

ESTUDIO SOBRE EL ORIGEN DE LAS CONCENTRACIONES ANÓMALAS DE CO₂ EN EL ÁREA DEL CERRO BAYO DE LA SIERRA NEGRA (CUENCA NEUQUINA)

**Mariano Augusto^{1,2}, Daniel Yagupsky^{1,3}, Diego Winocur^{1,4}, Jonathan Tobal^{1,4}, Felipe Calatayud Basualdo⁵,
Manuel Fantín⁵, Federico González Tomassini¹**

1: Departamento de Ciencias Geológicas, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, Pabellón II, 1428EHA, Buenos Aires. magusto@gl.fcen.uba.ar

2: GESVA, Instituto de Estudios Andinos "Don Pablo Groeber" (IDEAN)

3: Laboratorio de Modelado Geológico, Instituto de Estudios Andinos "Don Pablo Groeber" (IDEAN)

4: Laboratorio de Tectónica Andina, Instituto de Estudios Andinos "Don Pablo Groeber" (IDEAN)

5: Chevron Argentina. fcfe@chevron.com, mfantin@chevron.com

Palabras clave: Cerro Bayo de la Sierra Negra, Dióxido de Carbono, Gases Nobles, Magmatismo de Retroarco, Cuenca Neuquina

ABSTRACT

Study of the origin of anomalous CO₂ concentrations in Cerro Bayo de la Sierra Negra area (Neuquén Basin)

In the Cerro Bayo de la Sierra Negra area (Neuquén Basin, Argentina), anomalous high levels of CO₂ (65-90%) were recognized in operating oil wells. The hydrocarbon gases are found in proportions lower than 25%, with methane $\delta^{13}\text{C}$ values ranging between -43 and -38 ‰ and the distribution of $\delta^{13}\text{C}$ values for C1 - C3 alkanes that denote an organic thermogenic origin for light hydrocarbons. In contrast, CO₂ shows $\delta^{13}\text{C}$ values between -4 and -8 ‰ and suggest an inorganic origin with contributions of magmatic and carbonatic origin. The values of $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratio in these gases are between 3.7 and 5.1 R/Ra, indicating high proportion of mantle derived He. The high relative contents of He relative to N₂-Ar allowed to identify inorganic sources of these gases involves both deep magmatic mantle derived and cortical material. These values are consistent with the "plume" of low resistivity model associated with a mantle flow would affect the study area and the thermal characteristics of the region. It is possible the interaction processes between magmatic fluids ascending and Mulichinco and Vaca Muerta formations, favor the additional release of CO₂ from carbonate and organic matter of these units. Thus, the deep magmatic mantle derived source is recognized as the responsible source (directly and indirectly) for the CO₂ accumulations in the study area. Variations and areal distribution of CO₂ would be related to a local structural control, zones with structural damage would favor circulation and accumulation of deep origin fluids, enriched in CO₂ and strongly related to the development of the thermal anomaly.

INTRODUCCIÓN

El área de estudio se extiende hacia el norte de la provincia del Neuquén y sur de Mendoza,

zona de Cuenca Neuquina caracterizada por su riqueza hidrocarburífera. Esta región presenta la particularidad de contar con rocas ígneas hipabisales que constituyen un objetivo importante tanto como rocas reservorio, dadas las altas producciones obtenidas en ellas, como por su influencia termal en el proceso de maduración de la materia orgánica (Comeron *et al.* 2002; González *et al.* 2005; Pángaro *et al.* 2005; Rodríguez Monreal *et al.* 2009; Delpino y Bermúdez 2009). La zona de estudio se encuentra limitada al oeste por el frente de la faja plegada y corrida y el volcán Tromen (Figura 1), al este por el volcán Auca Mahuida y la Sierra de Chachahuén; al norte limita con la altiplanicie del Payún y al sur con el cierre norte del Dorso de los Chihuidos y el lineamiento Cor-taderas. En la Figura 1 se muestra la ubicación de la comarca y se ilustran los centros magmáticos reconocidos, entre los que se destaca el Cerro Bayo de la Sierra Negra (o Cerro Bayo), las unidades aflorantes, las principales estructuras de superficie y las edades recopiladas.

El centro magmático Cerro Bayo es la fuente de donde propagan un enjambre de filones capa, diques radiales y diques concéntricos que en su conjunto forman un lacolito tipo “árbol de Navidad” (González y Aragón 2000). El emplazamiento del lacolito es responsable de la formación de la estructura que da lugar a la trampa estructural del yacimiento El Trapial (Orchuela *et al.* 2003; Cechich 2005; Valenzuela *et al.* 2011).

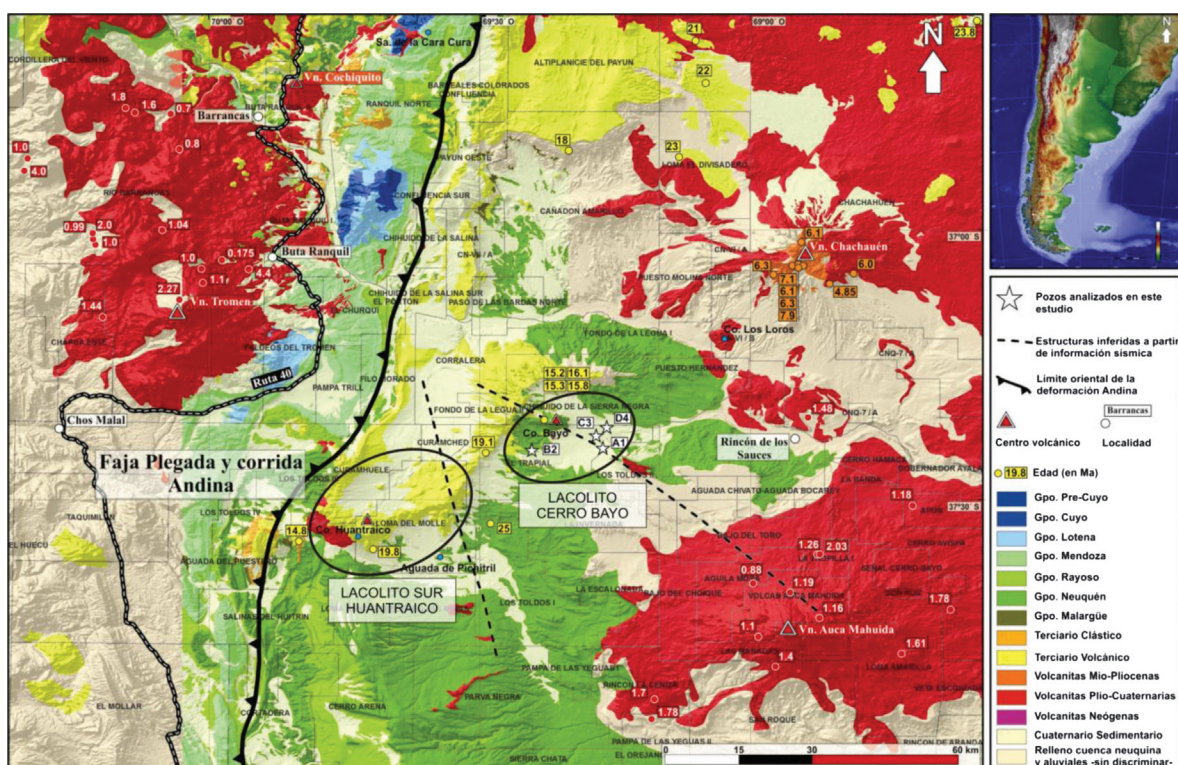


Figura 1. Mapa geológico confeccionado a partir de la bibliografía existente, con topografía sobrepuesta en transparencia. Se representan edades radimétricas compiladas correspondientes a los principales eventos magmáticos ocurridos entre el Mioceno y el Cuaternario.

En este marco, si bien la composición gaseosa de la mayoría de los pozos productores del área se caracteriza por la presencia de gases hidrocarburos enriquecidos en metano (CH₄) con proporciones variables de CO₂, los pozos cercanos al centro magmático Cerro Bayo registran concentraciones extraordinarias de CO₂ (Valenzuela *et al.* 2011; Crotti *et al.* 2007). Fuera de los ambientes volcánicos activos, la acumulación y emisión natural de grandes volúmenes de CO₂ (superior al 20 % en volumen) es un fenómeno relativamente atípico. Sin embargo, áreas con emisiones gaseosas con altos contenidos de CO₂ han sido reportadas en la literatura para cuencas sedimentarias desarrolladas en distintos ambientes geológicos (Thrasher y Fleet 1995; Wycherley *et al.* 1999; Gilfillan *et al.* 2008). En el área aledaña de Sierra Chata, Rooney *et al.* (1999) señala contenidos de hasta 35 % de CO₂ en pozos de producción de gases hidrocarburos desde las areniscas cretácicas de Mulichinco.

A pesar de la información disponible respecto de este tipo de ejemplos, en muchos reservorios naturales de CO₂ las fuentes de origen de este compuesto y los procesos que dan lugar a su acumulación son aún poco entendidos. Esto se debe parcialmente a los múltiples orígenes posibles para el CO₂ en gases naturales, cuya génesis puede involucrar tanto fuentes orgánicas como inorgánicas. Entre ellas se incluyen procesos como metanogénesis, biodegradación de hidrocarburos, decarboxilación de kerógeno, oxidación de hidrocarburos, decarbonatación de calizas y desgasado de cuerpos magmáticos (Jenden *et al.* 1993; Sano y Marty 1995; Li *et al.* 2008; Aarnes *et al.* 2010). Para lograr determinar el origen de las especies de C se analiza tanto la composición química como isotópica de las acumulaciones gaseosas. Así como el $\delta^{13}\text{C}$ de los alcanos livianos permite identificar el origen de los mismos, el $\delta^{13}\text{C}$ del CO₂ (referida como $\delta^{13}\text{C-PDB} \text{ ‰}$) permite discriminar las distintas fuentes involucradas en su génesis. En función de estos parámetros Rooney *et al.* (1999) sugiere aportes de origen magmático para el CO₂ en el área de Sierra Chata. Sin embargo, la identificación solamente a partir de datos isotópicos del C no está exenta de incertidumbres y puede llevar a interpretaciones ambiguas. Para salvar este inconveniente, los datos de isótopos estables del carbono se analizan en conjunto con la composición química e isotópica de gases nobles (He, Ne, Ar) y no reactivos como el N₂, ya que de esta manera se pueden lograr diagnósticos más ajustados sobre la proveniencia del fluido (Giggenbach 1997; Li *et al.* 2008; Gilfillan *et al.* 2008).

