrocarbons in copper mineralization at White Pine, Michigan. *Geology* 13: 334- 337.
- Kirkham, R.V. 1989. Distribution, settings and genesis of sediment hosted stratiform copper deposits. En Boyle, R.W., Brown, A.C., Jefferson, C.W., Jowett, E.C. y Kirkham, R.V. (eds) *Sediment-hosted stratiform copper deposits. Geological Association of Canada Special Paper* 36: 3-38 p, Canadá.
- Morimoto, N. Koto, K. y Shimazaki, Y. 1969. Anilite, Cu₇S₄, a new mineral. *American Mineralogist* 54: 1256-1268.
- Nordstrom, D.K. y Alpers, C.N. 1999. Geochemistry of mine waters. *Reviews in Economic Geology* 6A: 133-160.
- Orión del Sur, S. A. 2012. Informe Interno 2012. Autores: Bouhier, E., Segurado, A., Herrada, M. Colaboradores: Giusiano, A., Recofsky, G. 19p.
- Orión del Sur, S. A. 2008. Informe Interno 2008. Autores: Giusiano, A. Colaborador: Borsoi, S. 16p.
- Parnell, J. y Carey, P.F. 1995. Emplacement of bitumen (asphaltite) veins in the Neuquén Basin, Argentina. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 79: 1798-1816.
- Pincheira, M., Dagnino, A., Kelm, U. y Helle, S. 2003. Copper pitch y copper wad: Contraste entre las fases presentes en las cabezas y en los ripios en pruebas de lixiviación de materiales de Mina Sur, Chiquicamata. 10° Congreso Geológico Chileno, CD-ROM, 10 p. Concepción.
- Pons, M.J., Franchini, M., Giusiano, A., Impiccini, A. y Godeas, M. 2009. Alteración, mineralización de Cu y bitumen en el prospecto Barda González, Neuquén. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 64 (3): 321-333.
- Potter, R.W. 1977. An electrochemical investigation of the system copper-sulfur. *Economic Geology* 72: 524-1542.

- Rentzsch, J. 1974. The Kupferschiefer in comparison with the deposits of the Zambian Copperbelt. En Bartholomé, P. (ed.) Gisement stratiforms et provinces cuprifères. Liège Société Géologique de Belgique: 395-418.
- Rose, A.W. 1989. Mobility of copper and other heavy metals in sedimentary environments. En Boyle, R.W., Brown, A.C., Jefferson, C.W., Jowett, E.C. y Kirkham, R.V. (eds.) Sediment- hosted Stratiform Copper Deposits. Geological Association of Canada Special Paper 36: 97-110.
- Schwartz, G.M. 1934. Paragenesis of the oxidized ores of copper. *Economic Geology* 29: 55-75.
- Scott, J.D. 1991. The mineralogy of copper leaching: Concentrates and heaps. En Bolton, G.L. (organizers) Professional enhancement short course notes: Canadian Institute of Mining and Metallurgy: 1-18.
- Selley, D., Broughton, D., Scott, R., Bull, S, McGoldrick, P., Hitzman, M. y Large, R. 2005. A New Look at the Geology of the Zambian Copperbelt. *Economic Geology* v. 100th Anniversary: 965-1000.
- Sillitoe, R.H. 2005. Supergene oxidized and enriched porphyry copper and related deposits. *Economic Geology* 100th Anniversary vol: 723-768.
- Sutton, S.J. y Maynard, J.B., 2005. A fluid mixing model for copper mineralization at Konkola North: Zambian Copperbelt. *Journal of African Earth Sciences* 42: 95-118.
- Sverjensky, A., 1987. The Role of Migrating Oil Field Brines in the Formation of Sediment-Hosted Cu-Rich Deposits. *Economic Geology* 82: 1130-1141
- Thorson, J.P. y MacIntyre, T.J. 2005. Geology of the Cashin Mine sandstone-hosted disseminated copper deposit, Montrose County, Colorado. Society of Economic Geologists, Guidebook Series 37: 43-50.
- Velde, B. 1985. Clay Minerals: A Physico-Chemical Explanation of Their Occurrence: Elsevier, *Developments in Sedimentology* 40, 427 p., Amsterdam.
- Vink, B.W. 1986. Stability relations of malachite and azurite. *Mineralogical Magazine* 50: 41-47.
- Whiteside, L.S. y Goble, R.J. 1986. Structural and compositional changes in copper sulfides during leaching and dissolution. *Canadian Mineralogist* 24: 247-258.
- Williams, P.A. 1990. Oxide zone geochemistry: Ellis Horwood, 286 p., Chinchester, (Inglaterra).
- Woods, T.L. y Garrels, R.M. 1986. Use of oxidized copper minerals as environmental indicators. *Applied Geochemistry* 1: 181-187.

Apéndice 5.1. Análisis químico total de las muestras mineralizadas

Muestra	Prospectos Sapo Sur y Grillo										Prospecto El Porvenir				
	240410- SS9	240410- SS181	240410- SS24I	240410- SS92a	020411- SS92b	010411- SS93	060412- Gr2	261110- EP30	261110- EP33a	261110- EP35	090611- EP44	090611- EP50B			
SiO ₂	79,54	65,58	65,13	50,68	68,03	77,75	64,27	55,37	72,64	64,52	44,31	52,14			
Al ₂ O ₃	8,86	8,43	6,92	8,85	10,91	10,43	6,06	9,39	11,01	9,53	6,87	8,22			
TiO ₂	0,151	0,149	0,114	0,644	0,194	0,295	0,103	0,228	0,28	0,258	0,136	0,218			
FeO	0,73	1,41	1,67	0,48	0,54	0,33	0,8	0,87	0,3	0,37	0,76	1,09			
Fe ₂ O ₃	<0,01	4,85	1,36	2,64	6,64	0,36	2,87	0,43	0,97	0,29	0,16	7,72			
MnO	0,012	0,181	0,111	0,015	0,011	0,091	0,012	0,068	0,184	0,022	0,019	0,021			
CaO	0,7	0,69	0,59	0,92	0,83	0,91	0,67	1,47	1,28	1,38	1,64	0,93			
MgO	0,23	1,18	0,75	0,5	0,24	0,44	0,35	0,37	0,35	0,37	0,32	0,11			
Na ₂ O	2,92	1,77	1,6	1,5	2,99	3,13	1,63	2,49	3,21	2,69	1,66	2,2			
K ₂ O	1,14	1,11	0,92	0,76	1,15	1,05	0,54	1,61	1,92	1,57	1,21	1,48			
P ₂ O ₅	0,05	0,09	0,09	0,16	0,13	0,07	0,04	0,16	0,06	0,04	0,22	0,2			
LOI	3,19	7,27	7,96	13,4	6,12	3,86	8,53	10,23	4,44	6,82	10,72	8,22			
Total	97,48	92,86	87,4	80,61	97,84	98,76	85,96	82,78	96,69	87,89	68,11	82,65			
Cu	1,84	6,68	9,01	15,8	3,07	2,46	10,6	15,9	4,97	9,64	20,3	11,1			
V	102	641	403	222	266	65	2516	84	54	63	65	60			
U	6,7	20,8	29,5	250	42,1	27,8	24,7	3,2	2,01	1,2	0,83	8,44			
Ag	33,5	44,4	56,8	79,4	46,5	20,9	617	6,5	2,5	17,3	7	15,3			
As	<5	6	<5	43	756	<5	126	28	23	<5	6	273			
Pb	42	20	16	38	2030	11	63	16	12	46	9	1990			
Zn	<30	50	50	210	1350	6850	<30	<30	30	<30	30	690			
Mo	6	6	3	39	26	<2	<2	2	<2	2	3	262			
Co	4	14	5	9	11	65	7	3	15	3	2	58			

Apéndice 5.2. Mineralogía de los depósitos de cobre hospedados en areniscas de la Cuenca Neuquina

Dorso de los Chihuidos		
Prospecto	Minerales hipogénicos	Minerales supergénicos
Sapo Sur	Calcosina (Ag), djurleita, digenita/anilita ± pirita	Covelina, crisocola, malaquita, brochantita, volbortita, Fe-Cu-Mg esferulitas, cuprita, urovanadatos de cobre ± azurita ± hematita-goethita
Grillo	Calcosina (Ag), djurleita, digenita/anilita ± pirita	Covelina, crisocola, malaquita, brochantita, volbortita, Fe-Cu-Mg esferulitas, cuprita ± hematita-goethita
Dorsal de Huinul		
Prospecto	Minerales hipogénicos	Minerales supergénicos
El Porvenir	Calcosina, digenita, anilita, pirita ± bornita ± calcopirita	Malaquita, azurita, crisocola, cuprita, hematita-goethita, iodargirita, sulfato de Al-Fe?, alumogoethita?
Barda González	Calcosina, djurleita, digenita, anilita, greerita, pirita ± bornita ± calcopirita	Malaquita, crisocola, brochantita, azurita, tenorita, turquesa, atacamita, volbortita, hematita-goethita, urovanadatos de cobre ± psilomelano

Apéndice 5.3. Análisis representativos de los sulfuros de Fe y Fe-Cu

Prospecto	Mineral	LD (ppm)	El Porvenir																	
			Py EP50-1	Py EP50-2	Py EP50-3	Py EP50-4	Py EP50-5	Py EP50-6	Py EP11-26	Py EP11-27	Py EP11-28	Py EP11-29	Py EP11-30	Py EP11-100	Py EP11-101	Py EP11-102	Py EP11-103	Py EP11-104		
Ag		248	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,04	0	0	0	0	0	0,12	0,11	0,23	0,29	0	0,08
S		115	51,01	50,28	50,53	50,35	50,00	52,79	50,99	52,65	50,80	50,87	50,86	52,18	52,16	52,16	51,73	52,04	51,92	51,92
As		150	0	0,04	0	0	0	0,02	0,04	0,04	0,11	0,03	0,10	0,11	0,15	0,15	0,16	0,42	0,05	0,05
Fe		179	46,47	46,83	46,26	45,98	46,23	45,97	47,01	47,38	46,89	47,38	46,88	47,29	47,16	47,16	46,25	48,23	47,96	47,96
Co		169	0,02	0,02	0,02	0,07	0,08	0,04	0,07	0,07	0,05	0,08	0,06	0,08	0,06	0,06	0,01	0,06	0,04	0,04
Cu		227	0,16	0,20	0,12	0,25	0,21	0,12	0,14	0,19	0,29	0,15	0,13	0,58	0,44	0,44	0,80	0,27	0,28	0,28
Zn		228	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,07	0	0,09	0,04	0,06	0	0,09	0	0	0	0	0
Mo		144	0,68	0,69	0,77	0,76	0,82	0,62	0,65	0,71	0,73	0,70	0,75	0,69	0,80	0,80	0,73	0,69	0,70	0,70
Pb		198	0,38	1,21	1,28	1,23	1,29	1,20	0,08	0,12	0,06	0,08	0,13	0,05	0,02	0,08	0,12	0,12	0,07	0,07
Total			98,69	99,28	98,97	98,60	98,62	100,76	99,08	101,05	98,94	99,24	99,10	101,07	101,10	100,04	101,78	101,08	101,08	101,08
3 átomos																				
Ag (napf)			nd	nd	nd	nd	nd	nd	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S			1,95	1,93	1,94	1,94	1,93	1,98	1,94	1,96	1,94	1,93	1,94	1,95	1,95	1,95	1,95	1,93	1,94	1,94
As			0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
Fe			1,04	1,05	1,04	1,04	1,04	1,01	1,05	1,03	1,04	1,05	1,04	1,03	1,03	1,03	1,02	1,05	1,05	1,05
Co			0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cu			nd	nd	nd	nd	nd	nd	0	0	0,01	0	0	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
Zn			0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Mo			0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Pb			0	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

LD: Límite de detección; nd: no determinado; napf: número de átomos por fórmula

Py: pirita, Cpy: calcopirita, Bn: bornita

Apéndice 5.3. (Continúa)

Prospecto Mineral	LD (ppm)	El Porvenir					
		Cpy EP11- 17	Cpy EP11- 107	Cpy EP11- 108	Bn EP 30- 14	Bn EP 30- 15	Bn EP 30 - 16a
Ag	403	0,15	0,51	0,07	0,11	0,04	0,05
S	88	33,00	33,65	33,68	24,61	24,82	24,89
As	167	0,28	0,39	0,78	0,05	0,05	0,09
Fe	212	30,03	30,11	29,41	11,27	10,47	10,6
Co	202	0,05	0,00	0,04	0,03	0,04	0
Cu	315	35,83	36,35	36,94	60,60	63,18	62,8
Zn	396	0	0	0	0	0	0,02
Mo	132	0,52	0,55	0,51	0,31	0,42	0,33
Pb	186	0,81	0,00	0,10	0,66	0,63	0,69
Total		100,61	101,53	101,51	97,56	99,61	99,47
		4 átomos			10 átomos		
Ag (napf)		0	0,01	0	0,01	0	0
S		1,90	1,91	1,91	3,93	3,90	3,91
As		0,01	0,01	0,02	0	0	0,01
Fe		1,01	1,00	0,98	1,05	0,96	0,97
Co		0	0	0	0	0	0
Cu		1,06	1,06	1,08	4,98	5,10	5,07
Zn		0	0	0	0	0	0
Mo		0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02
Pb		0,01	0	0	0,02	0,02	0,02

Apéndice 5.4. Análisis representativos de los sulfuros de Cu

Prospecto		Bardá González														
Mineral	Dj	BG-10B-2-1	BG-10B-2-2	BG-10B-2-3	BG-10B-3-1	BG-10B-3-2	BG-10B-3-3	BG-10B-3-4	BG-10B-3-5	BG-10B-I-1	BG-10B-I-18	Dj	Dj	Dj	Dj	
Muestra		21,12	21,38	21,27	21,21	21,49	21,28	21,39	21,01	21,62	20,87					
S (wt. %)		21,12	21,38	21,27	21,21	21,49	21,28	21,39	21,01	21,62	20,87					
Mn	0	0	0	0	0	0,02	0	0	0	0,03	0,03					
Fe	0,02	0	0	0,01	0,04	0,04	0	0	0,01	0,02	0					
Cu	79,36	80,01	80,16	79,7	79,74	79,74	79,44	79,8	78,2	79,92	80,53					
Zn	0,11	0,05	0,02	0,06	0,08	0,08	0,06	0,08	0,02	0,02	0,1					
Mo	0,07	0,03	0,03	0,06	0,04	0,04	0	0,1	0	0	0					
Ag	0	0	0,03	0,01	0,03	0,03	0,07	0	0,04	0,08	0,09					
Cd	0,06	0	0	0,02	0	0	0,02	0	0,04	0,01	0,07					
Sn	0	0,03	0	0,08	0,04	0,04	0,02	0,04	0,01	0	0,05					
Pb	0	0,19	0	0,02	0	0	0,16	0,15	0	0,1	0					
As	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd					
Co	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd					
Sum	100,73	101,69	101,51	101,17	101,48	101,05	101,56	99,34	101,8	101,73	101,73					
47 átomos																
S (napf)	16,20	16,26	16,19	16,21	16,34	16,28	16,28	16,28	16,32	16,39	15,92					
Mn	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,01	0,01					
Fe	0,01	0	0	0	0,02	0	0	0	0	0,01	0					
Cu	30,71	30,69	30,78	30,72	30,58	30,65	30,65	30,64	30,64	30,55	30,98					
Zn	0,04	0,02	0,01	0,02	0,03	0,02	0,02	0,03	0,01	0,01	0,04					
Mo	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0	0	0,03	0	0	0					
Ag	0	0	0,01	0	0,01	0,02	0,02	0	0,01	0,02	0,02					
Cd	0,01	0	0	0	0	0	0	0	0,01	0	0,02					
Sn	0	0,01	0	0,02	0,01	0	0	0,01	0	0	0,01					
Pb	0	0,02	0	0	0	0	0,02	0,02	0	0,01	0					
As	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd					
Co	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd					

nd: no determinado; napf: número de átomos por fórmula

An: anilita, Cv: covellita, Dg: digenita, Dj: djurleita, Gr: greerita

Apéndice 5.4. (Continúa)

Prospecto		Bardia González												
Mineral	Dg	Dg	Dg	Dg	Dg	Dg	Dg	Dg	Dg	Dg	Dg	Dg	Dg	Gr
Muestra	BG-10B-2-4	BG-10B-2-5	BG-10B-3-6	BG-10B-2-7	BG-10B-1-7	BG-10B-1-8	BG-10B-1-9	BG-10B-1-14	BG-10B-1-17	BG-10B-1-14	BG-10B-1-17	BG-10B-1-17	BG-10B-1-17	BG300807-4-11
S (wt. %)	21,65	21,6	21,73	21,63	21,7	21,68	22,11	22,68	22,46	22,68	22,46	22,68	22,46	24,51
Mn	0	0,02	0,01	0	0,01	0	0,03	0,03	0,01	0,03	0,01	0,03	0,01	0,06
Fe	0,08	0,05	0,03	0,05	0,02	0,03	0	0,01	0,04	0,01	0,04	0,01	0,04	0,02
Cu	79,69	79,06	79,66	79,38	78,26	79,85	79,25	77,03	78,62	77,03	78,62	77,03	78,62	76,28
Zn	0,02	0,01	0,04	0,07	0,05	0	0	0,04	0,02	0,04	0,02	0,04	0,02	0,04
Mo	0	0	0	0,06	0	0,06	0,1	0,1	0	0,1	0	0,1	0	0
Ag	0	0,09	0,01	0,02	0,09	0,04	0,06	0,09	0,03	0,09	0,03	0,09	0,03	0,16
Cd	0,03	0	0,03	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Sn	0,01	0,02	0,07	0	0,06	0,06	0	0	0	0	0	0	0	0
Pb	0	0,08	0,04	0	0	0,02	0,07	0,07	0	0,07	0	0,07	0	0,04
As	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Co	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Sum	101,47	100,94	101,61	101,21	100,19	101,74	101,61	100,05	101,18	100,05	101,18	100,05	101,18	101,12
S (napf)	4,90	4,91	4,91	4,90	4,96	4,89	4,98	4,05	3,97	4,05	3,97	4,05	3,97	5,05
Mn	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,01
Fe	0,01	0,01	0	0,01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cu	9,09	9,07	9,07	9,08	9,02	9,09	9,00	6,93	7,02	6,93	7,02	6,93	7,02	7,93
Zn	0	0	0	0,01	0,01	0	0	0	0,00	0	0,00	0	0,00	0
Mo	0	0	0	0	0	0	0,01	0,01	0	0,01	0	0,01	0	0
Ag	0	0,01	0	0	0,01	0	0	0	0	0	0	0	0	0,01
Cd	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Sn	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Pb	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
As	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Co	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

nd: no determinado; napf: número de átomos por fórmula

An: anilita, Cv: covellita, Dg: digenita, Dj: djurleita, Gr: greerita

Apéndice 5.4 (Continúa)

Prospecto	Barda González		El Porvenir										
	Cv	Cv	LD (ppm)	Cc	Cc	Dg	Dg	Dg	An	An	An	An	An
Mineral	BG300807-4-15	BG-10B-I-3	(ppm)	EP 30-13	EP 441-34	EP 441-35	EP 30-16b	EP 441-37	EP 441-38	EP 441-37	EP 441-38	EP 441-37	EP 441-38
S (wt. %)	33,62	33,15	132	20,33	19,85	20,99	21,01	22,18	22,77	22,18	22,77	22,18	22,68
Mn	0	0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Fe	0,04	0,03	178	0,02	0	0,06	0,43	0,00	0,07	0,00	0,07	0,00	1,60
Cu	66,6	68,31	206	79,28	80,26	76,83	78,06	77,31	76,32	77,31	76,32	77,31	76,77
Zn	0	0,06	250	0,12	0,21	0,08	0,15	0,13	0,02	0,13	0,02	0,13	-0,01
Mo	0	0	152	0,23	0,34	0,32	0,29	0,37	0,36	0,37	0,36	0,37	0,32
Ag	0,71	0,05	274	0,07	0,08	0,10	0,12	0,21	0,05	0,21	0,05	0,21	0,18
Cd	0,12	0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Sn	0	0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Pb	0,09	0,06	173	0,46	0,03	0,08	0,61	0	0,03	0	0,03	0	0,04
As	nd	nd	136	0	0	0,05	0,07	0,01	-0,05	0,01	-0,05	0,01	0,11
Co	nd	nd	169	0	0	0	0	0,01	-0,03	0,01	-0,03	0,01	0,00
Sum	101,18	101,66		100,45	100,61	98,50	100,67	100,22	99,54	100,22	99,54	100,22	101,69
				3 átomos		14 átomos		11 átomos					
S (napf)	1,00	0,98		1,00	0,97	4,84	5,00	3,93	4,03	3,93	4,03	3,93	3,94
Mn	0	0		nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Fe	0	0		0	0	0,01	0	0	0,01	0	0,01	0	0,16
Cu	1,00	1,02		1,99	2,02	9,10	7,99	7,03	6,94	7,03	6,94	7,03	6,86
Zn	0	0		0	0,01	0,01	0	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0
Mo	0	0		0	0,01	0,03	0	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Ag	0,01	0		0	0	0,01	0,09	0,01	0	0,01	0	0,01	0,01
Cd	0	0		nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Sn	0	0		nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Pb	0	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
As	nd	nd		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,01
Co	nd	nd		nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

nd: no determinado; napf: número de átomos por fórmula

An: anilita, Cv: covellita, Dg: digenita, Dj: djurleita, Gr: greerita

Apéndice 5.4 (Continúa)

Prospecto	Barda González		El Porvenir									
	Cv	Cv	LD (ppm)	Cc EP 30-13	Cc EP 441-34	Dg EP 441-35	Dg EP 30-16b	An EP 441-37	An EP 441-38	An EP 11-18		
Mineral	BG300807-4-15	BG-10B-I-3										
Muestra	33,62	33,15	132	20,33	19,85	20,99	21,01	22,18	22,77	22,68		
S (wt. %)	0	0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd		
Mn	0,04	0,03	178	0,02	0	0,06	0,43	0,00	0,07	1,60		
Fe	66,6	68,31	206	79,28	80,26	76,83	78,06	77,31	76,32	76,77		
Cu	0	0,06	250	0,12	0,21	0,08	0,15	0,13	0,02	-0,01		
Zn	0	0	152	0,23	0,34	0,32	0,29	0,37	0,36	0,32		
Mo	0,71	0,05	274	0,07	0,08	0,10	0,12	0,21	0,05	0,18		
Ag	0,12	0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd		
Cd	0	0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd		
Sn	0,09	0,06	173	0,46	0,03	0,08	0,61	0	0,03	0,04		
Pb	nd	nd	136	0	0	0,05	0,07	0,01	-0,05	0,11		
As	nd	nd	169	0	0	0	0	0,01	-0,03	0,00		
Co	101,18	101,66		100,45	100,61	98,50	100,67	100,22	99,54	101,69		
Sum				3 átomos			14 átomos		11 átomos			
S (napf)	1,00	0,98		1,00	0,97	4,84	5,00	3,93	4,03	3,94		
Mn	0	0		nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd		
Fe	0	0		0	0	0,01	0	0	0,01	0,16		
Cu	1,00	1,02		1,99	2,02	9,10	7,99	7,03	6,94	6,86		
Zn	0	0		0	0,01	0,01	0	0,01	0,00	0		
Mo	0	0		0	0,01	0,03	0	0,02	0,02	0,02		
Ag	0,01	0		0	0	0,01	0,09	0,01	0	0,01		
Cd	0	0		nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd		
Sn	0	0		nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd		
Pb	0	0		0	0	0	0	0	0	0		
As	nd	nd		0	0	0	0	0	0	0,01		
Co	nd	nd		nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd		

nd: no determinado; napf: número de átomos por fórmula

An: anilita, Cv: covellita, Dg: digenita, Dj: djurleita, Gr: greerita

Apéndice 5.4. (Continúa)

Mineral	Grillo													
	Dj	Dj	Dj	Dj										
Muestra	GRCD23-109	GRCD23-110	GRCD23-113	GRCD23-115	GRCD23-116	GRCD23-118	GRCD23-120	GRCD23-121	GRCD23-123	GRCD23-124	GRCD23-125			
S (wt. %)	21,213	21,255	21,292	21,429	21,147	21,326	21,62	21,09	20,97	21,25	21,14			
Mn	nd													
Fe	0,028	0,02	0,03	0	0	0,03	0,08	0	0	0	0			
Cu	82,75	81,81	81,93	81,50	82,07	82,54	82,12	82,06	82,11	82,13	82,19			
Zn	0	0,02	0,07	0,05	0,12	0	0,19	0,09	0,11	0,11	0,12			
Mo	0,37	0,29	0,31	0,31	0,29	0,31	0,30	0,27	0,27	0,35	0,31			
Ag	0,12	0,36	0,05	0,05	0,04	0,20	0,19	0	0	0	0,18			
Cd	nd													
Sn	nd													
Pb	0,07	0	0,04	0,05	0,01	0,02	0	0	0,07	0,02	0			
As	0	0	0	0,03	0	0,04	0	0,01	0,11	0,01	0,03			
Co	0	0	0,00	0,02	0	0	0	0	0,01	0	0			
Sum	104,42	103,69	103,67	103,40	103,63	104,45	104,37	103,32	103,56	103,76	103,83			
S (napf)	15,62	15,74	15,75	15,87	15,66	15,68	15,86	15,65	15,56	15,71	15,64			
Mn	nd													
Fe	0,01	0,01	0,01	0	0	0,01	0,03	0	0	0	0			
Cu	31,29	31,12	31,13	31,02	31,23	31,17	30,96	31,29	31,31	31,19	31,23			
Zn	0	0,01	0,03	0,02	0,04	0	0,07	0,03	0,04	0,04	0,04			
Mo	0,09	0,07	0,08	0,08	0,07	0,08	0,08	0,07	0,07	0,09	0,08			
Ag	0,03	0,08	0,01	0,01	0,01	0,04	0,04	0	0	0	0,04			
Cd	nd													
Sn	nd													
Pb	0,01	0	0	0,01	0	0	0	0	0,01	0	0			
As	0	0	0	0,01	0	0,01	0	0	0,03	0	0,01			
Co	0	0	0	0,01	0	0	0	0	0	0	0			

47 átomos

nd: no determinado; napf: número de átomos por fórmula

An: anilita, Cv: covellita, Dg: digenita, Dj: djurleita, Gr: greerita

Apéndice 5.4. (Continúa)

Mineral	Dj	Dj	Dj	Dj	Dj	Dj	Dj	Dj										
Muestra	GRCD23-109	GRCD23-110	GRCD23-113	GRCD23-115	GRCD23-116	GRCD23-118	GRCD23-120	GRCD23-121	GRCD23-123	GRCD23-124	GRCD23-125							
S (wt. %)	21,213	21,255	21,292	21,429	21,147	21,326	21,62	21,09	20,97	21,25	21,14							
Mn	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd										
Fe	0,028	0,02	0,03	0	0	0,03	0,08	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cu	82,75	81,81	81,93	81,50	82,07	82,54	82,12	82,06	82,11	82,13	82,19							
Zn	0	0,02	0,07	0,05	0,12	0	0,19	0,09	0,11	0,11	0,12							
Mo	0,37	0,29	0,31	0,31	0,29	0,31	0,30	0,27	0,27	0,35	0,31							
Ag	0,12	0,36	0,05	0,05	0,04	0,20	0,19	0	0	0	0,18							
Cd	nd																	
Sn	nd																	
Pb	0,07	0	0,04	0,05	0,01	0,02	0	0	0,07	0,02	0							
As	0	0	0	0,03	0	0,04	0	0,01	0,11	0,01	0,03							
Co	0	0	0,00	0,02	0	0	0	0	0,01	0	0							
Sum	104,42	103,69	103,67	103,40	103,63	104,45	104,37	103,32	103,56	103,76	103,83							
47 átomos																		
S (napf)	15,62	15,74	15,75	15,87	15,66	15,68	15,86	15,65	15,56	15,71	15,64							
Mn	nd																	
Fe	0,01	0,01	0,01	0	0	0,01	0,03	0	0	0	0							
Cu	31,29	31,12	31,13	31,02	31,23	31,17	30,96	31,29	31,31	31,19	31,23							
Zn	0	0,01	0,03	0,02	0,04	0	0,07	0,03	0,04	0,04	0,04							
Mo	0,09	0,07	0,08	0,08	0,07	0,08	0,08	0,07	0,07	0,09	0,08							
Ag	0,03	0,08	0,01	0,01	0,01	0,04	0,04	0	0	0	0,04							
Cd	nd																	
Sn	nd																	
Pb	0,01	0	0	0,01	0	0	0	0	0,01	0	0							
As	0	0	0	0,01	0	0,01	0	0	0,03	0	0,01							
Co	0	0	0	0,01	0	0	0	0	0	0	0							

nd: no determinado; napf: número de átomos por fórmula

An: amilita, Cv: covellita, Dg: digenita, Dj: djurleita, Gr: greerita

Apéndice 5.5. Sulfuros de Cu con alto contenido de Ag ± As

Prospecto		El Porvenir		
Muestra	LD (ppm)	EP 11 - 19	EP 11 - 21	EP 11 - 106
Ag (% en peso)	133	4,10	10,26	11,86
S	172	22,33	29,53	29,70
As	105	1,07	0,99	1,28
Fe	135	0,36	0,88	0,81
Co	124	0	0	0,06
Cu	107	63,29	59,12	58,48
Zn	100	0,07	0,01	0,03
Mo	173	0,39	0,40	0,46
Pb	169	0,03	0,01	0,02
Total		91,55	101,18	102,69

LD: Límite de detección

Apéndice 5.6. Análisis químicos de crisocola

	1	2	3	4	5	6	1	2	3	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
SS18I- SS18I- SS18I- SS18I- SS18I- SS18I- SS24III- SS24III- SS24III- SS64- SS64-																				
Muestra	1	2	3	4	5	6	1	2	3	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
SiO ₂ (% Peso)	40,44	45,43†	39,34	42,70	40,08	43,41	47,51†	47,10†	42,50	50,85†	48,32†	48,93†	43,56	36,74	29,09	45,12†	46,51†	38,41	43,21†	
TiO ₂	0,02	0	0	0	0,01	0	0	0	0	0,01	0,04	0,04	0,05	0,06	0,06	0,08	0,06	0,05	0,15	
Al ₂ O ₃	2,09	1,85	2,69	2,76	2,88	3,94	4,14	3,68	4,06	6,32	1,82	2,79	5,59	4,42	3,06	5,52	5,89	11,17†	13,89†	
Fe ₂ O ₃ *	0,74	0,94	0,99	1,43	0,46	0,30	0,02	0,06	0,05	0,31	0,29	0,28	0,52	0,55	0,47	0,73	0,64	0,57	0,97	
MnO	0,03	0	0,04	0,01	0,05	0,06	0,02	0,03	0,03	0,10	0,05	0,06	0,06	0,04	0,04	0,07	0,09	0,06	0,05	
MgO	0,16	0,15	0,24	0,20	0,13	0,29	0,28	0,28	0,25	0,24	0,07	0,12	0,19	0,13	0,10	0,24	0,23	0,18	0,21	
CaO	1,19	1,34	1,50	1,47	1,26	1,36	1,56	1,45	1,40	2,94	2,11	2,30	1,75	1,71	1,60	2,03	2,01	1,22	1,87	
Na ₂ O	0,04	0,03	0	0,15	0,01	0	0	0	0	0	0,08	0,08	0	0	0,01	0	0	0,03	0,06	
K ₂ O	0,05	0,10	0,12	0,17	0,04	0	0,03	0,03	0,00	0,15	0,18	0,15	0,10	0,11	1,52	0,06	0,05	0,04	0,14	
CuO	41,34	41,93	43,96	43,24	44,12	46,25	48,56	48,18	48,43	40,53	37,57	38,23	46,00	45,08	36,24	42,46	43,83	26,56	31,15	
Total	86,10	46,33	88,89	92,13	89,04	95,61	54,61	53,72	96,72	50,58	42,21	44,05	97,81	88,84	72,18	51,20	52,82	67,11	34,60	
Cálculo en base a 7 oxígenos																				
Si (napf)	2,30	2,39	2,18	2,23	2,22	2,20	2,24	2,26	2,16	2,24	2,50	2,44	2,10	2,03	2,01	2,16	2,15	1,93	1,84	
Ti	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Al	0,28	0,23	0,35	0,34	0,38	0,47	0,46	0,42	0,49	0,65	0,22	0,33	0,63	0,57	0,50	0,62	0,64	1,32	1,39	
Fe	0,07	0,08	0,09	0,12	0,04	0,03	0	0	0	0,02	0,03	0,02	0,04	0,05	0,05	0,06	0,05	0,05	0,07	
Mn	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Mg	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	
Ca	0,07	0,08	0,09	0,08	0,07	0,07	0,08	0,07	0,08	0,14	0,12	0,12	0,09	0,10	0,12	0,10	0,10	0,07	0,09	
Na	0,01	0,01	0	0,03	0	0	0	0	0	0	0,02	0,02	0	0	0	0	0	0,01	0,01	
K	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0	0	0	0	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,27	0,01	0,01	0	0,01	
Cu	1,78	1,66	1,84	1,71	1,84	1,77	1,73	1,75	1,86	1,35	1,47	1,44	1,67	1,88	1,89	1,53	1,53	1,01	1,00	

