

## **Geoquímica inorgánica como indicador de procedencia y ambiente sedimentario en sucesiones de lutitas negras: los depósitos transgresivos titonianos (Formación Vaca Muerta) de la Cuenca Neuquina, Argentina**

**Luis A. Spalletti<sup>1</sup>, Ernesto Schwarz<sup>1</sup>, Gonzalo D. Veiga<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> CONICET-Universidad Nacional de La Plata, calle 1 No. 644, B1900TAC, La Plata, Argentina.  
spalle@cig.museo.unlp.edu.ar; eschwarz@cig.museo.unlp.edu.ar; veiga@cig.museo.unlp.edu.ar

**RESUMEN.** Se presenta un estudio de geoquímica inorgánica de las sedimentitas formadas durante la transgresión marina del Titoniano temprano en la Cuenca Neuquina. Dichas sedimentitas, que corresponden a los niveles basales de la Formación Vaca Muerta, están altamente enriquecidas en materia orgánica y son consideradas el intervalo con mayor capacidad de generación de petróleo y gas en la cuenca. La sucesión estudiada (<25 m) consiste en rocas de grano fino (pelitas), entre las que se reconocen distintas variedades, desde puramente silicáticas (fangolitas) hasta híbridas silicáticas/carbonáticas (margas). El análisis geoquímico de componentes inorgánicos, realizado sobre 20 muestras procedentes de afloramientos del sector andino de la Cuenca Neuquina, exhibe marcadas diferencias composicionales, que permitieron definir varios tipos litológicos (fangolitas, fangolitas margosas, margas fangolíticas, margas y margas calcáreas). Las fangolitas se caracterizan por más altos contenidos de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, inmóviles como Th, Lu, Hf, Sc y Zr, y tierras raras (en especial las pesadas). El Sr, por su afinidad con el Ca, aumenta su proporción en las sedimentitas margosas. Las rocas analizadas poseen una composición semejante a la de la corteza continental superior, aunque con contenidos elevados de V y U. Tanto los diagramas empleados para determinar procedencia como el perfil de las tierras raras sugieren que los materiales terrígenos han derivado de rocas ígneas corticales ácidas a intermedias. De esta manera, se definen aportes detríticos desde el arco magmático que flanqueaba a la cuenca por el oeste, así como desde terrenos volcánicos triásicos y jurásicos tempranos ubicados en las regiones del margen pasivo (suroriental) de la cuenca. Tampoco se descarta la contribución desde los depósitos de la subyacente Formación Tordillo, incorporados a los sedimentos de la Formación Vaca Muerta durante el proceso transgresivo. Los altos tenores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Th, Zr y la relación Th/U en las fangolitas, y particularmente en los depósitos del sector austral de la cuenca, se consideran claros indicadores del aporte terrígeno. Por su parte, los componentes redox sensitivos (Zn, Co, V, Ni, Ni/Co, U, Mo y la anomalía negativa de Ce), así como el Ca y sus elementos afines (Sr, Ba) muestran contenidos bastante altos en los tipos litológicos híbridos que caracterizan a la región depocentral (norte) del área de estudios. Dichos elementos sugieren que las condiciones anóxicas no solo fueron comunes en la interfase sedimentaria, sino que se incrementaron hacia el interior de la cuenca; a la vez, la productividad carbonática pudo ser mayor o no sufrió importante dilución por aportes terrígenos en esa misma dirección. Este estudio muestra importantes variaciones regionales de la composición geoquímica del intervalo basal de la Formación Vaca Muerta, lo que indicaría que la acumulación de dichos sedimentos estuvo condicionada por factores de escala cuencial (aporte de sedimentos, productividad carbonática, condiciones de anoxia), que deberían ser considerados en estudios que apunten a la caracterización de los mismos como roca madre y reservorio no convencional en distintos lugares de la cuenca.

*Palabras clave:* Geoquímica inorgánica, Black shales, Formación Vaca Muerta, Cuenca Neuquina, Titoniano, Argentina.

**ABSTRACT. Inorganic geochemistry as indicator of provenance and sedimentary environment in black shales: the tithonian transgressive deposits of the Neuquén basin (Vaca Muerta Formation), Argentina.** This study presents and discusses inorganic geochemical data from the basal Vaca Muerta Formation, deposited during the early Tithonian marine transgression of the Neuquén Basin. This interval is associated with high preservation of organic matter and is considered the most important for oil and gas generation in the basin. The studied succession (< 25 m) consists of fine-grained rocks (pelites) ranging in composition from purely silicatic (mudstones) to hybrid silicatic/carbonate (marls). Geochemical analysis of inorganic components, performed on 20 samples from outcrops of the Andean sector of the Neuquén Basin, exhibit pronounced compositional changes that allowed defining several lithological types (mudstones, marly mudstones, muddy marls, marls and calcareous marls). The mudstones are characterized by higher contents of SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, Th, Lu, Hf, Sc, Zr, and (especially heavy) RREs. The Sr, considering its affinity with Ca, increases its proportion in the marly sediments. The sampled Vaca Muerta rocks have a composition similar to that of the upper continental crust, but with higher contents of V and U. Provenance diagrams and REE patterns suggest that most of the sediments derived from acidic and intermediate igneous rocks. Clastic input was likely supplied to the basin from different sources, such as the magmatic arc flanking the basin to the west, and from Triassic and Jurassic volcanic terrains located in the passive southeastern margin of the basin; although contribution from the underlying Tordillo Formation cannot be discarded. The high contents of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Th, Zr and the ratio Th/U in the mudstones, and particularly in deposits of the southern sector of the basin, are considered strong indicators of terrigenous input. On the other hand, redox-sensitive components (Zn, Co, V, Ni, Ni / Co, U, Mo and the Ce negative anomaly), as well as Ca and related elements (Sr, Ba) show fairly high proportions in hybrid rock types, especially those located in the depocentral region (north) of the study area. Together these elements suggest that anoxic conditions were not only common at the water-sedimentary interface, but they also might have increased relatively to the north; in turn, carbonate productivity could have been either less diluted by terrigenous supply or indeed relatively higher to the distal part of the basin. This study shows significant regional changes in inorganic geochemical composition of a relatively thin, highly transgressive interval at the base of the Vaca Muerta Formation, suggesting that accumulation and preservation of those sediments across the entire basin was heavily controlled by intrabasinal factors (rates of supply, productivity, anoxia). These factors should be considered in studies aiming at a better understanding of the unit as source rock and unconventional reservoir across the basin.

*Keywords: Inorganic geochemistry, Black shales, Vaca Muerta Formation, Neuquén Basin, Tithonian, Argentina.*

## 1. Introducción

Durante los últimos años las sedimentitas de grano fino enriquecidas en materia orgánica, complejamente llamadas lutitas negras, han aumentado enormemente su potencialidad no solo como rocas generadoras de hidrocarburos, sino como reservorios para la explotación de los denominados yacimientos de 'shale oil/gas'. La aparente homogeneidad de las sucesiones de lutitas negras en afloramientos, sumada a su granulometría fina, hacen dificultoso su estudio, en especial su caracterización como reservorios y en tareas de correlación estratigráfica. Es por ello que resulta de interés el aporte de nuevas metodologías que contribuyan a un más exhaustivo conocimiento de las características de estos importantes depósitos. Uno de estos enfoques consiste en el análisis de la caracterización geoquímica inorgánica de las lutitas negras con la finalidad de determinar el tipo e intensidad de los aportes terrígenos, el balance entre aportes detríticos y productividad, y las condiciones de redox que imperaron durante los procesos de acumulación.

Los estudios sobre la composición de las rocas sedimentarias silicoclásticas de grano fino han sido utilizados para realizar muy diversas interpretaciones, en especial referidas a la procedencia de los materiales, los procesos de meteorización, los sistemas sedimentarios y la diagénesis (McLennan, 1989; Armstrong-Altring *et al.*, 2004, entre otros autores). Muchas de las interpretaciones sobre la intensidad de los procesos de meteorización de las rocas fuentes, y los tipos de rocas proveedoras de los detritos y su significado tectónico están basadas en datos de geoquímica inorgánica (Taylor y McLennan, 1985; Bhatia y Crook, 1986; McLennan, 1989; McLennan y Taylor, 1991; Condie, 1993; Asiedu *et al.*, 2004; Zimmermann *et al.*, 2002; Zimmermann y Bahlburg, 2003; Lacassie *et al.*, 2006; Spalletti *et al.*, 2008a, 2012, entre otros). El valor de estas interpretaciones aumenta en los casos en que los sedimentos se acumulan en las proximidades de las áreas de procedencia y bajo condiciones climáticas particularmente secas. Al ser escasa la intensidad del intemperismo y corto el tiempo disponible para su

acción, quedan bastante inhibidas las posibilidades de modificación de la composición litológica (Fedo *et al.*, 1997; Bahlburg y Dobrzinski, 2011; Spalletti *et al.*, 2012). En tal contexto, los elementos relativamente inmóviles que ofrecen mayor resistencia a los cambios por meteorización (tales como Cr, Co, Th, Y, Zr, Hf, Nb y Sc) son los más indicados para lograr interpretaciones consistentes sobre la procedencia y los ambientes tectónicos (Taylor y McLennan, 1985; Bhatia y Crook, 1986; Armstrong-Altring *et al.*, 2004).

En el caso particular de las sucesiones de lutitas negras, los estudios de geoquímica inorgánica han permitido también analizar el comportamiento de algunos elementos mayoritarios y de traza en relación con el ambiente sedimentario (Colodner *et al.*, 1993, 1995; Crusius *et al.*, 1996; Tribouvillard *et al.*, 2004; März *et al.*, 2009; Trabucho-Alexandre *et al.*, 2012). Así, los elementos sensibles a las condiciones de redox han sido empleados para definir condiciones de paleo-oxigenación, dilucidar la paleoceanografía y explicar su concentración en relación con la preservación de la materia orgánica (Brumsack, 1980, 1986; Hatch y Leventhal, 1992; Piper, 1994).

En este trabajo se efectúa un estudio geoquímico de rocas formadas durante la transgresión marina titoniana que comprendió amplias áreas de la Cuenca Neuquina (centro-oeste de la República Argentina). Los depósitos pertenecen a la Formación Vaca Muerta, unidad estratigráfica que está constituida esencialmente por rocas oscuras de grano fino (fangolitas laminadas y margas laminadas y concrecionales) con alto a moderado contenido de materia orgánica, a las que se asocian niveles de 'wackestones', raros 'grainstones', areniscas turbidíticas y niveles tobáceos (Gasparini *et al.*, 1999, 2002; Spalletti *et al.*, 1999a y b, 2008b). El objetivo de este estudio composicional es definir en los niveles basales de la Formación Vaca Muerta y en un contexto regional, la procedencia de los sedimentos, los procesos de meteorización que generaron los componentes detríticos secundarios, las condiciones bajo las cuales se produjo la sedimentación en el fondo marino y la relación entre la intensidad de los aportes terrígenos y los procesos propios de un ambiente sedimentario dominado por condiciones anaeróbicas.

## 2. Contexto geológico

La Cuenca Neuquina (Fig.1) se caracteriza por un registro meso-cenozoico de alrededor de 2.600 m

de espesor y cubre una superficie superior a los 120.000 km<sup>2</sup> (Yrigoyen, 1991). Durante el Jurásico y Cretácico la cuenca estuvo limitada al este y sur por amplias áreas cratónicas, mientras que hacia el oeste se vinculaba con el arco magmático andino. Por tal motivo, ha sido interpretada como una depresión ensiálica de trasarco asociada con la subducción de la placa oceánica proto-Pacífica, en el margen occidental activo del oeste de Gondwana (Digregorio *et al.*, 1984; Macellari, 1988; Legarreta y Uliana, 1991). Su registro mesozoico está caracterizado por un conjunto de ciclos transgresivo-regresivos (Guliano *et al.*, 1984; Legarreta y Guliano, 1989; Legarreta y Uliana, 1991, 1996a, 1996b; Howell *et al.*, 2005), con amplios períodos en los que predominó la sedimentación marina.

En la mayor parte de la Cuenca Neuquina, los depósitos de la transición del Jurásico-Cretácico se caracterizan por sedimentitas de grano fino (pelitas oscuras bituminosas y margas) de la Formación Vaca Muerta (Weaver, 1931). La base de esta unidad es una superficie isócrona que marca el inicio de la transgresión titoniana (Leanza, 1981), en tanto que su límite superior es progradacional y diacrónico, de modo que su registro comprende períodos más jóvenes a medida que se pasa desde el sector sur (Titoniano medio) al central (Berriasiano-Valanginiano Temprano) de la cuenca (Leanza, 1973, 1981; Leanza y Hugo, 1978; Leanza *et al.*, 1978; Spalletti *et al.*, 2000; Doyle *et al.*, 2005).

Legarreta y Uliana (1991, 1996a) han señalado que los depósitos titonianos basales se deben a una transgresión marina que acaeció rápidamente como resultado de un ascenso eustático asociado con reducidos aportes terrígenos, cuya combinación pudo haber favorecido la sedimentación condensada anaeróbica a disaeróbica. Por su parte, Vergani *et al.* (1995) vincularon la expansión marina con un período de relajamiento y subsidencia regional que sucedió a una fase de intensa inversión tectónica desarrollada durante el Jurásico tardío.

La parte más profunda de la Cuenca Neuquina durante la transgresión titoniana se ubicaría en el sector occidental, conformando una faja de rumbo NW-SE levemente oblicua con respecto al arco magmático andino (Spalletti *et al.*, 2000; Doyle *et al.*, 2005). Es en este sector donde la Formación Vaca Muerta alcanza sus mayores espesores (>500 m) y donde aparecen sus más conspicuos afloramientos. Estos depósitos han sido motivo de diversos estudios

paleontológicos-bioestratigráficos (Leanza, 1980, 1981; Leanza y Hugo, 1978; Leanza y Wiedmann, 1989) y sedimentológicos (Spalletti *et al.*, 1999a y b, 2000, 2008b; Scasso *et al.*, 2002; Kietzmann *et al.*, 2008; Kietzmann y Palma, 2009, 2011; Kietzmann y Vennari, 2013). Una síntesis de los conocimientos sobre la Formación Vaca Muerta y unidades equivalentes ha sido brindada por Leanza *et al.* (2011). Recientemente, el resumen de un primer estudio geoquímico integral y de subsuelo de la Formación Vaca Muerta ha sido presentado por Nawratil *et al.* (2012).

En cuanto a aspectos paleoambientales, buena parte de los depósitos de la Formación Vaca Muerta corresponden a la porción cuencial de una rampa marina y son principalmente el producto de la decantación suspensiva de materiales terrígenos y no terrígenos de grano fino sobre un fondo subóxico hasta anóxico (Gasparini *et al.*, 1997). Sin embargo, también se han identificado depósitos más gruesos relacionados con corrientes de fondo que sin duda provocaron episodios eventuales de retrabajo, transporte y acumulación (*i.e.*, Spalletti *et al.*, 2008b; Kiesmann y Palma, 2011), los que habrían podido incrementar los tenores de oxígeno al menos temporalmente. Spalletti *et al.* (1999a y b) han indicado que las condiciones ambientales desarrolladas durante la acumulación de la porción basal de la Formación Vaca Muerta se debieron a la geometría, situación paleogeográfica de la cuenca y condiciones de clima predominantemente seco que habrían favorecido el desarrollo de una fuerte termoclina por debajo de la base de olas de tormenta. Aun cuando la circulación en el fondo era casi nula, las aguas más superficiales se encontraban bien oxigenadas y por tanto eran aptas para sustentar una biota muy diversa en organismos tanto planctónicos como nectónicos (Gasparini *et al.*, 1997, 2002). Así, sobre la base de los conceptos desarrollados por Demaison y Moore (1980), Weissert y Erba (2004) y Huc *et al.* (2005), puede considerarse que la Formación Vaca Muerta refleja en la Cuenca Neuquina un período del Jurásico tardío en el cual un incremento del tenor de CO<sub>2</sub> atmosférico, combinado con fenómenos de calentamiento global y transgresión generalizada habrían favorecido condiciones subóxicas/anóxicas de largo término en mares interiores y océanos a escala planetaria.

Desde un punto de vista del interés hidrocarburoso, la Formación Vaca Muerta representa la roca generadora por excelencia de la Cuenca Neuquina (Cruz *et al.*, 1999, 2002). Particularmente, el tramo

basal, que en subsuelo alcanza pocas decenas de metros de espesor, posee los máximos valores de carbono orgánico total (hasta 8%, Legarreta y Villar, 2012), por lo que se considera el intervalo de máxima generación - o cocina - de petróleo y gas. Por su parte, los nuevos avances en el conocimiento de reservorios 'shale oil/gas' abren una nueva perspectiva para esta unidad, considerada como uno de los objetivos exploratorios y de producción más relevantes de la Cuenca Neuquina.

### 3. Terminología aplicada a las rocas sedimentarias de grano fino

El término 'lutita negra' ('black shale') es una denominación bastante amplia que alude a sedimentitas de grano fino con significativa participación de materia orgánica (1-20%), que pueden ser depositadas en variados sistemas de acumulación, desde someros a profundos, marinos o lacustres (Arthur y Sageman, 1994; Harris, 2005). Como se aprecia, estos vocablos no aluden a un tipo composicional en especial, aunque su uso está muy arraigado en la literatura tanto científica como relacionada con la industria, y es así como se utiliza en este trabajo.