En este trabajo, se utilizó información química e isotópica de muestras de gases tomadas de pozos del yacimiento El Trapial (Figura 1), y se analizó con particular detalle un grupo de cuatro pozos caracterizados por altas concentraciones de CO₂ (A1, B2, C3 y D4). El objetivo fue determinar el origen de estas concentraciones anómalas, y plantear un modelo preliminar que permita comprender las variables que condicionan su distribución.

MARCO GEOLÓGICO

Tectónica y Magmatismo Regional

La evolución geológica del área de estudio, y por lo tanto sus características geoquímicas y estructurales, se encuentra estrechamente relacionada a la evolución tectónico-magmática del retroarco neuquino-mendocino (Ramos y Kay 2006; Kay *et al.* 2006; Kay y Copeland 2006; Folguera y Ramos 2009).

De acuerdo con el modelo evolutivo propuesto por Kay *et al.* (2006) (Figura 2), los productos magmáticos del Mioceno temprano presentan signatura de arco hacia el oeste (cuenca de intra-arco de Cura Mallín). Sin embargo, hacia el antepaís para este período (entre los 24 y los 20 Ma), las sierras Negra y Filo Morado en la Sierra de Huantraico, y la región de La Matancilla y Chachahuén, sufren un significativo vulcanismo alcalino, que los autores asocian a un régimen de esfuerzos extensional. Estos basaltos de retroarco presentan rasgos geoquímicos de intraplaca (OIB), sin evidencias de componentes de subducción en su fuente mantélica (Kay y Copeland 2006). Los grandes volúmenes eruptados y sus conos de erupción monogénicos, o bien poligénicos simples, son considerados consistentes con una corteza delgada bajo un régimen extensional, lo que beneficiaría un tránsito directo a la superficie.

Los magmas de retroarco activos entre los 20 y los 15 Ma, en cambio, registran fuertes componentes asociados a subducción. Este pulso es el principal responsable del gran complejo volcánico que generó las secuencias de Huantraico, junto con las andesitas Pichi Tril. La concentración de estas últimas al SE de la Sierra de Huantraico estaría marcando su principal centro eruptivo. Los lacolitos de Sur Huantraico y Cerro Bayo pertenecen a este grupo y son interpretados como resultado de una somerización transitoria de la losa subducida, cuyo clímax habría ocurrido en el Mioceno tardío-Plioceno temprano con la erupción de magmas con signatura de arco en la Sierra de Chachahuén, ubicada a 500 km de la trinchera. Las edades radimétricas existentes (Figura 2) muestran que los diques vinculados al centro eruptivo Huantraico (Formación Desfiladero Negro) tienen entre 25 y 18 Ma, al igual que parte de las rocas volcánicas afectadas por el plegamiento del sinclinal de Huantraico (Formación Palaoco). Por otro lado, el vulcanismo vinculado al centro Cerro Bayo (Formación Pichi Tril) tienen edades entre 18 y 15 Ma y produce un endomamiento que afecta claramente a las volcanitas del sinclinal de Huantraico y de la Sierra Negra (Formación Palaoco). Esto sugiere que el magmatismo principal del centro magmático Sur Huantraico es anterior al último pulso andino que generó el sinclinal. Éste, por ende, tiene que haber sido posterior a los 18 Ma (Cristallini *et al.* 2013). La estructura del Cerro Bayo parece ser netamente magmática y no estar afectada por la tectónica andina (Cristallini *et al.* 2013), lo que podría ocurrir por tratarse de una estructura posterior a la misma, o simplemente porque la deformación no se propagó hasta este sector.

El ángulo normal de la subducción se restablece durante el Plio-Cuaternario (Figura 3), acompañado por la fusión de productos mantélicos contaminados asociados a los campos volcánicos del Auca Mahuida y la Payunia, y a la reducción en los componentes de arco en los magmas del volcán Tromen. Kay *et al.* (2006) entienden este fenómeno como el resultado de la inyección de astenósfera caliente generada durante el proceso del citado empinamiento de la losa.

Folguera *et al.* (2007, 2008) plantean que este vulcanismo se asocia a una extensión general que tiene lugar en el retroarco, donde las fallas normales y fosas extensionales controlarían el emplazamiento de los magmas bajo un régimen de *roll-back* negativo de la trinchera. Otro autores muestran en cambio que el régimen de esfuerzos es eminentemente compresivo en esta región (Cobbold y Rossello 2003; Galland *et al.* 2007; Guzmán *et al.* 2007; Messenger *et al.* 2010).

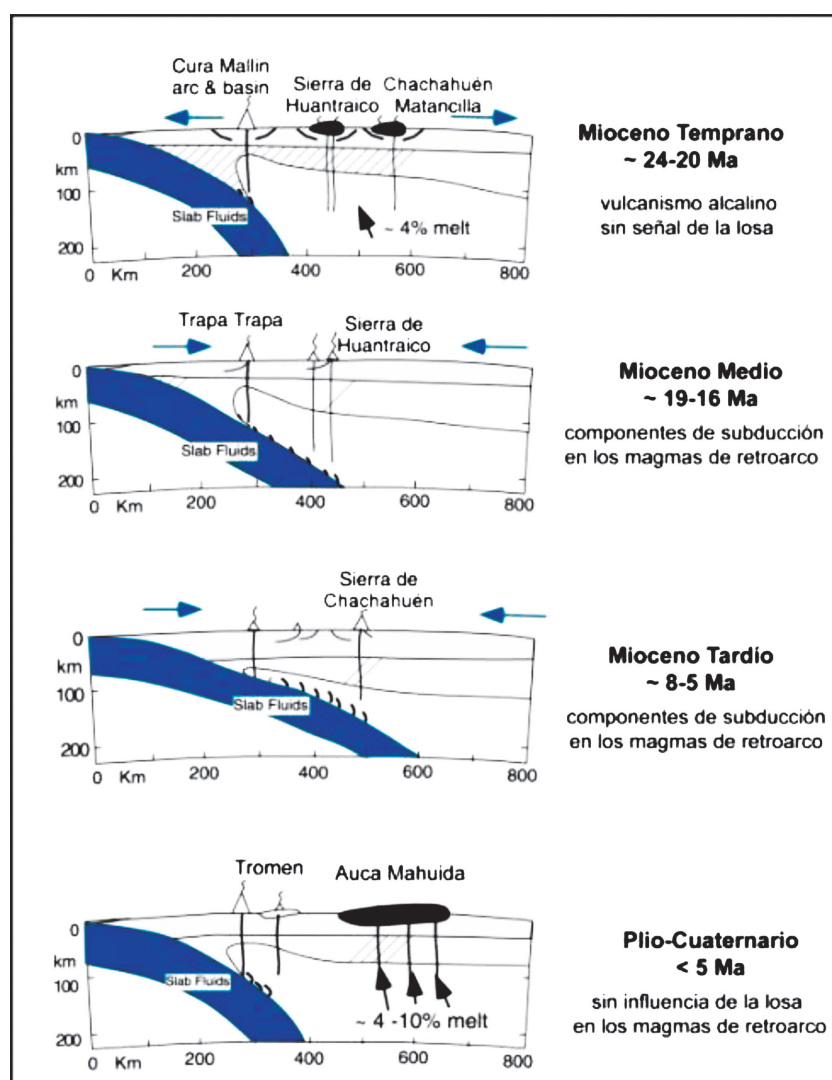


Figura 2. Secciones tectónicas esquemáticas a los ~37°30'S para 4 etapas, desde el Mioceno Temprano al Presente (tomado de Kay *et al.* 2006). Se ilustra el modelo de variación en el ángulo de subducción y magmatismo asociado discutido en el texto. Los centros magmáticos simbolizados en blanco tienen signatura geoquímica de arco o retroarco; aquellos en negro tienen signaturas de intraplaca.

Estudios magnetotelúricos a la latitud del campo volcánico de la Payunia (36.5°S) muestran un rasgo de alta conductividad por debajo del campo volcánico (Figura 3a; Burd *et al.* 2008). Esta “pluma” se enraíza a más de 200 km de profundidad, por encima de la proyección de la placa subducida de Nazca y cuya zona de afectación tendría implicancias al área de estudio y aledaños. Los datos magnetotelúricos de Burd *et al.* (2014) muestran dos rasgos de alta conductividad (Figura 3b): el denominado SWAP (*shallow western asthenospheric plume*) se encuentra próximo a la superficie, por debajo de la Caldera del Payún Matru y del volcán Tromen, e inclina al Oeste, en dirección a la placa subducida de Nazca; el denominado DEEP (*deep eastern plume*) se aproxima a la superficie por debajo del Auca Mahuida e inclina hacia el Este hasta alcanzar los 400 km de profundidad y probablemente se conecte con la placa subducida. El área de interés para este trabajo se encuentra entre ambas anomalías. Burd *et al.* (2014) sugieren que éstas podrían conectarse en niveles corticales superficiales, y plantean que la configuración descrita respondería al flujo mantélico impuesto entre la losa subducida y la litósfera al empinarse la primera (Figura 3b).