† Análisis con exceso de SiO₂, Al₂O₃

Apéndice 5.7. Análisis químico mineral secundario -posible mezcla de minerales-

Prospecto	El Porvenir			
	LD (ppm)	EP50B-ox10	EP50B-ox11	EP50B-ox12
SO₃ (% en peso)	225	9,19	7,15	8,84
As₂O₅	322	0,80	0,34	0,85
SiO₂	135	0,29	1,77	0,71
Al₂O₃	95	17,20	18,72	16,52
Fe₂O₃	309	15,09	13,36	16,52
CoO	260	0,00	-0,05	0,01
CuO	409	0,54	0,92	0,66
P₂O₅	84	12,35	14,05	12,21
MoO₃	191	0,08	0,08	0,08
PbO	355	33,44	35,33	36,08
Total		88,97	91,66	92,48

LD: Límite de detección

Apéndice 5.8. Composición química de las arcillas en muestras con minerales de V-Cu

Prospecto	Sapo Sur										
	SS64-1	SS64-2	SS64-3	SS64-4	SS64-5	SS64-6	SS64-7	SS64-8	SS64-9	SS64-10	SS64-11
Análisis	SS64-1	SS64-2	SS64-3	SS64-4	SS64-5	SS64-6	SS64-7	SS64-8	SS64-9	SS64-10	SS64-11
SiO ₂ (% Peso)	22,46	17,16	20,28	18,40	19,86	20,68	21,44	19,28	21,28	19,65	18,60
TiO ₂	0,12	0,38	0,00	0,06	0,02	0,02	0,20	0,01	0,05	0,11	0,02
Al ₂ O ₃	9,39	10,26	9,68	10,15	10,06	9,29	11,97	9,61	9,62	9,31	9,47
Fe ₂ O ₃ *	1,55	7,75	2,40	3,42	2,59	2,20	1,85	2,48	2,76	3,27	3,01
MnO	0,02	0,10	0,05	0,05	0,05	0,03	0,03	0,00	0,04	0,04	0,00
MgO	2,60	7,73	4,97	7,07	5,37	2,27	1,77	3,89	2,27	3,71	5,10
CaO	0,88	0,35	0,51	0,42	0,50	0,30	0,22	0,26	0,25	0,25	0,28
Na ₂ O	1,71	0,12	0,05	0,02	0,03	0,00	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02
K ₂ O	1,84	1,50	3,05	1,42	2,68	3,30	4,19	2,63	4,04	2,96	1,74
CuO	8,09	3,16	2,71	3,29	2,87	11,27	7,42	9,31	8,42	9,99	9,04
Total	88,47	86,29	80,97	81,32	81,47	87,24	89,01	84,37	87,03	86,83	83,97
Cálculo en base a 11 átomos											
SiO ₂ (nape)	3,22	2,52	3,11	2,81	3,03	3,07	3,06	2,93	3,14	2,92	2,83
TiO ₂	0,01	0,04	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,01	0,00
Al ₂ O ₃	1,59	1,78	1,75	1,83	1,81	1,63	2,01	1,72	1,67	1,63	1,70
Fe ₂ O ₃ *	0,19	0,95	0,31	0,44	0,33	0,27	0,22	0,31	0,34	0,41	0,38
MnO	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
MgO	0,56	1,69	1,14	1,61	1,22	0,50	0,38	0,88	0,50	0,82	1,15
CaO	0,14	0,06	0,08	0,07	0,08	0,05	0,03	0,04	0,04	0,04	0,05
Na ₂ O	0,47	0,04	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
K ₂ O	0,34	0,28	0,60	0,28	0,52	0,63	0,76	0,51	0,76	0,56	0,34
CuO	0,88	0,35	0,31	0,38	0,33	1,27	0,80	1,07	0,94	1,12	1,04

CAPÍTULO VI

ESTUDIO DE LAS INCLUSIONES FLUIDAS EN LOS MINERALES FORMADOS DURANTE LA DIAGÉNESIS, LA ALTERACIÓN Y LA MINERALIZACIÓN DE LAS ARENISCAS DEL GRUPO NEUQUÉN

6. 1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se describen los resultados obtenidos del análisis de inclusiones fluidas hospedadas en minerales precipitados durante la diagénesis, la alteración y la mineralización de las areniscas del Grupo Neuquén en las áreas seleccionadas. El estudio de las inclusiones fluidas incluyó el análisis petrográfico, de fluorescencia y microtermometría para determinar las composiciones, temperaturas y salinidades de los fluidos que precipitaron los minerales y evaluar su evolución durante la formación de los mismos.

6. 2. METODOLOGÍA

El estudio de las inclusiones fluidas se realizó en cortes delgados doblemente pulidos, descubiertos; cuando fue posible se trabajó sobre esquirlas de mineral sin tratamiento previo de pulido, seleccionadas de muestras de *cutting* (calcita III), de las areniscas mineralizadas del prospecto Sapo Sur. Los cortes doblemente pulidos fueron pegados en frío con adhesivo no fluorescente (cianoacrilato) a fin de no afectar la composición de los fluidos atrapados y no interferir en las observaciones por luz incidente ultravioleta. Los estudios petrográficos fueron realizados con un microscopio Nikon eclipse 50iPOL del Departamento de Geología de la Universidad Nacional del Sur, equipado para microscopía petrográfica (polarización) y microscopía de fluorescencia (reflexión) y con un Microscopio Nikon del laboratorio petrocalcográfico del Departamento de Geología y Petróleo de la Universidad Nacional del Comahue. La luz incidente para los ensayos de fluorescencia es opcional, disponiéndose de las bandas ultravioleta (334-365 nm), azul (435-490 nm) y verde (546 nm); los aumentos utilizados fueron 4, 10 y 40X. Para detectar la presencia de hidrocarburos se utilizó la fluorescencia bajo la acción de luz incidente UV. El microscopio cuenta con una placa de protección UV ubicada delante del plano del preparado a fin de evitar la exposición directa de los ojos a los rayos ultravioletas.

6. 2. 1. Petrografía de las inclusiones fluidas en luz transmitida

La petrografía de las inclusiones fluidas y su caracterización se realizaron en base al reconocimiento de las asociaciones de inclusiones fluidas (AIF; [Goldstein y Reynolds 1994](#)). Cada AIF está constituida por grupos o alineaciones de IF cercanas que muestran similares porcentajes de fases y formas. Para la clasificación de las inclusiones fluidas se consideró en primer lugar el número de fases, de este modo las inclusiones que contienen una única fase se las denominó I (Tipo I), las inclusiones que contienen dos fases, II (Tipo II) y las que contienen tres fases, III (Tipo III). Luego, según el tamaño de la burbuja, relieve, color y

fluorescencia de cada fase de las AIF I, II y III, se las sub-clasificó con un subíndice alfabético, por ej. IA. Posteriormente se las clasificó en base a su origen siguiendo el criterio de [Roedder \(1967\)](#) en primarias, secundarias o pseudosecundarias.

Las AIF alojadas en minerales de las areniscas alteradas y mineralizadas con Cu fueron analizadas a fin de evaluar la composición de los fluidos entrampados en su interior. Teniendo en cuenta la habitual presencia de impregnaciones de bitumen en las areniscas y considerando la posibilidad de que entre los fluidos entrampados se encontrara hidrocarburo, se realizaron observaciones petrográficas específicas para detectar fluidos orgánicos en el interior de las inclusiones fluidas. Con este fin, se tuvieron en cuenta los siguientes criterios ([Burrus 1981](#)):

- i) Color: las inclusiones con hidrocarburos pueden ser coloreadas de amarillo, marrón y negro, característica que no ocurre con las inclusiones acuosas y que facilita su diferenciación. Sin embargo, hay hidrocarburos que son incoloros y si no lo son pero la inclusión es pequeña (5 a 15 μm), el petróleo que es coloreado presentará baja absorción, enmascarando su coloración.
- ii) Índice de refracción: los hidrocarburos tienen índices de refracción que se aproximan al de los minerales hospedantes, especialmente al índice menor de los carbonatos. Se pueden distinguir de las IF acuosas por su relieve mucho más bajo.
- iii) Comportamiento de las fases a baja temperatura: durante el congelamiento pueden observarse varios fenómenos como separación de una fase de bitumen sólida ([Roedder 1963](#)), cese del movimiento browniano, expansión de la burbuja de vapor o deformación de la fase vapor.
- iv) Microscopía de fluorescencia: las inclusiones fluidas que contienen hidrocarburos aromáticos emiten fluorescencia bajo luz UV (sección 6.2.2.).

6. 2. 2. Petrografía de las inclusiones fluidas con ensayos de fluorescencia

Las inclusiones fluidas orgánicas, aquellas que contienen hidrocarburos como una de las fases en el/los fluidos entrampados, fueron identificadas con microscopía de transmisión y fluorescencia siguiendo el criterio de [Burrus \(1981\)](#). Solo los hidrocarburos más pesados, como el petróleo crudo y los condensados, contienen suficiente cantidad de moléculas aromáticas para emitir fluorescencia bajo luz UV ([Burrus 1981](#)). De este modo, si el hidrocarburo presente es de bajo peso molecular y no posee estructura aromática, como por ejemplo metano o etano, no es posible identificarlo con el método de fluorescencia.

Además del reconocimiento de los fluidos orgánicos fue posible estimar la composición del hidrocarburo en base a su color de fluorescencia. Los compuestos más livianos (alta gravedad API) emiten fluorescencia en longitudes de onda más corta y los de base asfáltica

(baja gravedad API) en longitudes de onda más larga; de este modo: fluorescencia emitida i) color azul indica la presencia de petróleos livianos, ii) color amarillo-verde indica petróleos pesados a intermedios y iii) color rojo indica petróleos crudos pesados a muy pesados (Riecker 1962).

6. 2. 3. Microtermometría de las inclusiones fluidas

Los estudios microtermométricos de las inclusiones fluidas se realizaron en el Departamento de Geología de la Universidad Nacional del Sur, en Bahía Blanca, con una platina Linkam computarizada con un rango de operación -180° a $+600^{\circ}\text{C}$ por una combinación de un sistema de enfriamiento por nitrógeno líquido y una resistencia para calentamiento, instalada en un microscopio petrográfico Olympus BX50 con oculares 10 y 25X y objetivo Leitz UTK50/0.63. La platina fue calibrada con sustancias estándares puras, entre ellos inclusiones naturales de CO_2 puro de Calanda-Suiza ($-56,6^{\circ}\text{C}$), agua destilada (0°C) y estándares con punto de fusión conocido del laboratorio Merck (70°C , 100°C , 135°C , 180°C , 200°C , 247°C , $306,8^{\circ}\text{C}$, 398°C).

Para las mediciones microtermométricas se seleccionaron las inclusiones fluidas que no presentaron fenómenos de escape de fluidos, estrangulamiento o decrepitación a fin de obtener datos originales del fluido y no valores que hayan sido modificados por fenómenos post-entrapamiento (Goldstein y Reynolds 1994). Las temperaturas mínimas de entrapamiento fueron calculadas a partir del punto de homogeneización (T_h) de las inclusiones fluidas acuosas (Roedder 1984). Dado que el sistema analizado se desarrolló en condiciones someras y durante su historia de formación y posterior exhumación no sufrió esfuerzos ni sobrepresiones (sección 2.4-2.5), la presión no se consideró como un factor importante en la modificación de la temperatura, por lo que la T_h ha sido considerada la temperatura real de entrapamiento. La salinidad del fluido fue obtenida a partir de la temperatura de fusión final (T_{ff}), utilizando las tablas de Goldstein y Reynolds (1994). Dado el tamaño de las inclusiones, la turbidez y birrefringencia del carbonato, raramente pudo observarse la temperatura de fusión inicial, denominada temperatura del eutéctico (T_e), por lo tanto no siempre pudo determinarse la composición del fluido y las salinidades se expresaron en % en peso de NaCl equivalente.

6. 3. RESULTADOS

Se analizaron las inclusiones fluidas presentes en los cementos autigénicos con el fin de obtener información acerca de los fluidos involucrados durante los procesos de: i) diagénesis

por soterramiento (facies de areniscas rojas), ii) alteración de las areniscas rojas por fluidos reductores (facies de areniscas blancas) y iii) mineralización de las areniscas alteradas (capítulos III y VII).

Se analizaron AIF en calcita de las areniscas rojas (calcita I), en calcita de las areniscas blancas (calcita II) y en calcita de las areniscas mineralizadas (calcita III) de los prospectos Sapo Sur y Grillo, las AIF en las calcitas de las areniscas blancas (calcita II, III y IV) del prospecto Barda González y las AIF en analcima de las areniscas rojas y blancas y en calcita de las areniscas blancas (calcita II) del prospecto El Porvenir.

6.3.1. Prospectos Sapo Sur y Grillo

6.3.1.1. Calcita (I) en areniscas rojas.

Esta calcita rellena los espacios intergranulares de las areniscas rojas que representan la roca sin alterar y, en algunos casos, reemplaza a los clastos detríticos. Las impurezas que contiene, que le dan un aspecto turbio, corresponden a óxido férrico (hematita) que se encuentra además como *coatings* de los clastos (Fig. 6.1A). Se examinaron las inclusiones fluidas hospedadas en este cemento carbonático (Tabla 6.1).

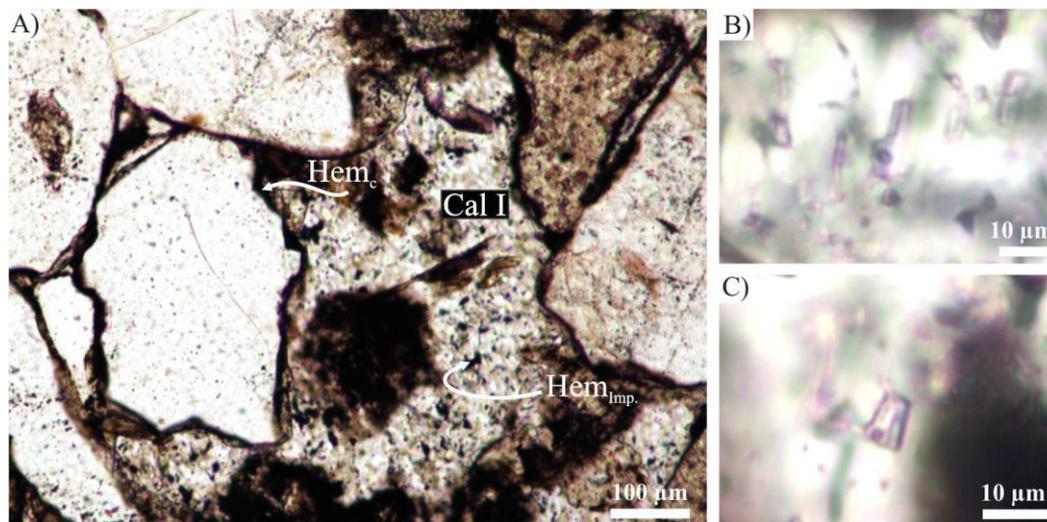


Figura 6.1. A) Cemento carbonático (calcita I) en areniscas rojas de los prospectos del DCh (Sapo Sur y Grillo). Las impurezas que le otorgan el aspecto turbio al carbonato corresponden a óxidos de hierro (hematita) que además se encuentra como *coatings* de los clastos. B-C) Inclusiones fluidas bifásicas en la calcita I. *Abvs.* *Hem_c*: *coating de hematita*; *Hem_{imp.}*: *impurezas de hematita*.

Las inclusiones fluidas consisten en inclusiones primarias (8 a 28 μm) con disposición aleatoria; presentan formas que varían de anhedral a subhedral con caras rectas bien definidas (Fig. 6.1B-C). Son inclusiones de dos fases (Tipo II) ricas en un líquido incoloro; la burbuja

es incolora o rosada, ocupa el 10-15% del volumen de la inclusión y en ocasiones muestra movimiento browniano. Ninguna de las fases emite fluorescencia bajo luz UV.

Durante los ensayos de congelamiento la burbuja desapareció y la inclusión se volvió oscura; en algunos casos se observó fuga de líquido. Durante la recuperación del congelamiento la burbuja no reapareció o reapareció con mayor tamaño; en algunos casos la burbuja retornó ocupando todo el volumen de la inclusión (la cual decrepitó). Debido a estos fenómenos de fuga y decrepitación no fue posible obtener la temperatura de fusión final del sólido formado durante el congelamiento.

En los ensayos de calentamiento, las inclusiones fluidas homogeneizaron a fase líquida, un grupo a temperaturas comprendidas entre 76° y 84°C (n = 4) y otro a temperaturas entre 103° y 110°C (n = 2).

6. 3. 1. 2. Calcita (II) en areniscas blancas

La calcita II tiene textura poiquilotópica y en distintos sectores de la muestra presenta maclado polisintético. Las impregnaciones de bitumen y las inclusiones fluidas incoloras y coloreadas le otorgan un aspecto turbio que en general coincide con las zonas de calcita maclada.

Se observaron inclusiones fluidas primarias con disposición aleatoria e inclusiones fluidas pseudosecundarias (IF_{pseudo}) generalmente asociadas a la presencia de los planos de macla o de clivaje. Las IF_{pseudo} se disponen paralelas a la dirección de clivaje (Fig. 6.2A-B) y cuando las IF son elongadas, su dirección de elongación puede coincidir con la dirección del plano de clivaje (Fig. 6.2A); también se han observado IF_{pseudo} paralelas a la dirección de los planos de macla (Fig. 6.2C). Hay inclusiones fluidas secundarias en cantidades subordinadas a las anteriores que se presentan alineadas cortando los planos de macla y planos de clivaje del mineral.

Algunos cristales de calcita muestran zonación marcada por las inclusiones fluidas y se reconocieron dos zonas (Fig. 6.3):

- i) La zona interna del cristal con aspecto turbio debido a la alta densidad de inclusiones coloreadas (marrón rojizo a pardo claro) junto con una menor proporción de inclusiones incoloras. Sus tamaños varían entre los 2 y 62 μm y sus formas varían de anhedral a subhedral.
- ii) La zona externa (borde) del cristal presenta un aspecto más nítido debido al predominio de las inclusiones fluidas incoloras sobre las coloreadas. Sus tamaños varían entre 2 y 15 μm y sus formas de subhedral a anhedral.

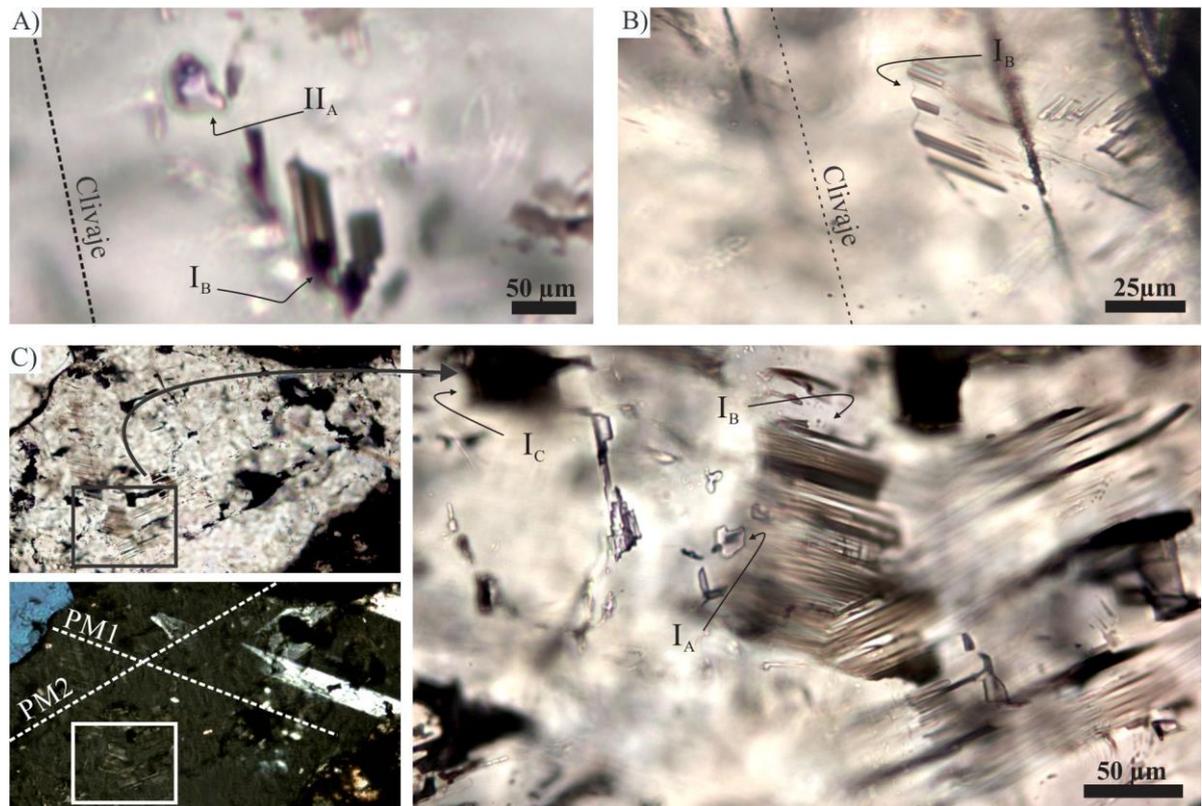


Figura 6.2. A) Inclusiones fluidas pseudosecundarias (IF_{pseudo}) cuya alineación acorde a la elongación de la inclusión es paralela a la dirección de clivaje. B) IF_{pseudo} que crecen a partir de los planos de clivaje; la alineación es paralela a la dirección del clivaje y la elongación de las IF paralela a las otras dos direcciones de clivaje del carbonato o a los planos de macla. C) IF_{pseudo} que crecen a partir de los planos de macla. Izquierda, imagen superior muestra la ubicación de la microfotografía y abajo, la misma imagen con nicoles cruzados donde se ven los planos de macla (en líneas punteadas se marca la dirección de los planos de macla PM1 y PM2 que se observan en la parte superior-derecha de la microfotografía) paralelos a la dirección de las IF.

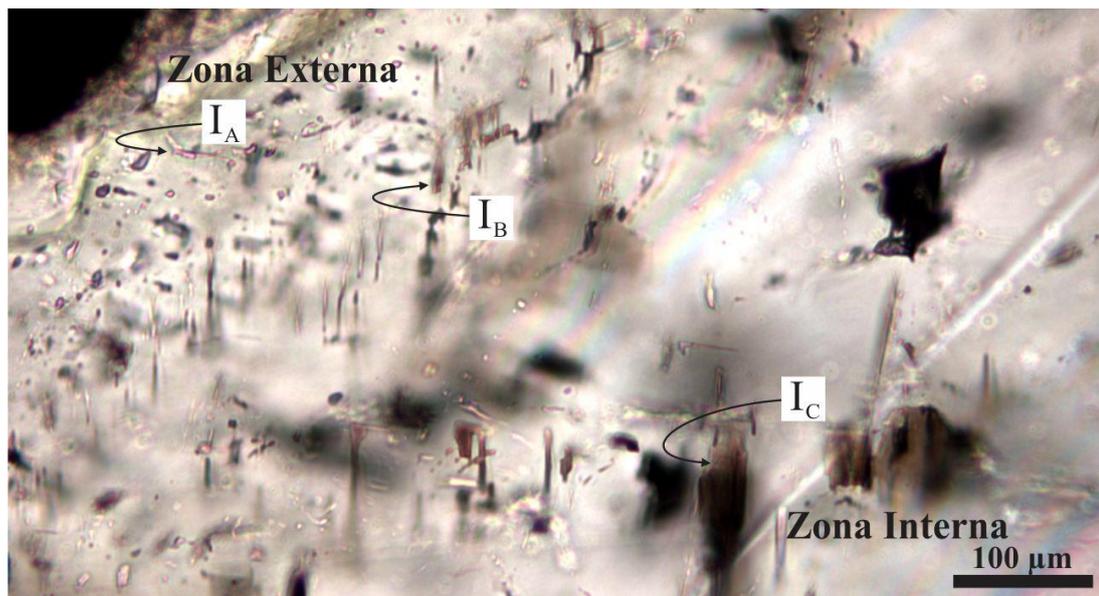


Figura 6.3. Zonación del cristal de calcita. En la zona interna hay una mayor densidad de inclusiones coloreadas (I_C) mientras que en la zona externa predominan las inclusiones incoloras (I_A).

Se identificaron varias asociaciones de inclusiones fluidas que, de acuerdo al número de fases, se clasificaron en monofásicas (Tipo I), bifásicas (Tipo II) y trifásicas (Tipo III) (Tabla 6.1).

Asociación de inclusiones fluidas monofásicas (AIF Tipo I):

Incluye inclusiones fluidas de una fase que presentan características variables (IF I_{A,B,C}):

1- IF I_A Inclusiones fluidas monofásicas de origen primario, con disposición aleatoria y pseudosecundario, en alineaciones, compuestas por una fase líquida incolora. Sus tamaños varían desde 2 hasta 62 μm y sus formas de anhedral a euhedral según clivaje (Fig. 6.4A-B). En general se observó que las inclusiones irregulares presentan mayor tamaño que las euhedrales. Es común la presencia de fenómenos de decrepitación y estrangulación (Roedder 1984) (Fig. 6.4B). No emiten fluorescencia bajo luz UV.

2- IF I_B Inclusiones fluidas monofásicas de origen primario, con una distribución aleatoria, o pseudosecundario, alineadas según clivaje o planos de macla. Están compuestas por una fase líquida, color pardo clara y relieve normal. Sus tamaños varían desde 2 hasta 62 μm y sus formas de anhedrales a euhedrales según clivaje (Fig. 6.4C). Emiten una leve fluorescencia color celeste blanquecino bajo luz UV, especialmente cuando se encuentran alineadas (Fig. 6.4D).

3- IF I_C Inclusiones fluidas monofásicas, de origen primario o pseudosecundario compuestas por una fase líquida, color marrón rojizo de alto relieve (Fig. 6.4E). Sus tamaños varían desde 2 hasta 62 μm , generalmente presentan forma irregular aunque algunas inclusiones tienen forma subhedral con desarrollo de caras rectas. En ocasiones emiten leve fluorescencia color celeste blanquecino bajo luz UV (Fig. 6.4F).

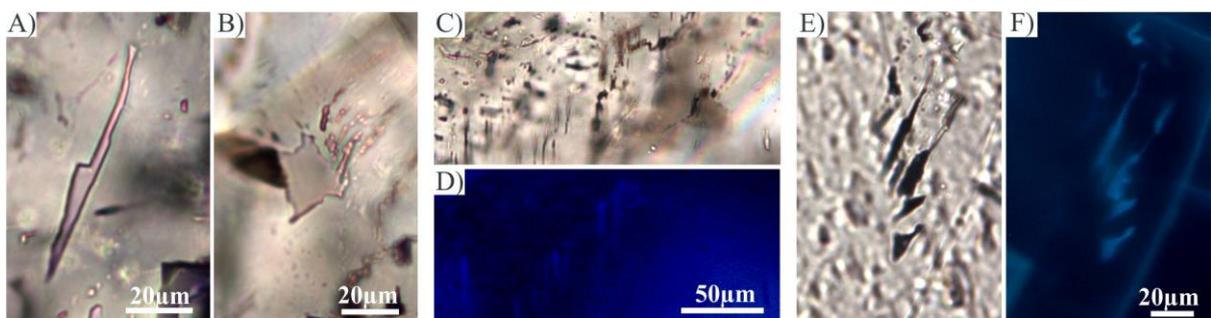


Figura 6.4. Inclusiones fluidas monofásicas hospedadas en calcita de las areniscas blancas A) Inclusiones incoloras I_A con formas irregulares y B) fenómenos de estrangulamiento (Roedder 1984). C-D) Inclusiones pseudosecundarias color pardo I_B que emiten fluorescencia en color celeste blanquecino bajo luz UV. E-F) Inclusiones pseudosecundarias color marrón rojizo I_C que emiten fluorescencia en color celeste blanquecino bajo luz UV.

Asociaciones de inclusiones fluidas bifásicas (AIF Tipo II):

Incluye inclusiones fluidas de dos fases con diferentes características y comportamientos (IF II_{A,B y C})

1- IF II_A: Inclusiones fluidas bifásicas de origen primario o pseudosecundario, compuestas por una fase líquida incolora y una fase vapor incolora a rosada que representa el 10-20% del volumen de la inclusión. Las formas varían de subhedral a euhedral según clivaje y sus tamaños entre 4 y 10 μm (Fig. 6.5A); ninguna de las dos fases emite fluorescencia bajo luz UV. Se observaron fenómenos de estrangulamiento (Fig. 6.5B), decrepitación y fuga de fluidos (Fig. 6.5C) (Roedder 1984).



Figura 6.5. Inclusiones fluidas bifásicas (IF II_A) hospedadas en calcita de las areniscas blancas. Se identificaron inclusiones con fenómenos de estrangulamiento (B) y pérdida de fluido (C).

En los estudios de termometría se obtuvieron T_{ff} variables entre -4°C y $-5,6^{\circ}\text{C}$ ($n = 2$). Los valores de T_{ff} obtenidos indican salinidades de 6,45% y 8,68% en peso NaCl eq. (Goldstein y Reynolds 1994) para los fluidos acuosos atrapados en las mismas. La baja densidad de datos obtenidas en T_{ff} obedece a que las inclusiones fluidas II_A son poco abundantes y que muchas fueron decrepitadas durante el ensayo de congelamiento. Las T_h obtenidas dieron valores comprendidos en el rango 94°C a 110°C ($n = 11$).

2- IF II_B Inclusiones fluidas bifásicas de origen primario que presentan distribución aleatoria o en agrupaciones y formas muy irregulares. Están compuestas por un líquido incoloro a levemente coloreado (60-80%), con muy bajo relieve y que a veces emite intensa fluorescencia en color celeste bajo luz incidente UV y una fase que está compuesta por vapor, de color rosado que representa el 20-40% del volumen total de la inclusión (Fig. 6.6A); el volumen de la burbuja puede ser de hasta 60-70% y de muy alto relieve (Fig. 6.6B). En ninguno de los dos casos la burbuja emite fluorescencia bajo luz UV. Algunas IF II_B pueden ser erróneamente reconocidas como inclusiones II_A, más aún si son de pequeño tamaño ($<10 \mu\text{m}$).

3- IF II_C Inclusiones fluidas bifásicas de origen primario compuestas por un líquido (L₁) incoloro y un líquido (L₂) color pardo que presenta fenómenos de adherencia sobre la pared

de la inclusión (Fig. 6.6C); las relaciones $L_1:L_2$ son muy variables. El líquido pardo puede ocupar entre el 20 y 70% sobre el volumen total de la inclusión (Fig. 6.6C-D). Las formas varían de anhedral a subhedral. Raramente se han observado fenómenos de estrangulamiento y decrepitación, encontrándose presentes siempre en las inclusiones fluidas de mayor tamaño ($\sim 40 \mu\text{m}$; Fig. 6.6D). A veces el L_2 (10% del volumen de la inclusión) presenta una tonalidad más rosada y forma sub-esférica, siempre con adherencia a la pared de la inclusión, que más que un L_2 se asimila a un glóbulo (II_C ; Fig. 6.6E). No emiten fluorescencia bajo luz UV y no se observaron cambios durante los ensayos de termometría.