Por su parte, el término 'lutita' ('shale') ha sido empleado de manera muy diversa, pero en general alude a rocas de grano fino (mezclas de arcillas y limos) que poseen fisilidad (Pettijohn, 1975). La fisilidad es definida como la tendencia de una roca a partirse en superficies relativamente planas dispuestas en forma paralela a la estratificación (Pettijohn, 1975, pág. 263). Si bien esta propiedad puede estar relacionada con la estructura o fábrica de la roca (*e.g.*, disposición paralela de minerales de hábito laminar), la mineralogía de arcillas y el contenido orgánico, su desarrollo se relaciona estrechamente con la meteorización y varía con la naturaleza y duración de dichos procesos (Lundegard y Samuels, 1980). Por tanto, es claro que este atributo ha de encontrarse solo en rocas con laminación original sometidas a intemperismo, mientras que rocas de grano fino con similar estructura, pero en subsuelo no poseen este tipo de partición. Se desprende entonces que la fisilidad no debería ser un criterio válido para la distinción de litofacies pelíticas. En este trabajo, y para evitar confusiones, todas las rocas de grano fino (menor a 62 µm) se denominan pelitas, independientemente de la composición mineralógica y/o geoquímica. Las pelitas con alta participación de componentes

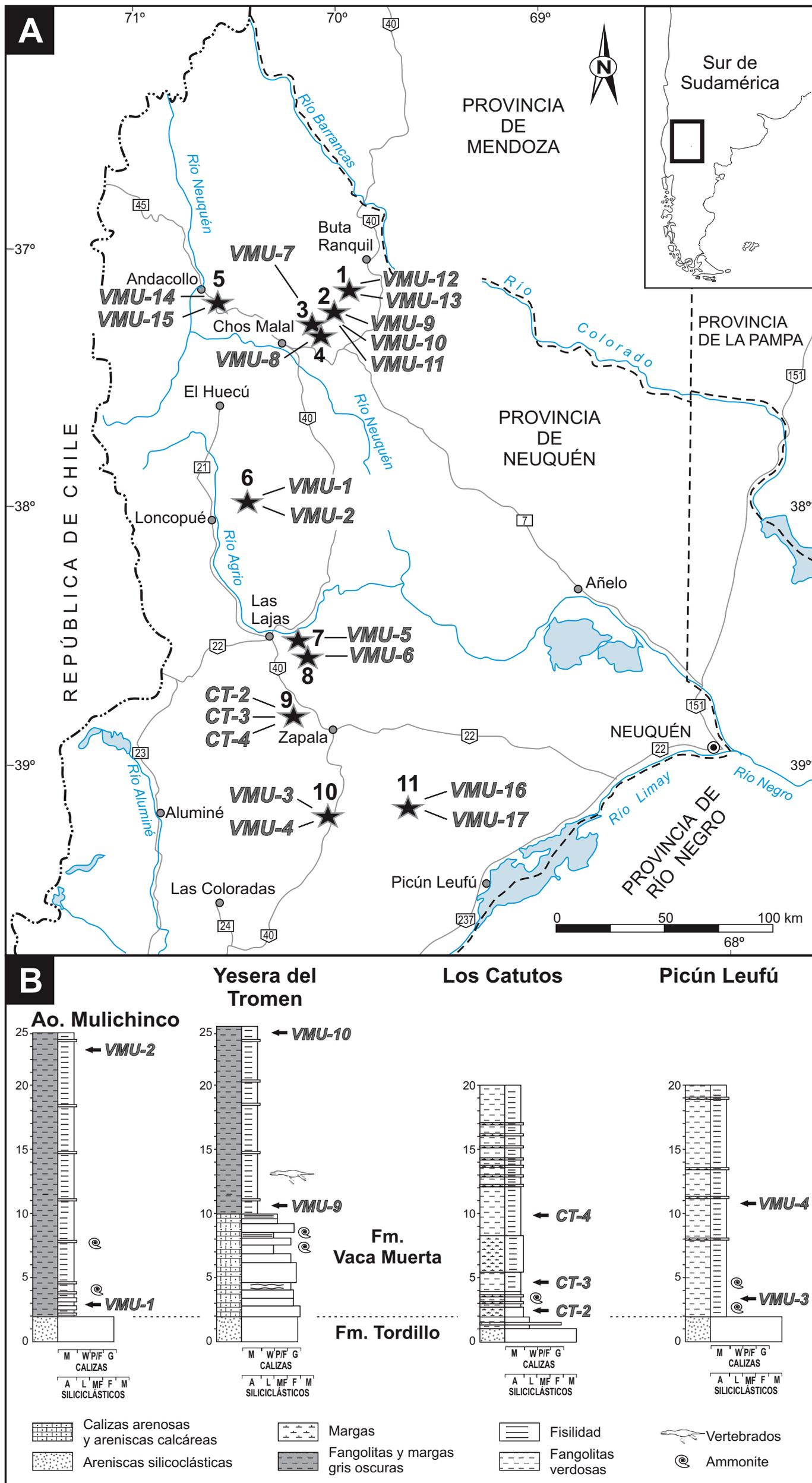


FIG. 1. A. Mapa de la región de estudios con localización de las áreas de muestreo y código de las muestras obtenidas. 1. Barranca de los Loros; 2. Yesera del Tromen; 3. Laguna Auquileo; 4. Puerta de Curacó; 5. ChacayMelehue; 6. Arroyo Mulichinco; 7. Mallín Quemado Norte; 8. Mallín Quemado Sur; 9. Los Catutos; 10. Arroyo Picún Leufú; 11. Cerro Lotena; B. Selección de perfiles columnares de diferentes localidades que muestra las principales litofacies definidas en cada uno, así como la ubicación estratigráfica de las muestras. En todas las localidades, la Formación Vaca Muerta se apoya sobre depósitos continentales (formaciones Tordillo o Quebrada del Sapo).

silicáticos (terrígenos y/o biogénicos) se denominan fangolitas, mientras que las híbridas (silicáticas-carbonáticas) se caracterizan como margas.

#### 4. Muestreo y métodos de estudio

Para caracterizar desde el punto de vista composicional a los depósitos de la sección basal de la Formación Vaca Muerta, se realizó un muestreo de las principales áreas de afloramiento en el sector neuquino de la cuenca (Figs. 1 y 2). En total se colectaron 20 muestras destinadas a análisis geoquímico de componentes inorgánicos. En todos los casos se relevaron niveles de los primeros 25 m de la unidad (Fig. 1B). Este intervalo pertenece a las zonas amonitíferas de *Mendozanus* (Leanza y Hugo, 1978; Leanza, 1981; Leanza *et al.*, 2011) y de *Picunleufuense-Mendozanus* (Parent *et al.*, 2011a y b), y se asigna al Titoniano Temprano.

Mediante la descripción de atributos reconocibles en el campo (esencialmente tonalidad) y en virtud de la casi ubicua fisilidad, solo tres diferentes litofacies pudieron ser identificadas entre las rocas muestreadas: pelitas gris oscuras, pelitas verdosas laminadas y pelitas amarillentas (Fig. 2). Expresamente, no fueron muestreados los niveles constituidos por sedimentitas finas con aspecto macizo (tanto tabulares como nodulares) y con alta induración por considerárselas *prima facie* con elevado contenido en carbonato de calcio. La primera litofacies (pelitas gris oscuras) domina en los sectores norte y centro de la región muestreada (localidades 1 a 8, Fig. 1), en tanto las otras dos son preponderantes en los sitios de muestreo ubicados hacia el sur.

Para el estudio geoquímico inorgánico las 20 muestras fueron limpiadas, eliminándose las porciones meteorizadas y las venas epigenéticas, y molidas a trozos <4 mm en mortero de ágata. En ese estado fueron remitidas a Actlabs (Canadá) donde fueron pulverizadas y analizadas con técnicas estándar IC-MS; detalles en <http://www.actlabs.com>, para obtener el contenido de 10 elementos mayoritarios (Si, Ti, Al, Fe, Mg, Mn, Na, K, Ca y P) expresados como porcentaje de óxidos y 45 elementos traza expresados en ppm.

#### 5. Geoquímica de las muestras estudiadas

Los resultados del análisis químico de los elementos mayoritarios muestran importantes variaciones

en los tenores de SiO<sub>2</sub> y de CaO principalmente (Tabla 1). Ello se debe sin dudas a la existencia de distintos tipos litológicos, uno enteramente silicático y otros en los que predomina la mezcla de componentes silicáticos y carbonáticos. Se considera que la mayor parte de los componentes carbonáticos tienen origen intracuenal y son el resultado de la actividad biogénica.

Con la finalidad de ilustrar sobre la existencia de estos tipos litológicos se elaboró el diagrama CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (Fig. 3A). En él, sobre la base de la confrontación entre los contenidos de CaO y de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, se definen variedades de rocas con extremos en fangolitas y margas calcáreas. Seis muestras son fangolitas, seis fangolitas margosas, tres margas fangolíticas, tres margas y dos margas calcáreas (Tabla 2, Fig. 3A). Estas diferencias también se pueden apreciar en el diagrama de variación CaO *versus* SiO<sub>2</sub> (Fig. 3B) donde existe una muy marcada relación inversa y donde es posible también discriminar entre los tipos litológicos definidos. Comparativamente, las muestras que corresponden a la facies de pelitas verdosas son geoquímicamente fangolitas. En cambio las otras dos facies (pelitas gris oscuras y pelitas amarillentas) muestran una significativa variabilidad composicional, desde tipos silicoclásticos a mixtos (Tabla 2; Fig. 3A y B). Desde el punto de vista de la distribución geográfica, el tipo litológico correspondiente a fangolitas se encuentra casi con exclusividad en el sector sur de la región muestreada (localidades 9 a 11, Fig. 1A). Hacia el norte se presentan tipos litológicos con variable tenor de carbonato de calcio, sin que se registre una tendencia definida.

En la clasificación geoquímica de rocas silicoclásticas de Herron (1988), donde se confrontan log Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>O *versus* log SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fig. 4), la gran mayoría de las rocas estudiadas se ubica en el campo de las 'wackes'. El contenido relativo de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y K<sub>2</sub>O es variable, mientras que el de SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es más uniforme. La proporción de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con respecto a SiO<sub>2</sub> no alcanza para que las muestras se ubiquen en el campo de las lutitas. Por tanto, aun cuando se trata de rocas de grano fino, las sedimentitas analizadas de la Formación Vaca Muerta muestran un contenido relativamente elevado de sílice.

Los diagramas de variación de componentes mayoritarios en comparación con la sílice (Fig. 5) muestran buena correlación positiva de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O y TiO<sub>2</sub>. En el caso del Na<sub>2</sub>O la tendencia al incremento no es tan clara, mientras que MgO y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

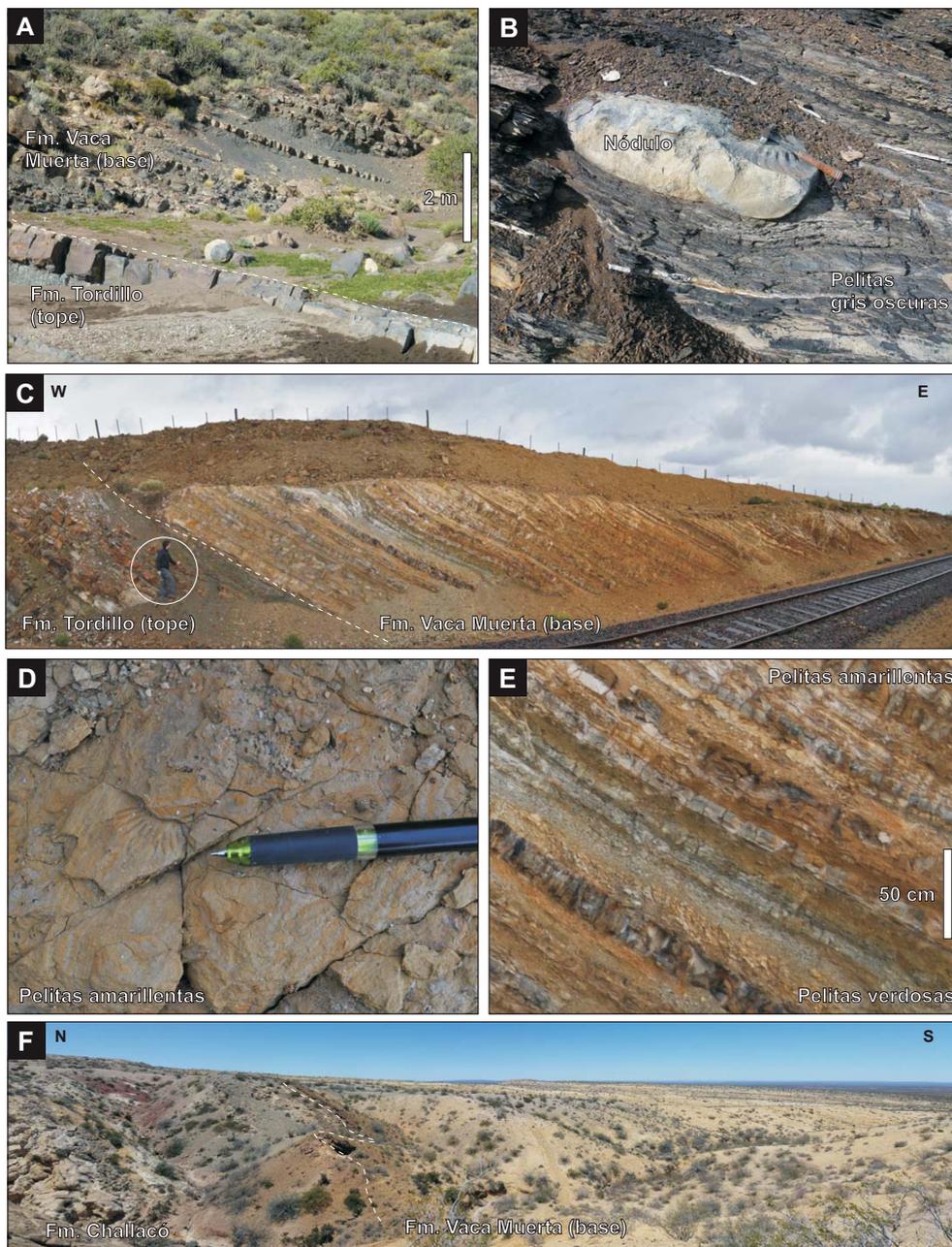


FIG. 2. Vistas de afloramientos y litofacies del intervalo basal de la Formación Vaca Muerta en el área de estudio. **A.** Margen derecha de Arroyo Mulichinco (acceso por camino entre Loncopué y Huncal), en donde se observa abrupta aparición de facies pelíticas oscuras marinas sobre los depósitos continentales de la Formación Tordillo. Barra como escala; **B.** Detalle de la litofacies de pelitas gris oscuras definida en este trabajo, en la cual comúnmente se intercalan niveles más resistentes nodulares o tabulares y de coloraciones gris claro que en el campo se denominaron 'margas'. Estos niveles fueron evitados durante el muestreo. Piqueta (33 cm de largo) como escala; **C.** Vista de sector basal de la unidad en reciente corte de vía de tren en el sector de Los Catutos (localidad 9). Persona como escala; **D** y **E.** Detalle de las litofacies de pelitas amarillentas y pelitas verdosas laminadas en dicha localidad. La mayor resistencia de las pelitas amarillentas en afloramiento condujo a su descripción de campo como 'margas'. Lápiz como escala en D y barra como escala en E; **F.** Vista general del intervalo basal de la unidad en el Cerro Lotena, caracterizado por un dominio de pelitas amarillentas y verdosas, típicas de estos sectores australes del área de estudio.

**TABLA 1. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS DE LA PARTE INFERIOR DE LA FORMACIÓN VACA MUERTA EN DISTINTAS LOCALIDADES.**

		Promedio general	Fangolitas Fm. Vaca Muerta						Promedio
			CT-3	CT-4	VMU-3	VMU-4	VMU-9	VMU-17	
SiO <sub>2</sub>	%	46,72	63,52	58,26	64,87	60,34	66,88	67,85	63,62
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	9,81	13,45	14,76	14,35	13,88	13,48	13,26	13,86
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T)	%	2,97	2,63	4,3	1,89	3,85	2,65	2,21	2,92
MnO	%	0,081	0,022	0,02	0,016	0,022	0,101	0,013	0,032
MgO	%	1,11	1,68	1,96	1,29	1,17	0,95	1,36	1,40
CaO	%	16,66	2,61	1,04	1,18	1,32	1,33	1,49	2,49
Na <sub>2</sub> O	%	1,21	0,77	0,99	1,95	1,53	1,14	1,03	1,24
K <sub>2</sub> O	%	1,75	2,33	3,46	3,32	3,35	3,2	2,67	3,06
TiO <sub>2</sub>	%	0,376	0,309	0,572	0,522	0,523	0,509	0,493	0,488
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%	0,22	0,06	0,14	0,05	0,2	0,12	0,1	0,11
LOI	%	18,95	10,71	13,13	10,73	12,78	8,55	10,01	11,36
Sc	ppm	10	12	16	11	11	12	11	-
Be	ppm	-	2	3	2	2	3	2	-
V	ppm	246	55	120	151	244	89	231	-
Ba	ppm	290	287	208	430	347	260	311	-
Sr	ppm	246	214	115	147	144	41	157	-
Y	ppm	22	20	23	17	20	37	11	-
Zr	ppm	101	126	146	188	159	150	168	-
Cr	ppm	-	< 20	30	20	30	20	30	-
Co	ppm	-	2	4	4	7	11	1	-
Ni	ppm	-	< 20	30	30	70	20	< 20	-
Cu	ppm	35	20	30	10	20	20	20	-
Zn	ppm	-	190	40	< 30	< 30	< 30	< 30	-
Ga	ppm	12	19	20	16	17	17	15	-
Ge	ppm	-	1	2	2	1	< 1	2	-
As	ppm	-	16	11	6	10	9	< 5	-
Rb	ppm	80	108	174	118	128	144	100	-
Nb	ppm	-	9	10	10	7	8	9	-
Mo	ppm	-	5	28	38	84	< 2	23	-
Ag	ppm	-	0,8	0,9	1,4	1	1,1	1,2	-
In	ppm	-	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	-
Sn	ppm	-	3	3	2	2	2	2	-
Sb	ppm	-	1	1,1	< 0,5	1,1	1	< 0,5	-
Cs	ppm	6,7	15,1	13,5	7,9	8,6	8,4	6,7	-
La	ppm	22,5	18,2	24,6	24,1	23,9	25,4	15,2	-
Ce	ppm	38,4	34,5	38,6	41,5	38	51,4	26,6	-
Pr	ppm	4,98	4,41	5,54	5,05	5,4	6,88	3,35	-
Nd	ppm	19,2	16,6	20,2	18,6	24,1	30,6	11,9	-
Sm	ppm	4,1	3,8	4,2	4	5,6	7,3	2,3	-

continuación tabla 1.

		Promedio general	Fangolitas Fm. Vaca Muerta						Promedio
			CT-3	CT-4	VMU-3	VMU-4	VMU-9	VMU-17	
Eu	ppm	0,83	0,58	0,84	0,74	1,06	1,44	0,53	-
Gd	ppm	3,5	3,2	3,8	3,1	4,4	6,9	1,9	-
Tb	ppm	0,6	0,6	0,7	0,6	0,7	1,2	0,3	-
Dy	ppm	3,6	4,2	4,3	3,3	4,2	6,6	2,1	-
Ho	ppm	0,7	0,8	0,9	0,7	0,8	1,2	0,4	-
Er	ppm	2,1	2,5	2,7	2,1	2,4	3,4	1,5	-
Tm	ppm	0,31	0,37	0,4	0,33	0,35	0,48	0,23	-
Yb	ppm	2,1	2,4	2,8	2,3	2,4	3,1	1,6	-
Lu	ppm	0,36	0,41	0,46	0,4	0,43	0,49	0,28	-
Hf	ppm	3,1	4,3	4,6	5,2	5,1	4,6	4,9	-
Ta	ppm	-	0,8	0,8	0,9	0,7	0,7	1	-
W	ppm	-	< 1	1	< 1	< 1	2	< 1	-
Tl	ppm	2	1	1,9	1,3	1,9	0,8	2,4	-
Pb	ppm	26	25	24	11	11	17	14	-
Bi	ppm	-	0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	-
Th	ppm	7,6	16,5	12,4	11,4	10,2	10,2	12,3	-
U	ppm	7,5	5,3	5,7	6,2	10,5	2,7	10,4	-
CIA	-	-	62	70	62	65	66	66	65
Na <sub>2</sub> O/K <sub>2</sub> O	-	-	0,33	0,29	0,59	0,46	0,36	0,39	-
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	4,72	3,95	4,52	4,35	4,96	5,12	-
K <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	0,17	0,23	0,23	0,24	0,24	0,20	-
K <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O	-	-	3,03	3,49	1,70	2,19	2,81	2,59	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	-	-	0,21	0,25	0,22	0,23	0,20	0,20	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	-	25,87	43,53	25,80	27,49	26,54	26,48	26,90	29,46
Th/Sc	-	0,77	1,38	0,78	1,04	0,93	0,85	1,12	-
Zr/Sc	-	-	10,50	9,13	17,09	14,45	12,50	15,27	-
La/Sc	-	2,59	1,52	1,54	2,19	2,17	2,12	1,38	-
Zr/Ti	-	-	0,68	0,43	0,60	0,51	0,49	0,57	-
Zr/TiO <sub>2</sub>	-	-	0,04	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03	-
La/Th	-	-	1,10	1,98	2,11	2,34	2,49	1,24	-
Th/Zr	-	-	0,13	0,08	0,06	0,06	0,07	0,07	-
Th/U	-	-	3,11	2,18	1,84	0,97	3,78	1,18	-
Eu/Eu*	-	-	0,51	0,65	0,65	0,66	0,62	0,78	-
K	-	-	1,93	2,87	2,75	2,78	2,66	2,22	-
Na	-	-	0,57	0,73	1,44	1,13	0,84	0,76	-
Fe	-	-	1,84	3,01	1,32	2,69	1,85	1,54	-
Si	-	-	29,85	27,38	30,49	28,36	31,43	31,89	-
Al	-	-	7,12	7,81	7,59	7,34	7,13	7,01	-
Ti	-	-	0,19	0,34	0,31	0,31	0,30	0,30	-

continuación tabla 1.