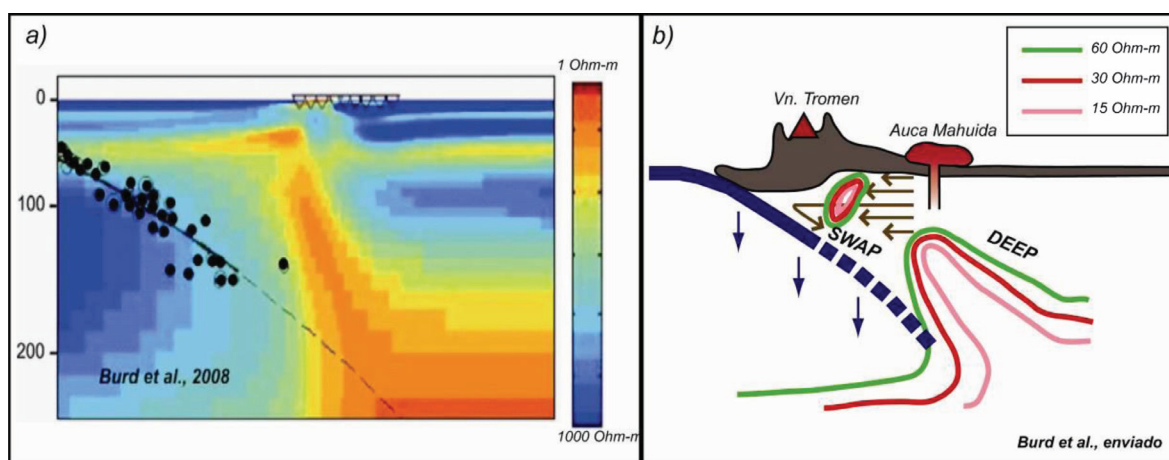


Figura 3. Relevamientos magnetotelúricos del retroarco entre 35° y 39°S a) “pluma” de baja resistividad, b) Contornos de iso-resistividad para el SWAP (*shallow western asthenospheric plume*) y el DEEP (*deep eastern plume*). Se muestra con flechas azules el empinamiento de la placa de Nazca; y en vectores marrones las direcciones de flujo del manto (Burd *et al.* 2008, 2014).

MARCO TEÓRICO

Geoquímica de especies de C y Gases Nobles

La mayoría de las acumulaciones gaseosas naturales con contenidos de CO₂ inferiores al 10 % v/v presentan valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ inferiores a -10 ‰ y están asociadas a fuentes mayormente de origen orgánico. En contraste, la signatura isotópica del carbono en acumulaciones

con altos contenidos de CO₂ (superiores al 20 % v/v) presenta valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ relativamente más pesados de entre 0 y -10‰, sugiriendo un origen inorgánico resultante tanto de reacciones metamórficas sobre depósitos carbonáticos como de una fuente de origen magmático (Clayton 1991; Thrasher y Fleet 1995). De la misma forma, cuando los contenidos de CO₂ son extraordinariamente altos (superando el 60 %), los valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ tienden a ubicarse en el rango de solapamiento entre el desgasado magmático y la descarbonatación de calizas, impidiendo identificar la fuente principal.

Por este motivo, la interpretación del origen del CO₂ únicamente a partir de los datos isotópicos del carbono se vuelve ambigua, ya que, aunque el valor promedio del $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ CO₂ de origen mantélico se encuentra entre -4 y -8‰, este valor también podría resultar de una mezcla de fluidos con distintos orígenes cuyos valores isotópicos sean superiores (carbonático) e inferiores (orgánico) al promedio magmático. Sin embargo, cuando los datos de isótopos estables del carbono se analizan en conjunto con la composición química e isotópica de gases nobles (He, Ne, Ar) y no-reactivos como el N₂, pueden dar diagnósticos mucho más ajustados sobre la proveniencia del fluido (Li *et al.* 2008; Gilfillan *et al.* 2008).

Los gases nobles y no-reactivos tienen particular importancia como trazadores naturales de fluidos sub-superficiales, ya que son químicamente inertes y sus composiciones isotópicas no son modificadas por reacciones químicas desde que son liberadas de la fuente de origen. Solo las abundancias de estos pueden ser modificadas de acuerdo con las fuentes intervinientes y esto favorecerá la identificación del origen. Entre estos elementos, tal vez los de mayor relevancia sean He, Ne y Ar, particularmente en las investigaciones que involucran la identificación de gases de origen magmático entre aquellos de origen cortical y/o atmosféricos. En el caso del helio, se debe a que la relación isotópica $^3\text{He}/^4\text{He}$ es considerada como un indicador sensible de gases de origen profundo, sea mantélico o cortical, dada su baja concentración atmosférica. Contrariamente, el Ne y el Ar presentan valores atmosféricos notablemente mayores que cualquiera de las otras dos posibles fuentes de origen terrestre, mantélica y/o cortical.

El helio tiene dos isótopos de relevancia: ^3He y ^4He . El decaimiento radioactivo de uranio (^{235}U y ^{238}U) y torio (^{232}Th) da lugar a la emisión de ^4He (en forma de partícula “alfa”), mientras que la producción radiogénica de ^3He puede considerarse despreciable en cualquier ambiente terrestre. De esta manera, se asume a todo ^3He como de origen primordial y su principal reservorio es el manto terrestre. La corteza continental es rica en uranio y torio, que generan cantidades significativas de ^4He en forma permanente. El valor de la relación $^3\text{He}/^4\text{He}$ en aire es $1,40 \times 10^{-6}$, y es el valor que frecuentemente se utiliza como norma (Ra). Debido a la alta producción de ^4He , se considera que la relación isotópica de helio en granitos, u otras rocas corticales ricas en uranio, controla la composición isotópica de He en las descargas gaseosas en ambientes continentales estables cuyos valores oscilan entre 0,1 y 0,01 R/Ra (donde R es la relación $^3\text{He}/^4\text{He}$ en la muestra y Ra es el valor referencia del aire). Por otro lado, los gases

y basaltos de dorsales centro-oceánicas y *hotspots* están relativamente enriquecidos en ^3He comparados con el helio del aire, con valores generalmente cercanos a 8 R/Ra pero que pueden exceder los 20 R/Ra en algunos hotspots (Bottinga y Javoy 1990; Javoy y Pineau 1991; Giggenbach 1996, 1997).

El aporte de origen magmático profundo puede ser evaluado con mayor detalle analizando la relación R/Ra en función de la relación isotópica $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$. En este caso, la dispersión de los valores de la relación $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ se explican en términos de las 3 fuentes posibles de He: 1) un componente profundo, derivado directamente de la fuente magmática mantélica; 2) un componente radigénico o cortical, proveniente de la roca de caja involucrada entre la fuente magmática y la superficie; 3) un componente atmosférico, que puede aportar tanto vía acuíferos someros como el ingreso de aire directamente desde atmósfera (Giggenbach 1996, 1997; Hilton *et al.* 2002; Snyder *et al.* 2004). Complementariamente, las características composicionales de la fuente que alimenta el sistema puede ser evaluada en función de los contenidos relativos de las principales especies volátiles inertes y no reactivas He - N_2 - Ar. En este caso la presencia de Ar se asocia con la componente meteórica y/o atmosférica, ya que el aporte desde cualquier otra fuente se puede considerar despreciable. El N_2 es asociado a un origen magmático de tipo andesítico característico de zonas de subducción, mientras que el He indica contribuciones que pueden asignarse a un origen mantélico o cortical según su composición isotópica como se señaló anteriormente (Giggenbach 1996).

En ambientes donde se identifica una alimentación magmática activa se puede estimar las proporciones de aporte de las distintas fuentes que estarían generando estas acumulaciones gaseosas, y particularmente el enriquecimiento en CO_2 , según un modelo de mezcla de tres componentes (Sano y Marty 1995) que involucra las principales fuentes de aporte: 1) sedimentos enriquecidos en materia orgánica, 2) un fuente magmática profunda con características de manto, 3) material cortical enriquecido en carbonatos. El modelo de mezcla de tres componentes se desarrolla considerando las siguientes ecuaciones:

$$(\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2})_{\text{medido}} = f_{\text{O}} \times (\delta^{13}\text{C})_{\text{O}} + f_{\text{M}} \times (\delta^{13}\text{C})_{\text{M}} + f_{\text{C}} \times (\delta^{13}\text{C})_{\text{C}} \quad (1)$$

$$1/(\text{CO}_2/^3\text{He})_{\text{medido}} = f_{\text{O}} \times 1/(\text{CO}_2/^3\text{He})_{\text{O}} + f_{\text{M}} \times 1/(\text{CO}_2/^3\text{He})_{\text{M}} + f_{\text{C}} \times 1/(\text{CO}_2/^3\text{He})_{\text{C}} \quad (2)$$

$$1 = f_{\text{O}} + f_{\text{M}} + f_{\text{C}} \quad (3)$$

donde f_{O} , f_{M} y f_{C} corresponden a la fracción de aporte de materia orgánica, magmática y carbonática, respectivamente. Los valores considerados para el $\delta^{13}\text{C}$ y la relación $\text{CO}_2/^3\text{He}$ de cada una de las tres fuentes corresponden al valor medio de los rangos establecidos para cada una de ellas de acuerdo a valores globales. Donde los valores de $\delta^{13}\text{C}$ son 0 ± 2 ‰, 6.5 ± 2 ‰ y 30 ± 10 ‰ para las componentes carbonática, magmática y orgánica, respectivamente. Mientras que para relación

CO₂/³He los valores promedio son de $1.5 \cdot 10^9$, para la componente magmática y $1 \cdot 10^{13}$ para las componentes orgánica y carbonática.