Asociaciones de inclusiones fluidas trifásicas (AIF Tipo III):

Incluye inclusiones fluidas de tres fases. Fue clasificada directamente como III_B y no como III_A debido a que se relaciona con las IF II_B , con las cuales además comparte la característica de que una de las fases emite fluorescencia bajo luz UV.

1- IF III_B Inclusiones fluidas trifásicas de origen primario, de forma subhedral, compuesta por una burbuja incolora, con alto relieve que representa el 30-40% sobre el volumen total de la inclusión. Se observa en la interfase líquido-burbuja una fase en forma de anillo que emite fluorescencia en color celeste con moderada intensidad (Fig. 6.6F); el líquido puede o no emitir fluorescencia.

Durante los ensayos de congelamiento de las inclusiones fluidas II_B y III_B se observaron distintos comportamientos:

- la burbuja desapareció,
- la burbuja disminuyó de tamaño y perdió su redondez tomando un aspecto rugoso como consecuencia de la solidificación del hielo formado a partir del congelamiento de la fase líquida,
- la burbuja no se vio modificada o el cambio fue más sutil que en el caso anterior pero durante la recuperación del ensayo la burbuja aumentó su tamaño con respecto al tamaño inicial.

Se obtuvieron T_{ff} variables entre $-0,4^\circ\text{C}$ hasta $+12,8^\circ\text{C}$ ($n = 26$) cuyos valores sugieren el desarrollo de carbonos hidratados o hidratos de metano (*clatrato*) en el ensayo de congelamiento.

Durante los ensayos de calentamiento las T_h dieron valores entre 98° y 210°C ($n = 13$). Se observaron en algunas ocasiones disminuciones repentinas de la burbuja, con movimientos bruscos (fenómeno crítico) de la misma cerca de la T_h de las IF acuosas en $\sim 100^\circ\text{C}$, luego se mantuvieron inmóviles, hasta que finalmente homogeneizaron.

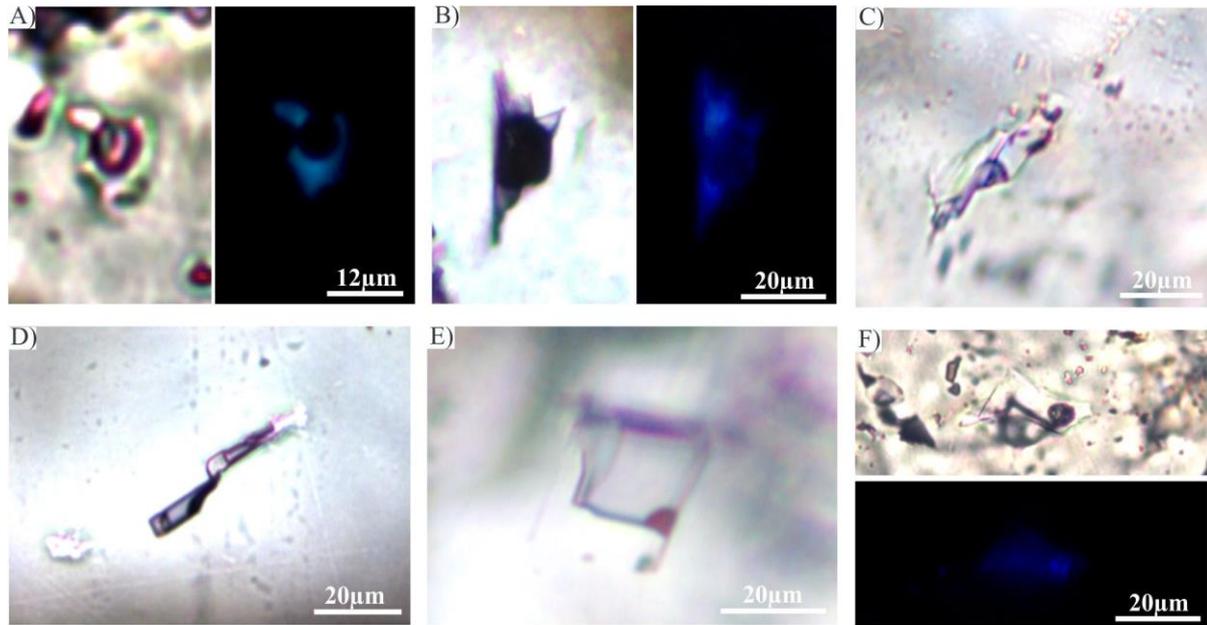


Figura 6.6. Inclusiones fluidas bifásicas y trifásicas hospedadas en calcita de las areniscas blancas A-B) Compuestas por una burbuja y una fase líquida que emite fluorescencia bajo luz UV (IF II_B). C-D) Compuestas por dos fases líquidas, una coloreada y la otra incolora (IF II_C) que presentan fenómenos de adherencia (C, D) y estrangulamiento (D). E) El líquido que puede presentar color rosado, pequeño tamaño y adherencia definiendo forma de glóbulo (IF II_C). F) Compuesta por tres fases, una fase líquida que emite fluorescencia, una interfase líquido-burbuja que emite fluorescencia con mayor intensidad que la fase líquida previa y una fase que no emite fluorescencia (burbuja) (III_B)

6. 3. 1. 3. Calcita (III) en areniscas mineralizadas

Esta calcita fue seleccionada de muestras de detritos de perforación (*cuttings*), procedentes de zonas con abundantes sulfuros (calcosina/djurleita) y restos de materia orgánica vegetal. En consecuencia, se considera que este carbonato está asociado a la mineralización de cobre. En las muestras de *cutting* se observó que es común que calcita esté en contacto con minerales supergénicos de cobre, en especial malaquita y cuprita, además de calcosina (Fig. 6.7).

Se reconocieron varias asociaciones de inclusiones fluidas que, de acuerdo al número de fases, se separaron en monofásicas (Tipo I) y bifásicas (Tipo II) (Tabla 6.1).

Asociaciones de inclusiones fluidas monofásicas (AIF Tipo I):

1- IF I_{A-A'}: Inclusiones fluidas monofásicas incoloras de origen primario I_A o pseudosecundario I_{A'}, ordenadas en agrupaciones (*clusters*) o siguiendo planos de clivaje, compuestas por una fase líquida. Sus formas varían de anhedral a euhedral según clivaje; estas últimas son más comunes en las IF de origen pseudosecundario. Sus tamaños varían desde 25 a 50 μm para el caso de las inclusiones primarias (Fig. 6.8A) mientras que el tamaño de las inclusiones fluidas pseudosecundarias es más variable (2-62 μm) (Fig. 6.8B).

2- IF I_B Impregnaciones de bitumen e inclusiones fluidas monofásicas color pardo. Las impregnaciones presentan formas irregulares y mayores tamaños ($\leq 200 \mu\text{m}$) que las inclusiones fluidas ($< 100 \mu\text{m}$) (Fig. 6.8C), mientras que las inclusiones tanto de origen primario como pseudosecundario, presentan forma subhedral (Fig. 6.8D).

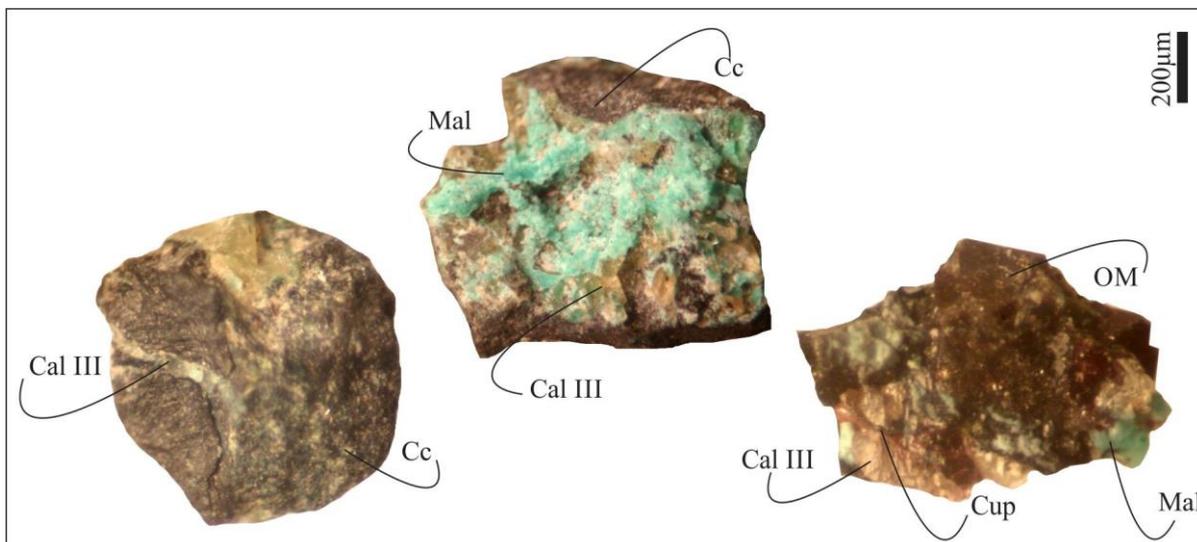


Figura 6.7. Muestras de *cutting* donde se observa la calcita III en contacto con calcosina (*izq.*), malaquita (*centro*) y cuprita (*der.*). Abvs. Cal III: Calcita III; Cc: calcosina; Cup: cuprita; Mal: malaquita; OM: materia orgánica.

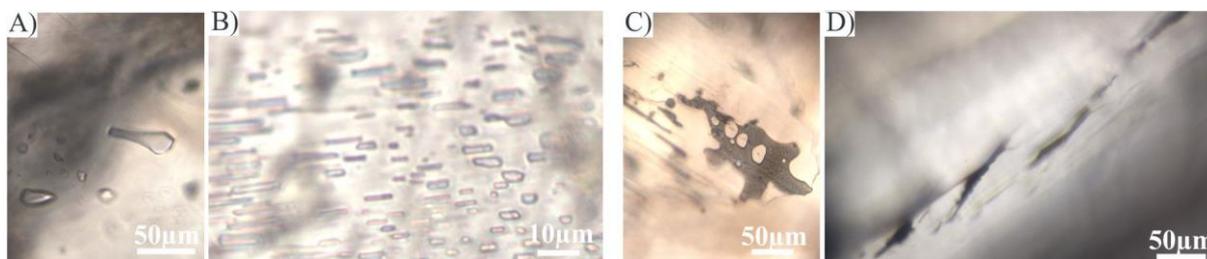


Figura 6.8. Inclusiones monofásicas incolores primarias I_A (A) y pseudosecundarias I_{A'} (B). Inclusiones monofásicas color pardo I_B que se presentan como impregnaciones (C) o como inclusiones alineadas según clivaje (D).

Asociación de inclusiones fluidas bifásicas (AIF Tipo II):

1-IF II_{A-A'}: Inclusiones fluidas bifásicas de origen primario II_A o pseudosecundario II_{A'}, compuestas por una fase líquida incolora y una fase vapor incolora que ocupa entre < 5 y 15% del volumen de la inclusión. Las formas varían de subhedral a euhedral según clivaje.

En las inclusiones de origen primario II_A el tamaño es variable, desde menor de 10 y hasta $200 \mu\text{m}$ (Fig. 6.9A). Se observaron fenómenos de decrepitación y estrangulamiento (Fig. 6.9B-D) (Roedder 1984); en estos casos es cuando la burbuja tiene mayores volúmenes, $10-15\%$ (Fig. 6.9B), mientras que el promedio es $\leq 5\%$ del volumen de la inclusión (Fig. 6.9A).

Durante el ensayo de congelamiento de las inclusiones primarias, la burbuja desapareció, en algunos casos no se recuperó, mientras que en otros reapareció luego de varios días, por lo que no fue posible obtener valores de la T_{ff} . La temperatura de homogeneización varía entre $83,8^{\circ}$ y $88,7^{\circ}\text{C}$ ($n = 2$); sin embargo, la recuperación del ensayo no siempre fue reversible.

En las inclusiones de origen pseudosecundario $II_{A'}$, desarrolladas principalmente sobre los planos de clivaje y de crecimiento del cristal, se observó una alta densidad de inclusiones fluidas, mono ($I_{A'}$) y bifásicas ($II_{A'}$; Fig. 6.9E-G), con tamaños muy variables desde 2 a 62 μm . Las IF $II_{A'}$ están asociadas a las IF monofásicas $I_{A'}$ y presentan burbujas con volúmenes fluctuantes entre ≤ 5 y 15%; estas características sugieren que las IF $II_{A'}$ y $I_{A'}$ surgieron como resultado del estrangulamiento de IF primarias II_A y I_A (Fig. 6.9E-F). Los valores de T_h obtenidos fueron de $\sim 49^{\circ}\text{C}$ ($n = 1$) y entre 71° y $85,3^{\circ}\text{C}$ ($n = 3$).

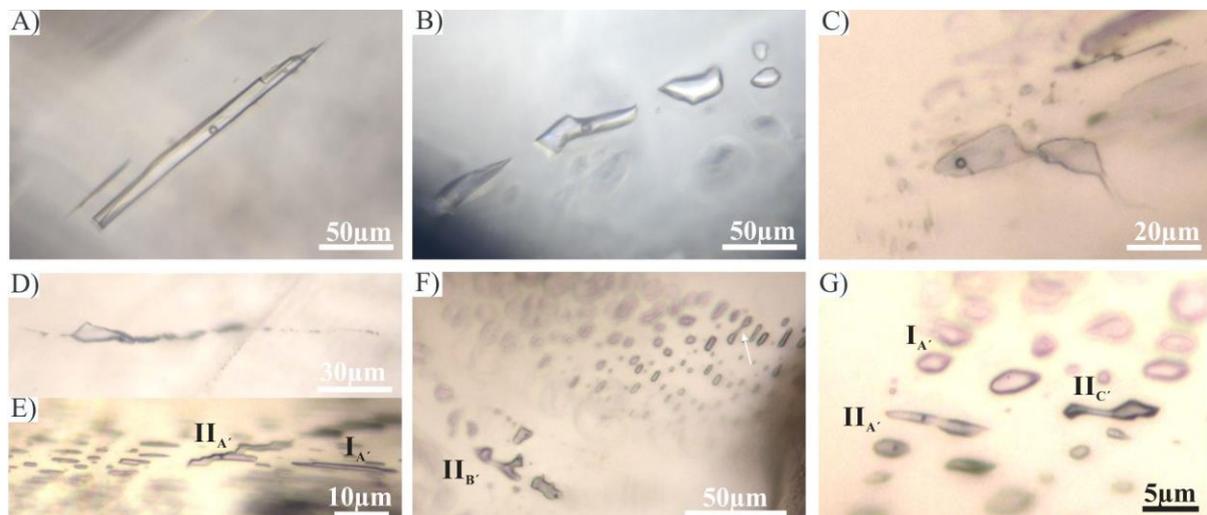


Figura 6.9. Inclusiones bifásicas primarias y pseudosecundarias hospedadas en calcita III. A) IF bifásica primaria II_A . B) IF II_A cuyo fenómeno de estrangulamiento generó IF monofásicas y una bifásica cuya burbuja presenta mayor volumen (10 %) que la original (5 %) en comparación con la IF II_A de la foto A. C) IF II_A con fenómeno de estrangulamiento. D-E) IF primaria y pseudosecundaria con estrangulamiento. F) IF pseudosecundaria mono $I_{A'}$ (arriba) y bifásicas $II_{B'}$ (abajo); la flecha señala una IF con estrangulamiento. G) IF pseudosecundarias monofásicas $I_{A'}$, bifásicas con burbuja $II_{A'}$ y bifásica de dos líquidos (II_C).

2- IF II_B : Inclusiones fluidas bifásicas de origen primario compuestas por una fase líquida incolora y una fase vapor incolora que ocupa hasta el 10% del volumen de la inclusión y que raramente llega a ocupar el 30%. Las formas varían de subhedral a euhedral según clivaje. Sus tamaños varían entre 5 y 100 μm . Se diferencian de las IF II_A por el aspecto de la burbuja, la cual suele presentar relieve mayor (Fig. 6.10A), a veces se muestra levemente coloreada (Fig. 6.10B) y en algunas ocasiones está deformada (Fig. 6.10C).

Durante los ensayos microtermométricos de congelamiento se obtuvieron T_{ff} de $-0,1^{\circ}$ a 11°C ($n = 8$; Tabla 6.1) que indican la presencia de clatratos y en uno de los casos pudo

observarse la T_e en $-35,2^\circ\text{C}$ (Tabla 6.1), composición eutéctica correspondiente al sistema NaCl-MgCl_2 ($T_e -35^\circ\text{C}$; Goldstein y Reynolds 1994). Las temperaturas de homogeneización se obtuvieron en $124,3^\circ$ y $154,8^\circ\text{C}$ ($n = 2$).

3- Inclusiones fluidas bifásicas de origen pseudosecundario II_B alineadas según planos de clivaje, compuestas por una fase líquida incolora y una fase vapor incolora que ocupa entre <5 y 10% del volumen de la inclusión. Las formas varían de subhedral a euhedral según clivaje. Se observaron fenómenos de decrepitación y estrangulamiento (Fig. 6.9F) (Roedder 1984).

Los valores de T_{ff} obtenidos en los ensayos de congelamiento varían de $-0,9^\circ$ a $23,4^\circ\text{C}$ ($n = 15$). Los valores de T_h obtenidos fueron entre $104,8^\circ$ y 182°C ($n = 12$) (Tabla 6.1). Durante el ensayo de recuperación, solo algunas recobraron la burbuja. Las elevadas T_h ($104,8^\circ$ y 182°C) y sus respectivas T_{ff} ($-0,9^\circ$ a $23,4^\circ\text{C}$) sugieren la presencia de hidratos de metano. En algunos casos se observaron IF pseudosecundarias cuyas burbujas mostraron movimiento browniano hasta los $\sim 31^\circ\text{C}$ y luego se mantuvieron inmóviles y sin modificar hasta $>100^\circ\text{C}$.

4- Inclusiones fluidas bifásicas de origen primario (IF II_C ; Figs. 6.9G; 6.10D-F) y en menor medida pseudosecundario (IF II_C ; Fig. 6.9G); se presentan en forma de agrupaciones aleatorias en el cemento. Presentan forma subhedral con caras rectas según clivaje. Están compuestas por un líquido incoloro (L_1) y un líquido color pardo (L_2) que presenta adherencia a las paredes de la inclusión. Las relaciones $L_1:L_2$ pueden ser muy variables, desde 10:90 a 80:20 (Fig. 6.10D-E) y en las inclusiones de mayor tamaño $\sim 200\ \mu\text{m}$, es normal que presenten fenómenos de decrepitación y estrangulamiento (Roedder 1984) (Fig. 6.10F).

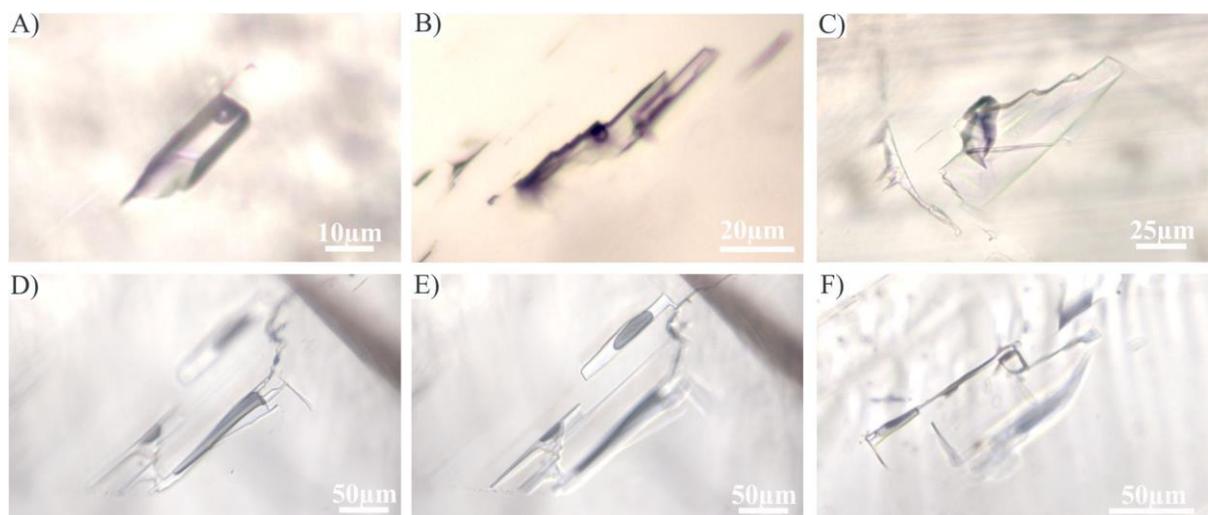


Figura 6.10. Inclusiones fluidas bifásicas hospedadas en calcita de las areniscas mineralizadas con cobre. Inclusiones bifásicas incoloras II_A primarias (A-B) con la fase coloreada deformada (C). Inclusiones bifásicas compuestas por dos líquidos que presentan relación $L_1:L_2$ muy variable (D-F).

Tabla 6.1. AIF en las calcitas I, II y III en los prospectos Grillo y Sapo Sur, DCh.

Calcita	N° fases	Abv.	Origen	Forma inclusión	Tamaño	Tipo de fases	Color	Color de fluorescencia	Te	Tm	Salinidad NaCl eq.	Th	
I	II	II _A	primaria	anhedral a subhedral	8-28µm	L	incolora	-	-	-	-	76° a 84°C (n=4)	
						B	10-15% rosada	-	-	-	-	103° a 110°C (n=2)	
I	I	I _A I _B I _C	primaria-pseudo primaria-pseudo primaria-pseudo	anh-euhedral anh-euhedral anh-subhedral	<2-62µm	L	incolora	-	-	-	-	-	-
						L	pardo claro	celeste blanq.	-	-	-	-	
						L	marrón rojizo	celeste blanq.	-	-	-	-	
II	II _A	primaria-pseudo	sub-euhedral	4-10µm	L	incolora	-	-	-4° a -5,6°C (n=2)	-	6,45% a 8,68%	94° a 110°C (n=11)	
					B	10-20% inc.-rosada	-	-	-	-	-		
	II _B	primaria	anhedral	4-35µm	L	inc.-leve col.	-	-	-0,4° a 12,8°C (n=26)	-	-	98° a 210°C (n=13)	
					B	20-70% rosada-parda	celeste	-	-	-	-		
	II _C	primaria	subhedral	10-40µm	L ₁	incolora	-	-	-	-	-	-	
					L ₂	20-70% pardo	-	-	-	-	-		
	II _{C'}	primaria	sub-euhedral	20µm	L ₁	incolora	-	-	-	-	-	-	
					G	10% rosada	-	-	-	-	-		
	III	III _B	primaria	subhedral	20µm	L ₁	<60-70% incolora	-	-	-0,4° a 12,8°C (n=26)*	-	-	98° a 210°C (n=13)*
						L ₂	<<5% rosada (L:B)	celeste	-	-	-	-	
B						<30-40% rosada-parda	celeste	-	-	-	-		
I	I	I _A I _{A'} I _B I _{B'}	primaria pseudo primaria pseudo	anh-euhedral sub-euhedral anhedral subhedral	25-50µm <2-62µm ≤200µm <100µm	L	incolora	-	-	-	-	-	-
						L	incolora	-	-	-	-	-	
						L	pardo-marrón	SE	-	-	-	-	
						L	<100µm	SE	-	-	-	-	
III	II _A	primaria	sub-euhedral	<10-200µm	L	incolora	SE	-	-	-	83,8° a 88,7°C (n=2)	-	
					B	<5-10% incolora	SE	-	-	-	-		
	II _{A'}	pseudo	sub-euhedral	<2-62µm	L	incolora	SE	-	-	-	71° a 85,3°C (n=3)	-	
					B	<5-15% incolora	SE	-	-	-	-		
	II _B	primaria	sub-euhedral	5-100µm	L	incolora	SE	-35,2°C	-0,1° a 11°C (n=8)	-	-	124,3° y 154,8°C (n=2)	
					B	5-30% leve col.	SE	-	-	-	-		
II _{B'}	pseudo	sub-euhedral	<2-62µm	L	incolora	SE	-	-	-0,9° a 23,4°C (n=15)	-	-	104,8° a 182°C (n=12)	
				B	<5-10% incolora	SE	-	-	-	-			
II _C II _{C'}	primaria-pseudo	subhedral	5-100µm	L ₁	incoloro	SE	-	-	-	-	-	-	
				L ₂	10-80% pardo-marrón	SE	-	-	-	-			

anh.: anhedral, blanq.: blanquecino, inc.: incolora, pseudo: pseudosecundaria, SE: sin ensayar, sub.: subhedral

* IIB y IIIB Las Th y Tff fueron obtenidas e incorporadas en el mismo grupo

6. 3. 2. Prospecto Barda González

En el prospecto Barda González se identificaron inclusiones fluidas en las calcitas II, III y IV (Tabla 6.2) que se formaron en las areniscas de la Formación Portezuelo durante la circulación de los hidrocarburos (sección 3.3.5.2).

6. 3. 2. 1. Calcita II

La calcita II está formada por anillos de calcita isopáquica no luminiscente. Contiene inclusiones fluidas monofásicas, muy pequeñas ($<2 \mu\text{m}$), color pardo y alineadas con los bordes de los clastos detríticos. Estas inclusiones emiten fluorescencia con intensidad débil y color verde amarillento (Pons *et al.* 2015).

6. 3. 2. 2. Calcita III y IV

La calcita III es una calcita barroca que se caracteriza por presentar impurezas que le dan un aspecto turbio y emitir luminiscencia clara con intensidad débil (sección 3.3.5.2). Contiene inclusiones fluidas cuyos tamaños varían entre 2 y 12,5 μm y emiten fluorescencia color verde amarillento (Fig. 6.11A, D) (Pons *et al.* 2015). La calcita IV corresponde a una calcita barroca, presenta una intensa luminiscencia en catodoluminiscencia (sección 3.3.5.2), contiene inclusiones fluidas orgánicas con fluorescencia débil de color celeste (Fig. 6.11B, E) y se encuentran asociadas a pequeños cristales de pirita.

A continuación se describen las asociaciones de inclusiones fluidas hospedadas en calcita III y IV:

i) AIF monofásicas tipo I: presentan forma euhedral. De acuerdo a su coloración fueron clasificadas en:

- IF I_A cuando presentan color pardo y relieve moderado,
- IF I_B para las inclusiones rosadas de bajo relieve.
- IF I_C para las inclusiones color pardo que presentan alto relieve (Fig. 6.11B).

Todas estas IF emiten fluorescencia verde amarillenta cuando ocurren en el centro del cristal de calcita III y fluorescencia color celeste en el borde cristalino de la calcita IV (Fig. 6.11D) (Pons *et al.* 2015).

ii) AIF bifásicas tipo II que presentan formas anhedral a subhedral.

- IF II_A: inclusiones en las que la burbuja representa el 30 y 40% del volumen total de la inclusión, están compuestas por un líquido de bajo relieve que emite fluorescencia color verde amarillento y una burbuja de alto relieve que no emite fluorescencia (Fig. 6.11C, F). En los

ensayos termométricos dieron valores de T_h comprendidos entre 160°-281°C (Pons *et al.* 2015).

- Las IF II_B son muy pequeñas (<3 μm), están compuestas por una burbuja de bajo relieve, levemente rosada, cuyo volumen representa el 5% sobre el total de la inclusión y presenta movimiento browniano a temperatura ambiente. Las T_h promedian los 113°C (Pons *et al.* 2015).

iii) AIF trifásicas tipo III compuestas por tres fases (Fig. 6.11C): una fase líquida que no emite fluorescencia, una fase presente en la interfase líquido:burbuja que emite fluorescencia y una fase gaseosa (burbuja), cuyo volumen representa el 30-40% sobre el total de la inclusión, que no emite fluorescencia (Fig. 6.11F).

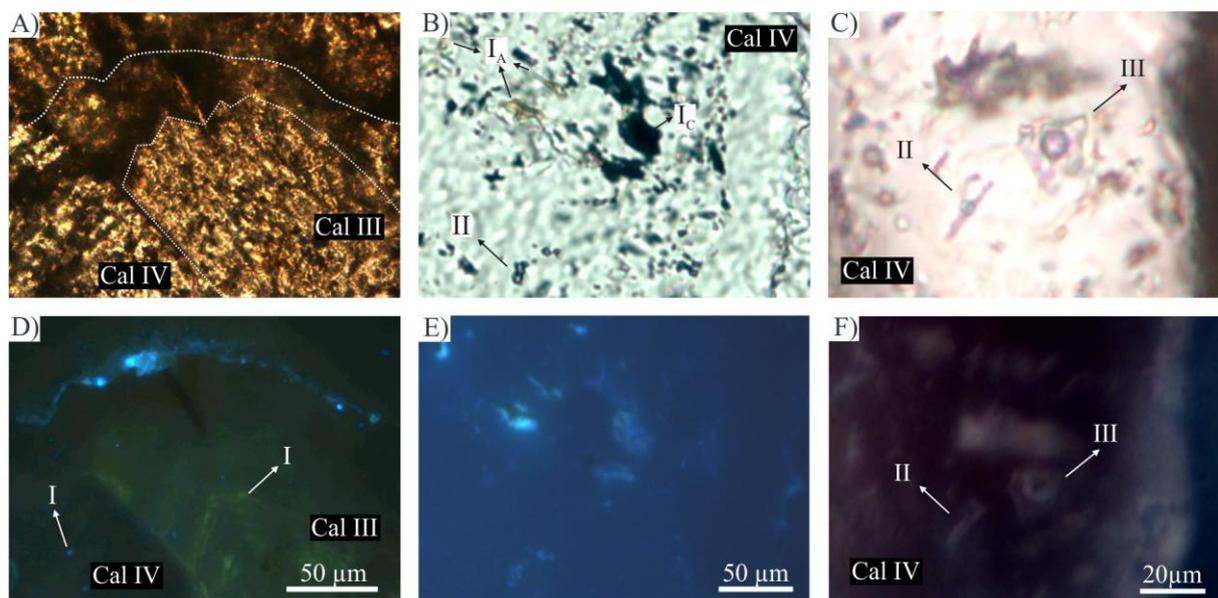


Figura 6.11. Ay D) Microfotografías de las inclusiones fluidas que emiten fluorescencia color verde amarillento y celeste, hospedadas en calcita III y IV. B y E) Microfotografías de asociaciones de inclusiones fluidas en calcita IV reconocidas con luz blanca y con luz ultravioleta (UV). C y F) Inclusiones bifásicas y trifásicas hospedadas en la calcita IV. *Abvs. Cal:* calcita.

6. 3. 3. Prospecto El Porvenir

6. 3. 3. 1. Analcima en areniscas rojas y blancas.

La analcima desarrolla cristales euhédricos que ocupan el espacio intergranular de la arenisca con las mismas características tanto en la facies de areniscas rojas como en la facies de areniscas blancas (Fig. 6.12) y sus inclusiones fluidas son igualmente equivalentes, por lo que a continuación se describirán las inclusiones sin discriminar en que facies se hospedan. De acuerdo a la disposición en *clusters* y distribución aislada, las inclusiones fluidas analizadas son primarias. Están compuestas por una fase líquida incolora y una fase vapor incolora a rosada con alto relieve que representa el 20-30%, llegando en algunos casos al 40% del volumen de la inclusión. Las inclusiones son subhedrales a anhedrales, sus tamaños varían

entre 10 y 30 μm (Fig. 6.13) y ninguna de las dos fases emite fluorescencia bajo luz UV (Tabla 6.3).