		Fangolitas margosas Fm. Vaca Muerta							Margas fangolíticas Fm. Vaca Muerta			
		VMU-1	VMU-2	VMU-6	VMU-7	VMU-13	VMU-14	Promedio	VMU-10	VMU-15	VMU-16	Promedio
SiO <sub>2</sub>	%	44,18	51,06	51,43	52,75	51,72	54,07	50,87	48,53	33,62	43,98	42,04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	10,27	11,75	8,52	11,25	9,62	13,59	10,83	8,27	9,22	8,61	8,70
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T)	%	2,84	5,03	2,92	3,65	1,89	5,31	3,61	2,94	4,01	2,7	3,22
MnO	%	0,063	0,067	0,048	0,031	0,02	0,078	0,051	0,101	0,078	0,233	0,137
MgO	%	0,89	1,04	0,7	0,82	0,58	1,94	1,00	0,68	1,33	1,31	1,11
CaO	%	15,95	10,58	16,08	9,25	10,75	8,83	11,91	17,93	22,95	21,06	20,65
Na <sub>2</sub> O	%	1,88	3,44	1,88	2,01	0,83	0,98	1,84	0,82	1,06	1,04	0,97
K <sub>2</sub> O	%	1,71	1,2	1,09	1,52	1,37	2,15	1,51	1,34	1,36	1,61	1,44
TiO <sub>2</sub>	%	0,443	0,488	0,365	0,459	0,399	0,512	0,444	0,339	0,334	0,302	0,325
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%	0,32	0,2	0,29	0,3	0,56	0,25	0,32	0,16	0,29	0,34	0,26
LOI	%	17,61	11,62	16,82	14,96	16,47	12,25	14,96	17,66	22,9	19,74	20,1
Sc	ppm	12	11	9	13	9	14	-	9	9	8	-
Be	ppm	2	1	1	2	2	2	-	2	2	1	-
V	ppm	594	338	168	760	196	108	-	191	118	62	-
Ba	ppm	415	252	45	170	106	242	-	61	83	203	-
Sr	ppm	224	245	245	255	339	148	-	177	339	391	-
Y	ppm	29	20	22	20	24	21	-	21	16	37	-
Zr	ppm	93	90	71	87	95	131	-	84	75	108	-
Cr	ppm	40	30	40	110	50	< 20	-	40	< 20	30	-
Co	ppm	6	11	3	7	4	12	-	9	6	3	-
Ni	ppm	120	80	50	100	60	20	-	60	50	40	-
Cu	ppm	50	60	40	90	50	40	-	40	40	20	-
Zn	ppm	160	2530	130	40	350	230	-	< 30	60	130	-
Ga	ppm	13	11	9	12	11	18	-	11	11	10	-
Ge	ppm	< 1	< 1	1	< 1	< 1	1	-	< 1	< 1	1	-
As	ppm	12	16	11	19	9	< 5	-	11	5	6	-
Rb	ppm	87	55	57	87	63	108	-	64	70	61	-
Nb	ppm	4	3	3	5	2	7	-	4	4	4	-
Mo	ppm	57	50	14	44	20	7	-	11	31	21	-
Ag	ppm	0,7	0,5	0,5	0,7	0,7	0,9	-	0,5	< 0,5	0,7	-
In	ppm	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	-	< 0,2	< 0,2	< 0,2	-
Sn	ppm	< 1	< 1	< 1	1	1	3	-	1	< 1	1	-
Sb	ppm	2,7	7,6	1,2	4,8	1,4	0,8	-	3,2	1	1,4	-
Cs	ppm	7,4	3,7	9,5	8,9	4,7	8,4	-	5,3	6,6	4,1	-
La	ppm	28,7	20,1	25,5	22,6	23,2	30,6	-	29,7	16,8	38,9	-
Ce	ppm	44,5	37,4	38,8	39,9	44,2	60,2	-	55,1	33,3	58,8	-
Pr	ppm	6,34	4,93	5,14	4,7	5,35	6,88	-	6,47	3,92	7,52	-
Nd	ppm	24,4	19,6	19,4	16,6	21,7	25	-	22	15	27,7	-
Sm	ppm	5,2	4	3,9	3,4	4,3	5,1	-	4,4	3,5	5,4	-

continuación tabla 1.

		Fangolitas margosas Fm. Vaca Muerta						Margas fangolíticas Fm. Vaca Muerta				
		VMU-1	VMU-2	VMU-6	VMU-7	VMU-13	VMU-14	Promedio	VMU-10	VMU-15	VMU-16	Promedio
Eu	ppm	1,35	0,85	0,8	0,74	0,9	1,05	-	0,87	0,73	1,02	-
Gd	ppm	4,4	3,7	3,3	2,9	3,7	4,3	-	3,8	2,9	4,8	-
Tb	ppm	0,8	0,6	0,6	0,5	0,6	0,7	-	0,6	0,5	0,8	-
Dy	ppm	4,5	3,8	3,2	3,1	3,7	3,8	-	3,4	2,8	5	-
Ho	ppm	0,9	0,8	0,6	0,6	0,7	0,8	-	0,7	0,6	1	-
Er	ppm	2,4	2,1	1,9	2	2,2	2,3	-	2	1,6	3,1	-
Tm	ppm	0,35	0,29	0,29	0,3	0,33	0,34	-	0,3	0,24	0,47	-
Yb	ppm	2,3	1,9	2	2	2,2	2,2	-	2	1,6	3,1	-
Lu	ppm	0,4	0,33	0,33	0,35	0,37	0,37	-	0,34	0,28	0,54	-
Hf	ppm	2,8	2,8	2	2,5	3,1	4,1	-	2,7	2,5	3,2	-
Ta	ppm	0,3	0,3	0,4	0,5	0,3	0,6	-	0,3	0,4	0,5	-
W	ppm	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	2	-	< 1	< 1	< 1	-
Tl	ppm	4	3	1	6,7	0,9	0,9	-	1,9	1,5	1,4	-
Pb	ppm	< 5	10	14	14	13	23	-	20	7	9	-
Bi	ppm	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	-	< 0,4	< 0,4	< 0,4	-
Th	ppm	6	6,5	5,2	6,5	7,5	11,2	-	6,5	6,6	6,1	-
U	ppm	14	8	8,2	10,3	6,9	4,8	-	6,7	8,5	5,6	-
CIA	-	63	59	52	56	68	70	61	65	63	61	63
Na <sub>2</sub> O/K <sub>2</sub> O	-	1,10	2,87	1,72	1,32	0,61	0,46	-	0,61	0,78	0,65	-
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	4,30	4,35	6,04	4,69	5,38	3,98	-	5,87	3,65	5,11	-
K <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,17	0,10	0,13	0,14	0,14	0,16	-	0,16	0,15	0,19	-
K <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O	-	0,91	0,35	0,58	0,76	1,65	2,19	-	1,63	1,28	1,55	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	-	0,23	0,23	0,17	0,21	0,19	0,25	-	0,17	0,27	0,20	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	-	23,18	24,08	23,34	24,51	24,11	26,54	24,29	24,40	27,60	28,51	26,84
Th/Sc	-	0,50	0,59	0,58	0,50	0,83	0,80	-	0,72	0,73	0,76	-
Zr/Sc	-	7,75	8,18	7,89	6,69	10,56	9,36	-	9,33	8,33	13,50	-
La/Sc	-	2,39	1,83	2,83	1,74	2,58	2,19	-	3,30	1,87	4,86	-
Zr/Ti	-	0,35	0,31	0,32	0,32	0,40	0,43	-	0,41	0,37	0,60	-
Zr/TiO <sub>2</sub>	-	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	-	0,02	0,02	0,04	-
La/Th	-	4,78	3,09	4,90	3,48	3,09	2,73	-	4,57	2,55	6,38	-
Th/Zr	-	0,06	0,07	0,07	0,07	0,08	0,09	-	0,08	0,09	0,06	-
Th/U	-	0,43	0,81	0,63	0,63	1,09	2,33	-	0,97	0,78	1,09	-
Eu/Eu*	-	0,87	0,68	0,69	0,72	0,69	0,69	-	0,65	0,7	0,62	-
K	-	1,42	1,00	0,90	1,26	1,14	1,78	-	1,11	1,13	1,34	-
Na	-	1,39	2,55	1,39	1,49	0,61	0,73	-	0,61	0,78	0,77	-
Fe	-	1,99	3,52	2,04	2,55	1,32	3,71	-	2,06	2,80	1,89	-
Si	-	20,76	24,00	24,17	24,79	24,31	25,41	-	22,81	15,80	20,67	-
Al	-	5,43	6,22	4,51	5,95	5,09	7,19	-	4,37	4,88	4,55	-
Ti	-	0,27	0,29	0,22	0,27	0,24	0,31	-	0,20	0,20	0,18	-

continuación tabla 1.

		Margas Fm. Vaca Muerta				Margas calcáreas Fm. Vaca Muerta		
		CT-2	VMU-11	VMU-12	Promedio	VMU-5	VMU-8	Promedio
SiO <sub>2</sub>	%	34,08	30,58	25,73	30,13	14,57	16,45	15,51
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	6,19	7,68	2,66	5,51	2,85	2,48	2,67
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T)	%	3,64	2,94	1,47	2,68	1,29	1,2	1,25
MnO	%	0,185	0,049	0,201	0,145	0,092	0,179	0,136
MgO	%	1,33	1,05	0,86	1,08	0,58	0,67	0,63
CaO	%	27,05	26,51	37,56	30,37	43,21	41,43	42,32
Na <sub>2</sub> O	%	0,55	1,11	0,13	0,60	0,53	0,53	0,53
K <sub>2</sub> O	%	1,21	0,99	0,38	0,86	0,48	0,3	0,39
TiO <sub>2</sub>	%	0,244	0,355	0,117	0,239	0,128	0,111	0,120
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%	0,18	0,38	0,11	0,22	0,22	0,16	0,19
LOI	%	24,19	26,15	31,43	27,26	36,82	35,61	36,22
Sc	ppm	6	10	3	-	3	3	-
Be	ppm	1	1	< 1	-	< 1	< 1	-
V	ppm	101	1045	65	-	175	116	-
Ba	ppm	111	69	222	-	175	1808	-
Sr	ppm	271	303	222	-	627	319	-
Y	ppm	22	40	16	-	13	9	-
Zr	ppm	69	91	35	-	33	28	-
Cr	ppm	40	160	< 20	-	< 20	20	-
Co	ppm	< 1	4	3	-	< 1	2	-
Ni	ppm	40	180	30	-	40	50	-
Cu	ppm	30	70	10	-	20	20	-
Zn	ppm	1720	2500	< 30	-	110	80	-
Ga	ppm	8	10	4	-	3	3	-
Ge	ppm	1	< 1	< 1	-	< 1	< 1	-
As	ppm	27	11	7	-	< 5	21	-
Rb	ppm	53	63	17	-	22	14	-
Nb	ppm	3	4	1	-	< 1	< 1	-
Mo	ppm	7	59	4	-	8	23	-
Ag	ppm	< 0,5	0,6	< 0,5	-	< 0,5	< 0,5	-
In	ppm	< 0,2	< 0,2	< 0,2	-	< 0,2	< 0,2	-
Sn	ppm	< 1	1	< 1	-	< 1	< 1	-
Sb	ppm	0,9	11	1	-	1,8	0,6	-
Cs	ppm	4,4	5,9	1,3	-	1,6	1,2	-
La	ppm	22	27,6	13	-	11,2	8,6	-
Ce	ppm	36,4	35,3	24,1	-	15,2	14,8	-
Pr	ppm	4,51	5,86	3,18	-	2,13	1,95	-
Nd	ppm	17,4	23,6	13,8	-	8,3	7,6	-
Sm	ppm	3,3	4,9	3,2	-	1,7	1,6	-

continuación tabla 1.

		Margas Fm. Vaca Muerta				Margas calcáreas Fm. Vaca Muerta		
		CT-2	VMU-11	VMU-12	Promedio	VMU-5	VMU-8	Promedio
Eu	ppm	0,71	1,06	0,58	-	0,37	0,41	-
Gd	ppm	3,3	4,8	2,6	-	1,6	1,4	-
Tb	ppm	0,6	0,8	0,4	-	0,3	0,2	-
Dy	ppm	3,2	5,1	2,2	-	1,7	1,3	-
Ho	ppm	0,6	1,1	0,4	-	0,3	0,2	-
Er	ppm	1,9	3,3	1,3	-	1	0,7	-
Tm	ppm	0,29	0,5	0,19	-	0,14	0,1	-
Yb	ppm	1,8	3,3	1,2	-	0,9	0,6	-
Lu	ppm	0,3	0,56	0,2	-	0,16	0,11	-
Hf	ppm	2	2,8	0,9	-	0,9	0,7	-
Ta	ppm	0,3	0,4	0,1	-	0,1	< 0,1	-
W	ppm	< 1	< 1	< 1	-	< 1	< 1	-
Tl	ppm	0,7	6,4	0,7	-	0,6	1	-
Pb	ppm	226	5	6	-	16	32	-
Bi	ppm	< 0,4	< 0,4	< 0,4	-	< 0,4	< 0,4	-
Th	ppm	4,8	6	1,9	-	2,3	1,4	-
U	ppm	8,7	14,9	2,9	-	4,3	5,4	-
CIA	-	65	60	75	67	54	53	53
Na <sub>2</sub> O/K <sub>2</sub> O	-	0,45	1,12	0,34	-	1,10	1,77	-
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	5,51	3,98	9,67	-	5,11	6,63	-
K <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,20	0,13	0,14	-	0,17	0,12	-
K <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O	-	2,20	0,89	2,92	-	0,91	0,57	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	-	0,18	0,25	0,10	-	0,20	0,15	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	-	25,37	21,63	22,74	23,25	22,27	22,34	22,30
Th/Sc	-	0,80	0,60	0,63	-	0,77	0,47	-
Zr/Sc	-	11,50	9,10	11,67	-	11,00	9,33	-
La/Sc	-	3,67	2,76	4,33	-	3,73	2,87	-
Zr/Ti	-	0,47	0,43	0,50	-	0,43	0,42	-
Zr/TiO <sub>2</sub>	-	0,03	0,03	0,03	-	0,03	0,03	-
La/Th	-	4,58	4,60	6,84	-	4,87	6,14	-
Th/Zr	-	0,07	0,07	0,05	-	0,07	0,05	-
Th/U	-	0,55	0,40	0,66	-	0,53	0,26	-
Eu/Eu*	-	0,66	0,67	0,62	-	0,69	0,84	-
K	-	1,00	0,82	0,32	-	0,40	0,25	-
Na	-	0,41	0,82	0,10	-	0,39	0,39	-
Fe	-	2,54	2,06	1,03	-	0,90	0,84	-
Si	-	16,02	14,37	12,09	-	6,85	7,73	-
Al	-	3,27	4,06	1,41	-	1,51	1,31	-
Ti	-	0,15	0,21	0,07	-	0,08	0,07	-

TABLA 2. RELACIONES CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Y TIPOS LITOLÓGICOS RECONOCIDOS.

Litofacies	Muestra	CaO %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	SiO <sub>2</sub> %	Tipo Litológico
Pelitas verdosas	CT-3	3	17	80	fangolita
Pelitas verdosas	CT-4	1	20	79	fangolita
Pelitas verdosas	VMU-17	2	16	82	fangolita
Pelitas amarillentas	CT-2	40	9	51	marga
Pelitas amarillentas	VMU-3	1	18	81	fangolita
Pelitas amarillentas	VMU-4	2	18	80	fangolita
Pelitas gris oscuras	VMU-1	23	15	62	fangolita margosa
Pelitas gris oscuras	VMU-2	14	16	70	fangolita margosa
Pelitas gris oscuras	VMU-5	71	5	24	marga calcárea
Pelitas gris oscuras	VMU-6	21	11	68	fangolita margosa
Pelitas gris oscuras	VMU-7	13	15	72	fangolita margosa
Pelitas gris oscuras	VMU-8	69	4	27	marga calcárea
Pelitas gris oscuras	VMU-9	2	16	82	fangolita
Pelitas gris oscuras	VMU-10	24	11	65	marga fangolítica
Pelitas gris oscuras	VMU-11	41	12	47	marga
Pelitas gris oscuras	VMU-12	57	4	39	marga
Pelitas gris oscuras	VMU-13	15	13	72	fangolita margosa
Pelitas gris oscuras	VMU-14	12	18	70	fangolita margosa
Pelitas gris oscuras	VMU-15	35	14	51	marga fangolítica
Pelitas amarillentas	VMU-16	29	11	60	marga fangolítica

no guardan mayor relación con la variación en el tenor de SiO<sub>2</sub>. Las relaciones tampoco resultan muy claras cuando se comparan K<sub>2</sub>O con Na<sub>2</sub>O y MgO con CaO (Fig. 5), en cambio se define buena correlación positiva en el diagrama de comparación Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> versus TiO<sub>2</sub> (Fig. 6A).

### 5.1. Índices de meteorización y reciclado de los materiales

Uno de los parámetros más empleados para determinar los niveles de degradación a argilominerales de componentes primarios metaestables e inestables es el índice de alteración química (CIA, Nesbitt y Young, 1982), definido como  $100 [Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O + K_2O)]$ , en proporciones molares y donde CaO\* representa la concentración de CaO en la fracción silicática de los sedimentos. Los valores resultantes de este índice se presentan en la tabla 1, y una representación gráfica se muestra en el triángulo Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO+Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O de la figura 6A. En el caso de las muestras analizadas, el CIA muestra valores correspondientes al

rango en el que se encuentran la mayoría de las rocas pelíticas. Como se ha determinado en otros estudios (cf. Spalletti *et al.*, 2012), se aprecia que las rocas más aluminosas son las que poseen mayores tenores de K<sub>2</sub>O. Por su parte, los contenidos de CaO+Na<sub>2</sub>O y K<sub>2</sub>O se encuentran siempre por encima de los promedios para rocas volcánicas, a la vez que los contenidos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> están próximos o ligeramente por debajo de los promedios de illita y de esmectita (Fig. 6A).

La transformación de minerales primarios a argilominerales implica un incremento en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reflejado por el CIA, pero también un aumento del tenor de TiO<sub>2</sub>. Tal como muestra la figura 6B, es clara la tendencia a la concentración de TiO<sub>2</sub> en las fangolitas, lo que puede atribuirse al proceso de intemperización (Zhen *et al.*, 2012).

El diagrama Th/Sc versus Zr/Sc (McLennan *et al.*, 1993) se ha empleado para estimar el grado de reciclado en los sedimentos. En él, la relación lineal definida expresa la tendencia a la diferenciación ígnea y los valores relativamente altos de Zr/Sc (Fig. 7A) indican un incipiente proceso de retrabajo por

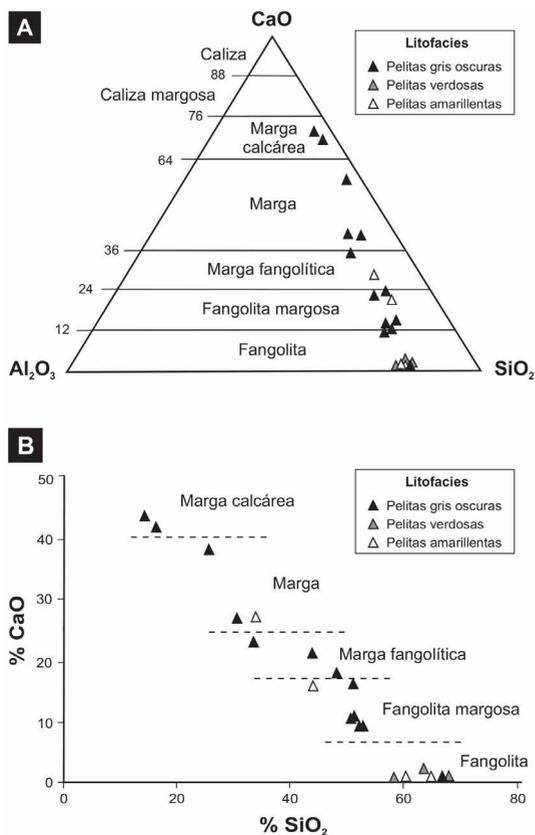


FIG. 3. **A.** Diagrama ternario  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ; **B.** Diagrama bivariado  $\text{CaO}$  versus  $\text{SiO}_2$  de las muestras analizadas de la Formación Vaca Muerta y los tipos litológicos definidos en este trabajo. Nótese la falta de correlación general entre las litofacies y los tipos litológicos, a excepción de las definidas como pelitas verdosas que corresponden únicamente con el tipo litológico de fangolita.

enriquecimiento en Zr (McLennan *et al.*, 1993). Por su parte, en el diagrama Th/U versus Th (Fig. 7B), el emplazamiento de las muestras tiende a reflejar un muy bajo nivel de reciclado (McLennan *et al.*, 1993); no obstante, la comparativamente alta proporción de U no se debe a factores de procedencia ni de bajo intemperismo, sino a controles que tienen relación con los procesos acaecidos en el ambiente de acumulación y que serán tratados más adelante.