METODOLOGÍA Y RESULTADOS

Las muestras de gas con valores anómalos de CO₂ de entre 60 y 90% analizadas en este estudio provienen de 4 pozos (A1, B2, C3, D4) ubicados en el yacimiento El Trapial, en el área del Cerro Bayo de la Sierra Negra, Cuenca Neuquina. Todos ellos asociados a petróleo, y corresponden a gas disuelto recogido como fase gaseosa en la cabeza de pozo. Las muestras tomadas fueron analizadas para la determinación de química total, involucrando tanto especies orgánicas como inorgánicas, y para la determinación de la composición isotópica de $\delta^{13}\text{C}$ (‰ V-PDB) de las especies de carbono CO₂, C₁, C₂ y C₃, $\delta^{15}\text{N}$ (‰ ATM) en N₂, y para todo el espectro de gases nobles. Para el muestreo se utilizó la tecnología IsoTubes[®] y las muestras fueron analizadas según las metodologías analíticas de IsoTechLabs (<http://www.isotechlabs.com/applications/energy/>).

A continuación se presentan los datos de composición química (Tabla 1) e isotópica (Tablas 2 y 3) de las muestras gaseosas tomadas en cuatro pozos de la zona de estudio que presentaban anomalías de enriquecimiento en CO₂.

Pozo muestra	Fecha muestreo	He %	H ₂ %	Ar %	O ₂ %	CO ₂ %	N ₂ %	CO %	C ₁ %	
A1	24/05/2013	0,007	nd	0,004	nd	66,08	0,47	nd	25,51	
B2	24/05/2013	0,002	nd	0,006	0,017	89,13	0,31	nd	6,02	
C3	24/05/2013	0,001	0,06	0,006	0,024	72,10	0,22	nd	19,90	
D4	24/05/2013	0,004	nd	0,002	0,015	88,71	0,43	nd	8,81	
Pozo muestra	Fecha muestreo	C ₂ %	C ₂ H ₄ %	C ₃ %	C ₃ H ₆ %	iC ₄ %	nC ₄ %	iC ₅ %	nC ₅ %	C ₆ + %
A1	24/05/2013	3,34	nd	1,98	nd	0,307	0,875	0,293	0,392	0,753
B2	24/05/2013	1,14	nd	1,02	nd	0,235	0,637	0,260	0,341	0,890
C3	24/05/2013	2,71	nd	2,30	nd	0,461	1,08	0,325	0,354	0,467
D4	24/05/2013	0,881	nd	0,501	nd	0,086	0,206	0,068	0,076	0,213

Tabla 1. Composición química (en %) de la fase gaseosa de los pozos indicados. nd: no determinado.

Pozo	Fecha	³ He	⁴ He	²⁰ Ne	⁴⁰ Ar	⁸⁴ Kr	¹³² Xe	³⁶ Ar				
muestra	muestreo	(x 10 ⁻¹²)	(x 10 ⁻⁶)	(x 10 ⁻⁹)	(x 10 ⁻⁶)	(x 10 ⁻⁹)	(x 10 ⁻⁹)	(x 10 ⁻⁶)				
A1	24/05/2013	427	69,9	73	41,9	2,874	0,164	0,106				
B2	24/05/2013	171	24,3	134	57,4	4,853	0,313	0,174				
C3	24/05/2013	69	13,4	115	58,1	4,391	0,315	0,169				
D4	24/05/2013	255	40,6	46	21,6	1,351	0,113	0,052				
Pozo	Fecha	³ He/ ⁴ He	²⁰ Ne	²¹ Ne	³⁸ Ar	⁴⁰ Ar	⁸⁶ Kr	¹³⁰ Xe	⁴ He	⁴ He	²⁰ Ne	⁸⁴ Kr
muestra	muestreo	R/Ra	²² Ne	²² Ne	³⁶ Ar	³⁶ Ar	⁸⁴ Kr	¹³² Xe	²⁰ Ne	³⁶ Ar	³⁶ Ar	³⁶ Ar
A1	24/05/2013	4,39	9,72	0,0298	0,188	396	0,303	0,154	959	661	0,69	0,027
B2	24/05/2013	5,07	9,63	0,0289	0,193	329	0,301	0,141	181	139	0,77	0,028
C3	24/05/2013	3,69	9,77	0,0310	0,193	344	0,304	0,182	117	79	0,68	0,026
D4	24/05/2013	4,52	9,74	0,0304	0,206	415	0,309	0,158	883	781	0,88	0,026

Tabla 2. Abundancia isotópica de los gases nobles en ccSTP/cc. cc: centímetros cúbicos, STP: *standart temperature and pressure*. Se indican relaciones isotópicas. R: relación $^3\text{He}/^4\text{He}$ de la muestra, Ra: relación $^3\text{He}/^4\text{He}$ del aire ($1,4 \times 10^{-6}$).

Pozo muestra	Fecha muestreo	$\delta^{15}\text{N}$ ‰	$\delta^{13}\text{C}_1$ ‰	$\delta^{13}\text{C}_2$ ‰	$\delta^{13}\text{C}_3$ ‰	$\delta^{13}\text{CO}_2$ ‰	MO%	CA%	M%
A1	24/05/2013	0,5	-42,78	-36,02	-32,58	-4,39	0	30	70
B2	24/05/2013	2,8	-38,44	-32,07	-30,31	-6,34	16	58	26
C3	24/05/2013	0,1	-41,14	-32,25	-30,26	-8,09	25	61	16
D4	24/05/2013	2,8	-40,21	-32,12	-29,90	-5,23	9	52	39

Tabla 3. Valores de $\delta^{15}\text{N}$ en N_2 (‰ ATM), de $\delta^{13}\text{C}$ en $\text{C}_1 - \text{C}_3$ (‰ V-PDB) y $\delta^{13}\text{C}$ en CO_2 (‰ V-PDB). Se indican los porcentajes de aporte desde las tres fuentes posibles de origen del CO_2 para cada muestra, calculados partir del modelo de mezcla de 3 componentes (ver texto). MO%: contribución desde sedimentos enriquecidos en materia orgánica, CA%: contribución desde material carbonático, M%: contribución magmática de afinidad mantélica.

DISCUSIÓN

Características geoquímicas e isotópicas

La composición isotópica de los gases hidrocarburos livianos se encuentra controlada cinéticamente debido a que los enlaces $^{12}\text{C}-^{12}\text{C}$ son ligeramente menos estables que los enlaces $^{12}\text{C}-^{13}\text{C}$. Por lo tanto los gases hidrocarburos que son generados por *cracking* termal usualmente muestran un progresivo empobrecimiento en ^{13}C desde el n-butano al propano, etano y metano (Clayton 1991; Tang *et al.* 2000). Los gases hidrocarburos que presentan este ordenamiento normal de valores de $\delta^{13}\text{C}$ ‰ ($\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3 < \delta^{13}\text{C}_4$) son considerados de origen orgánico, mientras

que cuando son generados a partir de fuentes múltiples este ordenamiento no se presenta o es incluso inverso (Jenden *et al.* 1993; Dai 1992). Todas las muestras gaseosas en estudio de la zona del lacolito Cerro Bayo muestran un ordenamiento normal de $\delta^{13}\text{C}$ ‰ de los gases alcanos (Tabla 2), con valores de $\delta^{13}\text{C}_1$ entre -38 y -43 ‰ significativamente menores que el valor de corte empírico de entre gases de origen orgánico-inorgánico de -25 ‰. Por lo tanto, los gases hidrocarburos si bien aparecen en proporciones menores dentro de la composición de la muestra igualmente presentan un origen orgánico.

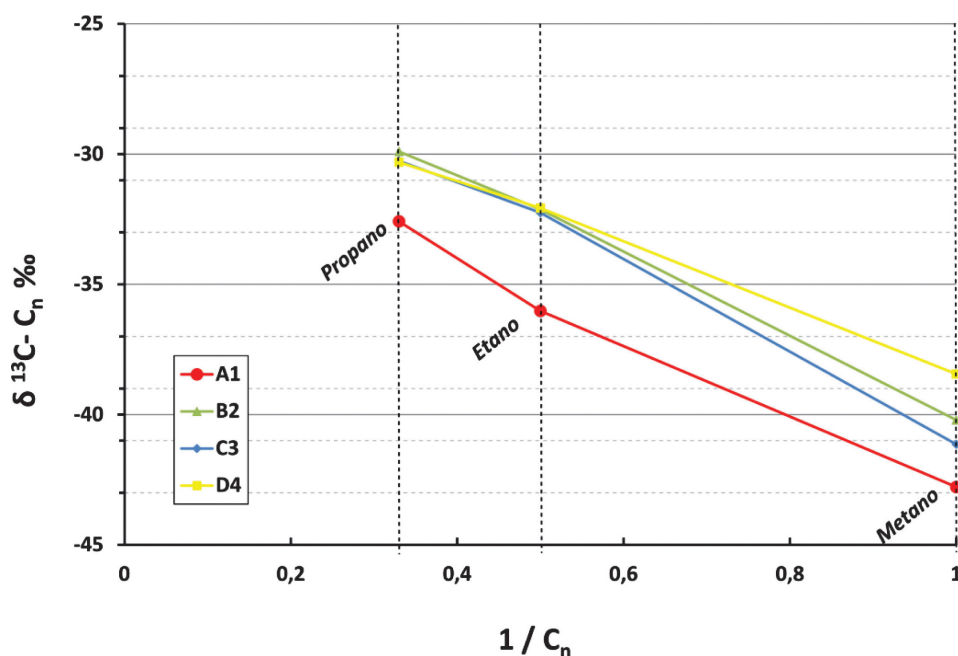


Figura 4. Diagrama $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_n$ vs $1/\text{C}_n$ para los pozos analizados. Se observa la composición isotópica decreciente para los hidrocarburos gaseosos livianos propano, etano y metano (Chung *et al.* 1988).