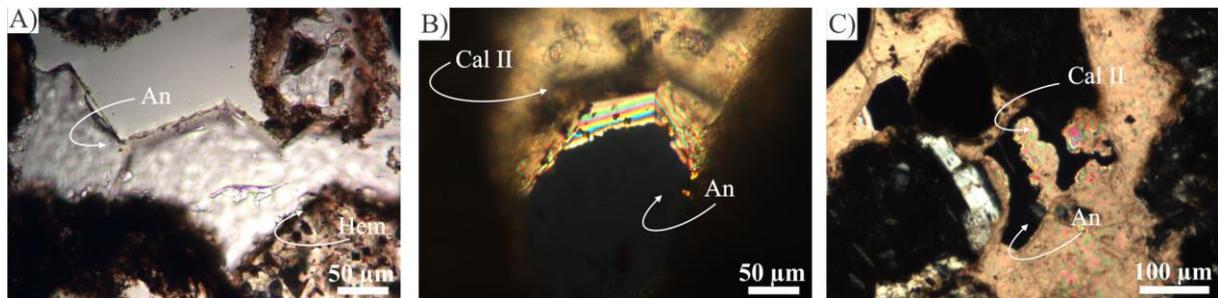


Figura 6.12. Cementos de analcima y calcita donde se registraron y analizaron inclusiones fluidas A) Analcima precipitada en las areniscas rojas durante el soterramiento. B-C) Calcita II precipitada post-analcima, a la cual reemplaza.

Durante los ensayos de congelamiento se pudo observar la T_e comprendida entre -36° y -33°C (Tabla 6.3), composición eutéctica correspondiente al sistema NaCl-MgCl_2 (T_e -35°C ; Goldstein y Reynolds 1994). Las T_{ff} abarcan un amplio rango de valores que va desde $-18,5^\circ$ a -7°C ($n = 20$; Tabla 6.3), correspondiendo una salinidad de 21,33% a 10,49% en peso NaCl eq. (Goldstein y Reynolds 1994). Las temperaturas de homogeneización obtenidas fueron de 109° a 130°C ($n = 5$), con un único valor obtenido en $156,6^\circ\text{C}$ (Tabla 6.3).

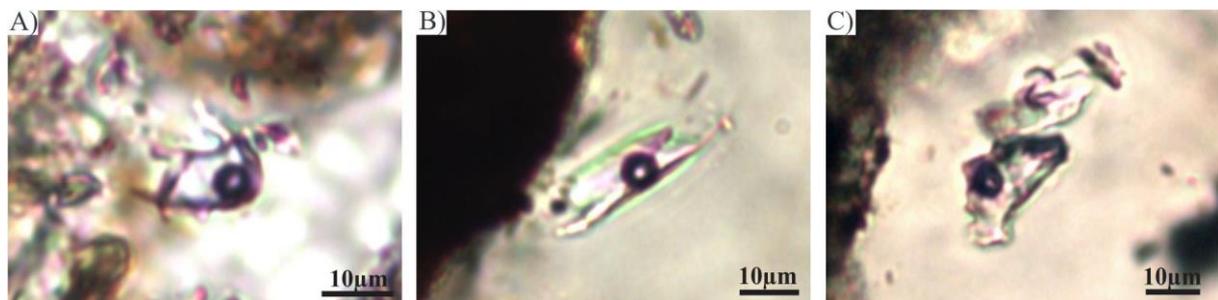


Figura 6.13. Inclusiones fluidas alojadas en analcima de las areniscas rojas (A-B) y de las areniscas blancas (C)

6. 3. 3. 2. Calcita (II) en areniscas blancas.

Es una calcita poiquilotópica que bajo luz transmitida presenta un aspecto turbio debido a la alta densidad de impregnaciones de bitumen y de inclusiones fluidas (Fig. 6.14A, D). En los ensayos de fluorescencia se identificó una zona límpida donde los planos de crecimiento emiten fluorescencia color rojizo a verde amarillento-blanquecino bajo luz azul (Fig. 6.14B) y color blanquecino a rojizo bajo luz UV (Cal IIa) (Fig. 6.14C, E). Por otro lado, se observan zonas del carbonato no luminiscentes que contienen abundantes inclusiones fluidas de color pardo que emiten fluorescencia color celeste blanquecino bajo luz UV (Cal IIb; Fig. 6.14F). Esta calcita reemplaza a la analcima previamente descrita (Fig. 6.12B-C).

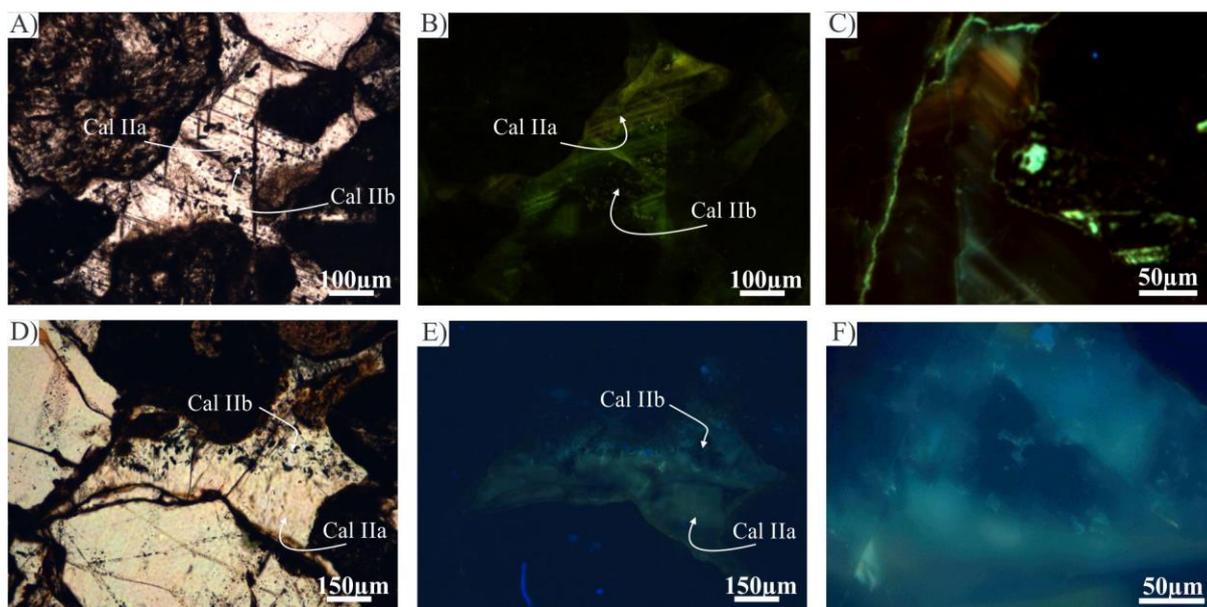


Figura 6.14. Cemento de calcita (Cal II) del prospecto El Porvenir. A y D) Carbonato límpido (Cal IIa) con caras de crecimiento que fluorescen bajo luz Azul (B) y UV (C y E) cortado por un carbonato barroco (Cal IIb). F) Detalle de microfotografía en luz UV del carbonato de tipo “barroco” (Cal IIb) que no emite fluorescencia pero contiene inclusiones fluidas monofásicas que emiten fluorescencia celeste.

Asociaciones de inclusiones fluidas identificadas (Tabla 6.3):

1- IF I_A: Inclusiones fluidas monofásicas de origen primario, anhedrales y color marrón rojizo. Son muy abundantes y junto con las impregnaciones de bitumen son las que le dan el aspecto turbio al carbonato (Cal IIa). Emiten fluorescencia bajo luz UV en color celeste blanquecino (Fig. 6.14 F).

2- IF II_A: Inclusiones fluidas bifásicas de origen primario, compuestas por una fase líquida incolora y una burbuja incolora a rosada que representa aproximadamente el 10% del volumen de la inclusión. Las inclusiones son subhedrales según clivaje, en ocasiones algún borde de la inclusión se desvanece en el contacto con el carbonato hospedante (Fig. 6.15A-C); tienen relieve normal y el tamaño promedio es $\leq 10 \mu\text{m}$. Ninguna de las dos fases emite fluorescencia bajo luz UV.

Durante los ensayos de congelamiento se pudo observar la T_{ff} comprendida entre $-3,4^\circ$ y $-2,5^\circ\text{C}$ ($n = 2$; Tabla 6.3), correspondiendo una salinidad del fluido de 4,18% a 5,56% en peso NaCl eq. (Goldstein y Reynolds 1994). En varios ensayos, durante la recuperación del congelamiento, se observó que la burbuja recobró un tamaño mucho más grande que el original. Durante el calentamiento, estas inclusiones homogeneizaron (T_h) a los $122,9^\circ$ y 144°C ($n = 2$; Tabla 6.3).

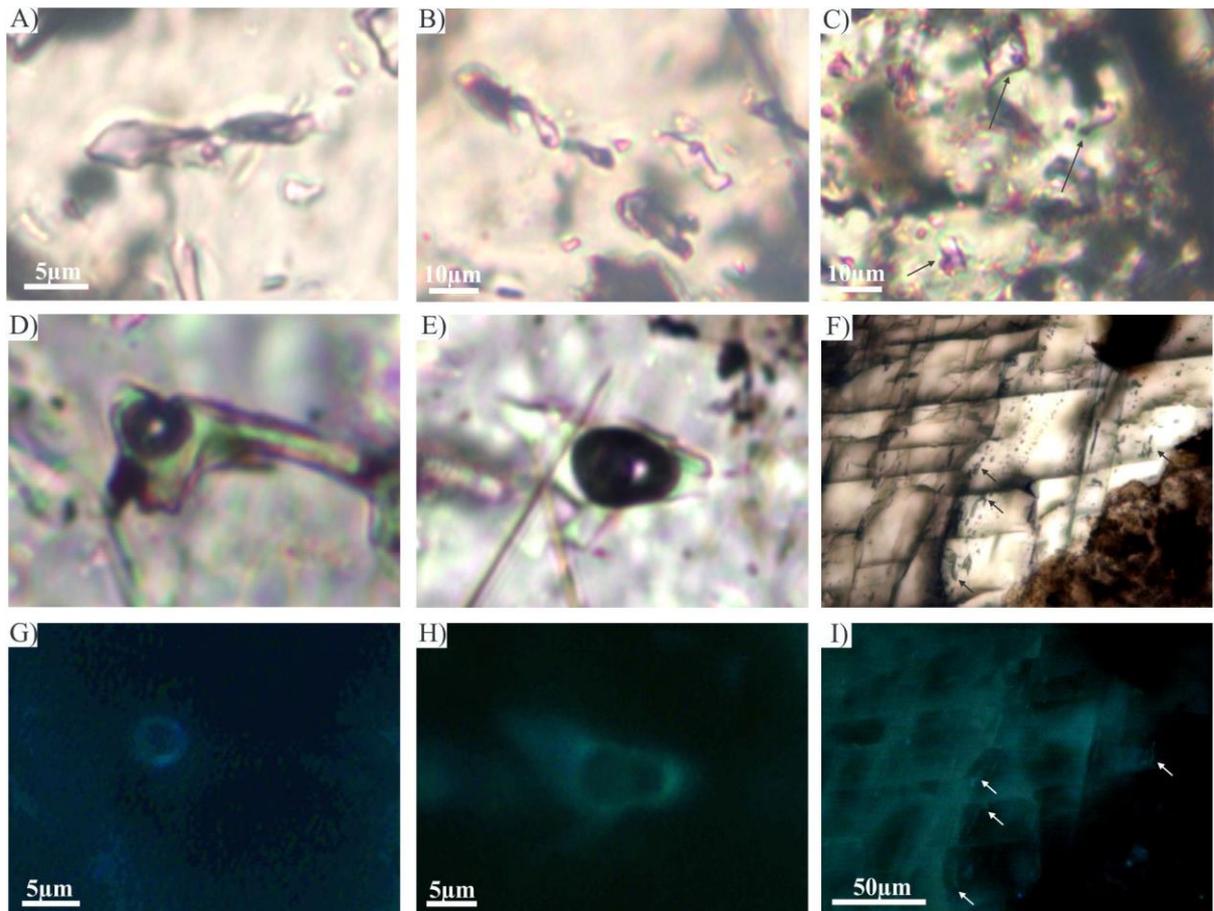


Figura 6.15. Inclusiones fluidas bifásicas en calcita II del prospecto El Porvenir. A-C) Inclusiones bifásicas incolores (II_A) hospedadas en carbonato límpido (B) y en carbonato barroco (C). D-E) Inclusiones fluidas tri- y bifásicas incolores que emiten fluorescencia en la interfase líquido-burbuja (III_B;G) o en la fase líquida (II_B;H). F) Inclusiones monofásicas secundarias alineadas que cortan los planos de clivaje del carbonato; algunas de las inclusiones secundarias emiten fluorescencia (I).

3- IF II_B Inclusiones fluidas bifásicas de origen primario y formas muy irregulares, compuestas por un líquido incoloro, con relieve normal y una burbuja de muy alto relieve que ocupa hasta el 60% el volumen total de la inclusión (Fig. 6.15E). Presentan una fase líquida de muy bajo relieve que emite una débil fluorescencia bajo luz UV en color celeste-blancuecino y una burbuja de alto relieve que ocupa el 60% del volumen de la inclusión (Fig. 6.15H).

4- IF III_B Inclusiones fluidas de tres fases (Fig. 6.15D) con una fase líquida que no emite fluorescencia, una fase líquida que emite fluorescencia (interfase L:B;Fig. 6.15G) y una fase gaseosa (burbuja) que no emite fluorescencia (IF III_B) bajo luz UV.

En los ensayos de congelamiento de las IF II_B y III_B fue común observar que durante la recuperación del ensayo la burbuja se recupere con un tamaño considerablemente mayor al original (Fig. 6.16). Las T_{ff} medidas abarcan un rango que va desde $-1,2^{\circ}$ a $+5,6^{\circ}\text{C}$

(n = 8; Tabla 6.3), cuyos valores positivos sugieren la presencia de clatratos; no pudieron observarse las T_h para esta AIF.

Tabla 6.2. AIF en las calcitas II, III y IV en el prospecto Barda González, DH.

Calcita	Nº fases	Abv.	Origen	Forma inclusión	Tamaño	Tipo de fases	Color	Color de fluorescencia	Te	Tm	Salinidad NaCl eq.	Th
II	I		primaria	anhedral a subhedral	<2µm	L	pardo	verde am.	-	-	-	-
						I _A	L	pardo (BR)	verde am.	-	-	-
						I _B	L	rosadas	celeste blanq.	-	-	-
III y IV	II		primaria	anhedral a subhedral	<3µm	B	30-40%	-	-	-	-	160° a 281°C (n=25)
						I _A	L	60-70%	verde am.	-	-	-
						I _B	B	5% rosada	-	-	-	113°C
III		primaria	anhedral a subhedral	<3µm	L	95% incolora	-	-	-	-	-	-
					L ₁	<60-70%	verde-celeste	-	-	-	-	
					L ₂	<<5%	-	-	-	-	-	
III		primaria	anhedral a subhedral	<3µm	B	<30-40%	-	-	-	-	-	-

Tabla 6.3. AIF en analcima y calcita de el prospecto El Porvenir, DH.

Mineral	Nº fases	Abv.	Origen	Forma inclusión	Tamaño	Tipo de fases	Color	Color de fluorescencia	Te	Tm	Salinidad NaCl eq.	Th
Analcima	II	I _A I _B	primaria	anhedral a subhedral	10-30µm	L	incolora	-	-33° a -36°C	-18,5° a -7°C (n=20)	21,33% a 10,49%	109° a 130°C (n=5)
						B	inc. - rosada	-	-	-	-	
I		I _A I _B	primaria secundaria	anhedral	≤10µm	L	marrón rojizo	celeste blanq.	-	-	-	-
						L	inc. - parda	celeste blanq.	-	-	-	-
Calcita II	II	I _A I _B	primaria	subhedral	<2-30µm	L	incolora	-	-	-3,4° a -2,5°C (n=2)	4,18% a 5,56%	122,9° y 144°C (n=2)
						B	rosada	celeste blanq.	-	-	-	-
III	III _B		primaria	anhedral	5-40µm	L	incolora	celeste blanq.	-	-1,2° y 5,6°C (n=8)	-	-
						B	coloreada	-	-	-	-	-
III		I _A I _B	primaria	subhedral	20µm	L ₁	<60-70% incolora	-	-	-1,2° y 5,6°C (n=8)*	-	-
						L ₂	<<5% rosada (L:B)	celeste	-	-	-	-
III		I _A I _B	primaria	anhedral	<30-40%	B	rosada-parda	celeste	-	-	-	-

am.: amarillento, AR: alto relieve, blanq.: blanquecino, BR: bajo relieve, inc.: incolora, verd.: verdoso

* I_B y III_B Las T_h y T_{ff} fueron obtenidas e incorporadas en el mismo grupo

5- IF I_B Inclusiones fluidas monofásicas, compuestas por una fase líquida, de origen secundario que se disponen en alineaciones que cortan a los planos de clivaje del carbonato (Fig. 6.15F). Son muy pequeñas (<2 a 5 μm) y de formas irregulares. Se reconocieron IF incoloras y otras levemente coloreadas. Las inclusiones fluidas incoloras no emiten fluorescencia mientras que las coloreadas emiten fluorescencia color celeste blanquecino bajo luz UV (Fig. 6.15I).



Figura 6.16. Ensayo de recuperación de IF II_B en el Prospecto El Porvenir. En condiciones de temperatura ambiente la burbuja mantiene su tamaño pero cambia de posición (A-B). Luego del congelamiento, la burbuja se recupera con un tamaño considerablemente mayor al original (B-C).

6. 4. DISCUSIÓN

6. 4. 1 Caracterización de los fluidos presentes en la diagénesis temprana, alteración y mineralización

6. 4. 1. 1. Prospectos Sapo Sur y Grillo, DCh

Los estudios realizados en las inclusiones fluidas hospedadas en la **calcita I** de las areniscas rojas en los prospectos del DCh indican la precipitación de este carbonato a partir de fluidos acuosos a temperaturas de 76° a 84°C. Las temperaturas más altas obtenidas en un grupo de IF de esta calcita I (103°-110°C) pueden ser el resultado de procesos post-entrapamiento que generaron el reseteo de las IF previamente formadas (ver discusión calcita II). Los procesos de decrepitación ocurridos durante los ensayos de congelamiento impidieron la observación de los cambios de fase en la recuperación y por ende, no se obtuvieron las salinidades de estos fluidos. Estos procesos son generados por el incremento en la presión interna de la inclusión como resultado del mayor volumen ocupado por la fase sólida (hielo) (Lawler y Crawford 1983, McLimans 1987), hecho que impide identificar las T_{ff}.

La calcita II presente en las areniscas blancas precipitó a partir de un sistema heterogéneo compuesto por un fluido acuoso (IF I_A y II_A) con temperaturas de 94° a 110°C y salinidades de 6,45% y 8,68% en peso NaCl eq. y otro orgánico (IF I_B, I_C, II_B, II_C, III_B) compuesto por hidrocarburos livianos (emiten fluorescencia celeste bajo luz UV). La escasez de T_{ff} obtenidas en las IF II_A podría obedecer al incremento de la presión generada por la

expansión del hielo, proceso que da lugar a la deformación y decrepitación de la inclusión (Lawler y Crawford 1983, McLimans 1987), fenómeno común en inclusiones con alta relación L:B como las IF II_A.

Las T_h obtenidas en las IF II_A de la calcita II coinciden con la T_h del segundo grupo de IF medidas en la calcita I (Fig. 6.17). La calcita I se habría visto afectada por el aumento de la temperatura durante la precipitación de la calcita II, y sus IF primarias habrían sido calentadas por encima de sus temperaturas de homogeneización. Esto pudo ocasionar el aumento de la presión interna en las IF, facilitando el reequilibrio de la inclusión (Goldstein y Reynolds 1994) y reseteando la temperatura original a la temperatura posterior sobreimpuesta (T_h 103° a 110°C) (Goldstein 2001). Este incremento en la presión interna de las inclusiones de la calcita I sería la causa de la decrepitación de las IF durante el congelamiento (Burrus 1987).

De acuerdo a la zonación de las inclusiones fluidas observada en la calcita II, se deduce que por momentos el fluido estaba saturado en el componente acuoso y por momentos en el componente orgánico. Cuando el fluido orgánico era el predominante, se produjo un mayor entrapamiento de volumen de este fluido, registrado como un arreglo mineral con una mayor densidad de inclusiones fluidas de hidrocarburos (IF color pardo que emiten fluorescencia en color amarillo-celeste, I_B y I_C). Estas inclusiones le dan un aspecto turbio al carbonato (carbonato barroco). El carbonato barroco o saddle (Tucker 1991) se caracteriza por el desarrollo de caras curvas y extinción ondulosa debido a la deformación de la estructura cristalina. Generalmente contiene inclusiones fluidas o minerales que le dan un aspecto turbio. Si bien la calcita II no presenta caras cristalinas curvas ni extinción ondulosa, debido a su aspecto turbio y a su asociación con hidrocarburos, se emplea el término “barroco” para diferenciarlo del carbonato límpido. Su importancia radica en que esta variedad de carbonato puede encontrarse asociada a mineralización de sulfuros, actividad hidrotermal o hidrocarburos (Radke y Mathis 1980).

Se mencionó que los fluidos acuosos predominan hacia el borde externo del cristal donde la densidad de inclusiones acuosas supera a las orgánicas (Fig. 6.3) y que si bien hay predominio de uno u otro fluido, las AIF observadas en las distintas zonas son las mismas. A partir del entrapamiento de fluidos inmiscibles, se nuclearon inclusiones fluidas con distintas relaciones de fases, incorporando los dos extremos (inclusiones completamente acuosas e inclusiones completamente orgánicas) y todos los términos intermedios. Durante el ensayo de calentamiento de las inclusiones con componentes orgánicos, se *crackea* el hidrocarburo por el incremento de la temperatura, generando fases vapor que se adicionan a las originales. Por lo tanto, la temperatura de homogeneización no indica la temperatura de

entrapamiento original (Cesaretti 1993, Cesaretti *et al.* 2000) y por ello sólo se tuvieron en cuenta las temperaturas de homogeneización de las inclusiones fluidas acuosas para la determinación de la temperatura de entrapamiento de sus contemporáneas orgánicas.

Con los resultados obtenidos en los estudios de termometría de las IF II_B, con T_{ff} variables entre $-0,4^{\circ}\text{C}$ y $12,8^{\circ}\text{C}$ ($n = 26$; Tabla 6.1; Fig. 6.17) y la emisión de fluorescencia, se interpreta que dichas inclusiones están compuestas por un fluido acuoso, equivalente al descrito para las inclusiones coetáneas II_A, con hidrocarburos disueltos de baja gravedad API. Durante el congelamiento, la deformación y el aspecto rugoso de la burbuja indican la formación de clatratos en la interfase líquido/burbuja. Las T_{ff} obtenidas también sugieren la fusión final de clatratos, que puede variar entre -20°C y $+25^{\circ}\text{C}$ según el contenido orgánico y la salinidad de la inclusión (Goldstein y Reynolds 1994). El incremento en el tamaño de la burbuja de algunas inclusiones luego del congelamiento sugiere la presencia de metano (segundo comportamiento observado).

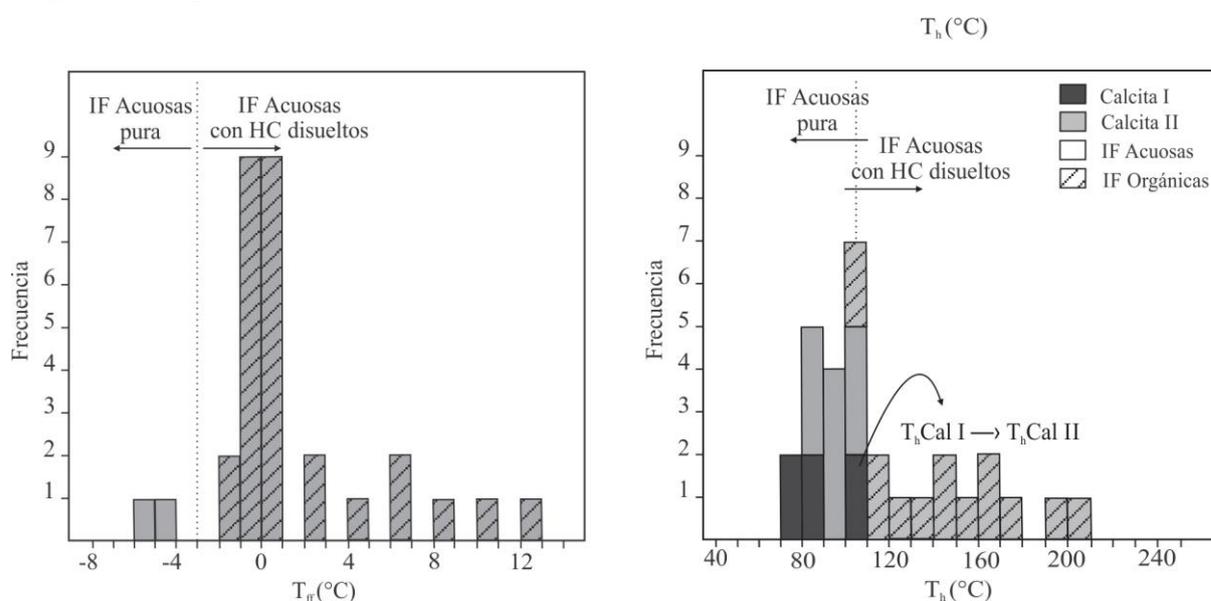


Figura 6.17. Histogramas de frecuencia de T_{ff} y T_h de calcita I y calcita II, DCh. El patrón rayado indica los datos correspondientes a las inclusiones orgánicas (IF II_B). En el histograma de T_h se señalan los valores obtenidos en calcita I que posiblemente fueron reseteados a mayor temperatura durante la precipitación de la calcita II.

Las T_h de las IF II_B, cuyas T_{ff} positivas sugieren la presencia de clatratos, dieron valores entre 98°C y 210°C ($n = 13$; Tabla 6.1; Fig. 6.16). Dado que el rango aceptable para una AIF determinada no debe ser superior a los 10°C - 15°C y que las temperaturas son considerablemente superiores a las T_h de las IF acuosas y demasiado elevadas para la historia de soterramiento de la zona de estudio (hasta 2000 m con un gradiente geotérmico normal; sección 3.4.1), se considera que estas temperaturas no definen una temperatura mínima de entrapamiento. Estos valores de T_h pueden responder a la composición del hidrocarburo

presente en la inclusión o pueden reflejar la generación de metano dentro de la inclusión luego de su entrapamiento:

i) Composición del hidrocarburo: Ante una determinada presión y temperatura de entrapamiento, dependiendo de la composición del hidrocarburo, se obtienen distintas temperaturas de homogeneización (Goldstein y Reynolds 1994); de este modo, la temperatura de homogeneización será característica del tipo de hidrocarburo que la misma contenga pero no la temperatura de entrapamiento de la misma. Los valores mínimos de T_h coinciden con la T_h promedio de las inclusiones acuosas pero los valores máximos son valores considerablemente superiores (hasta más de 100°C). Este incremento en la temperatura de homogeneización de las inclusiones que contienen componentes orgánicos, comparadas con las inclusiones acuosas puras, puede responder a los puntos de ebullición o vaporización (p. ej. 118,1° a 125,6°C isooctano-octano) y en el caso de las mayores temperaturas, a los puntos críticos (p. ej. 134° a 197,2°C butano a isopentano) de los hidrocarburos presentes en la inclusión (Tabla 6.4; Levorsen 1973). Teniendo en cuenta que durante los ensayos de calentamiento de las IF con componentes orgánicos se observaron en algunas ocasiones disminuciones repentinas de la burbuja, como movimientos bruscos de la misma cerca de la T_h de las IF acuosas y luego se mantuvieron inmóviles, hasta homogeneizar en sus respectivas T_h , se interpreta que estos comportamientos podrían responder a la presencia de dos componentes dentro de la inclusión, uno acuoso y uno orgánico, de manera tal que: a) la primera temperatura podría responder a la T_h del fluido acuoso y b) la segunda podría responder a la temperatura de vaporización o temperatura crítica del fluido orgánico (p. ej. Pons *et al.* 2015).

ii) Formación de metano dentro de la IF: Asociado a la migración de los hidrocarburos se infiere la presencia de fluidos acuosos con ácidos orgánicos disueltos generadores de un notable incremento en la porosidad de la roca como de la decoloración de la misma (capítulo 3.4.2). Si los ácidos orgánicos son entrapados en las inclusiones fluidas, fenómenos posteriores de decarboxilación pueden ocasionar la generación de metano (reacción 1; Carothers y Kharaka 1978) dando lugar a un incremento de la presión interna de la inclusión a medida que se genera metano.



De este modo, como la presión interna de la inclusión se vería incrementada, la inclusión deberá ser calentada a temperaturas progresivamente mayores para lograr la homogeneización. El resultado final de la producción de metano *in situ* a partir de los ácidos orgánicos precursores será el incremento en la temperatura de homogeneización de la

inclusión (Hanor 1980). Los fenómenos físicos observados durante los ensayos termométricos de las IF II_B como la deformación de la burbuja o la recuperación de la burbuja con un tamaño mayor al original, los fenómenos de adherencia y los ensayos de fluorescencia, sustentan el origen orgánico de los fluidos entrampados.

Tabla 6.4. Propiedades físicas de algunos de los hidrocarburos más comunes de la serie parafínica (Levorsen 1973)

Nombre	Fórmula química	Estado físico a 60°F y 14,65 lpc	Peso molecular	Punto de ebullición (°C)*	Temperatura crítica (°C)	Presión crítica (atm)
Metano	CH ₄	Gas	16,04	-161,4	-82,4	45,8
Etano	C ₂ H ₆	Gas	30,07	-89	32,3	48,2
Propano*	C ₃ H ₈	Gas	44,09	-42,1	96,8	42
Butano- <i>n</i> *	C ₄ H ₁₀	Gas	58,12	-0,55	153,1	36
Isobutano- <i>n</i> *	C ₄ H ₁₀	Gas	58,12	-11,72	134	36,9
Pentano- <i>n</i> *	C ₅ H ₁₂	Líquido	72,15	36	197,2	33
Isopentano*	C ₅ H ₁₂	Líquido	72,15	27,89	187,8	32,9
Hexano- <i>n</i>	C ₆ H ₁₄	Líquido	86,17	68,75	234,8	29,5
Isohexano	C ₆ H ₁₄	Líquido	86,17	60,3	228	-
Heptano- <i>n</i>	C ₇ H ₁₆	Líquido	100,2	98,42	267	27
Isoheptano	C ₇ H ₁₆	Líquido	100,2	90,1	257,9	27,2
Octano- <i>n</i>	C ₈ H ₁₈	Líquido	114,22	125,6	295,9	25,2
Isoctano	C ₈ H ₁₈	Líquido	114,22	118,1	285,5	-

*en condiciones normales

Las inclusiones fluidas acuosas y orgánicas hospedadas en la calcita III fueron identificadas por el recurrente fenómeno de adherencia y por la presencia de IF II_C con dos fluidos y relación L₁:L₂ muy variable, como evidencia directa del entrampamiento heterogéneo de estos dos líquidos (Fig. 6.10D-F). El análisis de calentamiento de las inclusiones fluidas acuosas II_A y II_{A'} fue realizado cuidadosamente dado que presentan distintas relaciones de fases L₉₀:B₁₀ a L_{>>95}:B_{<<5}. Si a esta diferencia se le suma la presencia de fenómenos de estrangulamiento, podría suponerse que esta variación en L:B se debe a que las inclusiones fueron inicialmente entrampadas con una misma relación de fases, que luego fue modificada por procesos post-entrampamiento. Este fenómeno es más frecuente en las inclusiones pseudosecundarias, razón por la cual las IF con estas características fueron identificadas y no utilizadas en los ensayos termométricos.

Las IF acuosas pseudosecundarias II_{A'} homogeneizaron en un rango de temperatura (71° a 83,8°C) cercano a las temperaturas obtenidas para las IF acuosas primarias II_A (85,3° a 88,7°C) determinando la temperatura mínima de entrampamiento de 71° a 88,7°C (Tabla 6.1). Por otro lado, la presencia de IF monofásicas acuosas de pequeño tamaño I_A asociadas a IF bifásicas acuosas de mayor tamaño II_A, sugiere que el fluido entrampado es de baja temperatura y que debido al menor tamaño de las IF monofásicas, no pudo generarse la

nucleación de la burbuja como en las IF de mayor tamaño (Goldstein 2001). Este fenómeno es comúnmente observado en inclusiones fluidas de pequeño tamaño ($<3 \mu\text{m}$) y de baja temperatura ($<100^\circ\text{C}$) (Goldstein y Reynolds 1994), temperatura que coincide con la T_h obtenida en las IF acuosas.