## 5.2. Geoquímica y tipos litológicos

Además de las significativas variaciones en los contenidos de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y CaO entre las distintas litofacies reconocidas, también se ha determinado que algunos elementos muestran sensibles diferencias

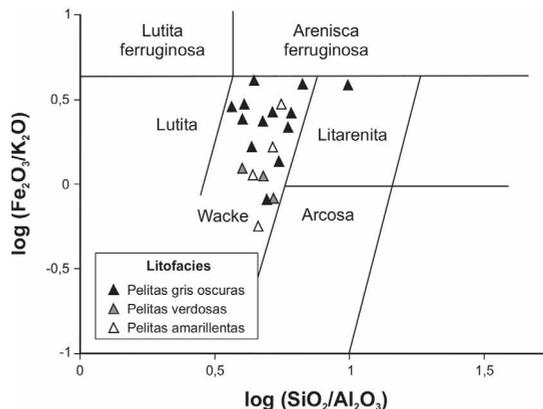


FIG. 4. Diagrama de clasificación geoquímica (Herron, 1988) de las muestras de la Formación Vaca Muerta. La mayoría se emplaza en el campo de las wackes.

entre los tipos litológicos silicáticos y silicático-carbonáticos. Entre los componentes mayoritarios, el  $\text{K}_2\text{O}$  y el  $\text{TiO}_2$  registran mayores proporciones en las fangolitas y decrecen a medida que se incrementa el tenor de carbonatos (Figs. 5 y 6B). Uno de los elementos que también resulta discriminatorio entre tipos litológicos es el Sr, dada su afinidad con el Ca (Tabla 1). Muy indicativas son las proporciones de los elementos inmóviles (Th, Lu, Hf, Sc y Zr), todos los cuales muestran sus mayores contenidos en las fangolitas, y decrecen en forma progresiva a medida que se incrementa la participación de carbonato en la roca (Tabla 1). Varias de las relaciones entre elementos están también condicionadas por los tipos litológicos. Los mayores valores del cociente Th/U se registran en las fangolitas mientras que los menores lo hacen en las variedades más carbonáticas (Fig. 7A). La relación Th/Sc refleja esta misma tendencia, ya que las cifras son más altas en las fangolitas, con valores muy cercanos a 1 (Fig. 7B). También es factible deducir que las lutitas son las sedimentitas con más enriquecimiento relativo de Zr en comparación con Sc (Fig. 7B). En definitiva, es muy probable que tanto el Th como el Zr hayan sido preferentemente concentrados en los argilominerales y en fases accesorias, como circón y óxidos de titanio (González López *et al.*, 2005) de las fangolitas.

Discriminaciones similares ocurren al analizar los patrones de tierras raras comparados con los valores chondríticos (Nakamura, 1974). En conjunto estos elementos poseen menores proporciones en las sedi-

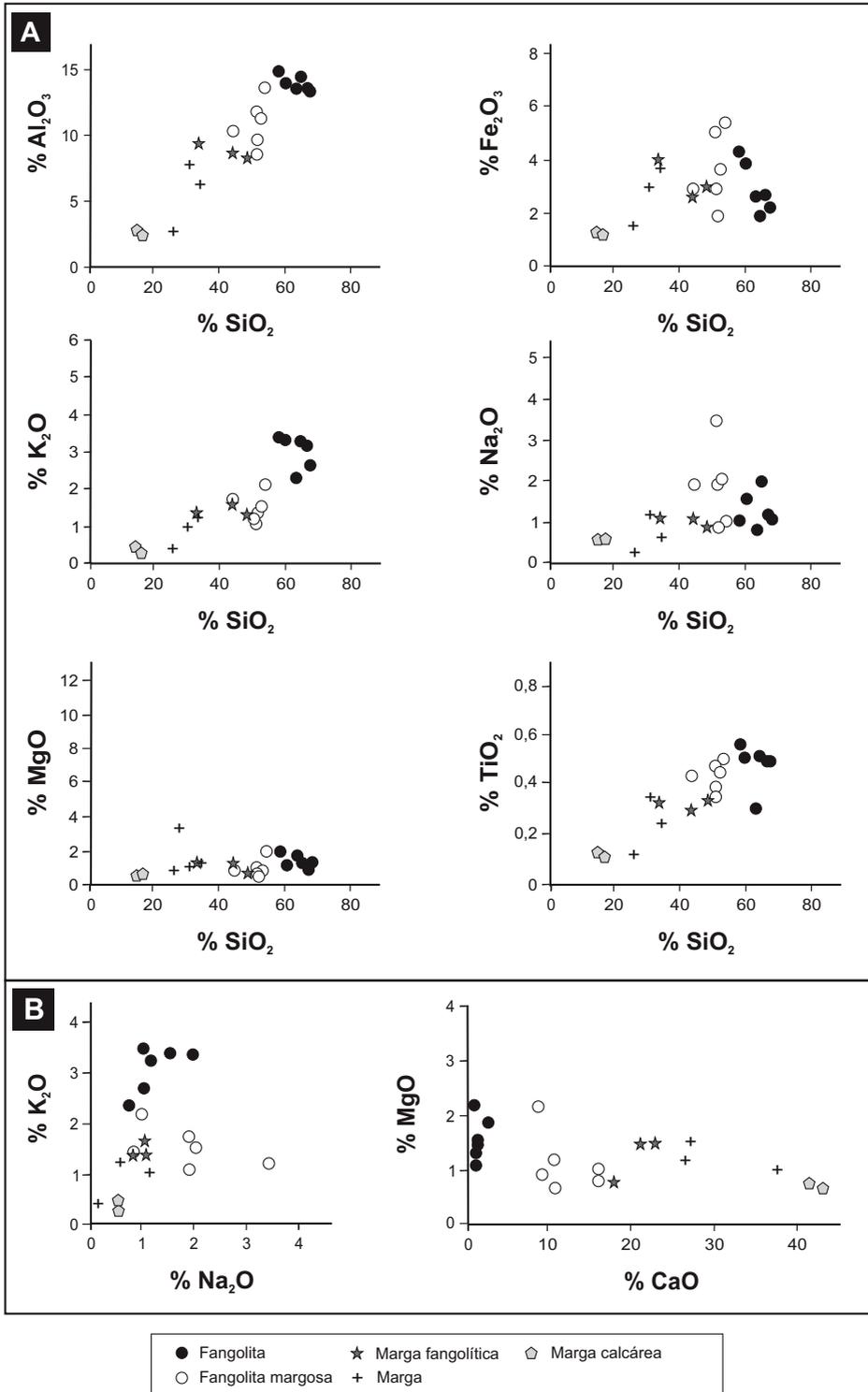


FIG. 5. A. Diagramas bivariados de elementos mayoritarios *versus*  $\text{SiO}_2$ . Nótese la buena correlación positiva de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  y  $\text{TiO}_2$  con respecto a  $\text{SiO}_2$ ; B. Diagramas bivariados  $\text{K}_2\text{O}$  *versus*  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{MgO}$  *versus*  $\text{CaO}$  en los que las muestras analizadas no exhiben buen grado de correlación.

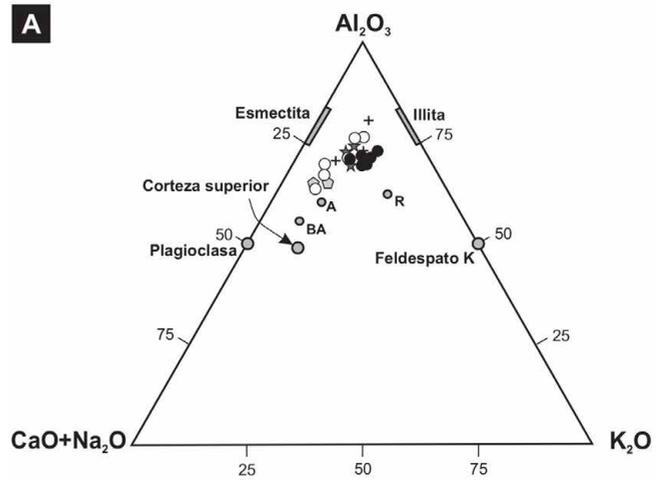


FIG. 6. **A.** Diagrama ternario  $Al_2O_3$ -( $Na_2O+CaO$ )- $K_2O$  que representa los valores del índice de alteración química (CIA) para las sedimentitas de la Formación Vaca Muerta. Para comparación se incluyen los valores medios de corteza continental superior, plagioclasa, feldespato potásico, esmeclita, illita, basaltos (BA), andesitas (A) y riolitas (R). La ubicación de las muestras analizadas refleja un grado de meteorización comparable al de la mayoría de las rocas pelíticas; **B.** Diagrama bivariado  $TiO_2$  versus  $Al_2O_3$  en el que se aprecia la muy buena correlación positiva en las muestras de la Formación Vaca Muerta.

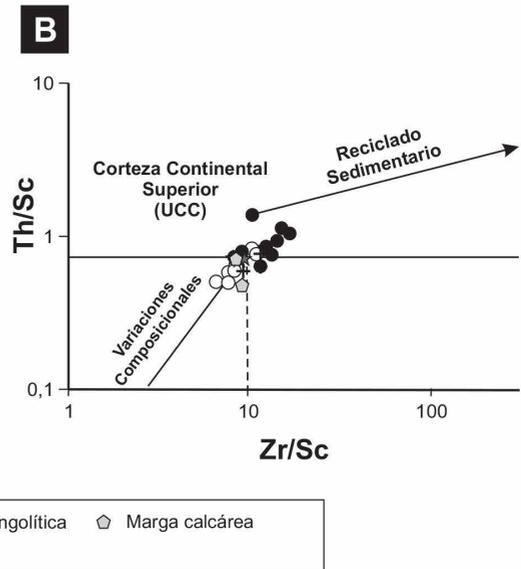
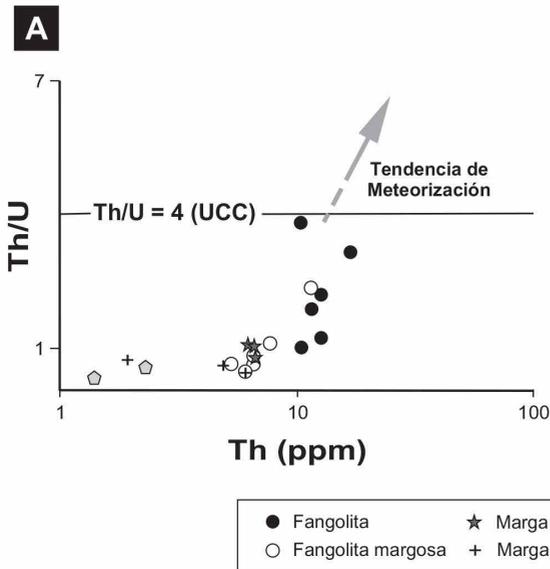
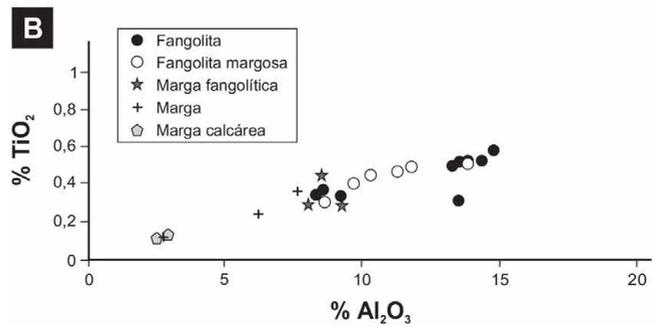


FIG. 7. Diagramas bivariados **A.**  $Th/U$  versus  $Th$  (McLennan et al., 1993); **B.**  $Th/Sc$  versus  $Zr/Sc$  (McLennan et al., 1990, 1993). Si bien se aprecia que las muestras de la Formación Vaca Muerta poseen un bajo nivel de reciclado, las fangolitas muestran mayor madurez dado el más elevado contenido de  $Zr$ .

mentitas más ricas en carbonatos, y esta situación es más manifiesta en las tierras raras pesadas (Fig. 8). Los mayores contenidos de estos elementos en las fangolitas pueden ser relacionados con una tendencia a la concentración preferencial de minerales pesados en estos depósitos (cf. Morton, 1991).

### 5.3. Comparación con la corteza continental superior (UCC), procedencia y rocas madres

La comparación entre la composición de las sedimentitas estudiadas y la composición media de la corteza continental superior (Taylor y McLennan,

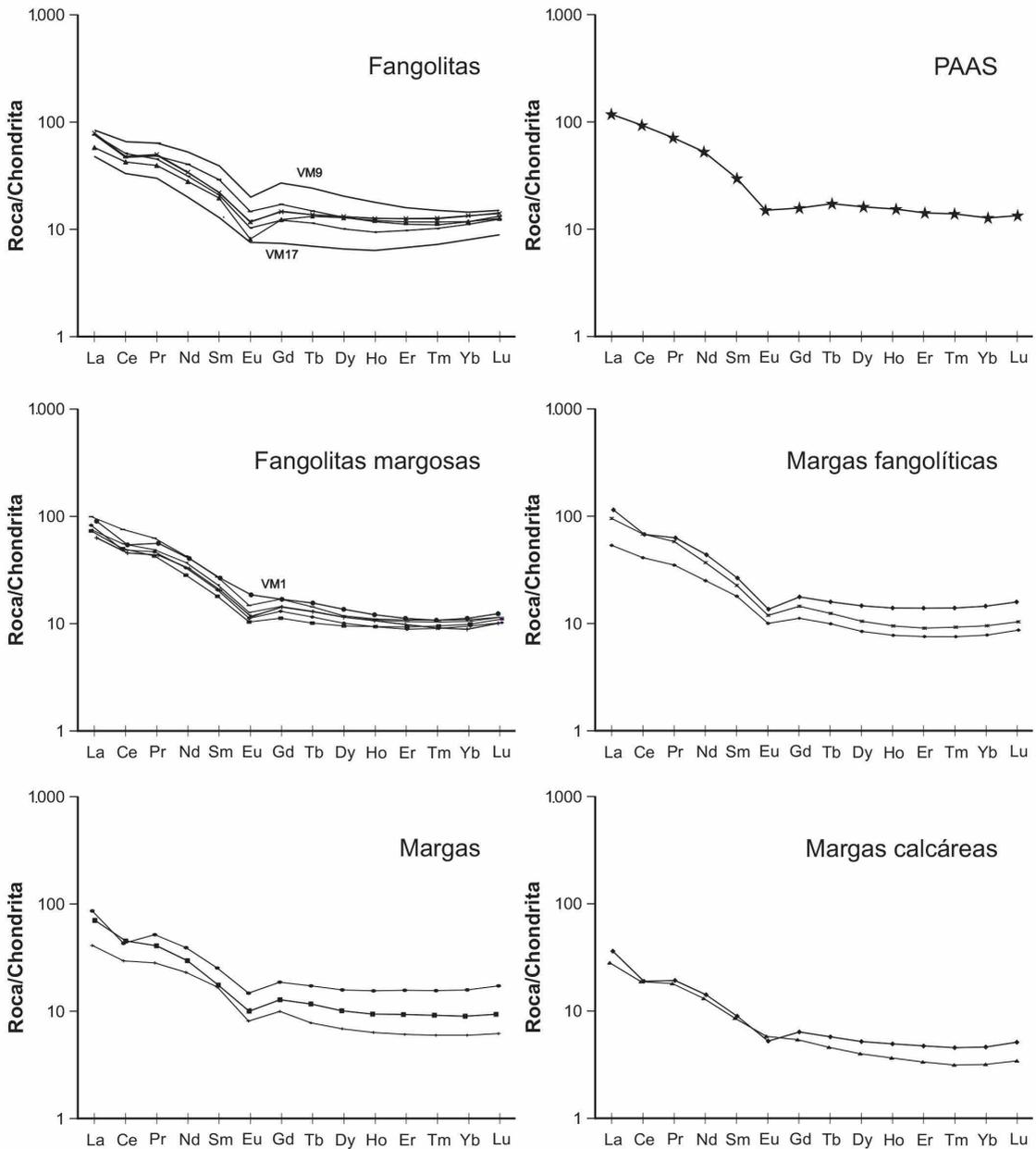


FIG. 8. Diagrama de valores normalizados de tierras raras (REE) con respecto a chondrita. Nótese los diseños similares entre las muestras estudiadas y los de las lutitas postarqueanas de Australia (PAAS) (Taylor y McLennan, 1985). Se aprecian sutiles diferencias entre los diseños de las rocas silicásticas (fangolitas, fangolitas margosas) y las muestras carbonático-silicásticas.

1985) permite apreciar que las de la Formación Vaca Muerta exhiben mayores valores comparativos en V y U, en tanto que el Na<sub>2</sub>O, Ba, Nb y Ta aparecen con contenidos menores que la media de la corteza continental superior (Fig. 9). Además, las fangolitas también muestran incremento de Cs y menores contenidos de MnO, CaO y Sr (Fig. 9). A medida que aumenta la proporción de carbonatos de calcio en las rocas estudiadas se aprecia decrecimiento en los valores comparativos de K<sub>2</sub>O y Zr; también se registra - como se señalara anteriormente - una paulatina depresión en las tierras raras (Fig. 9).

Los mejores indicadores de roca madre en sedimentos son los elementos del grupo de las tierras raras (REE), en especial el Th y el Sc (Taylor y McLennan, 1985; McLennan, 1989), pues sus distribuciones elementales no son afectadas durante los procesos sedimentarios, la diagénesis y el metamorfismo de grado bajo (Bhatia y Crook, 1986; McLennan y Taylor, 1991; Condie, 1993). Las rocas analizadas tienen un perfil de REE similar al de las lutitas post-arqueanas de Australia (PAAS) considerada un promedio para las contribuciones terrígenas (Fig. 8). El enriquecimiento en REE livianos y los bajos valores de los elementos pesados sugieren aportes de rocas félsicas. Además, la marcada anomalía negativa de Eu (Fig. 8) es indicativa de una derivación a partir de un arco magmático emplazado sobre corteza continental (McLennan *et al.*, 1993; Lamaskin *et al.*, 2008). A su vez, las cifras de la relación  $Eu/Eu^* = \{Eu/Eu\text{-chondr} / [(\sqrt{Sm/Sm\text{-chondr}}) \times (Gd/Gd\text{-chondr})]\}$ , en especial en las fangolitas en las que varían entre 0,51 y 0,78 (Tabla 1, Fig. 10A), son atribuidas a una derivación a partir de rocas félsicas ácidas a intermedias (graníticas hasta granodioríticas) (Cullers y Podkovirov, 2002; Etamad-Saeed *et al.*, 2011; Zhen *et al.*, 2012).