Basado en la premisa de que los gases hidrocarburos se forman por cracking termal de la materia orgánica, y que las relaciones isotópicas del carbón son controladas por efectos cinéticos durante la formación, Chung *et al.* (1988) derivó teóricamente una ecuación de fraccionamiento isotópico, validada en laboratorio, para los hidrocarburos gaseosos livianos (C_5-C_1) con un patrón decreciente en un diagrama $\delta^{13}\text{C}_n$ ‰ vs $1/\text{C}_n$ llamada “*natural gas plot*”. Como se observa en la Figura 4, a pesar de los altos contenidos de CO₂ de los pozos en estudio (A1, B2, C3 y D4) los gases hidrocarburos presentes en las mismas muestras presentan un patrón que indica que los gases orgánicos son principalmente termogénicos.

Los pozos en análisis (A1, B2, C3 y D4; Figura 1) presentan contenidos de CO₂ entre 65 y 90 % con valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ de -4 a -8 ‰ (Tablas 1 y 2). En la Figura 5 se muestra un modelo de mezcla preliminar de tipo binario, donde se consideran un *end-member* orgánico de $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_{2(\text{PDB})}$

$-30 \pm 10 \text{ ‰}$ e inorgánico de $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_{2(\text{PDB})}$ $-6,5 \pm 2 \text{ ‰}$ según la ecuación:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = \delta^{13}\text{C}_A X + \delta^{13}\text{C}_B (1-X) \quad (4)$$

donde X corresponde al porcentaje de CO_2 orgánico en la muestra y $\delta^{13}\text{C}_A$ y $\delta^{13}\text{C}_B$ corresponden a la composición isotópica del carbono del CO_2 de origen orgánico e inorgánico, respectivamente. En la Figura 5 se observa claramente que los gases de estos pozos altamente enriquecidos en CO_2 presentan una dispersión isotópica que no se ajusta a la mezcla binaria, sugiriendo que la fuente inorgánica no es única y que estaría controlada por una combinación de aportes de origen magmático y carbonático. Entre ellos, el pozo A1, si bien presenta los menores contenidos de CO_2 (66 %), también presenta los más altos valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ ($-4,39 \text{ ‰}$), sugiriendo un aporte casi nulo de CO_2 de origen orgánico pero imposibilitando determinar los aportes desde otras fuentes no consideradas en el modelo de mezcla binaria.

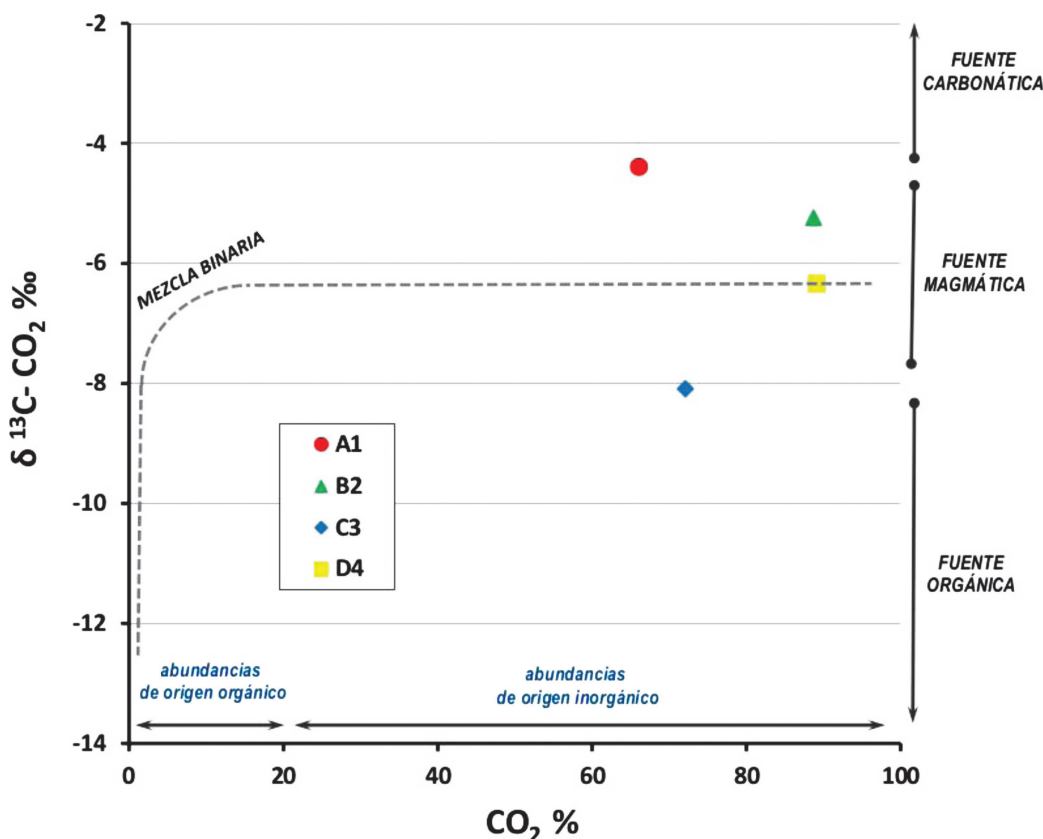


Figura 5. Diagrama binario $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ vs CO_2 %. Se señala la línea de mezcla binaria entre las componentes orgánica e inorgánica y los rangos porcentuales de CO_2 para los mismos (ver texto). Se indican los rangos isotópicos para las fuentes "Orgánica", "Magmática" y "Carbonática" según Sano y Marty (1995).

Los pozos del área del Cerro Bayo enriquecidos en CO₂, presentan valores isotópicos de He que varían entre 3,7 y 5 R/Ra, indicando que la fuente de aporte de estos gases tiene una fuerte contribución de origen magmático profundo, con valores que superan el 50 % de He manto derivado. El aporte de origen magmático profundo puede ser evaluado con mayor detalle analizando la relación R/Ra en función de la relación isotópica ⁴He/²⁰Ne (Figura 6). En la Figura 6 se identifica el dominio de un aporte de origen magmático profundo, y considerando una mezcla binaria entre un valor representativo para los pozos de 4 R/Ra y una contribución atmosférica (A-M 4R/Ra), se observa que la fracción de aire en la composición es inferior a 0,04 y por tal motivo puede considerarse despreciable.

En ambientes magmáticos activos -arcos volcánicos actuales-, los valores isotópicos del He de $4,5 \pm 2$ R/Ra se asocian a fuentes magmáticas evolucionadas de tipo andesíticas (Hilton *et al.* 2002; Snyder *et al.* 2004). Sin embargo, si bien el área de trabajo tiene una rica historia eruptiva en el pasado geológico reciente, no forma parte del arco volcánico actual. Por otra parte, como se mencionó anteriormente, el área sí presenta vulcanismo de retroarco Plio-Cuaternario (Kay *et al.* 2006), por lo cual las características de la eventual fuente magmática de los gases de la zona de estudio deben ser evaluadas con mayor detalle.

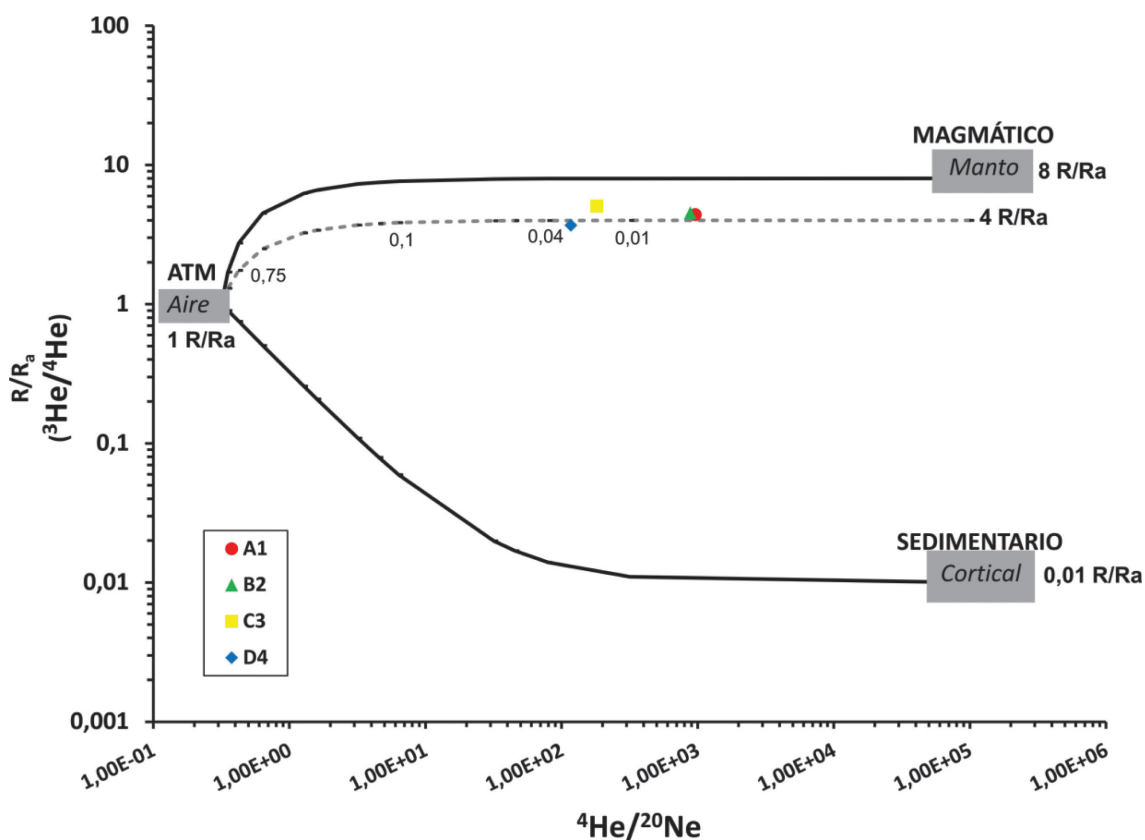


Figura 6. Diagrama R/Ra vs ⁴He/²⁰Ne. Se indican los dominios "Aire", "Manto" y "Cortical". Se señalan líneas de mezcla entre campos para la identificación de contaminación atmosférica y con el valor correspondiente a 4 R/Ra representativo de los valores de las muestras (ver texto).