La desaparición de la burbuja y su falta de nucleación durante la recuperación han sido observadas en las IF II_A y $II_{A'}$. Este fenómeno es común en IF de bajas temperaturas, en las cuales una vez que se alcanzó la T_h , se puede tardar mucho tiempo, inclusive años, hasta que la burbuja se nuclea nuevamente debido a la metaestabilidad (Meunier 1989). Solo una IF $II_{A'}$ homogeneizó a temperaturas considerablemente menores que las demás, a 49°C ; el descenso en la T_h obtenida es común en inclusiones fluidas que han sufrido fenómenos de decrepitación (O'Reilly y Parnell 1999) como los observados en las IF pseudosecundarias.

Las IF primarias II_B y pseudosecundarias $II_{B'}$ homogeneizaron a mayores temperaturas (II_B $124,3^\circ$ a $154,8^\circ\text{C}$ y $II_{B'}$ $104,8^\circ$ a 182°C) y las T_{ff} obtenidas son mayormente positivas (II_B $-0,11^\circ$ a 11°C y $II_{B'}$ $-0,9^\circ$ a $23,4^\circ\text{C}$; Tabla 6.1; Fig. 6.18) lo cual sugiere la presencia de clatratos y por lo tanto de fluidos orgánicos dentro de la inclusión. Al igual que en las inclusiones orgánicas de la calcita II, las T_{ff} y T_h obtenidas están influenciadas por la concentración y composición del/los fluido/s orgánicos y no indican la temperatura de entrapamiento y la salinidad del fluido. También el CO_2 podría encontrarse presente en el sistema, si bien no fue identificada la doble burbuja a temperatura ambiente, debido al movimiento browniano acelerado de la burbuja en algunas IF $II_{B'}$ el cual se detiene al pasar la temperatura de vaporización del CO_2 ($31,6^\circ\text{C}$). A los $31,6^\circ\text{C}$, la fase líquida del CO_2 , que a temperatura ambiente estaba cercana al punto de vaporización y por lo tanto presentaba movimiento browniano acelerado, vaporizaría homogeneizando a fase gaseosa y la burbuja perdería su movimiento.

6. 4. 1. 2. Prospecto Barda González

Los datos obtenidos en las IF alojadas en las calcitas II, III y IV sugieren que los carbonatos precipitaron a partir de un sistema heterogéneo compuesto por un fluido acuoso y un fluido orgánico. Los colores de fluorescencia muestran una evolución en la composición de los fluidos orgánicos que varían de inmaduros en los estadios iniciales (color de fluorescencia verde amarillento) a hidrocarburos maduros asociados a la ventana de generación de gas (color de fluorescencia celeste) en estadios más avanzados. Estas variaciones en la maduración de los hidrocarburos podría ser el resultado de 1) fluctuaciones en el nivel de la capa freática durante la permanencia de los hidrocarburos en el reservorio

que habrían dado lugar a diferentes grados de biodegradación, 2) otro pulso de hidrocarburos con una historia evolutiva diferente (England *et al.* 1987, Larter *et al.* 2006; sección 3.4.2) o 3) un proceso de maduración del hidrocarburo entrampado inicialmente.

Los datos termométricos sugieren que la calcita III habría precipitado a temperaturas $\sim 113^\circ\text{C}$. Las temperaturas de homogeneización más elevadas obtenidas en las IF II_A (160°C - 281°C) representan temperaturas críticas y no temperaturas mínimas de entrampamiento que, junto con la fluorescencia de color verde amarillento de las fases, indican la presencia de un fluido orgánico (p. ej. isopentano-isooctano) (Tabla 6.4; Pons *et al.* 2015). Dada la abundancia de inclusiones fluidas orgánicas, la relación hidrocarburos:fluidos acuosos debió ser alta durante la formación de los carbonatos II, III y IV.

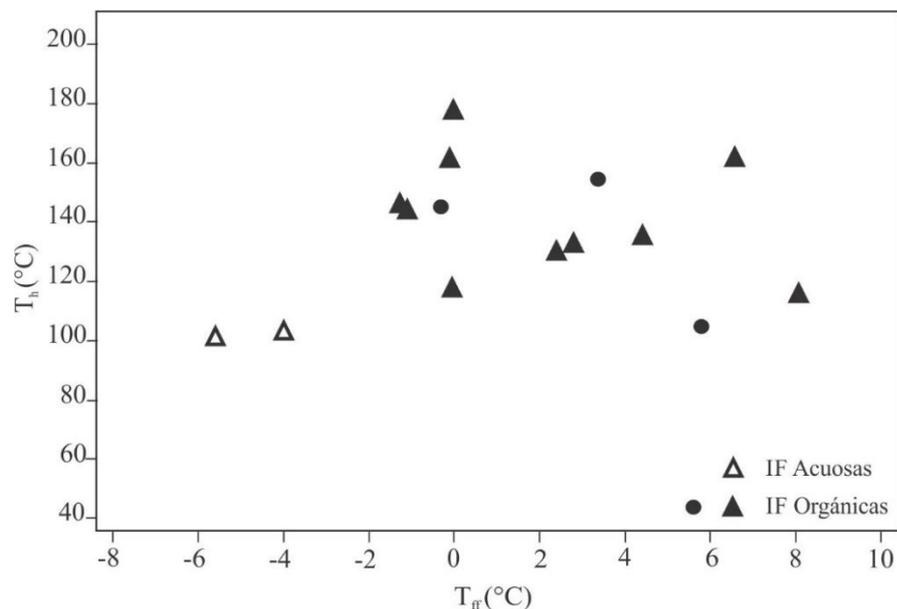


Figura 6.18. Diagrama T_{ff} vs T_h donde los triángulos representan a las temperaturas obtenidas de las IF alojadas en calcita II y los círculos en la calcita III. Las IF orgánicas presentan mayores T_{ff} y T_h en comparación a las IF acuosas.

6.4.1.3. Prospecto El Porvenir

La analcima de las areniscas rojas y blancas presenta inclusiones con similares características petrográficas sugiriendo un único evento de cementación. Todas las características identificadas, IF incoloras que no emiten fluorescencia bajo luz UV, presentan una relación L:B uniforme y no muestran fenómenos de adherencia, indican que la analcima precipitó durante la diagénesis de las areniscas rojas y se preservó durante el proceso de alteración. De acuerdo a los datos termométricos, analcima habría precipitado en un rango de temperaturas de 109° a 130°C a partir de fluidos acuosos con salinidades de 10,49% a 21,33% en peso NaCl eq. (Goldstein y Reynolds 1994) y ricos en Mg (T_{eMgCl_2} $-33,6^\circ\text{C}$ y T_{eNaCl}

MgCl_2 -35°C ; Goldstein y Reynolds 1994). El amplio rango de salinidades puede obedecer a la mezcla de fluidos de diferentes composiciones (Fig. 6.19). El fluido salino podría provenir de las aguas connatas de la Formación Candeleros retenidas en la porosidad de la misma durante su depositación y diagénesis, en un ambiente sedimentario con alta tasa de evaporación. Este fluido pudo haberse enriquecido en Mg^{2+} durante la diagénesis, con la liberación del Mg^{2+} de los clastos volcánicos de composición básica a intermedia, a partir de los cuales también se habría generado primero esmectita y posteriormente corrensita (sección 3.4.1).

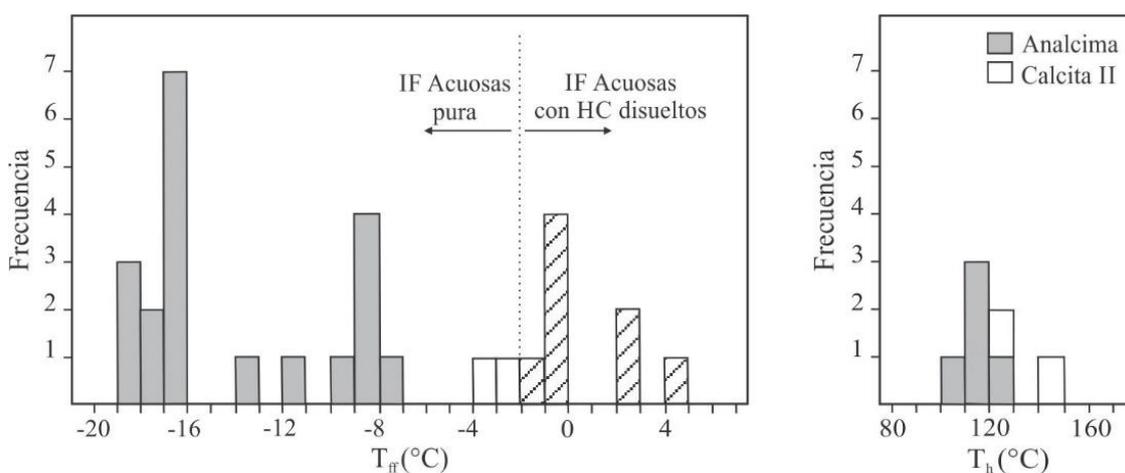


Figura 6.19. Histogramas de frecuencia de las T_{ff} y T_h registradas en las IF alojadas en analcima y calcita II en El Porvenir. En rayado se indican los datos obtenidos en las inclusiones con componentes orgánicos.

Las inclusiones fluidas alojadas en la calcita II fueron atrapadas en un sistema heterogéneo, constituido por un fluido acuoso y un fluido orgánico. La microtermometría de las inclusiones acuosas (IF II_A) indica que la calcita II precipitó de un fluido con salinidades de 4,18% a 5,56% en peso NaCl eq. (Goldstein y Reynolds 1994) y temperaturas comprendidas entre 122,9° y 144°C (Fig. 6.19), correlacionable con la ventana de generación de hidrocarburos líquidos/gaseosos. Las IF II_B corresponden a inclusiones acuosas con hidrocarburos disueltos que, de acuerdo a su color de fluorescencia celeste blanquecino, corresponde a un hidrocarburo liviano (alta gravedad API), de naturaleza gaseosa. Además, el comportamiento mostrado por la burbuja durante los ensayos de congelamiento indica la presencia de metano (Fig. 6.19) y las T_{ff} ($-1,2^\circ$ a $+5,6^\circ\text{C}$; Tabla 6.3) la presencia de hidratos de carbono asociados a los hidrocarburos atrapados (Fig. 6.19).

6. 5. CONCLUSIONES

La petrografía y la microtermometría de las inclusiones fluidas hospedadas en varias generaciones de calcita y en analcima, han permitido establecer la evolución de los fluidos

durante la diagénesis, la alteración y la mineralización de las areniscas de las formaciones Candeleros, Huincul y Portezuelo del Grupo Neuquén en las áreas de estudio.

Dorso de los Chihuidos: Prospectos Sapo Sur y Grillo

-Los estudios realizados en las inclusiones fluidas hospedadas en la *calcita I* de las areniscas rojas en los prospectos del DCh indican la precipitación de este carbonato a partir de fluidos acuosos con temperaturas de 76° a 84° C.

-La calcita II que cementa las areniscas blancas precipitó a temperaturas de 94° a 110°C a partir de un sistema heterogéneo formado por un fluido acuoso con salinidades de 6,45% y 8,68% en peso NaCl eq. y fluidos orgánicos, ricos en hidrocarburos y ácidos orgánicos (sección 3.4.2). El fluido orgánico entrampado en las IF emite fluorescencia en color celeste blanquecino, lo cual indica que los hidrocarburos eran livianos.

-La calcita III en las areniscas blancas mineralizadas se formó a temperaturas de 71°-89°C también a partir de un sistema heterogéneo conformado por un fluido acuoso y fluidos orgánicos. Esta calcita está en contacto con los sulfuros de Cu y es muy probable que haya precipitado junto con ellos.

Dorsal de Huincul: Prospecto Barda González

-Durante la migración de los hidrocarburos precipitaron una serie de cementos carbonáticos en las areniscas blancas de la Formación Portezuelo que registraron el entrampamiento heterogéneo de un fluido acuoso y un fluido orgánico a 113°C. Los colores de fluorescencia y las temperaturas críticas obtenidas en las IF señalan la evolución de los fluidos orgánicos, con hidrocarburos inmaduros en los estadios iniciales e hidrocarburos maduros en los estadios finales, correlacionables con las temperaturas de homogeneización de las inclusiones acuosas analizadas o bien diferentes grados de biodegradación de los hidrocarburos por fluctuaciones de la capa freática.

Dorsal de Huincul: Prospecto El Porvenir

-Durante la diagénesis de las areniscas rojas, la analcima precipitó a temperaturas de 109°-130°C a partir de salmueras ricas en Mg.

-Durante la circulación de fluidos calientes cuencales e hidrocarburos, en las areniscas blancas precipitó la calcita II a temperaturas de 122° a 144°C, a partir de un sistema heterogéneo formado por un fluido acuoso (4,18% a 5,56% en peso NaCl eq.) con hidrocarburos maduros

en base a la fluorescencia de color celeste que emite el fluido orgánico entrampado en las IF, igualmente correlacionable con las Th determinadas en inclusiones acuosas

6. 6. BIBLIOGRAFÍA

- Burrus, R.C. 1981. Hydrocarbon fluid inclusions in studies on sedimentary diagenesis. En Hollister, L.S. y Crawford, M.L. (eds.) Short Course handbook, v. 6, Fluid inclusions: applications to petrology. Mineralogical Association of Canadá: 138-154.
- Burrus, R.C. 1987. Diagenetic palaeotemperatures from aqueous fluid inclusions: re-equilibration of inclusions in carbonate cements by burial heating. *Mineralogical Magazine* 51: 477-481.
- Carothers, W.W. y Kharaka, Y.K. 1978. Aliphatic acid anions in oil-field waters- Implications for origin of natural gas. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 62: 2441-2453.
- Cesaretti, N.N. 1993. Inclusiones fluidas de hidrocarburos: Su utilidad en la interpretación del proceso de migración y maduración del petróleo. Tesis doctoral, 170p. Bahía Blanca.
- Cesaretti, N.N., Parnell, J. y Domínguez, E.A. 2000. Pore fluid evolution within a hydrocarbon reservoir: Yacoraite Formation (Upper Cretaceous), Northwest Basin, Argentina. *Journal of Petroleum Geology* 23: 375-398.
- England, W.A., Mackenzie, A.S., Mann, D.M. y Quigley, T.M., 1987. The movement and entrapment of petroleum fluids in the subsurface. *Journal of the Geological Society of London* 144: 327-347.
- Goldstein, R.H. 2001. Fluid inclusions in sedimentary and diagenetic systems. *Lithos* 55: 159-193.
- Goldstein, R.H. y Reynolds, T.J. 1994. Systematics of Fluid Inclusions in Diagenetic Minerals. *SEPM Short Course* 31, 199 p.
- Hanor, J.S. 1980. Dissolved methane in sedimentary brines: potential effect on the PVT properties of fluid inclusions. *Economic Geology* 75: 603-609.
- Larter, S. Huang, H. Adams, J., Bennett, B., Jokanola, O., Oldenburg, T., Jones, M., Head, I., Riediger, C. y Fowler, M. 2006. The controls on the composition of biodegraded oils in the deep subsurface: Part II-Geological controls on subsurface biodegradation fluxes and constraints on reservoir-fluid property prediction. *American Association Petroleum Geologists Bulletin* 90: 921-938.
- Lawler, J.P. y Crawford, M.L. 1983. Stretching of fluid inclusions resulting from a low-temperature microthermometric technique. *Economic Geology* 78: 527-529.
- Levorsen, A.I., 1973. Geología del petróleo. Editorial Universitaria de Buenos Aires, 421 p. Buenos Aires.
- McLimans, R.K. 1987. The application of fluid inclusions to migration of oil and diagenesis in petroleum reservoirs. *Applied Geochemistry* 2: 585-603.
- Meunier, J.D. 1989. Assesment of low-temperature fluid inclusions in calcite using microthermometry. *Economic Geology* 84: 167-170.
- O'Reilly, C. y Parnell, J. 1999. Fluid flow and thermal histories for Cambrian-Ordovician platform deposits, New York: Evidence from fluid inclusion studies. *Geological Society of America Bulletin* 111: 1884-1896.
- Pons, M. J., Rainoldi, A. L., Franchini, M., Giusiano, A., Cesaretti, N., Beaufort, D., Patrier, P. y Impiccini, A. 2015. Mineralogical signature of hydrocarbon circulation in Cretaceous red beds of the Barda González area, Neuquén Basin, Argentina. *American*

- Association of Petroleum Geologists Bulletin 99 (3): 525-554.
doi:10.1306/08131413170.
- Radke, B.M. y Mathis, R.L. 1980. On the formation and occurrence of saddle dolomite. *Journal of Sedimentary Petrology* 50: 1149-1168.
- Riecker, R.E. 1962. Hydrocarbon fluorescence and migration of petroleum. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 46: 60-75.
- Roedder, E. 1963. Studies of fluid inclusions II: Freezing data and their interpretation. *Economic Geology* 58: 167-211.
- Roedder, E. 1967. Fluid inclusions as samples of ore fluids. En Barnes, H.L. (ed.) *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*: 515-574.
- Roedder, E. 1984. Fluid inclusions: Reviews in Mineralogy 12, Mineralogical Society of America, 644 p.
- Tucker, M.E. 1991. *Sedimentary Petrology. An Introduction to the Origin of Sedimentary Rocks*, 2nd ed.: Oxford, London, Edinburgh, Boston, Melbourne, Paris, Berlin, Vienna: Blackwell Scientific, viii + 260 p.

CAPÍTULO VII

ESTUDIO DE LOS ISÓTOPOS ESTABLES EN LOS MINERALES FORMADOS DURANTE LA DIAGÉNESIS, LA ALTERACIÓN Y LA MINERALIZACIÓN DE LAS ARENISCAS DEL GRUPO NEUQUÉN

7. 1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se describen los resultados obtenidos del análisis de las composiciones isotópicas en varios minerales precipitados durante la diagénesis, la alteración y la mineralización de las areniscas del Grupo Neuquén en las áreas seleccionadas. Los datos microtermométricos (capítulo VI) fueron utilizados conjuntamente con los datos de composiciones isotópicas para determinar el fraccionamiento isotópico que tuvo lugar en la precipitación de los minerales autigénicos.

Estos estudios tienen como objetivos determinar: a) el origen de los minerales autigénicos y de los sulfuros de Cu, b) los procesos que formaron los minerales durante la diagénesis, la alteración y la mineralización de las sedimentitas, c) la naturaleza de los fluidos y su evolución durante la formación de los minerales.

7. 2. METODOLOGÍA

7. 2. 1. Análisis isotópicos

Para los análisis isotópicos se seleccionaron una variedad de minerales, entre ellos sulfuros, sulfatos, carbonatos y arcillas y también materia orgánica (restos orgánicos vegetales), obtenidos de muestras de superficie y muestras de subsuelo. El concentrado de los minerales fue desarrollado en los laboratorios del Centro de Minerales Arcillosos (CIMAR) de la Universidad Nacional del Comahue y en el Departamento de Geología de la Universidad Nacional del Sur. Los concentrados se obtuvieron por separación mecánica por medio del *hand-picking* y microperforaciones.

La extracción de las arcillas se realizó por procesos de suspensión-decantación siguiendo la ley de Stokes para separar la fracción granulométrica <2 o <5 μm . Los trozos de rocas fueron desagregados y la fracción de interés fue separada y dispersada de acuerdo a procesos de agitación mecánica y ultracentrifugación. Se logró la dispersión del material con agitadores mecánicos de altas revoluciones (600 rpm) y posteriormente fueron tratadas con ultrasonido. La separación de la fracción <5 y <2 μm se realizó de acuerdo a tiempos estandarizados de centrifugado. Para la extracción de la hematita de los concentrados de caolinita de las areniscas rojas se siguió el método de extracción con ditionito-citrato-bicarbonato de [Mehera y Jackson \(1960\)](#).

Se realizaron tacos pulidos libres de resina para el análisis *in situ* de los sulfuros de menor tamaño. Los análisis fueron realizados en el laboratorio de isotopía de SUERC (Scottish Universities Environmental Research Centre), East Kilbride, Escocia, perteneciente

a la Universidad de Glasgow, durante una pasantía de un mes de duración dirigida por el Dr. Adrian Boyce.

7. 2. 1. 1. Análisis isotópicos $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ y $\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}}$ en arcillas

El análisis isotópico del oxígeno en las arcillas se desarrolló de acuerdo al método de Clayton y Mayeda (1963). Para liberar el oxígeno, aproximadamente 10 mg de muestra reaccionaron con BrF_5 a 550-600°C; el oxígeno obtenido fue convertido a CO_2 por combustión con grafito y medido con un espectrómetro de masa VG-SIRA 10. Se utilizaron estándares internos del laboratorio para asegurar la reproducibilidad de los análisis.

Para el análisis de hidrógeno se utilizó una mayor cantidad inicial en comparación con la utilizada para el análisis de oxígeno (30-50 mg). La muestra obtenida fue introducida en un crisol de platino que fue previamente calentado al vacío a 1500°C por un período mayor a 3 horas; posteriormente la muestra junto con el crisol fueron evacuados y de-gasificados a 120°C durante toda la noche, previo a la extracción del hidrógeno. Se sometió la muestra al vacío a 150°C para liberar el hidrógeno, la mayor parte como vapor de agua. El agua fue posteriormente convertida a hidrógeno por la reacción con uranio caliente. Se introdujo el hidrógeno producido en un manómetro de mercurio a través de una bomba Toepler y el rendimiento obtenido se determinó por la comparación del peso inicial de la muestra con los micromoles de gas producido. El hidrógeno fue analizado con un espectrómetro de masa VG Micromass 602B y para las correcciones se utilizó el estándar internacional NBS 30. Los valores de oxígeno e hidrógeno son reproducidos con la notación delta (δ) en partes por mil (‰) $\delta^{18}\text{O}$ y δD en relación al estándar V-SMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water).

Posibles contaminantes que pudieron alterar la composición del ^{18}O y D en la caolinita son hematita en las areniscas rojas y esmectita en las areniscas blancas. Como la esmectita es de grano más fino que la caolinita, se separó la fracción $<5 \mu\text{m}$ con el fin de obtener una mayor concentración de caolinita, mientras que para obtener esmectita e interestratificado clorita-esmectita se separó la fracción $<2 \mu\text{m}$ (sección 3.2). En el caso donde se presenta hematita, se analiza en conjunto con caolinita y en la discusión se interpreta su influencia sobre los valores isotópicos obtenidos.

Para determinar el valor de δD de las aguas en equilibrio con la caolinita se utilizó la ecuación de equilibrio del hidrógeno de Sheppard y Gilg (1996) ($1000\ln\alpha_{\text{kaol-H}_2\text{O}}^{\text{hy}} = -2,2 \times 10^6 \times T^{-2} - 7,7$). Se aplicó la fórmula para el rango de temperatura de 0 a 120°C (rango de temperatura donde se desarrollaron los procesos diagenéticos en el DCh, sección 3,4,1), determinándose el fraccionamiento cada 5°C. Una vez obtenido el fraccionamiento isotópico

($1000\ln\alpha^{hy}_{kaol-H_2O}$), se calculó para cada caolinita analizada (δD_{kao}) la composición isotópica del agua en equilibrio (δD_{H_2O}), entre 0° y 120°C (Apéndice 7.1):

$$1000\ln\alpha^{hy}_{kaol-H_2O} = \delta D_{kao} - \delta D_{H_2O}$$

El mismo procedimiento se utilizó para determinar el $\delta^{18}O$ de las aguas en equilibrio con la caolinita, pero en este caso empleando la ecuación de equilibrio de Sheppard y Gilg (1996) ($1000\ln\alpha^{oxy}_{kaol-H_2O} = 2,76 \times 10^6 \times T^{-2} - 6,75$) y los valores $\delta^{18}O$ medidos en la caolinita. Las composiciones isotópicas del agua en equilibrio con δD y $\delta^{18}O$ de la caolinita entre 0° y 120°C (Apéndice 7.1) fueron plotados en diagramas δD_{H_2O} versus temperatura, $\delta^{18}O_{H_2O}$ versus temperatura y $\delta^{18}O_{H_2O}$ versus δD_{H_2O} (Fig. 7.6).

Luego, en el diagrama $\delta^{18}O_{H_2O}$ versus δD_{H_2O} se trazó la línea de las aguas meteóricas de Craig (1961) $\delta D = 8 \times \delta^{18}O + 10$. La intersección de esta línea con la línea de la composición isotópica del agua en equilibrio con caolinita (determinada entre 0 y 120°C), da la composición del agua en equilibrio con la caolinita a su temperatura de precipitación en equilibrio con las aguas meteóricas.

Para determinar el valor de δD y del $\delta^{18}O$ de las aguas en equilibrio con la esmectita y con el interestratificado clorita-esmectita, se utilizaron las ecuaciones de equilibrio de hidrógeno $1000\ln\alpha^{hy}_{sm-water} = -19,6 \times 10^3 \times T^{-1} + 25$ (Yeh 1980) y la ecuación de equilibrio del oxígeno $1000\ln\alpha^{ox}_{sm-water} = 2,55 \times 10^6 \times T^{-2} - 4,05$ (Sheppard y Gilg 1996) para esmectitas. Como no hay ecuaciones de equilibrio para minerales interestratificados, estas ecuaciones también fueron utilizadas para el interestratificado clorita/esmectita. Para determinar el fraccionamiento isotópico se utilizaron las temperaturas obtenidas en las inclusiones fluidas alojadas en calcita II (sección 6.3.1.2), mineral que también se formó durante el mismo proceso de alteración de las areniscas.

7. 2. 1. 2. Análisis isotópicos $\delta^{13}C_{V-PDB}$ en carbonatos y materia orgánica

Para el análisis de los carbonatos, el dióxido de carbono fue producido a través de la reacción de la calcita con ácido fosfórico a 25°C durante toda la noche, según la metodología de McCrea (1950) y las correcciones fueron realizadas siguiendo los procedimientos de Craig (1957). El gas obtenido fue analizado automáticamente con un espectrómetro de masa AP 2003. Factores de fraccionamiento isotópico de O fueron aplicados a los datos obtenidos según los lineamientos de Rosenbaum y Sheppard (1986). El error de reproducibilidad, basado en estándares internos (incluyendo digestión ácida), es de $\pm 0,2\%$ para $\delta^{13}C$ y $\pm 0,2\%$ para $\delta^{18}O$. Los valores de carbono y oxígeno son reproducidos con la notación delta (δ) en partes por mil (‰) en relación al estándar V-PDB (V-Pee Dee Belemnite).

Concentrados de materia orgánica fueron ubicados en cápsulas de estaño, de 3 x 5 mm, para combustión en un analizador elemental Costech ECS 4010 acoplado a un espectrómetro de masas Thermos Delta VPlus. Los valores de carbono son reproducidos con la notación delta (δ) en partes por mil (‰) en relación al estándar V-PDB. Reiterados análisis de estándares internos dieron una desviación estándar $\pm 0,2\%$. Los valores $\delta^{13}\text{C}$ fueron calibrados con los ácidos glutámicos de referencia USGS40 y USGS41 (Coplen *et al.* 2006).

Para determinar el valor de $\delta^{18}\text{O}$ de las aguas en equilibrio con las calcitas I, II y III se utilizó la ecuación de equilibrio del oxígeno de O'Neil *et al.* (1969) $1000\ln\alpha^{\text{ox}}_{\text{cal-H}_2\text{O}} = 2,78 \times 10^6 \times T^{-2} - 2,89$ para el rango de temperatura 0 a 120°C (rango de temperaturas donde precipitaron las calcitas I, II y III en los prospectos Sapo Sur, Grillo (DCh) y Barda González (DH) (sección 6.3.1), determinándose el fraccionamiento cada 5°C (Apéndices 7.2-3). Una vez obtenidos los fraccionamientos isotópicos ($1000\ln\alpha^{\text{ox}}_{\text{cal-H}_2\text{O}}$), se calculó para cada calcita analizada ($\delta^{18}\text{O}_{\text{cal}}$) la composición isotópica del agua en equilibrio ($\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$), entre 0° y 120°C :

$$1000\ln\alpha^{\text{ox}}_{\text{cal-H}_2\text{O}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{cal}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$$

Los valores obtenidos fueron graficados en un diagrama $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ versus temperatura. Para determinar el valor de $\delta^{18}\text{O}$ de las aguas en equilibrio con las calcitas, se utilizaron las temperaturas obtenidas de las inclusiones fluidas (sección 6.3.): $76^\circ\text{-}84^\circ\text{C}$ (calcita I), $94^\circ\text{-}110^\circ\text{C}$ (calcita II), $71^\circ\text{-}88,7^\circ\text{C}$ (calcita III) y una temperatura promedio 113°C para las calcitas III y IV del prospecto Barda González (Pons *et al.* 2015a). De las intersecciones de las curvas de fraccionamiento con los rangos de temperatura de formación de cada calcita, se determinaron las composiciones isotópicas de las aguas en equilibrio con las calcitas a su respectiva temperatura de precipitación (Figs. 7.7, 7.8). Para el prospecto El Porvenir no se realizó este procedimiento dado que los análisis isotópicos se realizaron en las calcitas IIIa y IIIb y los datos microtermométricos corresponden a la calcita II.

7. 2. 1. 3. Análisis isotópicos $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ en sulfuros y sulfatos

El SO_2 en el análisis convencional fue extraído siguiendo las técnicas estándar de Robinson y Kusakabe (1975) y Coleman y Moore (1978) mientras que para los análisis *in situ* se siguieron las metodologías de Kelley y Fallick (1990) y Wagner *et al.* (2002). El gas liberado y purificado fue analizado con un espectrómetro de masa VG Isotech SIRA II; se realizaron las correcciones correspondientes para reproducir el valor $\delta^{34}\text{S}$, incluyendo la enmienda para el pequeño fraccionamiento isotópico inducido por el láser descrito en Wagner *et al.* (2002). Se utilizaron los estándares internacionales NBS-123 y IAEA-S-3y el

estándar interno SUERC CP-1. La información obtenida es reproducida con la notación delta (δ) en partes por mil (‰) en relación al estándar V-CDT (Vienna Canyon Diablo Troilite).

7.3. RESULTADOS

7.3.1. Caracterización isotópica

7.3.1.1. Análisis de $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ y $\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}}$ en arcillas, del prospecto Sapo Sur, DCh

Los análisis del oxígeno e hidrógeno en caolinita de las areniscas rojas y blancas dieron valores $\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}}$ de -97,7‰ a -64,1‰ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ de +10,2‰ a +12‰ (Tabla 7.1). Esmectita e interestratificado clorita-esmectita de las areniscas grises y marrones, respectivamente, dieron valores isotópicos $\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}}$ -102,1‰ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ +12,7 en esmectita y $\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}}$ -112,4‰ y $\delta^{18}\text{O}$ +8 en interestratificado clorita/esmectita (Tabla 7.1).

Tabla 7.1. Composición isotópica $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ y $\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}}$ de los minerales arcillosos

Muestra	Fracción (μm)	Mineral	$\delta^{18}\text{O}_{\text{Mineral}}$	$\delta\text{D}_{\text{Mineral}}$
SS10	<5 μm	Caolinita	12	-64,1
SS10	<2 μm	Caolinita	11,6	-92,3
SS66	<5 μm	Caolinita	10,2	-97,7
SS77	<2 μm	Esmectita	12,7	-102,1
SS16	<2 μm	Chl-Sm	8	-112,4

7.3.1.2. Análisis de $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-CDT}}$ en carbonatos y restos vegetales

7.3.1.2.1. Prospectos Sapo Sur y Grillo, DCh

Restos orgánicos vegetales fueron identificados en las areniscas rojas, blancas y mineralizadas. En algunos niveles mineralizados se hallaron concentraciones mayores de estos restos vegetales que fueron analizados isotópicamente: i) *Tipo I*: restos vegetales que preservan la textura vegetal leñosa asociados a malaquita y crisocola y ii) *Tipo II*: restos vegetales amorfos que no preservaron su estructura vegetal asociados a la mineralización hipogénica (djurleita-calcosina) y supergénica (covellina, cuprita) (sección 5.3.1).

Los valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-CDT}}$ obtenidos en ambos tipos de restos vegetales, -25,04‰ a -22,08‰ (Tabla 7.2; Fig. 7.1), son similares. Sin embargo, difieren entre sí en la concentración total de C (mg), siendo un orden inferior en los restos vegetales *Tipo I* (Tabla 7.2).