También las relaciones entre elementos inmóviles pueden reflejar las características de las rocas generadoras (Taylor y McLennan, 1985; Girty *et al.*, 1996). Así, el cociente Th/Sc (Fig. 10A), con cifras alrededor de 1, es comparable al de las PAAS y a la granodiorita promedio de la corteza continental superior (Taylor y McLennan, 1985). En la figura 10A se aprecia que sus valores se emplazan entre los campos de los granitos y las tonalitas-granodioritas. Además, en el diagrama La/Th

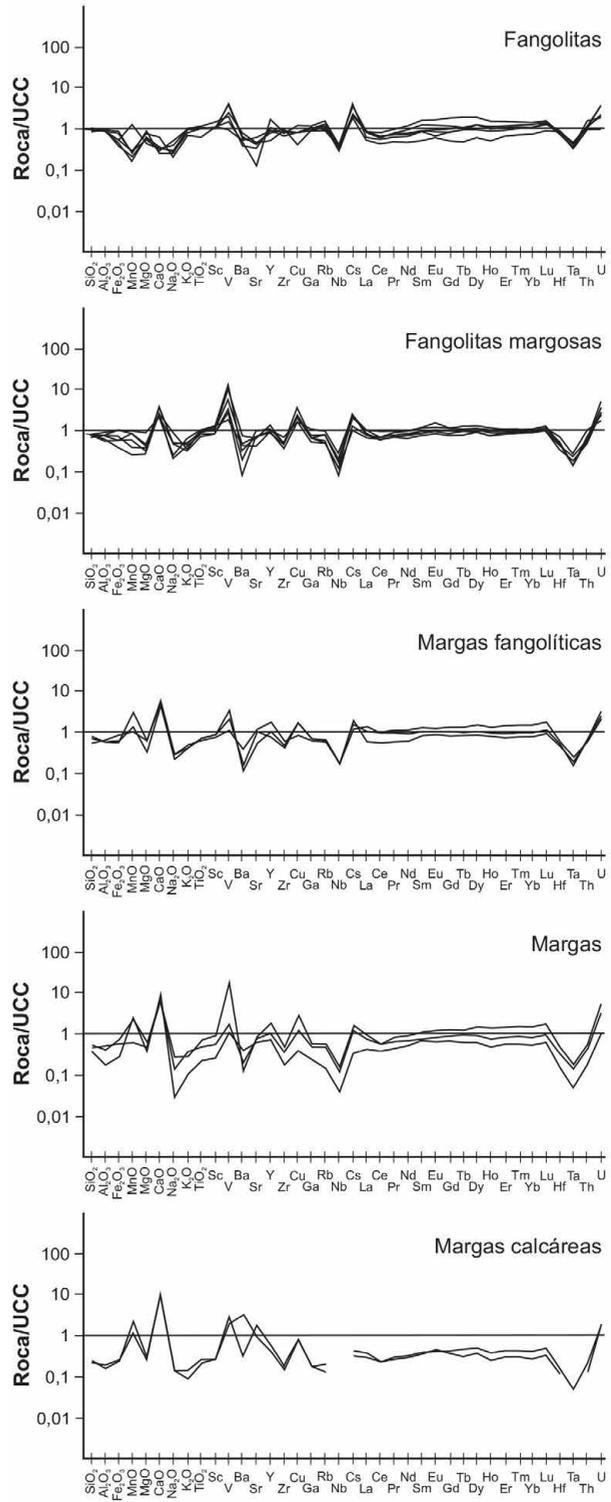


FIG. 9. Diagrama multielemento normalizado respecto a la corteza continental superior (UCC) (Taylor y McLennan, 1985). Advértanse los valores comparativos más elevados de V y U en las rocas estudiadas y los más bajos de Na<sub>2</sub>O, Ba, Nb y Ta.

versus Hf (Floyd y Leveridge, 1987), la ubicación de las muestras estudiadas coincide con la localización de los valores correspondientes a la corteza continental superior, las PAAS y la North American Shale Composite (NASC) (Fig. 10B), y muestran valores equivalentes a los granitos y granodioritas.

Por su parte, las elevadas cifras de la relación  $Al_2O_3/TiO_2$ , siempre superiores a 20 y con un promedio de 29 para las fangolitas (Tabla 1), indican una derivación de rocas andesíticas a riodacíticas y/o granodioríticas a tonalíticas (Zhen *et al.*, 2012), y se considera indicativo de materiales derivados de rocas corticales (Fyffe y Pickerill, 1993).

En el diagrama K versus Rb (Floyd y Leveridge, 1987) las sedimentitas estudiadas se ubican preferentemente en el campo de las composiciones ígneas ácidas a intermedias (Fig. 10C). El diagrama ternario de Miyashiro (Fig. 11) indica que las rocas estudiadas (en particular las fangolitas) tienen afinidad con las rocas ígneas calcoalcalinas. En tanto, en los diagramas Co/Th versus La/Sc (Gu *et al.*, 2002) y Cr/Th versus Th/Sc (Asiedu *et al.*, 2004) (Figs. 12A y B) las sedimentitas se distribuyen en áreas de las rocas félsicas, con relativamente elevados contenidos en Th y Sc en las fangolitas respecto a la media de UCC (Fig. 13). En el diagrama clasificatorio de rocas volcánicas de Winchester y Floyd (1977) las sedimentitas se emplazan en el campo de las andesitas (Fig. 12C).

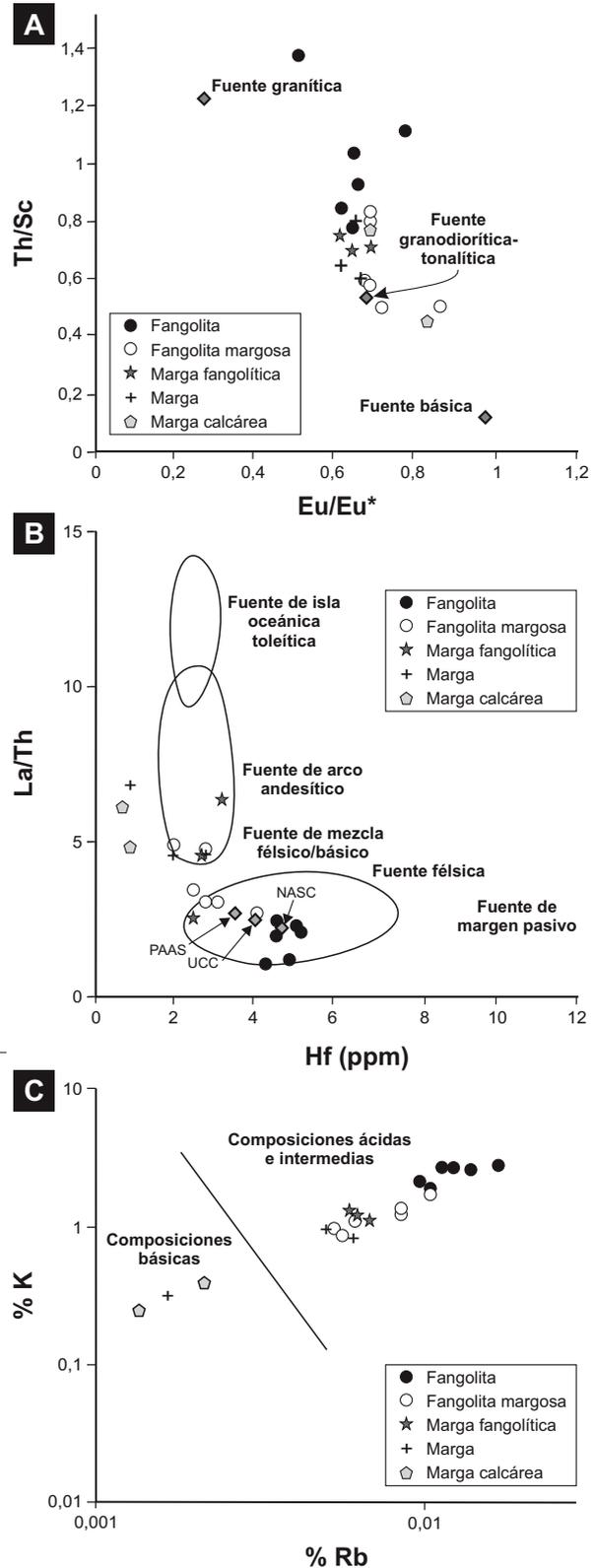


FIG. 10. **A.** Diagrama bivariado Th/Sc versus Eu/Eu\* (Cullers y Podkovirov, 2002) en el que las muestras estudiadas se ubican preferentemente en campos de rocas ígneas intermedias a ácidas; **B.** diagrama bivariado La/Th versus Hf (Floyd y Leveridge, 1987) que muestra la mayor afinidad de las sedimentitas estudiadas con los valores de rocas andesíticas y félsicas, así como gran similitud con las cifras correspondientes a las lutitas posarqueanas de Australia (PAAS), la North American shale composite (NASC) y la corteza continental superior (UCC); **C.** distribución de K y Rb en las rocas analizadas. Se aprecia una localización preferencial de ellas en el campo de las rocas ígneas intermedias a ácidas (Floyd y Leveridge, 1987). Además, es clara la tendencia de las fangolitas a estar enriquecidas en K y Rb, en comparación con las rocas de mezcla silicático-carbonáticas.

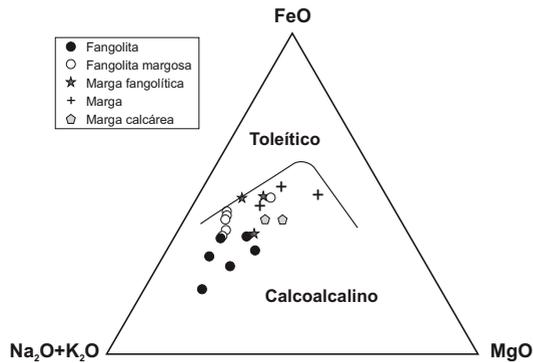


FIG. 11. Diagrama ternario FeO-(Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O)-MgO que muestra la ubicación preferencial de las muestras analizadas en campos de rocas ígneas calcoalcalinas.

Es claro que la información antes señalada apunta a derivaciones desde rocas ígneas de composiciones intermedias a ácidas. Aun cuando las anomalías positivas de Cs y V de las fangolitas estudiadas, con valores normalizados respecto a la composición de la corteza continental superior (Fig. 9), podrían considerarse indicativas de aportes de rocas máficas (Zhen *et al.*, 2012), en el presente estudio se atribuyen a cuestiones ambientales más que al factor de procedencia (véase 5.6).

#### 5.4. Composición y marco tectónico

La información geoquímica ha sido largamente utilizada en la interpretación de condiciones tectónicas (Maynard *et al.*, 1982; Bhatia, 1983; Roser y Korsch, 1985, 1986, 1988; Merodio y Spalletti, 1990, entre otros). No obstante, estas interpretaciones deben ser tomadas con cierto recaudo, en especial cuando se emplean elementos móviles cuyas proporciones pueden cambiar significativamente durante los procesos de meteorización, transporte y diagénesis (Armstrong-Altring y Verma, 2005; Ryan y Williams, 2007; Spalletti *et al.*, 2008a, 2012). Por ello, algunos elementos minoritarios - tales como Th, Nb, Sc, La, Hf y Zr - que no experimentan mayores variaciones ante las condiciones de sedimentación y tienen escaso tiempo de residencia en el agua marina, son justamente los más efectivos en la discriminación de ambientes tectónicos (Taylor and McLennan, 1985; Bhatia y Crook, 1986; McLennan *et al.*, 1993; Roser *et al.*, 1996; Armstrong-Altring *et al.*, 2004).

Los diagramas ‘spider’ de una selección de elementos normalizados a la corteza continental superior (Taylor y McLennan, 1985), cuando se comparan con las distribuciones correspondientes a margen pasivo, margen continental activo, arco de islas oceánicas y ambiente oceánico de intraplaca (Zhen *et al.*, 2012), muestran una mayor aproximación hacia los valores de un margen continental activo (Fig. 13). En tal sentido, las anomalías positivas de V y Cs y las negativas de Nb y Ta sugieren una vinculación con ambientes de margen continental activo o de arco magmático continental (Zhen *et al.*, 2012). Asimismo, cuando se utiliza la composición química, mediante diagramas de variación y/o ternarios, para discriminar ambientes tectónicos, suelen definirse cuatro campos: arco de islas oceánicas, arco de islas continental, margen continental activo y margen pasivo (Taylor y McLennan, 1985; Bhatia y Crook, 1986).

Las cifras de las relaciones entre elementos traza con baja movilidad (Th/Sc promedio 0,77 y La/Sc promedio 2,59, Tabla 1) son mucho más bajas que las que muestran las rocas derivadas de márgenes pasivos que son del orden de 3 y 6, respectivamente (Zhen *et al.*, 2012). Por su parte, el gráfico La/Th versus Hf (Floyd y Leveridge, 1987; Gu *et al.*, 2002) muestra que las fangolitas se ubican en el área correspondiente a una derivación de rocas felsíticas de arco magmático (Fig. 10B). Asimismo, cuando se confrontan Ti/Zr versus La/Sc (Bhatia y Crook, 1986) las fangolitas aparecen distribuidas en las áreas de margen continental activo y de arco magmático continental (Fig. 14A). En los diagramas triangulares Th-Sc-Zr/10 y La-Th-Sc de Bhatia y Crook (1986) las fangolitas se concentran en el campo correspondiente a derivación de arco magmático continental (Fig. 14B y C).

#### 5.5. Geoquímica y aportes terrígenos

El contenido de algunos elementos mayoritarios (Al, K, Mg y Ti) ha sido empleado para determinar la intensidad de los aportes terrígenos (März *et al.*, 2009). La importante vinculación registrada en las muestras analizadas entre el Al y el Ti (Fig. 6B) tiende a mostrar que ambos elementos resultan buenos indicadores de los aportes terrígenos, incluso alóctono de nutrientes (Trabucho-Alexandre *et al.*, 2012). Son asimismo positivas las relaciones de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con el K<sub>2</sub>O y el MgO (Fig. 15), y las rocas con altos contenidos de esos elementos pueden también reflejar la

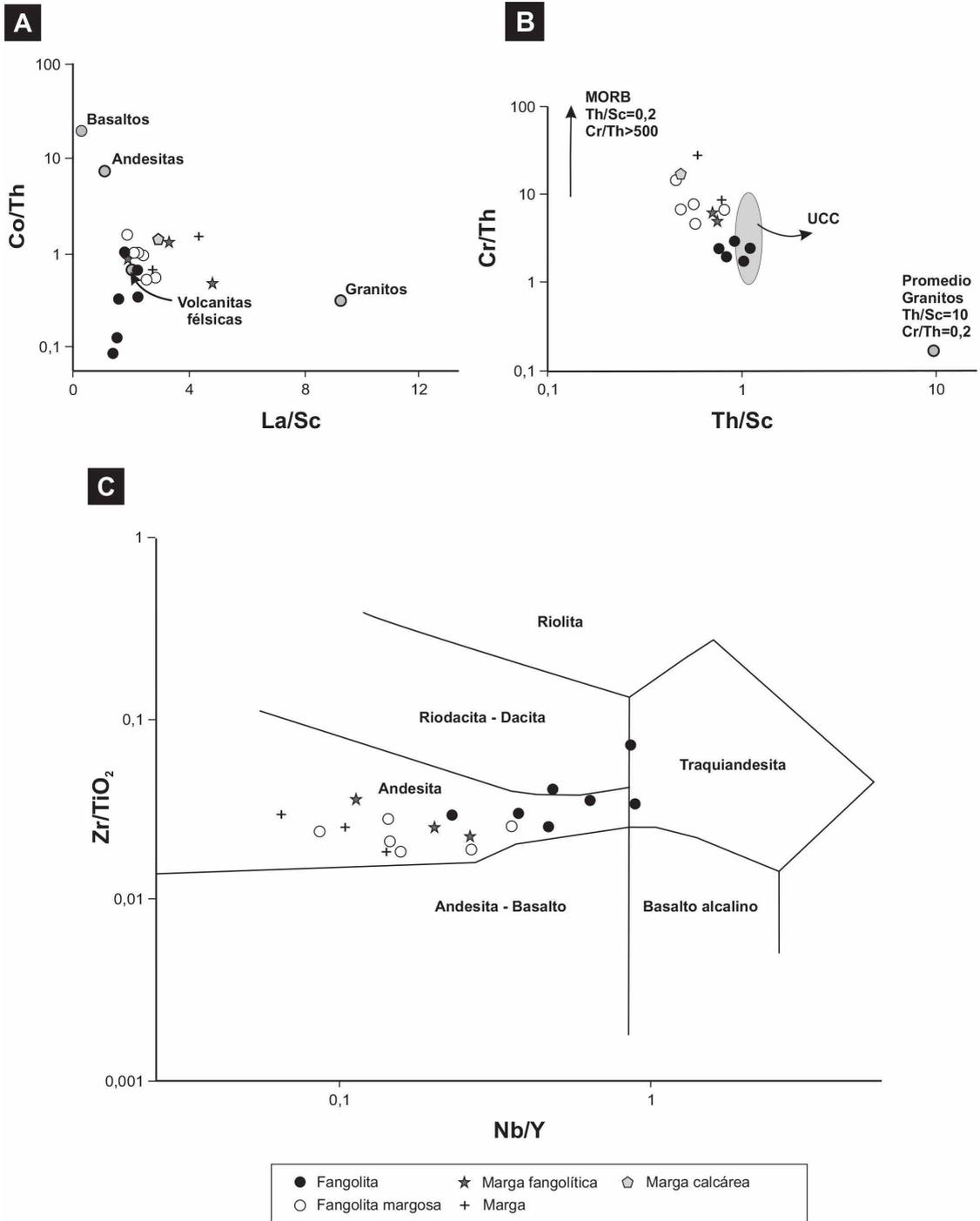


FIG. 12. **A y B.** Diagramas bivariados Co/Th versus La/Sc (Gu *et al.*, 2002) y Cr/Th versus Th/Sc (Condie, 1993; Asiedu *et al.*, 2004) que muestran la ubicación preferencial de las muestras estudiadas en campos correspondientes a rocas ígneas félsicas. Valores de referencia para la figura 12B tomados de Totten *et al.* (2000): **UCC:** corteza continental superior, **MORB:** promedio de basaltos de dorsales centro oceánicas; **C.** Diagrama bivariado Zr/TiO<sub>2</sub> versus Nb/Y de clasificación de las rocas volcánicas (Winchester y Floyd, 1977) en el que las muestras de la Formación Vaca Muerta se ubican en el campo de las composiciones intermedias.

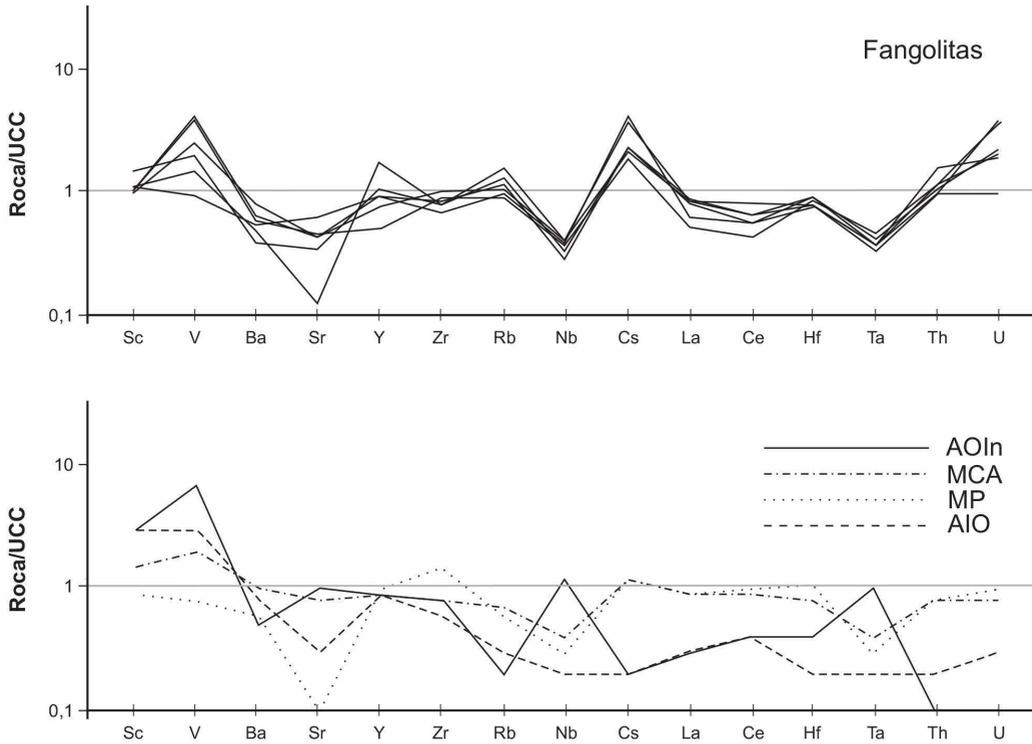


FIG. 13. Diagramas de elementos seleccionados, normalizados respecto a la corteza continental superior. La comparación entre las sedimentitas estudiadas y los contenidos modelo para margen pasivo (MP), margen continental activo (MCA), arco de islas oceánicas (AIO) y ambiente oceánico de intraplaca (AOIn) (Zhen *et al.*, 2012) muestran mayor afinidad con los valores correspondientes al margen continental activo.

intensidad de los aportes terrígenos. En particular, la relación entre  $K_2O$  versus  $Al_2O_3$  puede considerarse una medida de la contribución de argilominerales a la cuenca (Ratcliffe *et al.*, 2012) y por ende de los aportes de productos de meteorización. No obstante, debe tenerse en cuenta que tanto el potasio como el magnesio pueden haber sido captados del agua de mar (März *et al.*, 2009), por lo que resultan indicadores menos seguros de aportes detríticos. Por su parte, la fuerte correlación negativa entre el  $Al_2O_3$  y el CaO (Fig. 15) refleja la dilución mutua entre los aportes detríticos a la cuenca y la producción de material biogénico (März *et al.*, 2009).