En el diagrama ternario $10\text{He-N}_2/100\text{-Ar}$ de la Figura 7 se puede identificar la participación de los distintos tipos de ambientes involucrados en la contribución de la composición gaseosa. En el diagrama se señala también un campo comprendido entre valores atmosféricos extremos, correspondientes a los valores aceptados para el Aire ($\text{N}_2/\text{Ar} = 84$) y las aguas saturadas en aire ASW ($\text{N}_2/\text{Ar} = 34$).

El diagrama ternario de la Figura 7 indica que la fuente magmática que alimenta las emisiones gaseosas se encuentra relativamente empobrecida en N_2 , y por lo tanto no involucra magmas evolucionados de tipo andesíticos. El enriquecimiento relativo en He, asociado a los valores R/R_a indicados anteriormente, sugiere una fuente magmática no evolucionada de características mantélicas y contribución radiogénica desde material cortical. La participación del ambiente atmosférico es nuevamente una fracción menor.

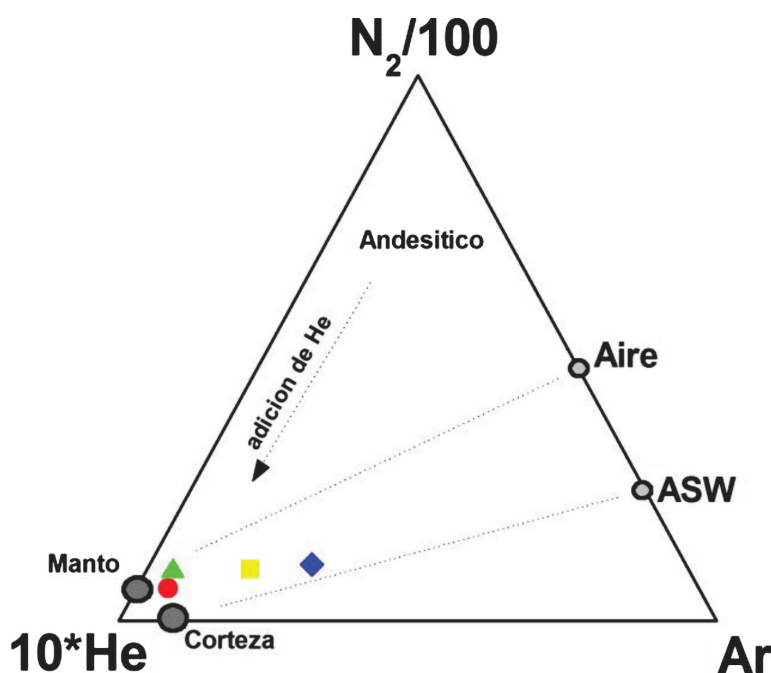


Figura 7. Diagrama ternario $10\text{He-N}_2/100\text{-Ar}$. Se indican los dominios “Andesítico”, “Manto” y “Cortical” y las relaciones N_2/Ar del “Aire” y las aguas saturadas en aire “ASW” (*Air Saturated Water*) según Giggenbach (1991 y 1997). Se señalan líneas de “adición He” y campo de aporte de aguas meteóricas.

De acuerdo con las características geoquímicas e isotópicas observadas se puede considerar una fuente principalmente inorgánica para las emisiones gaseosas de los pozos enriquecidos en CO_2 . Esta fuente inorgánica se la identifica con un origen primario de tipo magmático profundo, de características mantélicas, con contribuciones significativas desde material cortical. En ambientes donde se identifica una alimentación magmática activa se puede estimar las proporciones de aporte de las distintas fuentes que estarían generando estas

acumulaciones gaseosas, y particularmente el enriquecimiento en CO₂, según un modelo de mezcla de tres componentes (Sano y Marty 1995) que involucra las principales fuentes de aporte: 1) sedimentos enriquecidos en materia orgánica, 2) un fuente magmática profunda con características de manto, 3) material cortical enriquecido en carbonatos (Figura 8). Los porcentajes de aporte de cada una de las tres componentes para la acumulación de CO₂ determinados mediante este modelo se presentan en la Tabla 3, y su dispersión se observa en el diagrama de la Figura 8.

El modelo indica que las tres fuentes contribuyen a la acumulación de CO₂ en porcentajes variables, con excepción de la muestra perteneciente al pozo A1 (66% de CO₂), cuyos valores indican un aporte despreciable a partir de materia orgánica y una componente inorgánica controlada por un aporte dominante desde la fuente magmática profunda, de hasta un 70%, y una fuente de origen carbonático aportando en un 30%. En los 4 casos analizados la componente inorgánica es la dominante y presenta aportes variables de la fuente magmática que van desde un 15 hasta un 70%, mientras que la fuente orgánica es en todos los casos una componente subordinada en la acumulación de CO₂ con aportes máximos de hasta un 25% (Tabla 3 y Figuras 8 y 9). Si bien se ha analizado en detalle la composición gaseosa de sólo

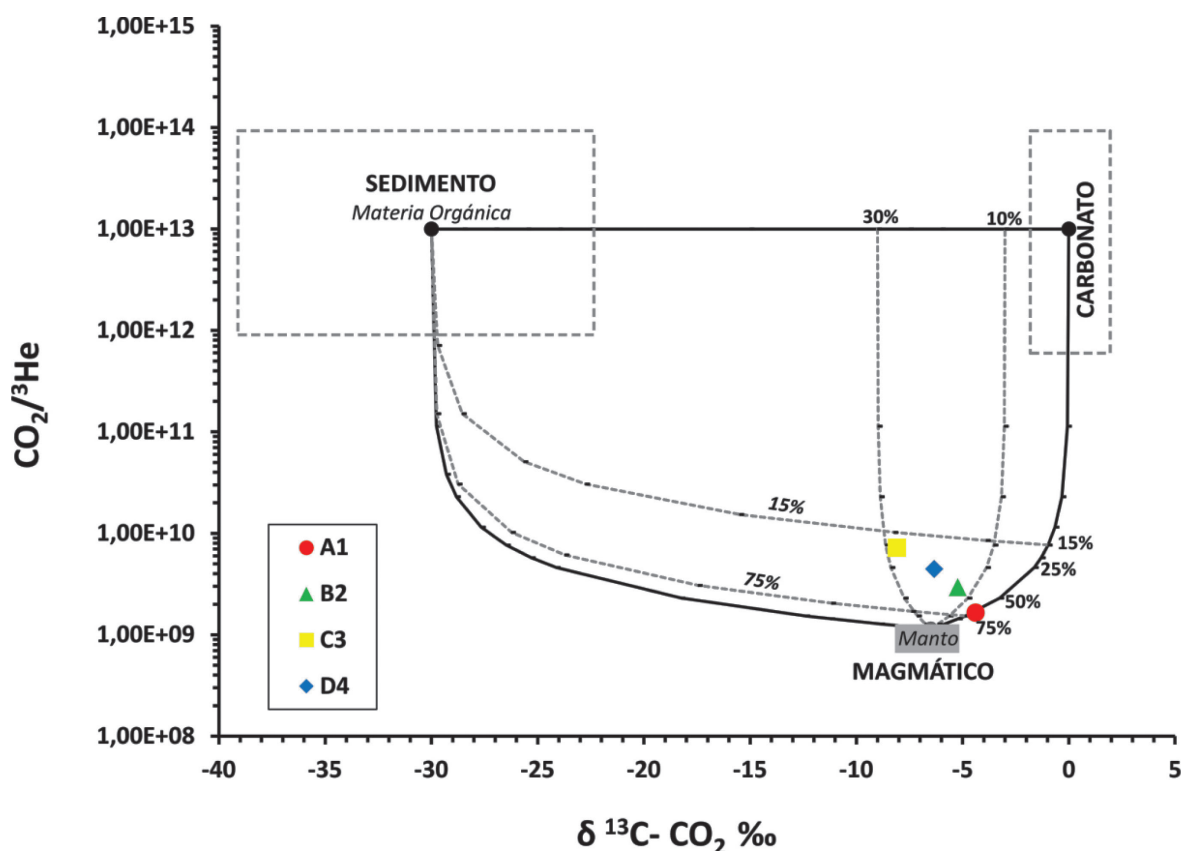


Figura 8. Diagrama $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ vs $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$. Se indican los campos de “Manto”, “Carbonato” y “Materia Orgánica” según Sano y Marty (1995). Se señalan líneas de mezcla entre los campos para distintos porcentajes de aporte (ver texto).

4 pozos de la región, en la Figura 8 se observa una tendencia que indica que a medida que en la componente inorgánica aumenta el aporte de origen carbonático, simultáneamente aumenta el aporte de origen orgánico.

De acuerdo con la tendencia de variación de aportes arriba mencionada, se observa para los pozos D4, C3 y B2 que aunque las concentraciones de CO_2 son aún mayores que las del pozo A1 los aportes de origen magmático son relativamente menores. El pozo D4 presenta concentraciones de hasta 89 % de CO_2 , sin embargo el porcentaje de aporte de origen magmático disminuye al 39 %, mientras que los aportes de origen carbonático y orgánico aumentan a un 52 y 9 % respectivamente. En el pozo B2 también presenta concentraciones de hasta un 89 % de CO_2 , con porcentajes de aporte de origen magmático de un 26 % y contribuciones de origen carbonático y orgánico de 58 y 16 % respectivamente. El pozo C3 presenta concentraciones de CO_2 de un 72 %, pero con los menores valores de aporte de origen magmático con 16 %, mientras que los aportes de origen carbonático y orgánico ascienden a 61 y 25 % respectivamente.