Los valores $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ determinados en los cementos de calcita decrecen progresivamente de -7,95‰ a -3,25‰ en las areniscas rojas, de -9,96‰ a -7,38‰ en las areniscas blancas y de -11,52‰ a -9,49‰ en las areniscas mineralizadas (Tabla 7.3; Fig. 7.2A). Una tendencia similar muestran los valores $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}$, que decrecen de -10,25‰ a

-8,5‰ en las areniscas rojas, de -14,39‰ a -10,88‰ en las areniscas blancas y de -18,20‰ a -17,44‰ en las areniscas mineralizadas (Tabla 7.3; Fig. 7.2A). Las concreciones carbonáticas analizadas procedentes de las areniscas blancas presentan una tendencia similar, con valores $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ de -6,99‰ a -9,6‰ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}$ de -9,40‰ a -13,70‰ desde el centro hacia el borde de la concreción (Tabla 7.3; Fig. 7.2B).

Tabla 7.2. Composición isotópica $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ de restos vegetales

Muestra	Cantidad _i (mg)	mg C	% C	$\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$
GRCD23-Mt21 FOM	0,33	0,06	16,94	-23,92
GRCD23-Mt21 COM	0,31	0,18	59,14	-22,08
GRCD22 COM	0,42	0,23	54,56	-25,04
SSCD152 FOM	0,54	0,01	1,85	nm
SSCD152 FOM	3,26	0,02	0,68	-23,64

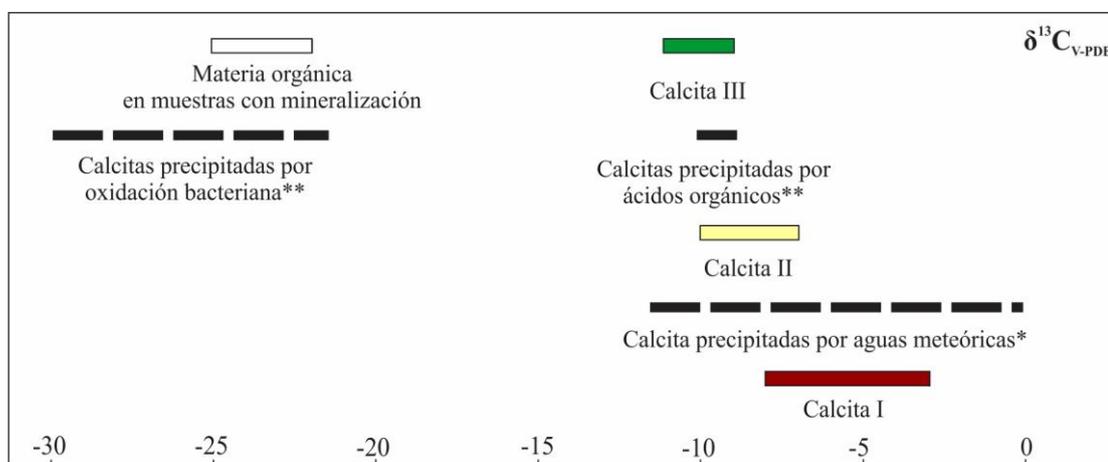


Figura 7.1. Composición isotópica $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ de las calcitas y de la materia orgánica analizadas en los prospectos Sapo Sur y Grillo y su comparación con rangos isotópicos de calcitas precipitadas a partir de *aguas meteóricas (Allan y Mathews 1982), **ácidos orgánicos y oxidación biogénica (Macaulay *et al.* 2000).

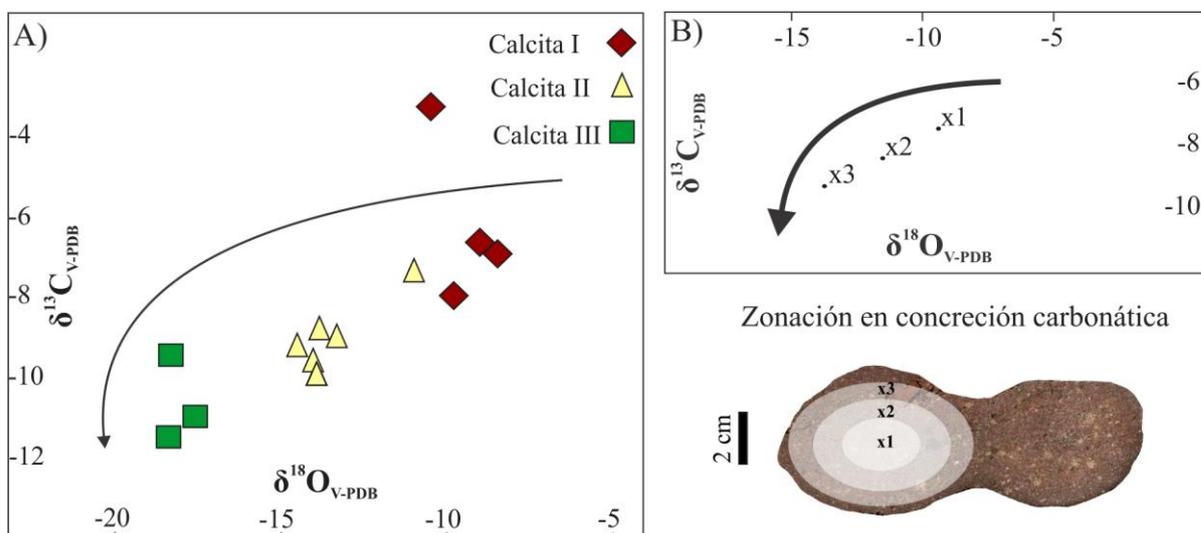
7. 3. 1. 2. II. Prospecto Barda González

Los valores isotópicos obtenidos en los carbonatos del prospecto Barda González corresponden a las calcitas III y IV precipitadas durante la migración de hidrocarburos y la calcita V precipitada luego de las anteriores, sin influencia de los hidrocarburos (sección 3.4.2). Las calcitas III y IV muestran un estrecho rango composicional definido en $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ -8,52‰ a -8,11‰ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}$ -9,87‰ a -9,76‰. La calcita tardía V muestra una composición más pesada con $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ -4,85‰ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}$ -7,72 (Tabla 7.4; Pons *et al.* 2015a).

Tabla 7.3. Composición isotópica $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ de los carbonatos, prospectos Sapo Sur y Grillo - DCh

Muestra	Calcita	$\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$
SS1	Cal I - cemento	-3,25	-10,26	20,34
SS67	Cal I - cemento	-7,95	-9,79	20,82
SS69-1 (ext.)	Cal I - concreción	-6,76	-8,78	21,86
SS69-2 (int.)	Cal I - concreción	-6,89	-8,51	22,14
SS28	Cal II - cemento	-9,03	-13,21	17,29
SS12B	Cal II - cemento	-7,39	-10,89	19,69
SS86-1 (int.)	Cal II - concreción	-9,64	-13,95	16,53
SS86-2 (ext.)	Cal II - concreción	-9,97	-13,84	16,65
SS134-1(int.)	Cal II - concreción	-8,84	-13,72	16,77
SS134-2(ext.)	Cal II - concreción	-9,24	-14,40	16,07
SS148-1 (ext.)	Cal II - concreción	-9,32	-13,71	16,78
SS148-2 (medio)	Cal II - concreción	-8,45	-11,53	19,03
SS148-3 (int.)	Cal II - concreción	-7,05	-9,40	21,22
SS148-b1(ext.)	Cal II - concreción	-9,61	-13,69	16,80
SS148-b2(int.)	Cal II - concreción	-9,22	-13,04	17,47
GR5b-1(ext.)	Cal II - concreción	-6,76	-9,96	20,64
GR5b-2(med.)	Cal II - concreción	-6,91	-9,63	20,98
GR5b-3(int.)	Cal II - concreción	-6,99	-9,57	21,05
SSCD152-Mt36	Cal III - cemento	-11,02	-17,44	12,93
SSCD156	Cal III - cemento	-11,53	-18,27	12,08
SSCD152-Mt37	Cal III - cemento	-9,49	-18,18	12,16

ext.: exterior, int.: interior

**Figura 7.2.** A) Composición isotópica $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}$ de las calcitas precipitadas en I) diagénesis por soterramiento, II) alteración y III) mineralización. B) Composición isotópica $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}$ de calcitas en una concreción carbonática hospedada en las areniscas blancas.

7. 3. 1. 2. III. Prospecto El Porvenir

Los valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}$ obtenidos en los cementos de calcita de muestras mineralizadas definen dos grupos: a) cemento de calcita con $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ -11,79‰ a -9,50‰ y

$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}$ -10,29‰ a -10,57‰ (Cal IIIa) (Tabla 7.3b; Fig. 7.3) en muestra con incipiente mineralización de Cu diseminada y b) cemento de calcita con valores $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ mucho más negativos, de -29,86‰ a -32,23‰ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}$ -9,99‰ a -8,74‰ (Cal IIIb) (Tabla 7.4; Fig. 7.3) en una muestra con abundantes sulfuros de la serie calcosina-espionkopita (EP44I).

Tabla 7.4. Composición isotópica $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ de los carbonatos, prospectos El Porvenir y Barda González - DH

Prospecto	Muestra	Calcita	$\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$
Barda González*	BG 0610	Cal IV-cemento	-8,23	-8,87	21,77
	BG 8078-C (int.)	Cal III/IV-concreción	-8,11	-9,76	20,85
	BG 8078-C (medio)	Cal III/IV-concreción	-8,52	-9,83	20,77
	BG 8078-C (ext.)	Cal V-concreción	-4,85	-7,72	22,95
El Porvenir	EP44	Cal IIIa-cemento	-9,50	-10,29	20,30
	EP42-1 (ext.)	Cal IIIa-concreción	-10,08	-10,57	20,01
	EP42-2 (int.)	Cal IIIa-concreción	-11,66	-10,53	20,05
	EP42-2 (medio)	Cal IIIa-concreción	-11,79	-10,33	20,27
	EP44-I	Cal IIIb-cemento	-29,87	-9,99	20,61
	EP44-I (II)	Cal IIIb-cemento	-32,23	-8,74	21,90

ext.: exterior, int.: interior.

* Datos de Pons *et al.* 2015a

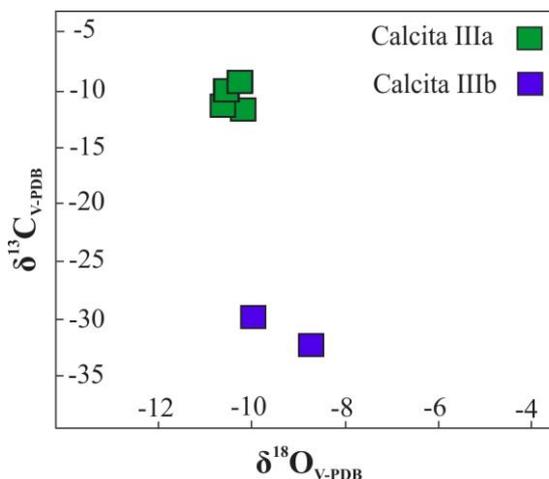


Figura 7.3. Composición isotópica $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}$ de las calcitas asociadas a la mineralización, El Porvenir. Un grupo con firmas isotópicas más pesadas (Cal IIIa) que el segundo (Cal IIIb).

7. 3. 1. 3. Análisis del $\delta^{34}\text{S}$ en sulfuros y sulfatos

7. 3. 1. 3. I. Prospectos Sapo Sur y Grillo, DCh

Se analizaron isotópicos de azufre en muestras de sulfuros de cobre de la serie calcosina/espionkopita cuyos resultados muestran una composición isotópica $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ -45,2‰ y -41,7‰, con un promedio de $-43,8 \pm 1,8\%$ (1σ , $n = 7$; Tabla 7.5; Fig. 7.4).

Covellina presenta una composición isotópica $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ de -43,7‰ (Tabla 7.5), similar a la composición isotópica de la calcosina/espionkopita a quien reemplaza. En este grupo de datos no se observa una distinción isotópica entre Grillo y Sapo Sur, distantes aproximadamente 5 km, sugiriendo una homogeneidad regional en la composición isotópica de los sulfuros.

También se obtuvieron valores isotópicos de azufre en cemento de anhidrita en areniscas rojas y en areniscas blancas del prospecto Grillo. Los valores $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ obtenidos varían entre +4,5‰ y +6,7‰, con un promedio de $+5,8 \pm 1,1\%$ (1σ , $n = 3$; Tabla 7.5).

Tabla 7.5. Composición isotópica $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ de los sulfuros y sulfatos

Prospecto	Muestra	Mineral	$\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$
Sapo Sur	SSCD 152	Cc-Dj	-43,20
	SSCD 152-Mt36	Cc-Dj	-41,70
	SSCD 152-Mt37	Cc-Dj	-44,50
Grillo	GRCD23-Mt21 (II)	Cc-Dj	-43,10
	GRCD23-Mt20	Cc-Dj	-44,40
	GRCD23-Mt20 (II)	Cc-Dj	-44,30
	GRCD22-Cc	Cc-Dj	-45,20
	GRCD22-Cv	Cv	-43,70
	GRCD26-Mt1	An/bas	6,70
	GRCD12-Mt2	An/bas	6,20
Barda González*	GRCD6-Mt2	An/bas	4,50
	BG 4325 90-91	Py/Mrc	-36,40
	BG 43624 87-87	Mrc	18,20
	BG 43624 87-88	Py	-24,40
	BG 43920 17-18	Py	-60,20
El Porvenir	BG 46325 89-90	Py	-59,80
	EP50B	Py	10,20
	EP30*	Bt-Cc-Cv	12,30
	EP44I(I)	Cc-Dg-An	-8,50
	EP44I(II)	Cc-Dg-An	-11,70
	EP12IV-I	Cc-Spk	-2,70
	EP12IV-II	Cc-Spk	2,00
	EPC _{Cint}	Cc-Spk	1,70
	EPC _{Cmed}	Cc-Spk	3,60
	EPC _{Cout}	Cc-Spk	-9,60
	EP C-I	Cc-Spk	-7,80
	EP C-II	Cc-Spk	0,70
	EP C-III	Cc-Spk	2,00
	EP12IV	Gy	0,80
EP48	Gy	1,70	

An/bas: anhidrita/basanita, Bt: bornita, Cc: calcosina, Cv:

Covellina, Gy: yeso, Mrc: marcasita, Py: pirita

* Datos de Pons *et al.* 2015a

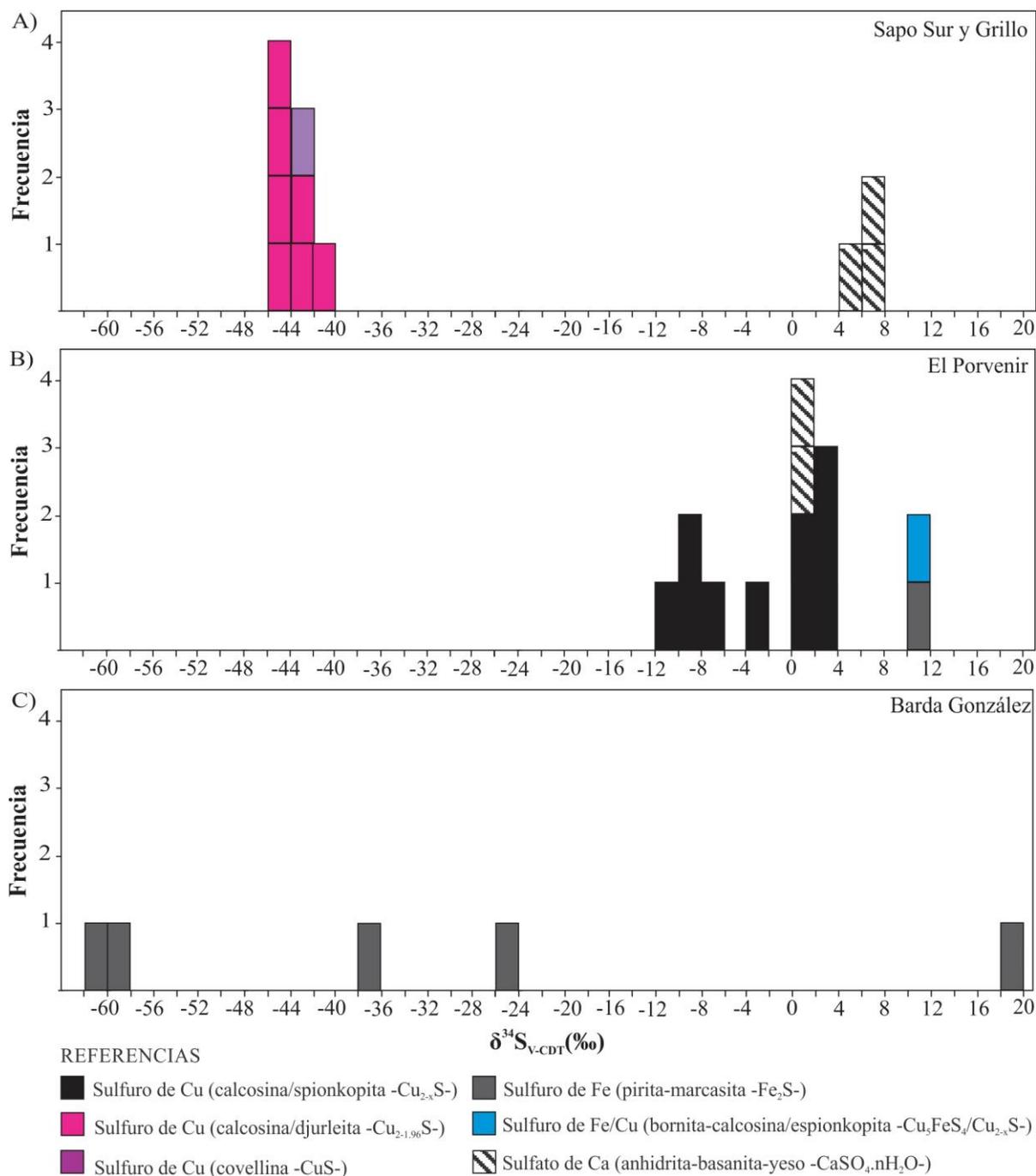


Figura 7.4. Composiciones isotópicas $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ de sulfuros y sulfatos de los prospectos Sapo Sur y Grillo (A), El Porvenir (B) y Barda González (C) (datos de Pons *et al.* 2015a).

7. 3. 1. 3. II. Prospecto Barda González, DH

Los valores isotópicos del azufre de pirita y marcasita hospedadas en las pelitas del prospecto Barda González (DH) presentan una composición isotópica $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ -60,2‰ a -24,4‰, con un promedio de -42,3‰ \pm 17,9‰ (1 σ , n = 4; Tabla 7.4; Fig. 7.3C), con la excepción de un valor anómalo en marcasita que presentó una signatura más positiva en +18,2‰ (Pons *et al.* 2015a). Pirita/marcasita también están asociadas a montmorillonita en las areniscas blancas (sección 3.3.5.2).

7. 3. 1. 3. III. Prospecto El Porvenir, DH

Se obtuvieron valores isotópicos de azufre en muestras con pirita ($n = 1$) con una signatura isotópica $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}} +10,2\text{‰}$ y en sulfuros de cobre con una composición isotópica $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}} -11,7\text{‰}$ a $+12,3\text{‰}$ y un promedio de $-1,63\text{‰} \pm 12\text{‰}$ (1σ , $n = 11$; Tabla 7.4; Fig. 7.3B). En muestras con bornita-calcosina-covelina (finamente intercrecidos por lo que no pudieron separarse, Fig. 5.7D; sección 5.3.2) las composiciones isotópicas del azufre son más pesadas ($+12,3\text{‰}$) que los isótopos del S en sulfuros de cobre de la serie calcosina-espionkopita (calcosina, digenita, anilita, greerita) ($-11,7\text{‰}$).

También se obtuvieron valores isotópicos del azufre en yeso que rellena venillas tardías en las areniscas mineralizadas. Los valores $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ obtenidos son $+0,8\text{‰}$ y $+1,7\text{‰}$, con un promedio de $+1,25\text{‰} \pm 0,45\text{‰}$ (1σ , $n = 2$; Tabla 7.5).

7. 4. DISCUSIÓN

7. 4. 1. Evolución del $\delta^{18}\text{O}$ y δD durante la diagénesis temprana y la migración de hidrocarburos - DCh

La caolinita es el único mineral arcilloso precipitado durante la diagénesis de las areniscas rojas que ha sido preservado durante los siguientes estadios de alteración y mineralización. La esmectita y el interestratificado clorita-esmectita precipitaron con posterioridad, durante la reacción de las rocas con los fluidos reductores (ver sección 3.4.1-2).

La Formación Huincul se depositó durante el Turoniano, en un ambiente continental (Cazau y Uliana 1973) donde dominaron las aguas meteóricas. Durante el Maastrichtiano ocurrió la primera y última transgresión Atlántica registrada en el área (Aguirre Urreta *et al.* 2010). Al momento de la transgresión, la Formación Huincul se encontraba cubierta por más de 1000 m de depósitos fluviales, eólicos y lacustres, entre ellos espesas secuencias pelíticas (sección 2.3.4.) que habrían actuado como barreras para la infiltración de las aguas marinas maastrichtianas. Con esta historia geológica, se infiere que los fluidos que intervinieron en los procesos diagenéticos desarrollados en la Formación Huincul corresponden a aguas meteóricas infiltradas antes de la transgresión atlántica o a la circulación de fluidos cuencales como aguas de formación, tanto intra como extra-formacionales, que se generaron por la interacción fluido/roca o que migraron en forma vertical desde niveles más profundos (sección 2.4-5).

7.4.1.1. Caolinita

En el gráfico $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ versus $\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}}$ (Fig. 7.5), los valores isotópicos de caolinita se ubican hacia la izquierda de la línea de la caolinita, línea determinada para caolinitas que precipitaron a partir de aguas meteóricas en condiciones ambientales $\sim 15^\circ\text{C}$ (Savin 1967; Sheppard *et al.* 1969, Savin y Epstein 1970) lo cual indica que la precipitación de este mineral ocurrió a mayores temperaturas.

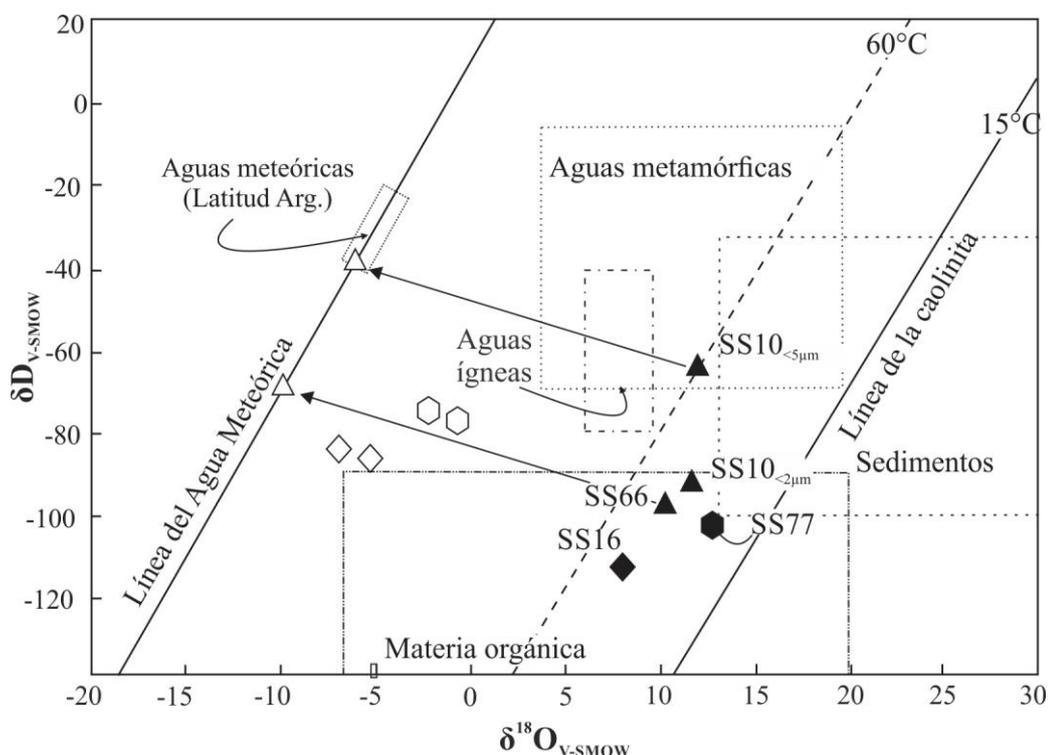


Figura 7.5. Composición isotópica $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ y $\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}}$ de las arcillas del prospecto Sapo Sur. SS66: caolinita en areniscas rojas, SS10: caolinita en areniscas blancas, SS77: esmectita (montmorillonita) en areniscas grises, SS16: interestratificado clorita-esmectita en areniscas marrones. La línea de agua meteórica y de la caolinita son de Craig (1961) y Savin y Epstein (1970), respectivamente. La composición de aguas meteóricas para la latitud de la zona de estudio es de Sheppard 1986 modificado de Yurtsever y Gat 1981. Los íconos llenos representan la composición isotópica del mineral y los íconos vacíos la composición isotópica del fluido en equilibrio con cada uno de los minerales analizados.

La intersección de la línea de la composición isotópica del agua en equilibrio con la caolinita (ver Metodología, sección 7.2.1.1) con la línea de agua meteórica (MWL) da la temperatura de formación de la caolinita, la cual, en este caso, varía entre 50° y 60°C (Fig. 7.6C). La composición $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ y $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ de las aguas en equilibrio con la caolinita entre 50° y 60°C es $-9,5\text{‰}$ a $-6,1\text{‰}$ y $-68,9\text{‰}$ a $-36,6\text{‰}$, respectivamente (Figs. 7.5, 7.6C). Los valores $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ y $\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}}$ para las aguas meteóricas a estas latitudes, sin contemplar las condiciones climáticas locales e influencias topográficas, varían entre -6‰ a -4‰ y -38‰ a -22‰ , respectivamente (Sheppard 1986 modificado de Yurtsever y Gat 1981). Esto indica que la caolinita con valores isotópicos δD más pesados (p. ej. SS10 $<5\ \mu\text{m}$, arenisca blanca) se encuentra en equilibrio con la composición isotópica del agua meteórica. Los valores más

livianos δD de las caolinitas en las otras muestras pueden obedecer a contaminación con esmectita (muestra SS10 $<2 \mu\text{m}$) o con hematita (SS66 $<5 \mu\text{m}$) cuyo fraccionamiento con el fluido (aguas meteóricas con δD_{V-SMOW} -38‰ a -22‰) a 25°C (temperatura de precipitación de la hematita en los red beds; sección 3.4.1) es muy bajo +2,09‰ (según la ecuación de equilibrio de Clayton y Epstein 1961 ($1000\ln\alpha^{hy}_{hem-water} = 0,46 \times 10^6 \times T^{-2} - 2,56$)).

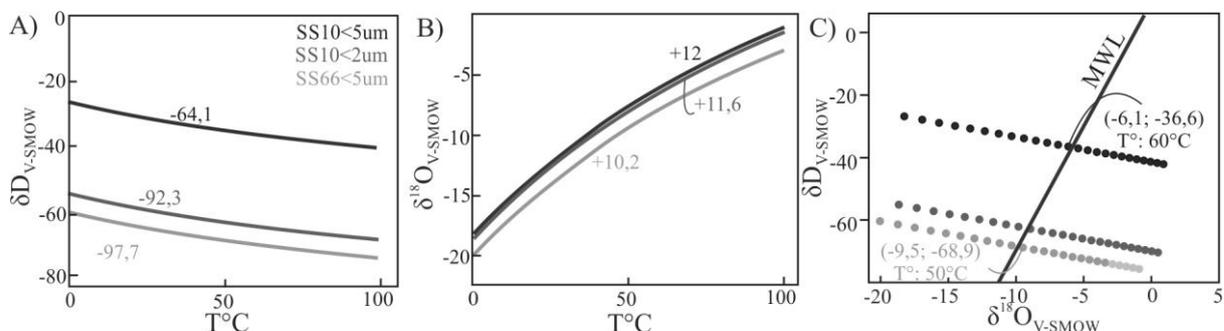


Figura 7.6. Curvas de fraccionamiento isotópico de hidrógeno (A) y oxígeno (B) de las caolinitas analizadas. (C) Diagrama $\delta^{18}O_{V-SMOW}$ vs δD_{V-SMOW} con las curvas de fraccionamiento de la caolinita y su intersección con la MWL donde se determinaron las temperaturas de formación.

Estos resultados -que indican que caolinita habría precipitado en equilibrio con aguas meteóricas calentadas a $\sim 60^\circ C$ - son consistentes con las observaciones petrográficas (sección 3.4.1) según las cuales caolinita precipitó durante la diagénesis por soterramiento luego de los *coatings* de hematita y antes de los crecimientos secundarios de cuarzo y albita, cuyas temperaturas de precipitación fueron estimadas a partir de los 70° y $90^\circ C$, respectivamente.

7. 4. 1. 2. Esmectita e interestratificado clorita-esmectita

La esmectita y el interestratificado clorita-esmectita precipitaron durante la alteración de las areniscas por fluidos reductores (sección 3.4.2-3). Durante este estadio diagenético precipitó la calcita II a temperaturas comprendidas entre los 94° y $110^\circ C$ (sección 6.3.1.1). Con estas temperaturas y las ecuaciones de equilibrio del hidrógeno (Yeh 1980) y del oxígeno (Sheppard y Gilg 1996) para esmectitas (ver Metodología, sección 7.4.1.1), se obtuvieron las composiciones de los fluidos en equilibrio con esmectita e interestratificado clorita/esmectita. Las composiciones son intermedias entre aguas meteóricas y materia orgánica (Fig. 7.5), sugiriendo la participación de fluidos orgánicos en la formación de estos minerales.

En ausencia de cambios mineralógicos, los valores de $\delta^{18}O$ de los minerales diagenéticos deben estar en equilibrio con la composición del fluido a partir del cual precipitaron (Yeh y Savin 1977, Whitney y Northrop 1987). Sin embargo, cuando las reacciones diagenéticas involucran procesos de disolución-precipitación, la composición isotópica del oxígeno puede ser modificada (Yeh y Savin 1977, Whitney y Northrop 1988).

Esto explicaría la diferencia de los valores $\delta^{18}\text{O}$ en esmectita y en clorita-esmectita, a similares valores $\delta^{18}\text{D}$ (Fig. 7.5), con un aligeramiento del $\delta^{18}\text{O}$ para clorita-esmectita consistente con condiciones más reductoras durante su formación en el frente redox (sección 3.4.3) (Fig. 7.5).

7. 4. 2. Origen de la materia orgánica

Los dos tipos de materia orgánica presentan la misma composición isotópica que abarca un estrecho rango comprendido entre -25,04‰ y -22,08‰, pero se diferencian en la cantidad de C retenido. En la materia orgánica fibrosa, una menor concentración de C y la preservación de la textura vegetal podrían indicar un reemplazo mineral (p. ej. cuarzo) temprano de la materia orgánica, por lo cual, al momento de la precipitación del cobre, no pudo actuar como agente reductor (dado su bajo contenido en C) y por eso se encuentra asociada solo a minerales secundarios con bajos contenidos de Cu. La mayor concentración de C en la materia orgánica amorfa color negro (Tabla 7.2) y su directa asociación a minerales con mayor contenido de Cu, sugieren que la materia orgánica pudo proveer un medio reductor adecuado para la precipitación del cobre. Este proceso tiene que haber sido local, dado que no se han encontrado evidencias de reducción por materia orgánica vegetal a escala regional (sección 3.4). Los valores isotópicos observados en los fragmentos de materia orgánica sugieren una fuente continental para los mismos, considerando que la materia orgánica terrígena presenta valores $\delta^{13}\text{C}$ cercanos a -26‰ mientras que el plancton marino presenta valores $\delta^{13}\text{C}$ que varían entre -21‰ y -18‰ (Degens 1969).

7. 4. 3. Fuentes del $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ - Condiciones de precipitación de calcita durante la diagénesis, alteración y mineralización - DCh y DH.