Entre los elementos traza, se considera que el Th indica los aportes clásticos a la cuenca (cf. Takesue, 2010; Ratcliffe *et al.*, 2012). En el caso del intervalo estudiado, su mayor proporción en los tipos litológicos fangolíticos respecto a las rocas que han incorporado componentes de origen intracuenca o no terrígenos, en especial los carbonatos (Tabla 1), puede considerarse una medida de la relación entre

los aportes terrígenos y la productividad. En tanto, el enriquecimiento relativo que se manifiesta en los contenidos de Zr de las fangolitas (Tabla 1) se atribuye a los procesos de meteorización de las rocas madres y al reciclado de los residuos más estables hacia la cuenca sedimentaria, dada la elevada estabilidad del circonio (McLennan, 1989; McLennan *et al.*, 1993).

Como se comentara anteriormente, la mayor abundancia de REE en las fangolitas en comparación con las variedades enriquecidas en carbonato (Fig. 8) se considera una medida del aporte silicoclástico al sistema sedimentario (McLennan, 2001; Schulte *et al.*, 2011).

## 5.6. Geoquímica y ambiente sedimentario

El uranio guarda una estrecha relación con la materia orgánica (cf. Landais, 1996) y su mayor concentración en los sedimentos se produce cuando los períodos anóxicos son más persistentes y cuando la zona de oxígeno mínima afecta los fon-

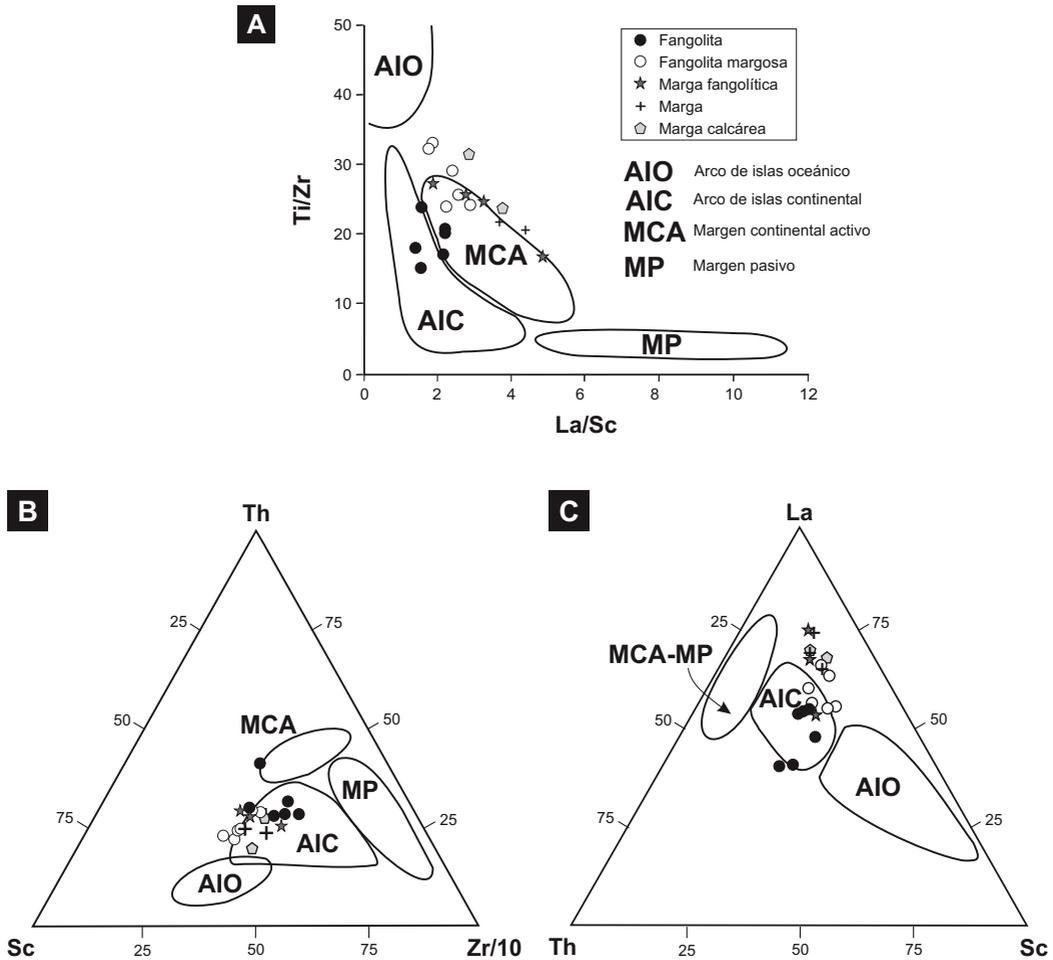


FIG. 14. **A.** diagrama bivariado Ti/Zr versus La/Sc en el que se presentan distintos campos de ambientes tectónicos de procedencia (Bhatia y Crook, 1986). Las muestras de la Formación Vaca Muerta se ubican con preferencia en el área de margen continental activo; **B.** y **C.** diagramas ternarios de áreas tectónicas de procedencia (Bhatia y Crook, 1986). En ellos las muestras de la Formación Vaca Muerta tienden a ocupar el campo de arco de islas continental.

dos marinos (Fisher y Wignall, 2001). De allí que el U es considerado una medida del contenido de materia orgánica en la roca (Ratcliffe *et al.*, 2012). La elevada proporción relativa de U en las pelitas de la Formación Vaca Muerta (Fig. 9) refleja muy posiblemente las condiciones de redox y también una baja tasa de sedimentación en la cuenca (Fisher y Wignall, 2001).

El V, por su parte, muestra también elevada proporción relativa en comparación con su contenido en la corteza (Fig. 9). Al igual que el U, permite sugerir que los sedimentos que lo contienen se han acumulado en condiciones anóxicas (Breit y Wanty, 1991; Calvert y Pedersen, 1993) y en los que es

importante el contenido de sulfuros generados por actividad orgánica. Así, en ambientes desprovistos de O y en condiciones sulfurosas, el V precipita en la forma de hidróxidos y óxidos (Tribovillard *et al.*, 2004). Estos compuestos pueden adsorberse a moléculas orgánicas o a compuestos de Fe (Morford y Emerson, 1999; Westermann *et al.*, 2010). No obstante, la total falta de correlación entre V y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en las muestras analizadas (Fig. 16) permite sugerir que este último se encuentra concentrado preferentemente con la materia orgánica. Es factible entonces que el V haya sido aportado por la circulación de aguas oceánicas más que por contribuciones terrígenas (Breit y Wanty, 1991).

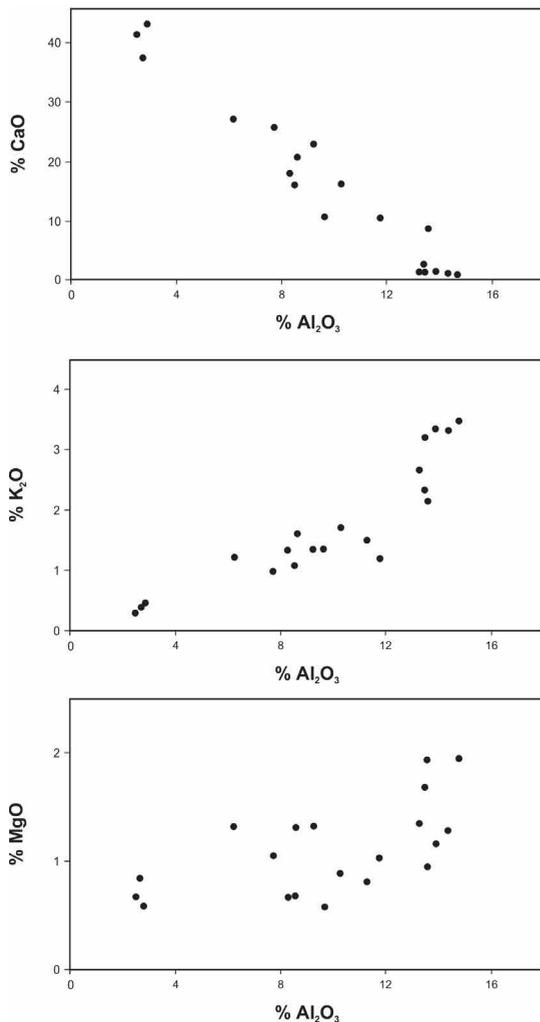


FIG. 15. Diagramas de variación de los contenidos de CaO, K<sub>2</sub>O y MgO comparados con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nótese la clara correlación positiva entre K<sub>2</sub>O y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la tendencia también positiva entre MgO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y la importante relación inversa entre CaO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Además del V, otros elementos redox-sensitivos son por ejemplo el Mo, Ni y Zn (cf. Tribovillard *et al.*, 2004; März *et al.*, 2009; Trabucho-Alexandre *et al.*, 2012). En el caso de las rocas analizadas el Mo es el que muestra proporciones sensiblemente mayores con respecto a la 'lutita promedio' (Turekian y Wedepohl, 1961), en tanto que el Ni y el Zn exhiben tenores muy variables (Tabla 1). El Mo se considera importante en la fijación biológica del N (Tuit *et al.*, 2004) y puede ser transportado al fondo marino en macromoléculas orgánicas relacionadas

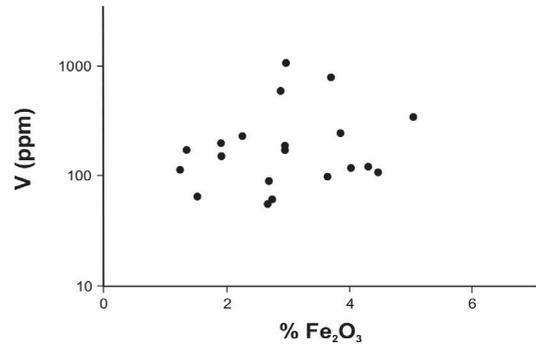


FIG. 16. Diagrama bivariado V versus Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Las muestras de la Formación Vaca Muerta no manifiestan una clara relación entre estos componentes.

con *algal blooms* (Lunau *et al.*, 2006; Dellwig *et al.*, 2007). Su concentración a partir del agua de mar se produce por incorporación a la materia orgánica en condiciones sulfhídricas (euxínicas) (Wilde *et al.*, 2004) o cuando la materia orgánica se sulfuriza (Algeo y Maynard, 2004). Los más variables tenores de Zn en los depósitos estudiados puede ser el resultado de su parcial removilización por procesos de diagénesis o de meteorización (Tribovillard *et al.*, 2006). Por su parte, en los diagramas de la figura 17 (Rimmer, 2004) las relaciones Ni/Co muestran el emplazamiento preferencial de las muestras estudiadas en el campo correspondiente a ambientes subóxicos-anóxicos.

En relación con los tipos litológicos definidos geoquímicamente, el Mo muestra el valor promedio máximo en las fangolitas margosas, los máximos medios de U, V y Ni se encuentran en las margas y fangolitas margosas, mientras que los valores promedios máximos del Ni se registran en las fangolitas margosas y margas fangolíticas (Tabla 3). Por tanto, de cinco elementos traza que son potenciales indicadores de condiciones redox, ninguno posee los valores más altos asociados con el tipo litológico que se caracteriza por los mayores porcentajes de sílice (*i.e.*, fangolitas, cf. Tablas 1, 3). De estas relaciones se deduce que probablemente en la cuenca existía una relación inversa entre factores geológicos que colaboraban en el suministro de terrígenos y aquellos que favorecían condiciones de empobrecimiento de tenores de O en la interfase agua-sedimento.

Otro de los componentes al que se le atribuye significado ambiental es el P, ya que clásicamente se vincula con la presencia de rocas con materia

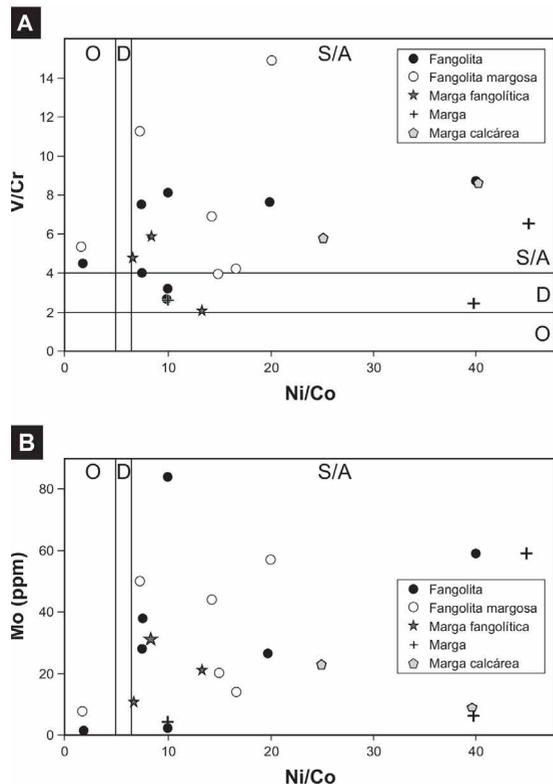


FIG. 17. Diagramas de variación V/Cr versus Ni/Co (A) y Mo versus Ni/Co (B), según Rimmer (2004). O: ambiente óxico. D: ambiente disóxico. S/A: ambiente subóxico a anóxico. Las muestras estudiadas se emplazan preferentemente en las áreas correspondientes a ambiente subóxico/anóxico.

orgánica y especialmente con la productividad superficial de fosfato autigénico (März *et al.*, 2009). El aporte de P al ambiente marino se puede producir por adsorción a moléculas de óxidos-hidróxidos de hierro en condiciones óxicas y también por la materia orgánica (fitoplancton) del propio ambiente marino (März *et al.*, 2009). Si bien el P es liberado por disolución de los compuestos de hierro y por regeneración a partir de la materia orgánica, bajo condiciones anóxicas es muy baja la capacidad de los sedimentos para almacenar y soterrar componentes fosfáticos (Anderson *et al.*, 2001; Algeo e Ingall, 2007; Meyer y Kump, 2008). En el caso de las sedimentitas estudiadas, la proporción de  $P_2O_5$  es comparativamente baja (Tabla 1), por lo que puede interpretarse que su discreto contenido se debe al dominio de condiciones redox extremas.

Entre las tierras raras, el Ce posee atributos cambiantes. La mayoría de las sedimentitas silicáticas de la Formación Vaca Muerta muestran una anomalía negativa de este elemento (Fig. 8). Este rasgo ha sido considerado de valor en la interpretación de sistemas marinos, particularmente cuando existe una alta relación agua: sedimento (Schulte *et al.*, 2011), por lo que tiende a reflejar un muy bajo ritmo de acumulación sedimentaria (Toyoda *et al.*, 1990). Además, la anomalía de Ce se toma también como una medida de las condiciones de redox en sistemas marinos (Shields y Stille, 1998), así como un indicador de la intensidad de la anoxia en paralelo

TABLA 3. FACIES, TIPOS LITOLÓGICOS Y PRINCIPALES INDICADORES DE APORTE TERRÍGENO, PRODUCTIVIDAD CARBONÁTICA Y CONDICIONES DE REDOX DE LAS REGIONES SUR Y NORTE DEL ÁREA DE ESTUDIOS.

		Sector sur (7 muestras)	Sector norte (13 muestras)
Facies sedimentarias		Pelitas verdosas y pelitas amarillentas	Pelitas gris oscuras (100%)
Tipos litológicos definidos geoquímicamente		Fangolitas (71%), margas fangolíticas (14%), margas (14%)	Fangolitas margosas (46%), margas fangolíticas (15%), margas (15%), margas calcáreas (15%), fangolitas (8%)
Indicadores de aporte terrígeno	Th promedio	11 ppm	6 ppm
	Th/U promedio	1,6	1,0
	Zr promedio	138 ppm	82 ppm
Indicadores de productividad carbonática	CaO promedio	9%	20%
	Sr promedio	206 ppm	268 ppm
	Ba promedio	271 ppm	301 ppm
Indicadores de paleo-redox	Zn promedio	520 ppm	619 ppm
	Mo promedio	29 ppm	27 ppm
	U promedio	8 ppm	8 ppm
	V promedio	138 ppm	305 ppm
	Ni promedio	42 ppm	66 ppm
	Co promedio	30 ppm	57 ppm
	Ni/Co promedio	10	14

con períodos en los que se registra ascenso del nivel del mar (Chen et al., 2012).

**6. Distribución regional de las facies de la Formación Vaca Muerta y variaciones en los aportes terrígenos, la productividad carbonática y las condiciones de redox**

Diversos estudios paleogeográficos de las sucesiones jurásico-cretácicas de la Cuenca Neuquina, y particularmente de la Formación Vaca Muerta y unidades equivalentes, han mostrado que el sector sur del área de trabajos corresponde al ámbito marginal austral de la Cuenca Neuquina, en tanto que el sector norte de la región representa a la región depocentral de la misma (cf. Legarreta y Uliana, 1991; Spalletti et al., 2000; Leanza et al., 2011).

En tal contexto, la distribución regional de las facies definidas para el intervalo basal de la Formación Vaca Muerta en el presente estudio muestra singulares atributos. Así, las facies de pelitas verdosas y de pelitas amarillentas se concentran en el sector sur de la cuenca y por tanto caracterizan al ámbito marginal; en tanto, la facies de pelitas gris oscuras se encuentra exclusivamente en la porción norte del área de trabajo y representa a los depósitos del ambiente depocentral de la cuenca (Tabla 3). Desde el punto de vista de los tipos litológicos definidos geoquímicamente las diferencias son también significativas, ya que en el sur dominan las fangolitas (71%), en tanto que en el norte las más abundantes son las fangolitas margosas (46%), registrándose

además una mayor heterogeneidad composicional (Tabla 3).

El análisis regional de la información geoquímica muestra interesantes diferencias entre los sectores sur y norte del área de estudios (Fig. 18), las que son interpretadas en términos de variaciones en la intensidad de los aportes terrígenos, en la productividad carbonática y en las condiciones de redox en la cuenca. Para este análisis se han utilizado elementos que se consideran sensibles a los mencionados factores de control y son los que se muestran en la Tabla 3.

Los contenidos de Th y Zr y los valores de la relación Th/U se han tomado como indicadores de la intensidad de los aportes terrígenos, y sus promedios son sensiblemente más elevados en las muestras correspondientes al área marginal (sur) de la Cuenca Neuquina (Tabla 3, Fig. 18). En tanto, los tenores medios de CaO, Sr y Ba son más altos en las muestras del sector norte (Tabla 3), por lo que se considera que la productividad carbonática fue comparativamente más importante en la región depocentral de la cuenca (Fig. 18). Por su parte, la mayoría de los indicadores de condiciones de redox ponen en evidencia que los ambientes con mayor deficiencia en oxígeno se encontraban en el sector depocentral de la cuenca, ya que es allí donde se detectan los más altos valores comparativos de Zn, Co, V, Ni y de la relación Ni/Co (Tabla 3, Fig. 18). En este sentido es interesante mencionar que estudios sobre microfósiles bentónicos en el intervalo considerado, muestran diferencias que pueden soportar esta interpretación. Las pelitas verdosas y

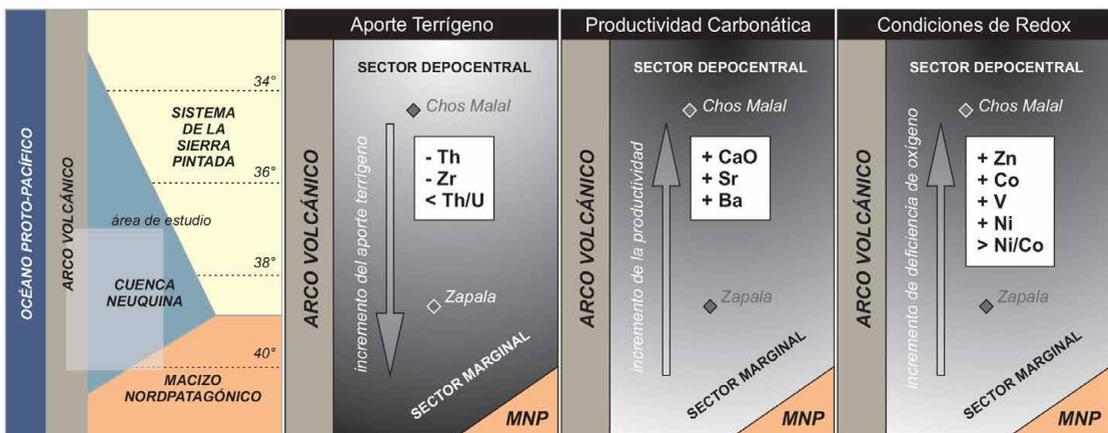


FIG. 18. Variación regional de los indicadores sobre aportes terrígenos, de productividad carbonática y de condiciones de redox en el área de estudio.

amarillentas del tramo basal en el sector sur suelen portar niveles con asociaciones mono-específicas de foraminíferos (Epistominas) que indican al menos períodos con fondos disóxicos (Hiriart *et al.*, 2013), en tanto que fangolitas gris oscuras en igual nivel estratigráfico pero más el norte (*i.e.*, localidad 8, Mallín Quemado) no portan fauna bentónica.