Considerando que las unidades de la columna con contenido carbonático significativo (Formaciones Mulichinco y Vaca Muerta) presentan contenidos de materia orgánica, es posible que los procesos de interacción entre los fluidos de origen magmático ascendentes y estas unidades

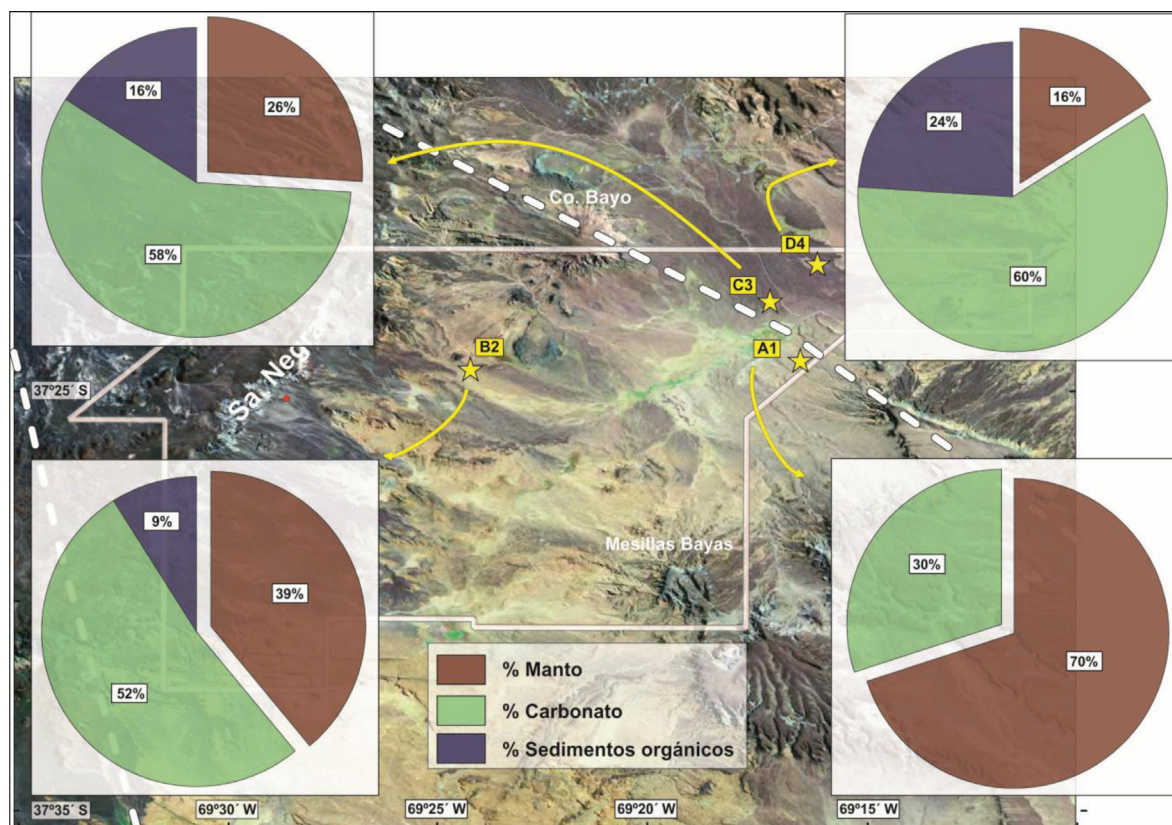


Figura 9. Porcentajes de aporte de las distintas fuentes de origen de CO_2 en los pozos analizados, determinado a partir del modelo de mezcla en función de valores isotópicos y abundancias relativas.

favorezcan la liberación adicional de CO₂ desde el carbonato y la materia orgánica contenida. Procesos asociados como la decarboxilación de kerógeno, oxidación de hidrocarburos y decarbonatación de limestones y calizas son procesos que potencialmente podrían generar y liberar CO₂, haciendo que los porcentajes de aporte desde las fuentes carbonáticas y orgánicas se incrementen simultáneamente (Jenden *et al.* 1993; Sano y Marty 1995; Li *et al.* 2008; Aarnes *et al.* 2010) a expensas del porcentaje de aporte de origen magmático, aunque este último sea el disparador. Por lo expuesto, en cualquiera de los casos se reconoce a la fuente magmática profunda de características mantélicas como la fuente responsable (directa e indirectamente) de las acumulaciones de CO₂ en el área de estudio. La identificación de altas concentraciones de CO₂ de origen magmático de afinidad mantélica es consistente con el modelo de “pluma” asociada a un flujo mantélico planteado por Burd *et al.* (2014), que afectaría a la zona de estudio. De esta manera, las variaciones en los porcentajes de aporte estarán sujetas a un control estructural local, que favorezca tanto circulaciones preferenciales para la interacción fluido-roca como para la acumulación y entrapamiento de los gases generados.

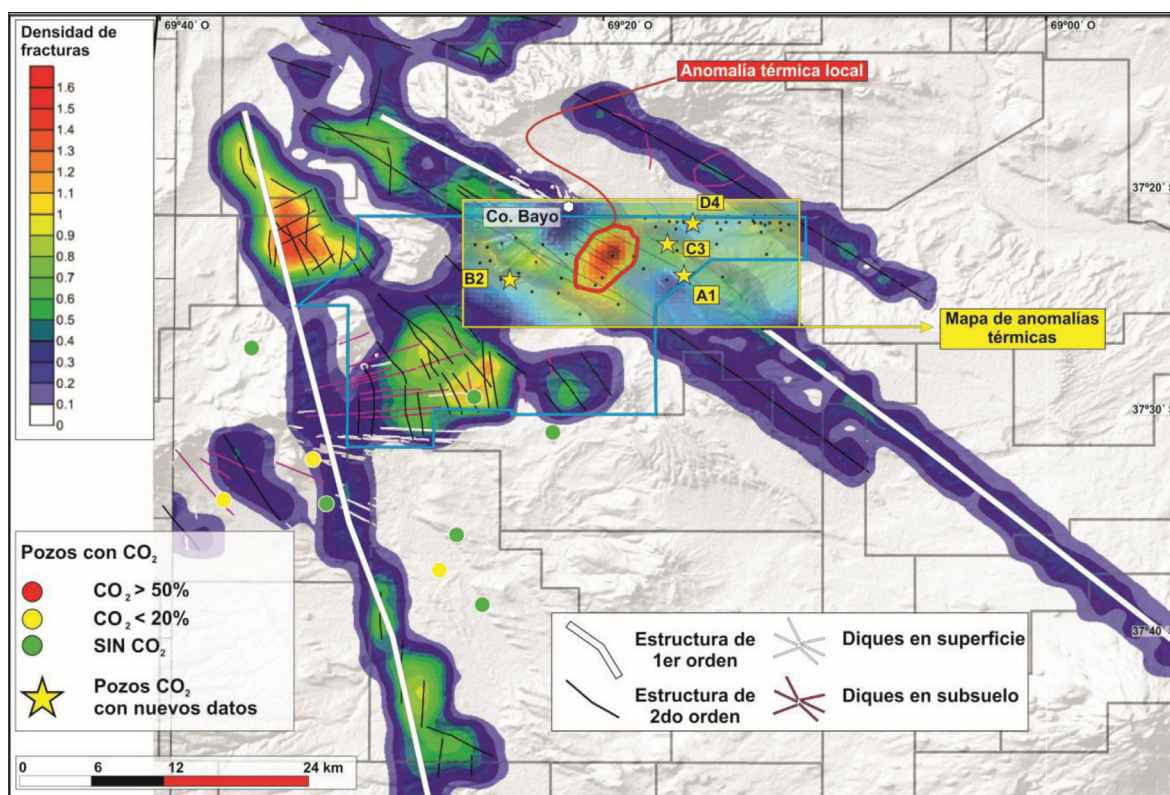
Influencia del arreglo estructural

El interrogante principal que queda por resolver es qué controla que las acumulaciones anómalas de CO₂ estén asociadas al centro magmático del Cerro Bayo, y no a otros centros magmáticos que hay en la región. Las condiciones que han actuado en la formación de CO₂ estarían presente en el lacolito Sur Huantraico y en el volcán Auca Mahuida, donde también cuerpos intrusivos se emplazaron dentro de formaciones con composición carbonática, los gases relacionados a actividad magmática estaban enriquecidos en CO₂, están dentro del área afectada por la pluma astenosférica y, sin embargo, los pozos y yacimientos ubicados en su ámbito no tienen registros de concentraciones anómalas de CO₂. El arreglo estructural puede ser una de las claves que ayude a entender la distribución de estas anomalías.

La estructura general del área de estudio se caracteriza por un alto de orientación NE-SO vinculado al complejo magmático Cerro Bayo, y el sinclinal de Huantraico ubicado en la zona central del área. El lineamiento Cortaderas, al sur del área de estudio, constituye un rasgo de basamento de orientación NO-SE (Ramos 1981) que imprime un límite de primer orden en la región, que se traduce en ausencia de vulcanismo cenozoico al sur en contraposición a una gran concentración al norte del mismo.

En base al análisis de datos sísmicos 2D y 3D, y de información regional existente, Cristallini *et al.* (2013) realizaron una caracterización estructural identificando la existencia de una cubeta profunda desarrollada en la etapa de rift de la cuenca, que controla en parte las reactivaciones estructurales posteriores y la intrusión de cuerpos volcánicos y subvolcánicos. La cubeta tiene forma triangular con ápice hacia el NO; su borde occidental tiene dirección NNO-SSE, mientras

que su borde oriental tiene dirección NO-SE (Figura 1). El relleno de esta cubeta sufre una mayor compactación que los sectores circundantes, lo que genera una subsidencia diferencial en su centro, activa hasta el presente, que controla la posición del bajo de Añelo. Este control posiblemente haya sido constante durante toda la evolución de la cuenca Neuquina, y en particular genera una señal que es detectable para el intervalo Mulichinco-Tordillo a través del análisis de mapas de espesores residuales (Cristallini *et al.* 2013). Las fallas internas se disponen en forma de abanico calcando la geometría de la cubeta.