Las composiciones de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ en los carbonatos pueden ser muy variables debido a las variaciones en los factores de fraccionamiento, en la composición y temperatura de los fluidos y en la influencia biogénica (Anderson y Arthur 1983). En el DCh, los valores isotópicos $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ de la calcita I (-7,95‰ a -3,25) son similares a los valores isotópicos de calizas precipitadas a partir de agua dulce (Keith y Weber 1964, Hudson 1977) y con $\delta^{13}\text{C}$ precipitado a partir de aguas meteóricas (Allan y Mathews 1982). La calcita II presenta composiciones $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ más negativas, con un valor promedio de ~ -10 ‰, similar al valor isotópico ($\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ -10‰) de calcita precipitada a partir de la descomposición de los ácidos orgánicos en los reservorios del Mar del Norte (Macaulay *et al.* 2000). La calcita III tiene valores $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ (-11,5 a -9,5‰) más negativos, característicos de la oxidación biogénica de

la materia orgánica a profundidades someras, como los hidrocarburos y en menor medida los restos vegetales orgánicos (Bailey *et al.* 1973).

Con las temperaturas obtenidas en las inclusiones fluidas (sección 6.3.1) y los valores isotópicos de las calcitas (Tabla 7.3), se determinó la composición isotópica de los fluidos en equilibrio con estos carbonatos utilizando la ecuación de O'Neil *et al.* 1969 (ver Metodología, sección 7.4.1.2) (Fig. 7.7). Las calcitas I y II precipitaron a partir de un fluido con similar composición isotópica, $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}} \sim -0,5\text{‰}$ a $+1,5\text{‰}$, en equilibrio con las sedimentitas hospedantes y con una interacción agua-roca. Durante el soterramiento de los sedimentos, la calcita I habría precipitado a temperaturas de $\sim 80^\circ\text{C}$, a partir de aguas meteóricas (de acuerdo a su composición $\delta^{13}\text{C}$) que interactuaron con la roca de caja (según los valores $\delta^{18}\text{O}$). La calcita II se formó a mayores temperaturas (94° y 110°C) y la signatura $\delta^{13}\text{C}$ más liviana sugiere la incorporación de CO_2 orgánico en el carbonato, generado de la oxidación del hidrocarburo por aguas calientes (Fig. 7.7). La calcita III habría precipitado a temperaturas $\sim 80^\circ\text{C}$, de una fuente de CO_2 liviano, probablemente a partir de procesos de reducción bacteriogénica ($<80^\circ\text{C}$, Machel *et al.* 1995; hasta 110°C Seal 2006). Además, el fluido presenta una composición isotópica más liviana que los fluidos en equilibrio con la calcita I y II ($\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}} \sim -6,5\text{‰}$; Fig. 7.7) y es probable que haya coexistido con bacterias sulfato-reductoras durante la mineralización, tal como lo señalan los valores muy negativos del $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ ($-45,2\text{‰}$ a $-41,7\text{‰}$) medidos en la calcosina/djurleita.

En las calcitas II y III el carbono tiene dos fuentes principales: i) carbono orgánico, cuya composición isotópica dependerá del tipo de componente orgánico: $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ -50‰ a -70‰ para metano biogénico, -20‰ a -30‰ para petróleo crudo, -20‰ a -45‰ para gas condensado (Schoell 1983, 1988), -10‰ para ácidos orgánicos (Macaulay *et al.* 2000) o -22‰ a -25‰ para fragmentos orgánicos terrígenos, ii) carbono inorgánico derivado de la disolución de calcitas previas I y II.

Los valores $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ en las sucesivas calcitas sugieren un incremento en la influencia del carbono orgánico y del oxígeno más liviano en el ambiente diagenético (Fig. 7.2A). Esta evolución ha sido también registrada en las concreciones carbonáticas (Fig. 7.2B), donde la evolución de la composición isotópica del fluido a partir del cual se desarrollaron, podría explicarse por un incremento en la temperatura o por una disminución del $\delta^{18}\text{O}$ del agua en equilibrio con el carbonato o bien por un aumento en la disponibilidad de C orgánico, desde el interior hacia el exterior de la concreción (Fig. 7.7). Considerando el aumento en el componente orgánico establecido en los sucesivos eventos de precipitación de calcita y la presencia de la inclusiones orgánicas en las calcitas más tardías (calcita II y III) -que están

participación del carbono orgánico en su formación, debido a la posible oxidación del metano biogénico con $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ -50‰ a -70‰ durante la reducción biogénica del sulfato (Machel *et al.* 1995).

Las composiciones de $\delta^{18}\text{O}$ son más livianas para la calcita IIIa que para la calcita IIIb. Como no se conoce la temperatura de formación de estas calcitas, no fue posible establecer si dicha evolución en la composición isotópica corresponde a cambios en la composición isotópica del fluido o a variaciones en la temperatura.

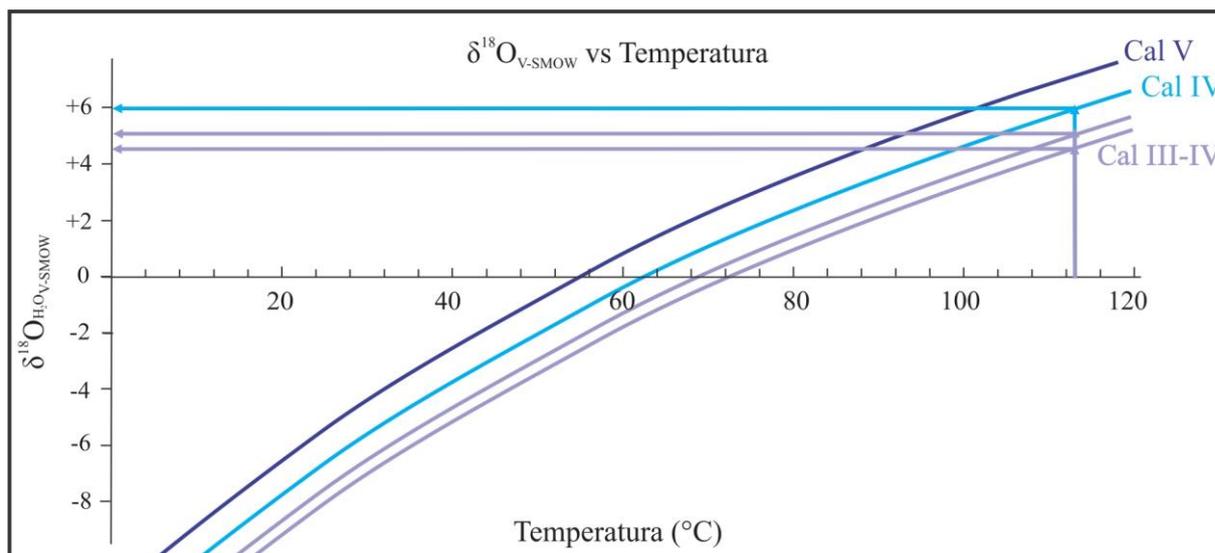


Figura 7.8. Aguas en equilibrio isotópico con $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ de las calcitas (Cal) III, IV y V en el prospecto Barda González.

7. 4. 3. Origen del azufre y mecanismos de precipitación del cobre

Las posibles fuentes del azufre para la formación de los depósitos de cobre en areniscas abarcan un amplio rango de posibilidades: sulfuros o sulfatos diagenéticos previos, hidrocarburos enriquecidos en ácido sulfhídrico, salmueras generadas a partir de aguas de formación de origen marino o salmueras generadas por la disolución de evaporitas (Hitzman *et al.* 2005).

Las areniscas del grupo Neuquén son estratos rojos que carecen de piritita diagenética. Se identificaron cementos de baritina y anhídrita-basanita cuyos valores isotópicos $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ varían entre +4,5‰ y +6,7‰ (Tabla 7.5); estos valores relativamente livianos del $\delta^{34}\text{S}$ indican su origen continental (+5‰; Ferronsky y Polyakov 2012). La baritina ocurre de manera ocasional sólo en las areniscas rojas; su ausencia en las areniscas blancas podría deberse a la disolución generada durante la circulación de los hidrocarburos, previa a la introducción de las salmueras con cobre (Hitzman *et al.* 2005). La anhídrita-basanita se identificó a 1-2 m de profundidad en las areniscas rojas y en las areniscas blancas y no presenta relación con la alteración-mineralización. Su localización superficial sugiere una precipitación tardía para

este sulfato, probablemente durante la exhumación de los depósitos, con la infiltración y evaporación de aguas meteóricas. Sin embargo, no se descarta la posibilidad de que las aguas intersticiales de la Formación Huincul hayan aportado parte del azufre para formar los sulfuros. En un trabajo reciente sobre la mineralización de Cu en el prospecto Tordillos, [Pons et al. \(2015b\)](#) describen baritina asociada a la mineralización de Cu e interpretan su origen a partir de la mezcla de aguas cuencales ricas en bario con las aguas intersticiales de la Formación Huincul que contenían sulfatos.

El rol del hidrocarburo como fuente de azufre en la génesis de los depósitos de cobre hospedados en rocas sedimentarias es aún desconocido. Sin embargo, la amplia distribución de las areniscas decoloradas con bitumen y la escasez de pirita en estas areniscas (p. ej. en el DCh), indican que los hidrocarburos que circularon a través de estas rocas tenían baja concentración de azufre.

En las zonas de estudio espesas secuencias de evaporitas (formaciones Auquilco, Huitrín y Tábanos) subyacen a las rocas mineralizadas. Estas sucesiones evaporíticas tienen valores isotópicos de azufre marino $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ de +17,25‰ y +18,48‰ (valores para las formaciones Auquilco y Tábanos; [LoForte et al. 2005](#)) y además son potenciales portadoras de cloruros. Por lo tanto, estas rocas podrían haber sido la fuente de salmueras sulfatadas y cloruradas capaces de transportar cobre ([Rose 1976](#)) y de precipitar los sulfuros de Cu en presencia de una trampa reductora.

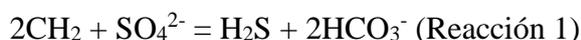
Las aguas de las formaciones Los Molles y Vaca Muerta podrían igualmente haber provisto salmueras cloruradas ricas en azufre capaces de transportar el Cu y proveer S. No hay información isotópica disponible sobre las aguas connatas de las formaciones mencionadas, por lo que no es posible analizar el fraccionamiento isotópico en este caso. Estas formaciones subyacen a las secuencias de evaporitas que podrían haber actuado como sello para la migración de las aguas de las formaciones marinas señaladas. Sin embargo, en subsuelo se identificaron estructuras compresivas que pudieron generar fallas en la integridad como sello de la Formación Auquilco, conectando al sistema cuyano con el Grupo Mendoza y con el Grupo Neuquén ([Cevallos et al. 2014](#)) (sección 2.4.2). Serán necesarias investigaciones adicionales sobre la composición de los halógenos ([Fontes y Matray 1993](#)) para establecer con precisión la fuente del azufre y de los cloruros.

En el DCh, la composición isotópica de la calcosina/djurleita (-45,2‰ a -41,7‰) está muy empobrecida (entre -59‰ y -64‰) con respecto al $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ de las evaporitas (+17,25‰ y +18,48‰). Este fraccionamiento es consistente con la reducción biogénica del sulfato generada a partir de bacterias sulfato reductoras (BSR) cuyo rango generalmente varía entre

-15‰ a -71‰ (Goldhaber y Kaplan 1975, Ohmoto 1986, Machel *et al.* 1995, Canfield y Teske 1996) aunque también pueden registrarse fraccionamientos considerablemente menores (-4‰ y -46‰) por BSR (Canfield y Teske 1996, Canfield 2001). Con estos valores de fraccionamiento isotópico, la reducción termoquímica, tan común en algunos de los depósitos de cobre hospedados en rocas sedimentarias más grandes del mundo como Zambian Copperbelt (McGowan *et al.* 2006), no pudo ocurrir en este sistema ya que la extensión del fraccionamiento ($\Delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4\text{-sulfuros}}$ -59‰ a -64‰) excede notoriamente las fracciones cinéticas de los ambientes abiológicos ($\Delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4\text{-sulfuros}}$ -10‰ a -20‰; Machel *et al.* 1995).

El fraccionamiento isotópico entre el sulfato y el sulfuro por reducción biogénica del sulfato es un proceso cinéticamente controlado, en el cual el ^{34}S es enriquecido en el sulfato en relación con el sulfuro. La bacteria sulfato reductora metaboliza más rápidamente el ^{32}S que el ^{34}S . De este modo, el $\delta^{34}\text{S}$ del sulfato acuoso residual es enriquecido en ^{34}S durante el progreso de la reacción (Seal II 2006). La composición isotópica del sulfuro resultante dependerá de cuan abierto o cerrado sea el sistema. En los sistemas cerrados el reservorio de sulfato es finito y se va agotando al avanzar la reducción biogénica. Las bacterias consumirán primero el ^{32}S y cuando éste ya no esté disponible, seguirán consumiendo el ^{34}S ; el histograma de los datos presentará una base ancha y bajas frecuencias. En los sistemas abiertos se dispone de una fuente ilimitada de sulfato en el cual las bacterias podrán consumir preferentemente ^{32}S ; en este caso el histograma de datos presentará una base angosta y en valores negativos de $\delta^{34}\text{S}$ (debido al enriquecimiento en ^{32}S) y altas frecuencias (Seal II 2006). El estrecho rango de valores $\delta^{34}\text{S}$ obtenido sugiere que los sulfuros precipitaron por BSR en un sistema abierto a un reservorio de sulfato (Machel *et al.* 1995, Seal II 2006).

Para tener BSR, además de disponer de una fuente de sulfato, se requiere la presencia de un medio reductor que posibilite el desarrollo del metabolismo bacteriano, el cual estaría asociado a la presencia de hidrocarburos (reacción 1, Seal II 2006).



Las impregnaciones de bitumen en el DCh parecen poco abundantes considerando el gran volumen de hidrocarburos que debió haber circulado para generar la decoloración regional de las areniscas rojas en esta zona y la precipitación de la mineralización de cobre. La escasez de bitumen podría sugerir que el petróleo fue limitado y que el metano habría sido el principal agente reductor, considerando que no se preserva la impregnación del bitumen cuando metano es la fuente de carbono (Machel *et al.* 1995). Entonces, los valores negativos de $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ de la calcosina/djurleita (-45,2‰ a -41,7‰) indicarían la precipitación de los sulfuros por reducción biogénica (BSR) del sulfato en un sistema abierto, con escaso petróleo

pero con abundante metano como agente reductor. El metano pudo ser aportado por la migración vertical de gas a gran escala identificada a través de sísmica 2 y 3D (Cevallos *et al.* 2014) (sección 2.4.3).

En el caso del prospecto Barda González, el amplio rango de $\delta^{34}\text{S}$ en las piritas y marcasitas del subsuelo ($\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ -60,1‰ a +18,2‰) indica la precipitación a partir de reducción biogénica del sulfato en un sistema cerrado, con un reservorio finito de sulfato. En este sistema, una vez que las bacterias consumieron el ^{32}S precipitando sulfuros con composiciones isotópicas livianas (a partir de $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ -60,2‰), continuaron consumiendo el ^{34}S , precipitando sulfuros con composiciones cada vez más pesadas (hasta $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ +18,2‰) (Seal II 2006).

En el prospecto El Porvenir los sulfuros de cobre presentan un rango $\delta^{34}\text{S}$ muy amplio comparado con los prospectos Sapo Sur y Grillo del DCh pero considerablemente menor comparado con el prospecto Barda González. La máxima amplitud entre los valores medidos es de 15,3‰ (-11,7‰ a +3,6‰) y el fraccionamiento calculado con las evaporitas marinas como fuente de S (+17,25‰ y +18,48‰) es de $\Delta^{34}\text{S}_{\text{SO4-sulfuros}}$ -13,65‰ a -30,18‰. En este caso podrían plantearse dos posibles situaciones: i) reducción biogénica en un ambiente cerrado ($\Delta^{34}\text{S}_{\text{SO4-sulfuros}}$ -4‰ a -46‰; Canfield y Teske 1996, Canfield 2001) o ii) reducción termoquímica, cuyos fraccionamientos isotópicos son $\Delta^{34}\text{S}_{\text{SO4-sulfuros}}$ -10‰ y -20‰ (Machel *et al.* 1995).

Para la pirita y bornita (<calcopirita-calcosina-covelina) se obtuvieron $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ más pesados (+10,2‰ y +12,3‰, respectivamente), los cuales dan un fraccionamiento aproximado de -6‰ a -8‰ indicando una reducción termoquímica para estos sulfuros. La pirita podría haber precipitado entre los 122,9° y 144°C, según las T_h de las inclusiones fluidas medidas en calcita II (sección 6.3.2.2), temperatura en la cual la reducción termoquímica tiene lugar (>120°C, Machel *et al.* 1995). La bornita tiene una signatura isotópica similar a pirita mientras que los sulfuros de la serie calcosina-espionkopita, que reemplazan a bornita y pirita (sección 5.3.2), tienen firmas isotópicas más negativas. En base a estos datos, podrían diferenciarse más de un estadio de mineralización: i) precipitación de pirita por TSR durante la migración de los hidrocarburos, ii) reemplazo de pirita por bornita y calcopirita obteniendo el azufre removilizado de la pirita ($\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ +10,2‰), iii) reemplazo de pirita y bornita-calcopirita por calcosina-espionkopita y precipitación *in situ* de clacosina-espionkopita (sección 5.3.2) por mezcla del S más pesado incorporado en los sulfuros previos con un S más liviano generado por bacterias (BSR) a partir de un nuevo reservorio de sulfato

limitado (de acuerdo a la ausencia de valores muy negativos como los identificados en el DCh).

En los análisis isotópicos de los carbonatos asociados a la mineralización se identificó una firma isotópica en calcita temprana (calcita IIIa) de $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ de -11,78‰ a -9,49‰ y otra en calcita tardía (calcita IIIb) de -32,23‰ a -29,86‰. La calcita temprana podría haberse formado junto con los sulfuros de Fe-Cu (TSR) mientras que la segunda calcita pudo haberse formado junto con calcosina-espionkopita, a partir de la oxidación del metano biogénico durante la reacción (BSR). Serán necesarios análisis isotópicos adicionales para definir el origen de los sulfuros del prospecto El Porvenir.

Las signaturas isotópicas obtenidas en las venillas de yeso tardías, $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ +0,8‰ y +1,7‰, indican su formación a partir de la oxidación de los sulfuros, durante la exhumación e infiltración de las aguas meteóricas. El fraccionamiento isotópico generado durante la oxidación de los sulfuros es insignificante, por lo que el sulfato generado hereda la composición isotópica del $\delta^{34}\text{S}$ precursor (Seal II 2006).

7. 5. CONCLUSIONES

La caracterización isotópica de los minerales autigénicos y la petrografía y microtermometría de las inclusiones fluidas hospedadas en estos minerales, analizadas en el capítulo VI, han permitido establecer las características de los fluidos durante la diagénesis, la alteración y la mineralización de las areniscas de las formaciones Candeleros, Huincul y Portezuelo del Grupo Neuquén en las áreas de estudio.

Dorso de los Chihuidos

Prospectos Sapo Sur y Grillo. Durante la diagénesis de las areniscas de la Fm. Huincul, precipitó caolinita en equilibrio con aguas meteóricas calentadas a 60°C. Luego de caolinita, con el avance de la diagénesis, precipitó calcita I de fluidos más evolucionados por una alta interacción agua-roca, a temperaturas de 76°-84°C.

El arribo y la circulación de los hidrocarburos en las sedimentitas generó un sistema redox en el que se disolvieron los minerales previos, se incrementó la porosidad de la roca y se formaron minerales en equilibrio con las nuevas condiciones del medio. Estos fluidos reductores disolvieron la hematita, transformaron el Fe^{3+} en Fe^{2+} , decolorando las areniscas. El S resultante de la reducción del sulfato de las salmueras que migraron con los hidrocarburos y probablemente de otras fuentes (sulfatos diagenéticos y aguas connatas), precipitó junto con el Fe^{2+} como piritita. En esta etapa también precipitaron esmectita y el interestratificado clorita-esmectita en equilibrio isotópico con los fluidos orgánicos. Los

valores iniciales $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ de esmectita (+12,7‰) debieron ser modificados durante la cloritización y formación del interestratificado clorita-esmectita (+8‰), incorporando oxígeno más liviano, hecho que explicaría el amplio rango de valores isotópicos del oxígeno en comparación con el del hidrógeno para el par montmorillonita/interestratificado clorita-esmectita. Finalmente, precipitó la calcita “barroca” II a temperaturas entre 94° y 110°C en un sistema heterogéneo formado por un fluido acuoso con salinidades de 6,45% y 8,68% en peso NaCl eq. y fluidos orgánicos ricos en hidrocarburos y ácidos orgánicos. Los ácidos orgánicos habrían aportado $\delta^{13}\text{C}$ más liviano, sin generar una variación significativa en la composición del $\delta^{18}\text{O}$.

La circulación de salmueras con cloruros de Cu y su interacción con la fuente reductora móvil y con la pirita, debieron provocar la precipitación de sulfuros de cobre con valores isotópicos muy negativos ($\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ -45,2‰ a -41,7‰), en comparación con el $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ de las evaporitas (+17,25‰ y +18,48‰) la fuente más probable del S y del Cl. El fraccionamiento (-59‰ a -64‰) entre la fuente del S marino y los sulfuros resultantes, es consistente con una reducción biogénica generada a partir de bacterias sulfato reductoras (BSR) en un sistema abierto a un reservorio de sulfato, tal cual lo evidencia el estrecho rango de $\delta^{34}\text{S}$ en los sulfuros. La mineralización habría precipitado por reducción biogénica BSR, con escaso petróleo pero abundante metano (u otros hidrocarburos gaseosos) como agente reductor. La calcita III se formó a temperaturas de 71°-89°C, de forma concomitante o inmediatamente posterior a los sulfuros de Cu, también en un sistema heterogéneo formado por un fluido acuoso y fluidos orgánicos. El $\delta^{18}\text{O}$ del fluido en equilibrio con este carbonato presenta una composición isotópica más liviana que $\delta^{18}\text{O}$ del fluido en equilibrio con los carbonatos previos, lo que sugiere que los fluidos fueron isotópicamente más livianos durante la mineralización, probablemente debido a la presencia de las bacterias sulfato-reductoras asociadas a los hidrocarburos.

Los valores $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ en las calcitas indican un incremento en la influencia del carbono orgánico y del oxígeno más liviano en el ambiente diagenético con el tiempo. Esta evolución isotópica de los fluidos quedó también registrada durante la formación de las concreciones carbonáticas.

Dorsal de Huinul

- *Prospecto Barda González.* Durante la migración de los hidrocarburos habrían precipitado las calcitas III y IV en un sistema heterogéneo conformado por fluidos acuosos e hidrocarburos a una temperatura aproximada de 113°C. En la transición calcita III y IV el fluido habría evolucionado a valores isotópicos más pesados (desde $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}} \leq +4,58\%$

hasta +6,02‰) como resultado de un incremento en la interacción agua/roca. Asociado a este evento habría precipitado pirita/marcasita por reducción biogénica del sulfato en un sistema cerrado, con un reservorio finito de sulfato.

Prospecto El Porvenir. Durante la circulación de fluidos calientes cuencales e hidrocarburos en las areniscas blancas, habría precipitado calcita II y pirita por reducción termoquímica de sulfato (TSR) a temperaturas de 122° a 144°C, en un sistema heterogéneo formado por un fluido acuoso (4,18% a 5,56% en peso NaCl eq.) con hidrocarburos de peso liviano. La circulación de salmueras con cloruros de Cu habría generado el reemplazo de pirita por bornita y calcopirita por TSR del sulfato, de acuerdo a la composición isotópica del S. Con el descenso de la temperatura, calcosina-espionkopita reemplazaron a pirita y bornita-calcopirita y también precipitaron *in situ*, por BSR en un sistema cerrado, con un reservorio finito de sulfato.

En los análisis isotópicos de los carbonatos asociados a la mineralización se identificó una firma isotópica en calcita temprana (calcita IIIa) de $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-CDT}}$ de -9‰ a -12‰ y otra en calcita tardía (calcita IIIb) de -29‰ a -32‰. La calcita temprana pudo haberse formado junto con los sulfuros de Fe-Cu (TSR) mientras que la segunda calcita pudo haberse formado junto con calcosina-esponkiopita, a partir de la oxidación del metano biogénico durante la reacción (BSR). Serán necesarios análisis isotópicos adicionales para definir el origen de los sulfuros del prospecto El Porvenir

7. 6. REFERENCIAS

- Allan, J.R. y Matthews, R.K. 1982. Isotope signatures associated with early meteoric diagenesis. *Sedimentology* 29: 797-817.
- Aguirre Urreta, B., Tunik, M., Naipauer, M., Pazos, P., Ottonoe, E., Fanning, M. y Ramos, V. 2010. Malargüe Group (Maastrichtian-Danian) deposits in the Neuquén Andes, Argentina: Implications for the onset of the first Atlantic transgression related to Western Gondwana break-up. *Gondwana Research* 19: 482-494.
- Anderson, T.F. y Arthur, M.A. 1983. Stable isotopes of oxygen and carbon and their application to sedimentologic and paleoenvironmental problems. En Arthur, M.A., Anderson, T.F., Kaplan, I.R., Veizer, J. y Land, L.S. (eds.) *Stable Isotopes in Sedimentary Geology*. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Short Course Notes 10: 111-151.
- Bailey, N.J.L., Krouse, H.L., Evans, C.R. y Rogers, M.A. 1973. Alteration of crude oil by waters and bacteria - evidence from geochemical and isotope studies. *American Association of Petroleum Geologists* 57: 1276-1290.
- Canfield, D.E. y Teske, A. 1996. Late Proterozoic rise in atmospheric oxygen concentration inferred from phylogenetic and sulfur-isotope studies. *Nature* 382: 127-132.
- Canfield, D.E. 2001. Biogeochemistry of sulfur isotopes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 43:607-636.
- Cazau, L. y Uliana, M.A. 1973. El Cretácico superior continental de la Cuenca Neuquina. 5° Congreso Geológico Argentino, Actas 3: 131-163. Buenos Aires.

- Cevallos, M.F., Giusiano, A.E., Franchini, M., Rainoldi, A.L., Martínez, R.S., Carbone, O.C. y Alaimo, A.A. 2014. Evidencias de migración terciaria de hidrocarburos en el Dorso de Los Chihuidos, Cuenca Neuquina, Argentina. IX Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos: 133-154, Mendoza.
- Clayton, R.N. y Epstein, S. 1961. The use of oxygen isotopes in high-temperature geological thermometry. *Journal of Geology* 69: 447-452.
- Clayton, R.N. y Mayeda, T.K. 1963. The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 27: 43-52.
- Coleman, M.L. y Moore, M.P. 1978. Direct reduction of sulfate to sulphur dioxide for isotopic analysis. *Analytical Chemistry* 50: 1594-1595.
- Coplen, T.B., Brand, W.A., Gehre, M., Groëning, M. y Meijer, H.A.J. 2006. New guidelines for $\delta^{13}\text{C}$ measurements. *Analytical Chemistry* 78: 2439-2441.
- Craig, H. 1957. Isotopic standards and isotopic correction factors for mass spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 12: 133-149.
- Craig, H., 1961. Isotopic variations in meteoric waters. *Science* 133: 1702-1703.
- Degens, E.T. 1969. Biogeochemistry of stable carbon isotopes. En Eglington, G. y Murphy, M.T.J. (eds.) *Organic geochemistry*: Springer-Verlag: 304-329. Berlin.
- Ferronsky, V.I. y Polyakov, V.A. 2012. *Isotopes of the Earth's hydrosphere*. Springer, 644p.
- Fontes, J.C. y Matray, J.M. 1993. Geochemistry and origin of formation brines from the Paris basin, France, 1: Brines associated with Triassic salts. *Chemical Geology* 109: 149-175.
- Goldhaber, M.B. y Kaplan, I.R. 1975. Controls and consequences of sulfate reduction rates in recent marine sediments. *Soil Science* 119:42-55
- Hiztman, M., Kirkham, R., Broughton, D., Thorson, J. y Selly, D. 2005. The sediment-hosted stratiform copper ore system. *Economic Geology 100th Anniversary vol*: 609-642.
- Hudson, J.D. 1977. Stable isotopes and limestone lithification. *Geological Society of London* 33: 637-660.
- Keith, M.L. y Weber, J.N. 1964. Carbon and oxygen isotopic composition of selected limestones and fossils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 28: 1787-1816.
- Kelley, S.P. y Fallick, A.E. 1990. High precision spatially resolved analysis of $\delta^{34}\text{S}$ in sulphides using a laser extraction technique. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54: 883-888.
- Lo Forte, G.L., Orti, F. y Rosell, L. 2005. Isotopic characterization of Jurassic evaporites. Aconcagua-Neuquén Basin, Argentina. *Geologica Acta* 3- 2: 155-161.
- Macaulay, C.I., Fallick, A.E., Haszeldine, R.S. y McAulay, G.E. 2000. Oil migration makes the difference: regional distribution of carbonate cement $\delta^{13}\text{C}$ in northern North Sea Tertiary sandstones. *Clay Minerals* 35: 69-76.
- Machel, H.G., Krouse, H.R. y Sassen, R. 1995. Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction. *Applied Geochemistry* 10 (4): 373-389.
- McCrea, J. M. 1950. On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *Journal of Chemical Physics* 18: 849-857.
- McGowan, R.R., Roberts, S. y Boyce, A.J. 2006. Origin of the Nchanga copper-cobalt deposits of the Zambian Copperbelt. *Mineralium Deposita* 40: 617-638.
- Mehera, O.P. y Jackson, M.L. 1960. Iron oxide removal from solids and clays by dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay Minerals* 7: 317-327.
- Ohmoto, H. 1986. Stable isotope geochemistry of ore deposits. En Ribbe, P.H. (ed.) *Stable isotopes in high temperature geological processes*. Mineralogical Society of America: 491-599.
- O'Neil, J.R., Clayton, R.N. y Mayeda, T.K. 1969. Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *Journal of Chemical Physics* 51: 5547-5558.

- Pons, M.J., Rainoldi, A.L., Franchini, M., Giusiano, A., Cesaretti, N., Beaufort, D., Patrier, P. y Impiccini, A. 2015a. Mineralogical signature of hydrocarbon circulation in Cretaceous red beds of the Barda González area, Neuquén Basin, Argentina. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 99 (3): 525-554. doi:10.1306/08131413170.
- Pons, M.J., Franchini, M.B., Giusiano, A., Maydagán, L. y Rainoldi, A.L. 2015b. Mineralización de Cu (V-U) en la Formación Huincul, Prospecto Tordillos, Cuenca Neuquina: *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 71 (4): 537-552.
- Robinson, B.W. y Kusakabe, M. 1975. Quantitative preparation of SO₂ for ³⁴S/³²S analyses from sulfides by combustion with cuprous oxide. *Analytical Chemistry* 47: 1179-1181.
- Rose, A.W. 1976. The effect of aqueous chloride complexes in the origin of red-bed copper and related deposits. *Economic Geology* 71: 1036-1048.
- Rosenbaum, J. y Sheppard, S.M.F. 1986. An isotopic study of siderites, dolomites and ankerites at high temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50: 1147-1150.
- Savin, S.M. 1967. Oxygen and hydrogen isotope ratios in sedimentary rocks and minerals. Tesis doctoral, California Institute of Technology, 220 p, Pasadena (Estados Unidos).
- Savin, S.M. y Epstein, S. 1970. The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of clay minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 34: 25-42.
- Seal, II, R.R. 2006. Sulfur Isotope Geochemistry of Sulfide Minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 61: 633-677.
- Sheppard, S.M.F., Nielsen, R.L. y Taylor, H.P. Jr. 1969. Oxygen and hydrogen isotope ratios of clay minerals from porphyry copper deposit. *Economic Geology* 64: 755-777.
- Sheppard, S.M.F. 1986. Characterization and isotopic variations in natural waters. En Valley, J. W., Taylor, H.P. y O'Neil, J.R. (eds.) *Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes*. Mineralogical Society of America, *Reviews in Mineralogy* 16: 165-183, Washington, D.C P.
- Sheppard, S.M.F. y Gilg, H.A. 1996. Stable isotope geochemistry of clay minerals. *Clay minerals* 31: 1-24.
- Schoell, M. 1983. Genetic characterization of natural gases. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 67: 2225-2238.
- Schoell, M. 1988. Multiple origins of methane in the earth. *Chemical Geology* 71: 1-10.
- Wagner, T., Boyce, A.J. y Fallick, A.E. 2002. Laser combustion analysis of δ³⁴S of sulfosalt minerals: determination of the fractionation systematic and some crystal-chemical considerations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66: 2855-2863.
- Whitney, G. y Northrop, H.R. 1987. Diagenesis and fluid flow in the San Juan Basin, New Mexico: Regional zonation in the mineralogy and stable isotope composition of clay minerals in sandstone. *American Journal of Science* 287: 353-382.
- Whitney, G. y Northrop, H.R. 1988. Experimental investigation of the smectite to illite reaction: Dual reaction mechanisms and oxygen-isotope systematic. *American Mineralogist* 73: 77-90.
- Yeh, H.W. 1980. D/H ratios and late-stage dehydration of shales during burial. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44: 341-352.
- Yeh, H.W. y Savin, S.M. 1977. Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediments: O-isotope evidence. *Geological Society of American Bulletin* 88:1321-1330.