## 7. Discusión

Así como se definen importantes variaciones geoquímicas entre rocas silicoclásticas de diferentes tamaños de grano (cf. Cox y Lowe, 1995; Cox *et al.*, 1995; Lacassie *et al.*, 2006; Spalletti *et al.*, 2012), en esta contribución se aprecian claras diferencias composicionales entre rocas de un mismo tamaño (pelítico), las cuales varían desde eminentemente silicáticas, hasta de mezcla silicático-carbonáticas. De este modo, los análisis químicos de las rocas de grano fino de la Formación Vaca Muerta han facilitado la definición de distintos tipos litológicos entre los que existen muy sutiles diferencias que no son apreciables en el campo o en muestra de mano. Esencialmente, sobre la base de las proporciones de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaO}$  se ha logrado una clara discriminación entre fangolitas, fangolitas margosas, margas fangolíticas, margas y margas calcáreas. En tal sentido, el empleo de esta básica información geoquímica en forma sistemática podría facilitar la definición de ciclos sedimentarios (*i.e.*, aporte terrígeno *versus* productividad) crípticos o que no serían reconocibles a ojo desnudo durante las tareas de relevamiento en el campo. Es también conveniente indicar que el  $\text{K}_2\text{O}$ , el  $\text{TiO}_2$ , los componentes inmóviles tales como Th, Lu, Hf, Sc y Zr, así como las tierras raras (en especial las pesadas) se presentan con mayores contenidos en las fangolitas; en tanto que el Sr - por su afinidad con el Ca - aumenta su proporción en las sedimentitas margosas.

El índice de alteración química (CIA) de las rocas silicáticas de grano fino muestra que los materiales originales soportaron un moderado grado de intemperismo, ya que los valores determinados están cercanos o ligeramente por debajo de los correspondientes a illita y esmectita, y obviamente sugieren mezclas entre componentes detríticos primarios y secundarios.

Al igual que en diversos estudios geoquímicos de rocas sedimentarias silicoclásticas (*i.e.*, Zimmermann y Bahlburg, 2003; Armstrong-Altring *et*

*al.*, 2004; Spalletti *et al.*, 2012), se aprecia que las sedimentitas de la Formación Vaca Muerta poseen una composición muy semejante a la de la corteza continental superior. Con todo, las muestras aquí analizadas presentan contenidos comparativamente elevados de V y U.

Diversos diagramas diseñados para determinar la procedencia, así como el perfil de las tierras raras, sugieren que los materiales terrígenos han derivado de rocas ígneas corticales ácidas a intermedias. Los indicadores geoquímicos que permiten establecer el marco tectónico en el que acaeció la sedimentación no hacen más que reflejar que los depósitos se originaron en una región de margen activo con aportes desde un arco magmático continental. Aun cuando puede sostenerse que en su mayor parte estos componentes han sido aportados tanto por la denudación como por la actividad volcánica sinsedimentaria del arco magmático que flanqueó la Cuenca Neuquina por su margen occidental, es también posible que al menos parte de los detritos de origen ígneo hayan derivado de rocas volcánicas de edad triásica (Grupo Choiyoi) y jurásica temprana (sustrato Precuyano) que afloraban en las regiones del margen pasivo (suroriental) de la cuenca. Es también factible que parte de estos detritos hayan derivado de depósitos de la Formación Tordillo, incorporados a los sedimentos de la Formación Vaca Muerta durante el proceso transgresivo.

Los componentes que presentan mayores concentraciones en las fangolitas en comparación con las variedades margosas pueden ser tomados como indicadores de aportes terrígenos. Entre ellos, los elevados tenores comparativos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  sugieren generación de argilominerales como producto de alteración de componentes primarios y su transporte desde áreas emergidas hacia el ambiente marino donde tuvo lugar la sedimentación detrítica. Entre los componentes inmóviles, el Th, que muestra mayor concentración en las sedimentitas silicoclásticas, constituye una medida segura de las contribuciones terrígenas a la cuenca sedimentaria. Por su parte, procesos de alteración y concentración selectiva de resistatos son puestos en evidencia por el enriquecimiento en Zr que experimentan las fangolitas.

En lo que hace a la caracterización ambiental mediante análisis geoquímicos, conviene mencionar que en este trabajo los indicadores más sensibles han sido el U, V, Mo y la anomalía negativa de Ce

en las sedimentitas silicoclásticas por su potencialidad como indicadores de redox. Su concentración, superior a la media de la corteza superior, al igual que la preservación de la materia orgánica en la interfase sedimentaria, permite interpretar que en los ambientes de acumulación de la transgresión titoniana persistieron y/o dominaron condiciones sulfhídricas anóxicas. En relación con los tipos litológicos establecidos geoquímicamente, es importante indicar que las fangolitas, constituidas en especial por componentes silicáticos, son las que muestran los más bajos contenidos medios de los elementos indicadores de condiciones de redox.

En sentido regional, las facies de pelitas verdosas y de pelitas amarillentas, entre las que dominan ampliamente los tipos litológicos fangolíticos (con abundante material silicático) se concentran en el sector marginal (austral) de la Cuenca Neuquina, en tanto que la facies de pelitas gris oscuras, constituidas por muy diversos tipos litológicos entre los que prevalecen las fangolitas margosas, caracterizan al ámbito depocentral (sector norte del área de estudios). Los aportes terrígenos, manifestados por los contenidos de Th y Zr y los valores de la relación Th/U, son más importantes en el sector sur del área de estudios y caracterizan a las facies silicoclásticas de la zona marginal austral de la Cuenca Neuquina. Por su parte, tanto los indicadores de productividad carbonática (CaO, Sr, Ba) como la mayoría de los elementos sensibles a las condiciones de redox o de ambientes con mayor deficiencia en oxígeno (Zn, Co, V, Ni, Ni/Co) muestran sus mayores valores en el sector norte (depocentral) del área de estudios.

## 8. Conclusiones

- El presente estudio se centró en el análisis de rocas pertenecientes a la Formación Vaca Muerta, que en el campo tienen franco aspecto pelítico (sedimentitas clásticas de grano fino, menor de 62  $\mu\text{m}$ ).
- Se reconocieron tres facies: pelitas verdosas, pelitas amarillentas y pelitas gris oscuras, estas últimas notoriamente dominantes en los sectores depocentrales de la cuenca.
- El análisis geoquímico, y particularmente las proporciones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  y CaO, permitió establecer que no todas estas sedimentitas tenían carácter silicoclástico. Se definieron así tipos litológicos silicáticos (fangolitas) hasta híbridos

(margas y margas calcáreas). Entre ambos extremos composicionales, se registra toda una serie de tipos litológicos intermedios.

- Los tipos litológicos definidos muestran importantes variaciones en los contenidos de elementos traza, como Th, Lu, Hf, Sc, Zr y tierras raras (en especial las pesadas) que se presentan con mayores proporciones en las fangolitas
- La geoquímica sedimentaria ha sido influenciada por la procedencia y por las características del ambiente de sedimentación.
- En las sedimentitas de la Formación Vaca Muerta se define una derivación de los materiales detríticos a partir de rocas ácidas a intermedias de la corteza continental superior. Se infiere que el aporte se produjo desde el arco magmático ubicado hacia el flanco occidental de la cuenca, así como desde rocas volcánicas más antiguas (triásico-jurásicas) ubicadas hacia el margen suroriental de la cuenca.
- Valores elevados de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  se explican por la generación de argilominerales como productos de alteración de componentes primarios. Los aportes terrígenos quedan a la vez determinados por el contenido de Th que es sensiblemente mayor en las variedades más ricas en componentes silicoclásticos.
- Contenidos de U, V y Mo, superiores a la media de la corteza superior, así como la anomalía negativa de Ce, indican que en el ambiente sedimentario del área depocentral persistieron y/o dominaron condiciones sulfhídricas anóxicas.
- En sentido regional se definen importantes variaciones geoquímicas. En el sector marginal de la cuenca, donde dominan las fangolitas, son importantes los contenidos de los indicadores de aporte terrígeno (Th, Zr, Th/U). En el sector depocentral, caracterizado por la facies de pelitas gris oscuras, se hacen más importantes los indicadores de productividad carbonática (CaO, Sr, Ba) y de condiciones ambientales con mayor deficiencia en oxígeno (Zn, Co, V, Ni, Ni/Co).

Los resultados de este estudio geoquímico permiten postular conclusiones preliminares de índole regional que deberán ser puestas a prueba con tareas complementarias y multidisciplinarias (*i.e.*, petrográficas, de fábrica, icnológicas, paleontológicas, de geoquímica orgánica). Con todo, desde el punto de vista de la geoquímica inorgánica se concluye que los sedimentos que caracterizan a la 'cocina' de

hidrocarburos de la Formación Vaca Muerta, y muy posiblemente los suprayacentes que suelen ser el objetivo principal del 'shale oil' en la unidad, pueden mostrar significativas variaciones composicionales a escala de cuenca. Estas variaciones deberían ser tenidas en la cuenta en cualquier intento de una mejor predicción y caracterización de dichos reservorios no convencionales.

### Agradecimientos

Esta investigación ha sido financiada mediante el Proyecto PIP 112-200801-02384 (CONICET, Argentina), por el Proyecto 11-N643 del Programa de Incentivos (Universidad Nacional de La Plata, Argentina) y por el Convenio Triannual suscrito entre YPF S.A. y el Centro de Investigaciones Geológicas (CONICET-UNLP). Los autores expresan su reconocimiento a la Dra. P. Abre y a un árbitro anónimo por los importantes comentarios efectuados a la versión original de este trabajo.

### Referencias

- Algeo, T.J.; Maynard, J.B. 2004. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. *Chemical Geology* 206: 289-318.
- Algeo, T.J.; Ingall, E. 2007. Sedimentary Corg: P ratios, paleocean ventilation, and Phanerozoic atmospheric pO<sub>2</sub>. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 256: 130-155.
- Anderson, L.D.; Delaney, M.L.; Faul, K.L. 2001. Carbon to phosphorus ratios in sediments: implications for nutrient cycling. *Global Biogeochemical Cycles* 15: 65-79.
- Armstrong-Altrin, J.S.; Verma, S.P. 2005. Critical evaluation of six tectonic setting discrimination diagrams using geochemical data of Neogene sediments from known tectonic settings. *Sedimentary Geology* 177: 115-129.
- Armstrong-Altrin, J.S.; Lee, Y.I.; Verma, S.P.; Ramasamy, S. 2004. Geochemistry of sandstones from the Upper Miocene Kudankulam Formation, southern India: implications for provenance, weathering, and tectonic setting. *Journal of Sedimentary Research* 74: 285-297.
- Arthur, M.A.; Sageman, B.B. 1994. Marine black shales: depositional mechanisms and environments of ancient deposits. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 22: 499-551.
- Asiedu, D.K.; Dampare, S.B.; AsmoahSakyi, P.; Banoeng-Yakubo, B.; Osa, S.; Nyarko, B.J.B.; Manu, J. 2004. Geochemistry of Paleoproterozoic metasedimentary rocks from the Birimidiamontiferous field, southern Ghana: implications for provenance and crustal evolution at the Archean-Proterozoic boundary. *Geochemical Journal* 38: 215-228.
- Bahlburg, H.; Dobrzinski, N. 2011. A review of the Chemical Index of Alteration (CIA) and its application to the study of Neoproterozoic glacial deposits and climate transitions. *In The Geological Record of Neoproterozoic Glaciations* (Arnaud, E.; Halverson, G.P.; Shields-Zhou, G.A.; editores). Geological Society of London, Memoir 36: 81-92. Londres.
- Bhatia, M.R. 1983. Plate tectonics and geochemical composition of sandstones. *Journal of Geology* 92: 181-193.
- Bhatia, M.R.; Crook, A.W. 1986. Trace element characteristics of graywackes and tectonic setting discrimination of sedimentary basins. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 92: 181-193.
- Breit, G.N.; Wanty, R.B. 1991. Vanadium accumulation in carbonaceous rocks: a review of geochemical controls during deposition and diagenesis. *Chemical Geology* 91: 83-97.
- Brumsack, H.-J. 1980. Geochemistry of Cretaceous black shales from the Atlantic Ocean (DSDP Legs 11, 14, 36 and 41). *Chemical Geology* 31: 1-25.
- Brumsack, H.-J. 1986. The inorganic geochemistry of Cretaceous black shales (DSDP Leg 41) in comparison to modern upwelling sediments from the Gulf of California and the Black Sea. *Geologische Rundschau* 78: 851-882.
- Calvert, S.E.; Pedersen, T.F. 1993. Geochemistry of recent oxic and anoxic marine sediments: implications for the geological record. *Marine Geology* 113: 67-88.
- Chen, L.; Lin, A.; Da, X.; Yi, H.; Tsu, L.; Xu, G. 2012. Sea level changes recorded by cerium anomalies in the Late Jurassic (Tithonian) black rock series of Qiangtang Basin, north-central Tibet. *Oil Shale* 29: 18-35.
- Colodner, D.; Sachs, J.; Ravizza, G.; Turekian, K.; Edmont, J.; Boyle, E. 1993. The geochemical cycle of rhenium: a reconnaissance. *Earth and Planetary Science Letters* 117: 205-221.
- Colodner, D.; Edmont, J.; Boyle, E. 1995. Rhenium in the Black Sea: comparison with molybdenum and uranium. *Earth and Planetary Science Letters* 131: 1-15.
- Condie, K.C. 1993. Chemical composition and evolution of upper continental crust: contrasting results from surface samples and shales. *Chemical Geology* 104: 1-37.
- Cox, R.; Lowe, D.R. 1995. A conceptual review of regional-scale controls on the composition of clastic sediments and the co-evolution of continental blocks and their sedimentary cover. *Journal of Sedimentary Research* A65: 1-12.

- Cox, R.; Lowe, D.R.; Cullers, R.L. 1995. The influence of sediment recycling and basement composition on evolution of mud rock chemistry in the southwestern United States. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59: 2919-2940.
- Crusius, J.; Calvert, S.; Pedersen, T.; Sage, D. 1996. Rhenium and molybdenum enrichments in sediments as indicators of oxic, suboxic, and sulfidic conditions of deposition. *Earth and Planetary Science Letters* 145: 65-78.
- Cruz, C.E.; Robles, F.; Sylwan, C.; Villar, H.J. 1999. Los sistemas petroleros jurásicos de la Dorsal de Huincul. Cuenca Neuquina, Argentina. *In* Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos, No. 4, Actas I: 177-195. Mar del Plata.
- Cruz, C.E.; Boll, A.; Gómez Omil, R.; Martínez, E.A.; Arregui, C.; Gulisano, C.; Laffitte, G.; Villar, H.J.; 2002. Hábitat de hidrocarburos y sistemas de carga Los Molles y Vaca Muerta en el sector central de la Cuenca Neuquina, Argentina. *In* Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos, No. 5, Actas CD-Rom: 20 p. Mar del Plata.
- Cullers, R.L.; Podkovyrov, V.N. 2002. The source and origin of terrigenous sedimentary rocks in the Mesoproterozoic U1 group, southeastern Russia. *Precambrian Research* 117: 157-183.
- Dellwig, O.; Beck, M.; Lemke, A.; Lunau, M.; Kolditz, K.; Schnetger, B.; Brumsack, H.-J. 2007. Non-conservative behaviour of molybdenum in coastal waters: coupling geochemical, biological, and sedimentological processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71: 2745-2761.
- Demaison, G.; Moore, G. 1980. Anoxic environments and oil source bed genesis. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 64: 1179-1209.
- Digregorio, R.E.; Gulisano, C.A.; Gutiérrez Pleimling, A.R.; Minitti, S.A. 1984. Esquema de la evolución geodinámica de la Cuenca Neuquina y sus implicancias paleogeográficas. *In* Congreso Geológico Argentino, No. 9, Actas, S C. II: 147-162. San Carlos de Bariloche.
- Doyle, P.; Poiré, D.; Spalletti, L.; Pirrie, D.; Brenchley, P.; Matheos, S. 2005. Relative oxygenation of the Tithonian-Valanginian Vaca Muerta-Chachao formations of the Mendoza Shelf, Neuquén Basin, Argentina. *In* The Neuquén Basin: a Case Study in Sequence Stratigraphy and Basin Dynamics (Veiga, G.; Spalletti, L.; Howell, J.; Schwarz, E.; editors). Geological Society of London, Special Publication 252: 185-206. Londres.
- Etamad-Saeed, N.; Hosseini-Barzi, M.; Armstrong-Altring, J.S. 2011. Petrography and geochemistry of clastic sedimentary rocks as evidences for provenance of the Lower Cambrian Lalun Formation, Posht-e-badam block, Central Iran. *Journal of African Earth Sciences* 61: 142-159.
- Fedo, C.M.; Young, G.M.; Nesbitt, H.W. 1997. Paleoclimatic control on the composition of the Palaeoproterozoic Serpent Formation, Huronian Supergroup, Canada: a greenhouse to icehouse transition. *Precambrian Research* 86: 210-223.
- Fisher, Q.J.; Wignall, P.B. 2001. Palaeoenvironmental controls on the uranium distribution in an Upper Carboniferous black shale (*Gastrioceras listeri* Marine Band) and associated strata; England. *Chemical Geology* 175: 605-621.
- Floyd, P.A.; Leveridge, B.E. 1987. Tectonic environment of the Devonian Gramscatho basin, south Cornwall: framework mode and geochemical evidence from turbiditic sandstones. *Journal of the Geological Society of London* 144: 531-542.
- Fyffe, L.R.; Pickerill, R.K. 1993. Geochemistry of Upper Cambrian-Lower Ordovician black shale along a northeastern Appalachian transect. *Geological Society of America, Bulletin* 105: 897-910.
- Gasparini, Z.; Spalletti, L.; De la Fuente, M. 1997. Marine reptiles of a Tithonian transgression, western Neuquén Basin, Argentina. *Geobios* 30: 701-712.
- Gasparini, Z.; Spalletti, L.; Fernández, M.; De la Fuente, M. 1999. Tithonian Marine Reptiles from the Neuquén Basin: Diversity and Palaeoenvironments. *Revue de Paleobiologie* 18: 335-345.
- Gasparini, Z.; Spalletti, L.; Matheos, S.; Fernández, M.; 2002. Reptiles marinos y paleoambiente del Jurásico Superior-Cretácico Inferior en la Yesera del Tromen (Neuquén, Argentina): un caso de estudio. *In* Congreso Geológico Argentino, No. 15, Actas I: 473-478. Calafate.
- Girty, G.H.; Ridge, D.L.; Knaack, C.; Johnson, D.; Al-Riyami, R.K. 1996. Provenance and depositional setting of Paleozoic chert and argillite, Sierra Nevada, California. *Journal of Sedimentary Research* 66: 107-118.
- González López, J.M.; Bauluz, B.; Fernández-Nieto, C.; Yuste Oliete, A. 2005. Factors controlling the trace-element distribution in fine-grained rocks: the Albian kaolinite-rich deposits of the Oliete Basin (NE Spain). *Chemical Geology* 214: 1-19.
- Gu, X.X.; Liu, J.M.; Zheng, M.H.; Tang, J.X.; Qi, L. 2002. Provenance and tectonic setting of the Proterozoic turbidites in Hunan, South China: geochemical evidence. *Journal of Sedimentary Research* 72: 393-407.