Apéndice 7.1. δD y $\delta^{18}O$ de las aguas en equilibrio con la caolinita

T Celcius	T Kelvin	$1000 \ln \alpha^{H_2O}$ $-2.2 \times 106 \times T^{-2} - 7.7$			δD_{H_2O}			$1000 \ln \alpha^{kaol-H_2O}$ $2.76 \times 106 \times T^{-2} - 6.75$			$\delta^{18}O_{H_2O}$		
		SS10<5µm	SS10<2µm	SS66<5µm	SS10<5µm	SS10<2µm	SS66<5µm	SS10<5µm	SS10<2µm	SS66<5µm	SS10<5µm	SS10<2µm	SS66<5µm
0	273,15	-37,19	-55,11	-60,51	-26,91	-55,11	-60,51	30,24	-18,24	-18,64	-20,04		
5	278,15	-36,14	-56,16	-61,56	-27,96	-56,16	-61,56	28,92	-16,92	-17,32	-18,72		
10	283,15	-35,14	-57,16	-62,56	-28,96	-57,16	-62,56	27,68	-15,68	-16,08	-17,48		
15	288,15	-34,20	-58,10	-63,50	-29,90	-58,10	-63,50	26,49	-14,49	-14,89	-16,29		
20	293,15	-33,30	-59,00	-64,40	-30,80	-59,00	-64,40	25,37	-13,37	-13,77	-15,17		
25	298,15	-32,45	-59,85	-65,25	-31,65	-59,85	-65,25	24,30	-12,30	-12,70	-14,10		
30	303,15	-31,64	-60,66	-66,06	-32,46	-60,66	-66,06	23,28	-11,28	-11,68	-13,08		
35	308,15	-30,87	-61,43	-66,83	-33,23	-61,43	-66,83	22,32	-10,32	-10,72	-12,12		
40	313,15	-30,13	-62,17	-67,57	-33,97	-62,17	-67,57	21,40	-9,40	-9,80	-11,20		
45	318,15	-29,43	-62,87	-68,27	-34,67	-62,87	-68,27	20,52	-8,52	-8,92	-10,32		
50	323,15	-28,77	-63,53	-68,93	-35,33	-63,53	-68,93	19,68	-7,68	-8,08	-9,48		
55	328,15	-28,13	-64,17	-69,57	-35,97	-64,17	-69,57	18,88	-6,88	-7,28	-8,68		
60	333,15	-27,52	-64,78	-70,18	-36,58	-64,78	-70,18	18,12	-6,12	-6,52	-7,92		
65	338,15	-26,94	-65,36	-70,76	-37,16	-65,36	-70,76	17,39	-5,39	-5,79	-7,19		
70	343,15	-26,38	-65,92	-71,32	-37,72	-65,92	-71,32	16,69	-4,69	-5,09	-6,49		
75	348,15	-25,85	-66,45	-71,85	-38,25	-66,45	-71,85	16,02	-4,02	-4,42	-5,82		
80	353,15	-25,34	-66,96	-72,36	-38,76	-66,96	-72,36	15,38	-3,38	-3,78	-5,18		
85	358,15	-24,85	-67,45	-72,85	-39,25	-67,45	-72,85	14,77	-2,77	-3,17	-4,57		
90	363,15	-24,38	-67,92	-73,32	-39,72	-67,92	-73,32	14,18	-2,18	-2,58	-3,98		
95	368,15	-23,93	-68,37	-73,77	-40,17	-68,37	-73,77	13,61	-1,61	-2,01	-3,41		
100	373,15	-23,50	-68,80	-74,20	-40,60	-68,80	-74,20	13,07	-1,07	-1,47	-2,87		
105	378,15	-23,08	-69,22	-74,62	-41,02	-69,22	-74,62	12,55	-0,55	-0,95	-2,35		
110	383,15	-22,69	-69,61	-75,01	-41,41	-69,61	-75,01	12,05	-0,05	-0,45	-1,85		
115	388,15	-22,30	-70,00	-75,40	-41,80	-70,00	-75,40	11,57	0,43	0,03	-1,37		
120	393,15	-21,93	-70,37	-75,77	-42,17	-70,37	-75,77	11,11	0,89	0,49	-0,91		

Apéndice 7.2. $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ de las aguas en equilibrio con las calcitas I, II y III, prospectos Sapo Sur y Grillo

T Celcius	T Kelvin	$1000\ln\alpha^{ox}_{\text{cal-H}_2\text{O}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$		
			Cal III	Cal II	Cal I
0	273,15	34,37	-21,44	-17,08	-14,04
5	278,15	33,04	-20,11	-15,75	-12,71
10	283,15	31,78	-18,86	-14,49	-11,45
15	288,15	30,59	-17,66	-13,30	-10,26
20	293,15	29,46	-16,53	-12,17	-9,13
25	298,15	28,38	-15,46	-11,09	-8,05
30	303,15	27,36	-14,43	-10,07	-7,03
35	308,15	26,39	-13,46	-9,10	-6,06
40	313,15	25,46	-12,53	-8,17	-5,13
45	318,15	24,58	-11,65	-7,29	-4,25
50	323,15	23,73	-10,80	-6,44	-3,40
55	328,15	22,93	-10,00	-5,64	-2,60
60	333,15	22,16	-9,23	-4,87	-1,83
65	338,15	21,42	-8,49	-4,13	-1,09
70	343,15	20,72	-7,79	-3,43	-0,39
75	348,15	20,05	-7,12	-2,76	0,28
80	353,15	19,40	-6,47	-2,11	0,93
85	358,15	18,78	-5,85	-1,49	1,55
90	363,15	18,19	-5,26	-0,90	2,14
95	368,15	17,62	-4,69	-0,33	2,71
100	373,15	17,08	-4,15	0,21	3,25
105	378,15	16,55	-3,62	0,74	3,78
110	383,15	16,05	-3,12	1,24	4,28
115	388,15	15,56	-2,63	1,73	4,77
120	393,15	15,10	-2,17	2,19	5,23

Apéndice 7.3. $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ de las aguas en equilibrio con las calcitas III y IV, prospecto Barda González

T Celcius	T Kelvin	$1000\ln\alpha^{\text{ox}}_{\text{cal-H}_2\text{O}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$			
			Cal V	Cal IV	Cal III-IVa	Cal III-IVb
0	273,15	34,37	-11,42	-12,60	-13,52	-14,04
5	278,15	33,04	-10,09	-11,27	-12,19	-12,71
10	283,15	31,78	-8,83	-10,01	-10,93	-11,45
15	288,15	30,59	-7,64	-8,82	-9,74	-10,26
20	293,15	29,46	-6,51	-7,69	-8,61	-9,13
25	298,15	28,38	-5,43	-6,61	-7,53	-8,05
30	303,15	27,36	-4,41	-5,59	-6,51	-7,03
35	308,15	26,39	-3,44	-4,62	-5,54	-6,06
40	313,15	25,46	-2,51	-3,69	-4,61	-5,13
45	318,15	24,58	-1,63	-2,81	-3,73	-4,25
50	323,15	23,73	-0,78	-1,96	-2,88	-3,40
55	328,15	22,93	0,02	-1,16	-2,08	-2,60
60	333,15	22,16	0,79	-0,39	-1,31	-1,83
65	338,15	21,42	1,53	0,35	-0,57	-1,09
70	343,15	20,72	2,23	1,05	0,13	-0,39
75	348,15	20,05	2,90	1,72	0,80	0,28
80	353,15	19,40	3,55	2,37	1,45	0,93
85	358,15	18,78	4,17	2,99	2,07	1,55
90	363,15	18,19	4,76	3,58	2,66	2,14
95	368,15	17,62	5,33	4,15	3,23	2,71
100	373,15	17,08	5,87	4,69	3,77	3,25
105	378,15	16,55	6,40	5,22	4,30	3,78
110	383,15	16,05	6,90	5,72	4,80	4,28
115	388,15	15,56	7,39	6,21	5,29	4,77
120	393,15	15,10	7,85	6,67	5,75	5,23

CAPÍTULO VIII

GÉNESIS DE LOS PROSPECTOS DE COBRE HOSPEDADOS EN LAS ROCAS SEDIMENTARIAS DEL GRUPO NEUQUÉN, CUENCA NEUQUINA

Las manifestaciones de Cu analizadas en este trabajo -Grillo, Sapo Sur, Barda González y El Porvenir- se localizan en las unidades morfoestructurales más importantes de la Cuenca Neuquina, el Dorso de los Chihuidos (DCh) y la Dorsal de Huincul (DH) y están hospedadas en las formaciones Huincul y Portezuelo del Grupo Neuquén.

La historia geológica de estas rocas sedimentarias registra varios eventos a lo largo del tiempo, entre ellos i) depositación de los sedimentos, ii) diagénesis durante el enrojecimiento de los sedimentos y soterramiento de la sucesión sedimentaria, iii) alteración-decoloración de las areniscas rojas por circulación de hidrocarburos y iv) mineralización de Cu y metales asociados. La alteración de las areniscas representa el evento que prepara a la roca de caja para la posterior precipitación de los metales.

Depositación del Grupo Neuquén

Los sedimentos del Grupo Neuquén se depositaron en el DCh y en la DH durante el Cretácico Tardío, en respuesta de la tectónica compresiva relacionada al crecimiento de la Faja Plegada y Corrida, ubicada al oeste de estas unidades (DCh, DH). Para esta época, la Formación Vaca Muerta entró en ventana de generación de hidrocarburos que cargaron los reservorios jurásicos y cretácicos por migración vertical y lateral. La Formación Los Molles entró en ventana de generación de gas y cargó y a los reservorios jurásicos de la DH y del DCh.

Diagénesis temprana

Durante la diagénesis temprana de las areniscas se formaron los siguientes minerales autigénicos: a) *coatings* de hematita durante la eodiagénesis, b) caolinita en equilibrio con aguas meteóricas calentadas a 60°C, c) crecimientos secundarios de cuarzo (70°C) y albita ($\geq 90^\circ\text{C}$) precipitados con el incremento del soterramiento y d) calcita (I) que precipitó a partir de fluidos más evolucionados respecto a la caolinita, por una alta interacción agua-roca a temperaturas de 76°-84°C.

En las areniscas rojas de la Formación Candeleros junto con hematita y recubriendo también la superficie de los clastos se formó esmectita que al aumentar el soterramiento, la temperatura ($>60^\circ\text{C}$) y la interacción con los fluidos porales enriquecidos en Mg por la presencia de abundantes fragmentos volcánicos básicos, se transformó en corrensita. Coetáneos con la transformación de esmectita a corrensita precipitaron cristales de micro y meso-cuarzo; los crecimientos secundarios se vieron inhibidos por la presencia de los *coatings* de arcillas. Luego precipitó analcima y una calcita tardía.

Las secuencias paragenéticas determinadas para cada formación están asociadas a condiciones pre- (composición de los detritos) y sin-depositacionales (condiciones de alcalinidad asociadas al clima). Los minerales precipitados en cada formación presentan una asociación particular, pero en líneas generales constituyen la “*facies diagenética de areniscas rojas*”.

Considerando el empaquetamiento abierto de las areniscas, la significativa porosidad y la historia de soterramiento (2000 m en el DCh y ~700 m en Barda González, DH), se deduce que la compactación no fue intensa y que la permeabilidad y la porosidad pudieron ser fácilmente conservadas. Estas características debieron haber favorecido la circulación tardía de hidrocarburos y fluidos asociados.

Decoloración de las areniscas rojas por circulación de hidrocarburos

En el DCh, el levantamiento de la región durante el Terciario (Oligoceno-Mioceno en el DCh según las dataciones de traza de fisión en apatitos) debió activar las fallas profundas favoreciendo la ruptura de los reservorios de la Formación Mulichinco y la re-migración de los hidrocarburos, o bien la expulsión de los hidrocarburos de la roca madre hacia los niveles superiores a través de chimeneas de gas, y su posterior circulación a través de los estratos más permeables del Grupo Neuquén.

El complejo y multi-episódico sistema estructural de la DH dio lugar a numerosos eventos de migración de hidrocarburos desde la roca madre hacia distintas unidades reservorio que fueron conectados por fallas profundas. La reactivación de estas fallas desde el Cretácico hasta el presente permitió la conexión de los reservorios profundos con los niveles someros del Grupo Neuquén.

Durante los eventos de migración de hidrocarburos desde el subsuelo, la interacción de los hidrocarburos y aguas de formación con los estratos rojos (facies de areniscas rojas) más permeables de las formaciones Huincul y Portezuelo, generó la alteración, la decoloración y el incremento de la porosidad, resultando en la formación de las *facies diagenéticas de areniscas blancas, grises y marrones*. La facies de areniscas blancas, junto con la de areniscas rojas, presentan una amplia distribución mientras que, en el DCh, las facies de areniscas grises y marrones están mayormente limitadas a la zona de contacto de las areniscas rojas y blancas; también se observó a la facies de areniscas marrones asociada a la facies de areniscas blancas en El Porvenir. Estas facies tienen impregnaciones de bitumen y tubos de hidrocarburos.

En el DCh, el frente de alteración en la Formación Huincul tiene 30 km de extensión en sentido norte-sur x 12 km de ancho. En este frente los estratos decolorados se intercalan con

los estratos rojos y el pasaje de una facies diagenética a otra puede seguir la estratificación o puede cortar los límites estratigráficos. Las condiciones geoquímicas metaestables en el contacto entre las facies rojas y blancas, definieron el frente redox del sistema caracterizado por el desarrollo de las facies de areniscas grises y marrones. El cambio de facies puede ocurrir entre sucesivos estratos donde las zonas más permeables compuestas por estratos de granulometría gruesa están decolorados en tanto que los estratos de menor granulometría preservan su coloración rojiza original. No sólo la permeabilidad de los estratos influyó en el pasaje de los fluidos que alteraron las rocas sino también su interconexión, de este modo los canales amalgamados fueron los sectores más favorables para la migración a mayor escala de los fluidos reductores responsables de la decoloración. Además, dentro de un estrato homogéneo, las areniscas decoloradas se encuentran siempre por encima de las areniscas rojas, indicando la capacidad de flotabilidad e inmiscibilidad de los fluidos reductores. En las tres zonas investigadas, la decoloración preferencial de superficies sedimentarias, indica que estas zonas de mayor permeabilidad actuaron como canales de migración de los fluidos.

Las reacciones redox del fluido reductor con la hematita y con el sulfato transportado por las aguas de formación o generado a partir de la disolución de los sulfatos diagenéticos (p. ej. baritina, yeso), liberaron $\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$ y H_2S , respectivamente, para formar pirita. En el prospecto El Porvenir el valor $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ de pirita (+10,2‰) indica la reducción termoquímica del sulfato (TSR). En Barda González los valores $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ (-60,2‰ y +18,2‰) de pirita y marcasita indican la reducción del sulfato mediante bacterias (BSR) en un sistema cerrado. En el DCh, es probable que no haya habido una fuente de S en esta etapa para formar pirita la cual está ausente a lo largo de todo el halo de alteración.

La disolución de otros cementos (arcillas, carbonatos, ceolitas) y clastos detríticos ocasionó pérdidas de masa y de los elementos Al, Na, Mg, además del Fe^{3+} . La disponibilidad de estos iones en solución favoreció la precipitación de montmorillonita en las areniscas blancas. Gran parte de estos elementos fueron transportados en forma de complejos iónicos hasta la zona de contacto con las areniscas rojas donde el cambio en las condiciones de Eh generó la desestabilización de los complejos iónicos precipitando en abundantes minerales secundarios, entre ellos montmorillonita \pm interestratificado clorita-montmorillonita \ll illita-montmorillonita \pm cuarzo microgranular \pm hematita secundaria con trazas de V \pm Cu en las areniscas grises y marrones (frente redox del DCh). La precipitación de estos minerales dio lugar a ganancia de masa y de los elementos Fe, Mg, Al y Na. La esmectita y el interestratificado clorita-esmectita precipitaron en equilibrio isotópico con los fluidos orgánicos. Los valores iniciales $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ de esmectita (+12,7‰) debieron ser modificados

durante la cloritización y formación del interestratificado clorita-esmectita (+8‰), incorporando oxígeno más liviano en condiciones más reductoras. En la DH, los afloramientos del Grupo Neuquén son más discontinuos, respondiendo al complejo sistema de fallas, la alteración es más penetrante y los óxidos de hierro apenas se preservaron en la base de las secuencias decoloradas y en los estratos pelíticos, por lo cual el frente redox no ha sido preservado.

La disolución y reacciones redox también generaron CO₂ como subproducto (> P_{CO2}) que precipitó como calcita II a temperaturas entre 94°-110°C en el DCh, a 113°C en Barda González y entre 123°-144°C en El Porvenir. El análisis de las inclusiones fluidas en el carbonato permitió reconocer la coexistencia de fluidos orgánicos ricos en hidrocarburos, ácidos orgánicos y fluidos acuosos con salinidades de 6,45% a 8,68% en peso NaCl eq. en los prospectos del DCh, y algo menor en El Porvenir (4,18% a 5,56% en peso NaCl eq.). La calcita II precipitó a partir de una fuente de δ¹³C_{V-PDB} liviano (+10‰) aportada por los ácidos orgánicos y de un fluido en equilibrio con aguas meteóricas evolucionadas por una alta interacción fluido-roca (δ¹⁸O_{V-SMOW} -0,5‰ a +2‰ en DCh y ≤ +4,58‰ a +6,02‰ en Barda González). La ausencia de calcita en el frente redox del DCh, podría estar relacionada a la precipitación de abundantes argilo-minerales que habrían generado un descenso del pH favoreciendo la precipitación de los agregados de micro-mesocuarzo.

En Barda González se identificaron otros pulsos de precipitación de carbonatos (calcitas III y IV con δ¹³C_{V-PDB} -8,5‰ a -8,1‰) que habrían incorporado CO₂ de un fluido inorgánico enriquecido en ¹³C, posiblemente originado por la disolución de carbonatos previos (calcita I y calcita II) y de un fluido orgánico empobrecido en ¹³C, generado por la oxidación de los hidrocarburos.

Mineralización de Cu y otros metales

Los minerales de Cu se hospedan en las areniscas y conglomerados alterados (facies de areniscas blancas) de los paleocanales, siguiendo las heterogeneidades estratigráficas y estructurales. Estas resultaron las zonas de mayor permeabilidad que permitieron la circulación de los fluidos mineralizantes. Las relaciones discordantes entre ciertos tipos de mineralización y las rocas, las fracturas mineralizadas y las orientaciones de las zonas mineralizadas similares a las orientaciones de las estructuras, evidencian el carácter epigenético de la misma. Los sulfuros de Cu rellenan los poros sobredimensionados de la facies de areniscas blancas, por lo tanto son posteriores a la alteración. Dada la invariable asociación espacial de los sulfuros con bitumen, la mineralización tuvo lugar a lo largo de la

interfaz hidrocarburos/salmueras con Cu. Los sulfuros se formaron en varias etapas: a) reemplazo de pirita por calcopirita y bornita; b) reemplazo de calcopirita-bornita por sulfuros del grupo calcosina-espionkopita, c) precipitación de calcosina-espionkopita en los poros a partir de la precipitación directa del fluido con Cu.

En los prospectos del DCh, la circulación de salmueras con cloruros de Cu y sulfatos y su interacción con la fuente reductora móvil, debieron provocar la precipitación de calcosina-djurleita con valores isotópicos muy negativos ($\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ -45,2‰ a -41,7‰) en comparación con el $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ de las evaporitas (+17,25‰ y +18,48‰), la fuente más probable del S. El fraccionamiento (59‰ a 64‰) entre la fuente del S marino y los sulfuros resultantes, es consistente con una reducción biogénica generada a partir de bacterias sulfato reductoras (BSR) en un sistema abierto con una fuente ilimitada de sulfato, tal cual lo evidencia el estrecho rango de $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ en los sulfuros. La mineralización habría precipitado a temperaturas <100°C (calcosina-djurleita) por BSR en contacto con escaso petróleo pero con abundante metano (u otros hidrocarburos gaseosos) como agente reductor. Calcita (III) en contacto con estos sulfuros precipitó en un rango de temperatura de 71°-89°C. El $\delta^{18}\text{O}$ del fluido en equilibrio con este carbonato presenta una composición isotópica más liviana que el $\delta^{18}\text{O}$ del fluido en equilibrio con los carbonatos precipitados durante la alteración de la roca (calcita II). Por ello se infiere que los fluidos fueron isotópicamente más livianos durante la mineralización, probablemente debido a la presencia de las bacterias sulfato-reductoras asociadas a los hidrocarburos. Calcosina-djuleita reemplazan a pirita en muestras de *cutting* de subsuelo y no se halló pirita en el extenso halo de alteración que rodea a la mineralización, por lo cual es probable que pirita haya precipitado inmediatamente antes de calcosina/djurleita, a expensas del Fe^{+2} liberado de la disolución de hematita y retenido en las aguas de los poros.

Los valores $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ en las sucesivas calcitas (I, II y III) indican un incremento en la influencia del carbono orgánico y del oxígeno más liviano en el ambiente diagenético con el tiempo. Esta evolución isotópica de los fluidos quedó también registrada durante la formación de las concreciones carbonáticas.

En el prospecto Porvenir de la DH, la circulación de salmueras con cloruros de Cu habría generado el reemplazo de pirita por bornita y calcopirita (+12,3‰) a temperaturas mayores de 100°C, obteniendo el azufre removilizado de la pirita ($\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ +10,2‰). A temperaturas < 100°C, calcosina-espionkopita ($\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ -11,7‰ a +3,6‰) reemplazaron a pirita y bornita-calcopirita, probablemente de la mezcla del S más pesado incorporado en los sulfuros previos con un S más liviano generado por bacterias (BSR) a partir de un nuevo

reservorio de sulfato (nuevos pulsos de salmueras con Cl^- , SO_4^{2-} y Cu); es probable que éste último haya tenido un rol más importante en los sulfuros precipitados *in situ*. En los análisis isotópicos de los carbonatos asociados a la mineralización se identificó una firma isotópica $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ en calcita IIIa de -9‰ a -12‰ y $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ en calcita IIIb de -29‰ a -32‰. La primera podría haberse formado junto con los sulfuros de Fe-Cu (TSR) mientras que la segunda calcita podría haber precipitado junto con calcosina-esponkiopita, a partir del metano biogénico generado durante la reacción (BSR).

En los prospectos Sapó Sur y Grillo del DCh, las anomalías de cobre se localizan en las areniscas blancas y las de V se disponen por debajo, en la zona del frente redox. En las areniscas blancas el V está asociado al Cu en minerales secundarios (volbortita). El U presenta una distribución más bien errática, pero siempre está en minerales con vanadio (urovanadatos) y abundante bitumen. Es posible que el V y el U hayan sido transportados con los hidrocarburos como cationes complejos adsorbidos a la materia orgánica.

En el prospecto Barda González las anomalías de otros metales permiten esbozar una zonación más completa: el Fe^{2+} en las zonas más profundas (donde hay pirita), por encima el Pb y en los niveles más superficiales el Cu, que es similar a la zonación general (Fe^{3+})-Cu-Pb-Zn- Fe^{2+} propuesta para estos depósitos y que está relacionada a la solubilidad de los metales. En las secciones analizadas también hay anomalías de Fe que coinciden con las anomalías de Zn y niveles pelíticos intercalados en las areniscas alteradas.

Clasificación y comparación con otros depósitos del mundo

De acuerdo a la arquitectura de la cuenca, las manifestaciones de cobre de la Cuenca Neuquina pueden clasificarse como depósito de cobre hospedado en rocas sedimentarias de tipo *red-bed* (Kirkham 1989, Brown 1992, Hitzman *et al.* 2005, García-Alonso *et al.* 2011). Las características más importantes en las que se basa dicha clasificación son: i) están alojadas en areniscas decoloradas contenidas dentro de sucesiones de estratos rojos, ii) la mineralización es epigenética, iii) los cuerpos mineralizados son groseramente estratiformes y están en contacto con el medio reductor (zona reducida, hidrocarburos \pm pirita), iv) los sulfuros presentan la zonación Fe^{3+} -Cu(Ag)-Pb-Zn- Fe^{2+} , v) están próximos a fallas o chimeneas de gas que actuaron como zonas de migración de fluidos y vi) la mineralización consiste principalmente en Cu con V, Pb y Ag subordinados.

La intrínseca relación entre la mineralización de cobre y los estratos decolorados impregnados con bitumen, la presencia ubicua de bitumen junto a la mineralización de Cu, los hidrocarburos entrampados en las inclusiones fluidas y las firmas isotópicas negativas de la

calcita III asociada a los sulfuros, ponen de manifiesto el rol de los hidrocarburos como medio reductor móvil para la precipitación de los sulfuros de Cu y Fe y el origen epigenético de la mineralización. En la mayoría de los depósitos de cobre estratiformes de clase mundial, el medio reductor móvil (hidrocarburos) sólo ha sido inferido por a) la proximidad de yacimientos gasíferos, b) las secuencias pelíticas capaces de generar hidrocarburos (distritos Kupferschiefer, [Peryt 1989](#), [Jowett 1992](#) y Zambia Copperbelt, [McGowan et al. 2003](#), [Selley et al. 2005](#)), c) la composición isotópica liviana de los carbonatos ([Hitzman et al. 2005](#)) y d) las inclusiones fluidas de petróleo y pirobitumen en vetas que cortan a los depósitos de cobre pero no en minerales cogenéticos con la mineralización (distrito White Pine, [Kelly y Nishioka 1985](#), [Mauk y Hieshima 1992](#)).

Las manifestaciones del DCh y de la DH son similares a los depósitos de la cuenca Paradox de los estados de Utah y Colorado, en los Estados Unidos de Norteamérica, que hospeda numerosos depósitos de Cu de tamaño mediano ([Hahn y Thorson 2004](#)). Las cuencas son similares, ambas tiene secuencias de areniscas rojas, evaporitas y depósitos pelíticos en subsuelo que pudieron ser fuentes de Cu y otros metales (areniscas rojas), generar las salmueras para transportar el Cu (evaporitas) y producir hidrocarburos (pelitas). En los depósitos de la cuenca Paradox, la mineralización de Cu es también epigenética y está asociada a fallas que permitieron la circulación los fluidos portadores de Cu y de los hidrocarburos desde el subsuelo hacia los estratos rojos. Otras características similares son la mineralogía de los depósitos (calcosina con Ag, ganga de carbonato y oxidación de la mena con la subsecuente generación de una espesa zona con mineralización supergénica que se vuelve menos importante con la profundidad) y el intenso blanqueamiento de las areniscas que hospedan los depósitos ([Hahn y Thorson 2004](#), [Thorson y MacIntyre 2005](#)).

El modelo genético propuesto por [Hahn y Thorson \(2004\)](#) y [Thorson \(2004\)](#) para estos depósitos de la cuenca Paradox, involucra dos estadios: 1) el blanqueamiento de los estratos rojos y la formación de pirita por la reducción de hematita durante la circulación de hidrocarburos, 2) la precipitación de los sulfuros de Cu en las areniscas blanqueadas con pirita durante la circulación posterior de fluidos oxidantes con Cu. Presentan impregnaciones de bitumen e inclusiones fluidas con hidrocarburos que evidencian la presencia de hidrocarburos durante la decoloración de las areniscas rojas y también durante la mineralización ([Hitzman et al. 2005](#)). La diferencia más importante con las manifestaciones de Cu de la Cuenca Neuquina reside en que la mineralización de Lisbon Valley y Cashin Mine está controlada por un sistema de falla ([Hitzman et al. 2005](#)) dando lugar a depósitos de

tipo vetiforme (Thorson y MacIntyre 2005) y que la mineralización de cobre siempre reemplaza a pirita en las zonas decoloradas.

- Brown, A.C. 1992. Sediment-hosted stratiform copper deposits. *Geoscience Canada* 19: 125-141.
- García-Alonso, D., Canet, C., González-Partida, E., Villanueva-Estrada, R.E., Prol-Ledesma, R.M., Alfonso, P., Caballero-Martínez, J.A. y Lozano-Santa Cruz, R. 2011. The Cretaceous sediment-hosted copper deposits of San Marcos (Coahuila, Northeastern Mexico): An approach to ore-forming processes. *Journal of South American Earth Sciences* 31: 432-443.
- Hahn, G.A. y Thorson, J.P. 2004. Geology of the Lisbon Valley sandstone-hosted disseminated copper deposits, San Juan County, Utah. En Gloyn, R.W., Park, G.M. y Spangler, L.E. (eds.) *Geology of the Mining Camps of Utah: Utah Geological Association Publication* 30: 19-42.
- Hitzman, M., Kirkham, R., Broughton, D., Thorson, J. y Selley, D. 2005. The sediment-hosted stratiform copper ore system. *Economic Geology v. 100th Anniversary*: 609-642.
- Jowett, E.C. 1992. Formation of sulfide-calcite veinlets in the Kupferschiefer, Cu-Ag deposits in Poland by natural hydrofracturing during basin subsidence. *Journal of Geology* 95: 513-526.
- Kelly, W.C. y Nishioka, G.K. 1985. Precambrian oil inclusions in late veins and the role of hydrocarbons in copper mineralization at White Pine, Michigan. *Geology* 13: 334- 337.
- Kirkham, R.V. 1989. Distribution, settings and genesis of sediment hosted stratiform copper deposits. En Boyle, R.W., Brown, A.C., Jefferson, C.W., Jowett, E.C. y Kirkham, R.V. (eds) *Sediment-hosted stratiform copper deposits. Geological Association of Canada Special Paper* 36: 3-38 p, Canadá.
- Mauk, J.L. y Hieshima, G.B. 1992. Organic matter and copper mineralization at White Pine, Michigan, U.S.A. *Chemical Geology* 99: 189-211.
- McGowan, R.R., Roberts, S., Foster, R.P., Boyce, A.J. y Coller, D. 2003. Origin of the copper-cobalt deposits of the Zambian Copperbelt: An epigenetic view from Nchanga. *Geology* 31: 497-500.
- Peryt, T. M. 1989. Basal Zechstein in southwestern Poland: sedimentation, diagenesis, and gas accumulation. En Boyle, R.W., Brown, A.C., Jefferson, C.W., Jowett, E.C. y Kirkham, R.V. (eds.) *Sediment-hosted Stratiform Copper Deposits. Geological Association of Canada Special Paper* 36: 601-625.
- Selley, D., Broughton, D., Scott, R., Bull, S, McGoldrick, P., Hitzman, M. y Large, R. 2005. A New Look at the Geology of the Zambian Copperbelt. *Economic Geology v. 100th Anniversary*: 965-1000.
- Thorson, J.P. 2004. Paradox basin sandstone-hosted copper deposits generated by two episodes of basinal fluid expulsion. *Geological Society of America Abstracts with Programs* 36 (5): p. 517.
- Thorson, J.P. y MacIntyre, T.J. 2005. Geology of the Cashin Mine sandstone-hosted disseminated copper deposit, Montrose County, Colorado. *Society of Economic Geologists Guidebook Series* 37: 43-50.