- Gulisano, C.A.; Gutiérrez Pleimling, A.R.; Digregorio, R.E. 1984. Análisis estratigráfico del intervalo Tithoniano-Valanginiano (Formaciones Vaca Muerta, Quintuco y Mulichinco) en el suroeste de la provincia de Neuquén. *In Congreso Geológico Argentino*, No. 9, Actas I: 221-235. San Carlos de Bariloche.
- Harris, N.B. 2005. The Deposition of Organic Rich Sediments: Models, Mechanisms and Consequences. Society for Sedimentary Geology (SEPM), Special Publication 82: 282 p. Tulsa.
- Hatch, J.R.; Leventhal, J.S. 1992. Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) Stark Shale Member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, U.S.A. *Chemical Geology* 99: 65-82.
- Herron, M.M. 1988. Geochemical classification of terrigenous sands and shales from core or log data. *Journal of Sedimentary Petrology* 58: 820-829.
- Hiriart, L.; Ronchi, D.; Garrido, A.; Lescano, M. 2013. Nuevos hallazgos de microfósiles en sedimentitas de la Formación Vaca Muerta, Cerro Lotena (Tithoniano), Cuenca Neuquina. *In Simposio Argentino Jurásico No. 5, Libro de Resúmenes*: 31.
- Howell, J.; Schwarz, E.; Spalletti, L.; Veiga, G. 2005. The Neuquén Basin: An overview. *In The Neuquén Basin: a Case Study in Sequence Stratigraphy and Basin Dynamics* (Veiga, G.; Spalletti, L.; Howell, J.; Schwarz, E.; editors) Geological Society of London, Special Publication 252: 1-14. Londres.
- Huc, A.Y.; van Buchem, F.S.P.; Colletta, B. 2005. Stratigraphic control on source rock distribution: first and second order scale. *In The Deposition of Organic Rich Sediments: Models, Mechanisms and Consequences* (Harris, N.B.; editor). Society for Sedimentary Geology (SEPM), Special Publication 82: 225-242. Tulsa.
- Kietzmann, D.A.; Palma, R.M. 2009. Tafofacies y biofacies de la Formación Vaca Muerta en el sector surmendocino de la Cuenca Neuquina: implicancias paleoecológicas, sedimentológicas y estratigráficas. *Ameghiniana* 46: 321-343.
- Kietzmann, D.A.; Palma, R.M. 2011. Las tempestitas peloidales de la Formación Vaca Muerta (Tithoniano-Valanginiano) en el sector surmendocino de la Cuenca Neuquina, Argentina. *Latin American Journal of Sedimentology and Basin Analysis* 18: 121-149.
- Kietzmann, D.A.; Palma, R.M.; Bressan, G.S. 2008. Facies y microfácies de la rampa tithoniana-berriasiana de la Cuenca Neuquina (Formación Vaca Muerta) en la sección del Arroyo Loncoche-Malargüe, provincia de Mendoza. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 63: 696-713.
- Kietzmann, D.A.; Vennari, V.V. 2013. Sedimentología y estratigrafía de la Formación Vaca Muerta (Tithoniano-Berriasiano) en el área del cerro Domuyo, norte de Neuquén, Argentina. *Andean Geology* 40 (1): 41-65.
- Lacassie, J.P.; Hervé, F.; Roser, B. 2006. Sedimentary provenance study of the post-Early Permian to Early Cretaceous metasedimentary Duque de York Complex, Chile. *Revista Geológica de Chile* 33 (2): 199-219.
- Lamaskin, T.A.; Dorsey, R.J.; Vervoort, J.D. 2008. Tectonic controls on mudrock geochemistry, Mesozoic rocks of eastern Oregon and western Idaho, U.S.A.: implications for cordilleran tectonics. *Journal of Sedimentary Research* 78: 765-783.
- Landais, P. 1996. Organic geochemistry of sedimentary uranium ore deposits. *Ore Geology Reviews* 11: 33-51.
- Leanza, H.A. 1973. Estudio sobre los cambios faciales de los estratos limítrofes Jurásico-Cretácicos entre Loncopué y Picún Leufú, provincia del Neuquén, República Argentina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 28: 97-132.
- Leanza, H.A. 1980. The Lower and Middle Tithonian ammonite fauna from Cerro Lotena, province of Neuquén, Argentina. *Zitteliana* 5: 1-49.
- Leanza, H.A. 1981. The Jurassic/Cretaceous boundary beds in west central Argentina and their ammonite zones. *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie, Abhandlungen* 161: 62-92.
- Leanza, H.A.; Hugo, C.A. 1978. Sucesión de ammonites y edad de la Formación Vaca Muerta y sincrónicas entre los paralelos 35° y 40° l.s. Cuenca Neuquina-Mendocina. *Revista Asociación Geológica Argentina* 32: 248-264.
- Leanza, H.A.; Wiedmann, J. 1989. Nuevos ammonites del Berriasiano/Valanginiano (Cretácico Inferior) del Neuquén, Argentina. *In Cretaceous of the western Tethys* (Wiedmann, J.; editor). *In Proceedings International Cretaceous System Symposium No. 3. Tübingen* (1987): 793-810. Stuttgart.
- Leanza, H.A.; Marchese, H.G.; Riggi, J.C. 1978. Estratigrafía del Grupo Mendoza con especial referencia a la Formación Vaca Muerta entre los paralelos 35° y 40° l.s. Cuenca Neuquina-Mendocina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 32: 190-208.
- Leanza, H.A.; Sattler, F.; Martínez, R.S.; Carbone, O. 2011. La Formación Vaca Muerta y equivalentes (Jurásico tardío-Cretácico temprano) en la Cuenca Neuquina. *In Congreso Geológico Argentino*, No. 18 (Leanza, H.; Vallés, J.; Arregui, C.; Danieli, J.C.; editores).

- Geología y Recursos Naturales de la provincia del Neuquén 12: 113-129. Neuquén.
- Legarreta, L.; Gulisano, C.A. 1989. Análisis estratigráfico secuencial de la Cuenca Neuquina (Triásico superior-Terciario inferior). *In* Cuenca Sedimentarias Argentinas, Serie Correlación Geológica (Chebli, G.; Spalletti, L.A.; editores) 6: 221-243. S.M. de Tucumán
- Legarreta, L.; Uliana, M.A. 1991. Jurassic-Cretaceous marine oscillations and geometry of backarc basin fill, Central Argentine Andes. *In* Sedimentation, Tectonics and Eustasy. Sea level Changes at Active Plate Margins (Macdonald, D.I.; editor), International Association of Sedimentologists, Special Publication 12: 429-450. Oxford.
- Legarreta, L.; Uliana, M.A. 1996a. La sucesión jurásica en el centro-oeste de Argentina. Arreglo estratigráfico, secuencias y evolución paleogeográfica. *Boletín de Informaciones Petroleras*, No. 12: 66-78.
- Legarreta, L.; Uliana, M.A. 1996b. The Jurassic succession in west-central Argentina: stratal patterns, sequences and paleogeographic evolution. *Palaeogeography, Palaeoclimatology and Palaeoecology* 120: 303-330.
- Legarreta, L.; Villar, H.J. 2012. Las facies generadoras de hidrocarburos en la Cuenca Neuquina. *Petrotécnica*: 14-39.
- Lunau, M.; Lemke, A.; Dellwig, O.; Simon, M. 2006. Physical and biogeochemical controls of microaggregate dynamics in a tidally affected coastal ecosystem. *Limnology and Oceanography* 51: 847-859.
- Lundegard, P.D.; Samuels, N.D. 1980. Field classification of fine-grained sedimentary rocks. *Journal of Sedimentary Petrology* 50: 781-786.
- Macellari, C.E. 1988. Cretaceous paleogeography and depositional cycles of western South America. *Journal of South American Earth Sciences* 1: 373-418.
- März, C.; Beckmann, B.; Franke, C.; Vogt, C.; Wagner, T.; Kasten, S. 2009. Geochemical environment of the Coniacian-Santonian western tropical Atlantic at Demerara Rise. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 273: 286-301.
- Maynard, J.B.; Valloni, R.; Yu, H. 1982. Composition of modern deep sea sands from arc-related basins. *In* Trench Forearc Geology: Sedimentation and Tectonics on Modern and Ancient Plate Margins (Leggett, J.K.; editor). Geological Society of London, Special Publication 10: 551-561.
- McLennan, S.M. 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. *Reviews in Mineralogy* 21: 169-200.
- McLennan, S.M. 2001. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 2 (4). doi: 10.1029/2000GC000109.
- McLennan, S.M.; Taylor, S.R. 1991. Sedimentary rocks and crustal evolution: tectonic setting and secular trends. *Journal of Geology* 99: 1-21.
- McLennan, S.M.; Taylor, S.R.; McCulloch, M.T.; Maynard, J.B. 1990. Geochemical and Nd-Sr isotopic composition of deep-sea turbidites: crustal evolution and plate tectonic associations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54: 2015-2050.
- McLennan, S.M.; Hemming, S.R.; McDaniel, D.K.; Hanson, G.N. 1993. Geochemical approaches to sedimentation, provenance, and tectonics. *Geological Society of America, Special Paper* 284: 21-40.
- Merodio, J.C.; Spalletti, L.A. 1990. Geoquímica de pelitas: su empleo en la definición de ambientes sedimentarios y tectónicos para el Ordovícico de la Precordillera Occidental. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 45: 336-345.
- Meyer, K.M.; Kump, L.R. 2008. Oceanic euxinia in Earth History: causes and consequences. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 36: 251-288.
- Morford, J.L.; Emerson, S.R. 1999. The geochemistry of redox sensitive trace metal in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63: 1735-1750.
- Morton, A.C. 1991. Geochemical studies of detrital heavy minerals and their application to provenance studies. *In* Developments in Sedimentary Provenance Studies (Morton, A.C.; Todd, S.P.; Haughton, P.D.W.; editores). Geological Society, Special Publication 57: 31-45. Londres.
- Nakamura, N. 1974. Determination of RRE, Ba, Fe, Mg, Na and K in carbonaceous and ordinary chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 38: 757-773.
- Nawratil, A.; Gómez, H.; Larriestra, C. 2012. Key tools for black shales evaluation: geostatistics and inorganic geochemistry applied to Vaca Muerta Formation, Neuquén Basin, Argentina. *American Association of Petroleum Geologists (AAPG), International Conference & Exhibition, Paper* 1345897. Singapur.
- Nesbitt, H.W.; Young, G.M. 1982. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature* 299: 715-717.
- Parent, H.; Garrido, A.C.; Schweigert, G.; Scherzinger, A. 2011a. The Tithonian ammonite fauna and stratigraphy of Picún Leufú, southern Neuquén Basin, Argentina. *Revue de Paléobiologie* 30: 45-104.

- Parent, H.; Scherzinger, A.; Schweigert, G. 2011b. The Tithonian-Berriasian ammonite fauna and stratigraphy of Arroyo Cieneguita, Neuquén-Mendoza Basin, Argentina. *Boletín del Instituto de Fisiografía y Geología* 79-81: 21-94.
- Pettijohn, F.J. 1975. *Sedimentary Rocks*. 3<sup>rd</sup> edition. Harper and Row: 718 p. New York.
- Piper, D.Z. 1994. Seawater as the source of minor elements in black shales, phosphorites and other sedimentary rocks. *Chemical Geology* 114: 95-114.
- Ratcliffe, K.T.; Wright, A.M.; Schmidt, K. 2012. Application of inorganic whole-rock geochemistry to shale resource plays: an example from the Eagle Ford Shale Formation, Texas. *The Sedimentary Record*: 10 (2): 4-9.
- Rimmer, S.M. 2004. Geochemical paleoredox indicators in Devonian-Mississippian black shales, Central Appalachian Basin (U.S.A.). *Chemical Geology* 206: 373-391.
- Roser, B.P.; Korsch, R.J. 1985. Plate tectonics and geochemical composition of sandstones: a discussion. *Journal of Geology* 93: 81-84.
- Roser, B.P.; Korsch, R.J. 1986. Determination of tectonic setting of sandstone-mudstone suites using SiO<sub>2</sub> content and K<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O ratio. *Journal of Geology* 94: 635-650.
- Roser, B.P.; Korsch, R.J. 1988. Provenance signatures of sandstone-mudstone suites determined using discriminant function analysis of major-element data. *Chemical Geology* 67: 119-139.
- Roser, B.P.; Cooper, R.A.; Nathan, S.; Tulloch, A.J. 1996. Reconnaissance sandstone geochemistry, provenance, and tectonic setting of the Lower Paleozoic terranes of the West Coast and Nelson, New Zealand. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics* 39: 1-16.
- Ryan, K.M.; Williams, D.M. 2007. Testing the reliability of discrimination diagrams for determining the tectonic depositional environment of ancient sedimentary basins. *Chemical Geology* 242: 103-125.
- Scasso, R.A.; Alonso, M.S.; Lanés, S.; Villar, H.J.; Lippai, H. 2002. Petrología y geoquímica de una ritmita marga-caliza del Hemisferio Austral: El Miembro Los Catutos (Formación Vaca Muerta), Tithoniano medio de la Cuenca Neuquina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 57: 143-159.
- Schulte, P.; Scheibner, C.; Speijer, R.P. 2011. Fluvial discharge and sea-level changes controlling black shale deposition during the Paleocene-Eocene Thermal Maximum in the Dababiya Quarry section, Egypt. *Chemical Geology* 285: 167-183.
- Shields, G.; Stille, P. 1998. Stratigraphic trends in cerium anomaly in authigenic marine carbonates and phosphates: diagenetic alteration or seawater signal? *In Goldschmidt Conference*: 1387-1388. Toulouse.
- Spalletti, L.; Veiga, G.; Gasparini, Z.; Schwarz, E.; Fernández, M.; Matheos, S. 1999a. La rampa marina de la transición Jurásico-Cretácico en la Cuenca Neuquina (Argentina): Facies anóxicas, procesos deposicionales y herpetofauna. *Boletín*, No. 5. Simposio Cretácico do Brasil y *In Simposio sobre Cretácico de América del Sur*, No. 1: 345-348. Universidad Estadual Paulista (UNESP), Campus Río Claro.
- Spalletti, L.; Gasparini, Z.; Veiga, G.; Schwarz, E.; Fernández, M.; Matheos, S. 1999b. Facies anóxicas, procesos deposicionales y herpetofauna de la rampa marina titoniano-berriasiana en la Cuenca Neuquina (Yesera del Tromen), Neuquén, Argentina. *Revista Geológica de Chile* 26: 109-123.
- Spalletti, L.; Franzese, J.; Matheos, S.; Schwarz, E. 2000. Sequence stratigraphy of a tidally-dominated carbonate-siliciclastic ramp: The Tithonian of the southern Neuquén Basin, Argentina. *Journal of the Geological Society* 157: 433-446.
- Spalletti, L.; Queralt, I.; Matheos, S.; Colombo, F.; Maggi, J. 2008a. Sedimentary petrology and geochemistry of siliciclastic rocks from the Upper Jurassic Tordillo Formation (Neuquén Basin, western Argentina): implications for provenance and tectonic setting. *Journal of South American Earth Sciences* 25: 440-463.
- Spalletti, L.; Veiga, G.; Schwarz, E.; Franzese, J. 2008b. Depósitos de flujos gravitacionales subácueos de sedimentos en el flanco activo de la Cuenca Neuquina durante el Cretácico Temprano. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 63: 442-453.
- Spalletti, L.; Limarino, C.O.; Colombo Piñol, F. 2012. Petrology and geochemistry of Carboniferous siliciclastics from the Argentine Frontal Cordillera: A test of methods for interpreting provenance and tectonic setting. *Journal of South American Earth Sciences* 36: 32-54.
- Takesue, R.K. 2010. Terrigenous sediment provenance from geochemical tracers, south Molokai reef flat, Hawaii. *United States Geological Survey, Open-File Report* 2010-1155: 17 p.
- Taylor, S.R.; McLennan, S.M. 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell: 312 p. Londres.
- Totten, M.W.; Hanan, M.A.; Weaver, B.L. 2000. Beyond whole-rock geochemistry of shales: The importance of assessing mineralogic controls for revealing tectonic discriminants of multiple sediment sources for the Ouachita Mountain flysch deposits. *Geological Society of America, Bulletin* 112: 1012-1022.

- Toyoda, K.; Nakamura, Y.; Masuda, A. 1990. Rare earth elements of Pacific pelagic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54: 1093-1103.
- Trabucho-Alexandre, J.; Dirx, R.; Veld, H.; Klaver, G.; de Boer, P.L. 2012. Toarcian black shales in the Dutch Central Graben: record of energetic, variable depositional conditions during an oceanic anoxic event. *Journal of Sedimentary Research* 82: 104-120.
- Tribovillard, N.; Riboulleau, A.; Lyons, T.; Baudin, F. 2004. Enhanced trapping of molybdenum by sulfurized marine organic matter of marine origin in Mesozoic limestones and shales. *Chemical Geology* 213: 385-401.
- Tribovillard, N.; Algeo, T.J.; Lyons, T.; Riboulleau, A. 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: an update. *Chemical Geology* 232: 12-32.
- Tuit, C.; Waterbury, J.; Ravizza, G. 2004. Diel variation of molybdenum and iron in marine diazotrophic cyanobacteria. *Limnology and Oceanography* 49: 978-990.
- Turekian, K.K.; Wedepohl, K.H. 1961. Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. *Geological Society of America Bulletin* 72: 175-192.
- Vergani, G.D.; Tankard, A.J.; Belotti, H.J.; Welsink, H.J. 1995. Tectonic evolution and paleogeography of the Neuquén Basin, Argentina. In *Petroleum Basins of South America* (Tankard, A.J.; Suárez Soruco, R.; Welsink, H.J.; editors). American Association of Petroleum Geologists, Memoir 62: 383-402. Tulsa.
- Weaver, C.E. 1931. Paleontology of the Jurassic and Cretaceous of West Central Argentina. University of Washington, Memoir 1: 1-469. Seattle.
- Weissert, H.; Erba, E. 2004. Volcanism, CO<sub>2</sub> and paleoclimate: a Late Jurassic-Early Cretaceous carbon and oxygen isotope record. *Journal of the Geological Society* 161: 695-702.
- Westerman, S.; Föllmi, K.B.; Adatte, T.; Matera, V.; Schnyder, J.; Fleitmann, D.; Fiet, N. Ploch, I.; Duchamp-Alphonse, S. 2010. The Valanginian δ13C excursion may not be an expression of a global oceanic anoxic event. *Earth and Planetary Science Letters* 290: 118-131.
- Wilde, P.; Lyons, T.W.; Quinby-Hunt, M.S. 2004. Organic carbon proxies in black shales: molybdenum. *Chemical Geology* 206: 167-176.
- Winchester, J.A.; Floyd, P.A. 1977. Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements. *Chemical Geology* 20: 325-343.
- Yrigoyen, M.R. 1991. Hydrocarbon resources of Argentina. In *Petrotecnia, World Petroleum Congress*, No. 13, Special Issue: 38-54. Buenos Aires.
- Zhen, Y.; Zongqi, W.; Quanren, Y.; Tao, W.; Xianqing, G. 2012. Geochemical constraints on the provenance and depositional setting of the Devonian Liuling Group, East Qinling Mountains, Central China: implications for the tectonic evolution of the Qinling Orogenic Belt. *Journal of Sedimentary Research* 82: 9-20.
- Zimmermann, U.; Bahlburg, H. 2003. Provenance analysis and tectonic setting of the Ordovician clastic deposits in the southern Puna Basin, NW Argentina. *Sedimentology* 50: 1079-1104.
- Zimmermann, U.; Luna Tula, G.; Marchioli, A.; Narváez, G.; Olima, H.; Ramírez, A. 2002. Análisis de la procedencia de la Formación Falda Ciénaga (Ordovícico Medio, Puna Argentina) por petrografía sedimentaria, elementos trazas e isotopía de Nd. *AAS Revista* 9 (2): 165-188.