Por otra parte, en la Figura 10 se muestra el Mapa de Gradiente Térmico Local (MGTL) generado con datos obtenidos en el área de estudio. Se observa un alto gradiente térmico rodeando el Cerro Bayo, mientras que sobre el propio lacolito y hacia el SO se aprecian zonas de bajo gradiente. Teniendo en cuenta que la región de estudio presenta un fracturamiento de dirección ENE (Cristallini *et al.* 2002,2013) cuya densidad aumenta notablemente hacia los límites y la zona externa de la cubeta descrita, se sugiere que estas estructuras podrían actuar como conductos para el transporte vertical de fluidos, y así favorecer la formación de anomalías termales, y potencial-

mente propiciar el transporte de CO₂. Esta es una hipótesis preliminar que debe ser apoyada con un mayor volumen de datos y análisis. Sin embargo, creemos que esta dirección de trabajo es la adecuada teniendo en cuenta que la fuente magmática es de índole regional, siendo las alternativas vías de migración existentes las que controlarían la distribución y consecuentes concentraciones anómalas de CO₂ registradas.

CONCLUSIONES

En la zona del Cerro Bayo se reconocieron composiciones gaseosas con contenidos anómalamente altos de CO₂ en pozos para explotación de hidrocarburos, con valores entre 65 y 90%. Los gases hidrocarburos, aunque se encuentran presentes en proporciones menores (inferiores al 25%), presentan valores de $\delta^{13}\text{C}$ del metano en un rango entre -43 y -38 ‰ y la distribución de los valores de $\delta^{13}\text{C}$ para los alcanos livianos analizados (C₁ – C₃) indica un origen orgánico para los hidrocarburos livianos mediante procesos termogénicos. En cambio, los valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ entre -4 y -8 ‰ sugieren un origen inorgánico para estas altas concentraciones de CO₂, con aportes de origen magmático y carbonático. Los valores de la relación $^3\text{He}/^4\text{He}$ del helio asociado a estos gases enriquecidos en CO₂ se encuentran entre 3.7 y 5.1 veces la relación atmosférica (R/R_a), indicando que aproximadamente más del 50 % del He es de origen mantélico. El análisis de los contenidos relativos de los gases inertes y no reactivos He-N₂-Ar, permitió identificar a partir de los altos contenidos relativos de He que la fuente inorgánica de alimentación de estos gases implica material cortical y magmático profundo de características mantélicas, y que no involucra términos más evolucionados de tipo andesíticos. La identificación de altas concentraciones de CO₂ de origen magmático manto derivado, en concordancia con altos valores de la relación $^3\text{He}/^4\text{He}$, es consistente con el modelo de “pluma” propuesto por Burd *et al.* (2014) para la zona de estudio.

Se determinaron los porcentajes de aporte desde las tres fuentes principales de CO₂ (mantélica, orgánica y carbonática) que contribuyen a las acumulaciones encontradas de este gas para cada pozo. Particularmente, para el pozo A1 (CO₂ 66%) se identificaron los mayores aportes de origen magmático, con contribuciones de hasta un 70% de CO₂ de origen mantélico y un aporte de origen carbonático de un 30%, siendo despreciable el aporte de origen orgánico. El pozo D4 presenta concentraciones de hasta 89 % de CO₂, sin embargo el porcentaje de aporte de origen magmático disminuye al 39 %, mientras que los aportes de origen carbonático y orgánico aumentan a un 52 y 9 % respectivamente. El pozo B2 presenta concentraciones de 89% de CO₂, con porcentajes de aporte de origen magmático de un 26% y contribuciones de origen carbonático de 58% y orgánico 16%. El pozo C3 presenta concentraciones de CO₂ de un 72%, pero con valores de aporte de origen magmático de 16%, mientras que los aportes de origen carbonático y orgánico ascienden

a 61 y 25% respectivamente. De acuerdo con estos valores arrojados por el modelo de mezcla, se observa que a medida disminuye el aporte de origen magmático aumentan simultáneamente el aporte de origen carbonático y orgánico. Considerando que la columna sedimentaria de la región presenta tanto unidades carbonáticas (*p.e.*, Fm Mulichinco y Quintuco) como litologías ricas en materia orgánica (*p.e.*, Fm Vaca Muerta), es posible que los procesos de interacción entre los fluidos de origen magmático ascendentes y estas unidades favorezcan procesos de descomposición del carbonato y la materia orgánica contenida.

Las variaciones en los porcentajes de aporte reconocidas estarían sujetas a un control estructural local que favorezca la circulación y entrapamiento de los fluidos. En este sentido, se reconoció que la distribución areal de los altos porcentajes de CO₂ tiene relación con los rasgos estructurales identificados a la fecha y con la presencia y características de los cuerpos intrusivos presentes. Los valores anómalos de CO₂ se encuentran en pozos del área del Cerro Bayo, en presencia de diques curvos semicirculares y diques subverticales lo que implicaría una mayor probabilidad de compartimentalización del espacio. Esta relación es preliminar, siendo indispensable contar en el futuro con un mayor volumen de información tanto estructural como de porcentajes y distribución de CO₂ para su evaluación.

Por último, se identificó una buena correlación entre las dos anomalías térmicas positivas observadas en el MGTL con pozos y campos con altos contenidos de CO₂. La anomalía local de gradiente térmico del lacolito Cerro Bayo muestra relación con la zona de mayor estructuración reconocidas en subsuelo. Aunque esta última correlación requiere un trabajo de reconocimiento estructural de mayor detalle, en primera instancia permite sostener la hipótesis de que el transporte vertical de fluidos calientes a través de las zonas dañadas favorece la acumulación de fluidos de origen profundo enriquecidos en CO₂. Asimismo, la presencia de intrusivos y su geometría definen escenarios de alta conectividad de fracturas que aportan vías de gran eficiencia para la migración de fluidos.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a la empresa CHEVRON por el financiamiento para la realización de este trabajo y al Dpto de Cs. Geológicas (FCEN) de la Universidad de Buenos Aires por la posibilidad de realizar este estudio. Agradecemos a los distintos profesionales de ambas partes que con sus comentarios y discusiones enriquecieron los resultados obtenidos. Agradecemos también a los revisores por sus comentarios y sugerencias que aportaron al mejoramiento de este trabajo.

REFERENCIAS CITADAS

- Aarnes, I., H. Svensen, J. Connolly, Y. Podladchikov, 2010. How contact metamorphism can trigger global climate changes: Modeling gas generation around igneous sills in sedimentary basins. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74: 7179–7195.
- Bottinga, Y. y M. Javoy, 1990. MORB degassing: Bubble growth and ascent. *Chemical Geology* 81: 255–270.
- Burd, A., J. Booker, M. Pomposiello, A. Favetto, J. Larsen, G. Giordanengo, L. Orozco Berna, 2008. Electrical conductivity beneath the Payún Matrú Volcanic Field in the Andean back-arc of Argentina near 36.5° S: insights into the magma source. 7th International Symposium on Andean Geodynamics, Niza, Francia, Resúmenes extendidos: 90–93.
- Burd, A.I., J. Booker, R. Mackie, A. Favetto, M. Pomposiello, 2014. Three-dimensional electrical conductivity in the mantle beneath the Payún Matrú Volcanic Field in the Andean backarc of Argentina near 36.5° S: decapitation of a mantle plume by resurgent upper mantle shear during slab steepening. *Geophysical Journal International*.
- Burnard, P., S. Bourlange, P. Henry, L. Geli, M. Tryon, B. Natal'in, A. Sengör, M. Özeren, M. C'agatay, 2012. Constraints on fluid origins and migration velocities along the Marmara Main Fault (Sea of Marmara, Turkey) using helium isotopes. *Earth Planetary Science Letters* 344: 68–78.
- Chung, H.M., J. Gormly, R. Squires, 1988. Origin of gaseous hydrocarbons in subsurface environments: theoretical considerations of carbon isotope distribution. *Chemical Geology* 71 (1–3): 97–103.
- Cechich, O., 2005. Yacimiento El Trapial. Miembro Troncoso Inferior. Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos, Mar del Plata.
- Clayton, C. 1991. Carbon isotope fractionation during natural gas generation from kerogen. *Marine and Petroleum Geology* 8 (2): 232–240.
- Cobbold, P. R. y E. Rossello, 2003. Aptian to recent compressionnal deformation, foothills of the Neuquén Basin, Argentina. *Marine and Petroleum Geology* 20 (5): 429–443.
- Comeron, R., J. González, M. Schiuma, 2002. Los Reservorios de las rocas ígneas intrusivas. V Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos. Actas electrónicas, Mar del Plata.
- Craig, H. 1963. The isotopic composition of water and carbon in the geothermal areas. En E. Tongiorgi (Ed.) *Nuclear geology of geothermal areas*: 17–53, Pisa.
- Cristallini, E.O., G. Bottesi, D. Pérez, R. Tomezzoli, R. Cómeron, R. Varadé, N. Vitulli, G. Bojarski, O. Pioli, E. Zardo, G. Olea, L. Cortés, J. Ramirez, D. Mallimaci, G. Vernales y M. Grinberg, 2002. Fracturación regional en el norte de Neuquén y sur de Mendoza. V Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos, Trabajos Técnicos, Actas en CD, 16 pp.
- Cristallini, E., J. Likerman, L. Gallo, R. Tomezzoli, M. Fantín, D. Sotelo, 2013. Caracterización estructural y evolución tectónica del bloque El Trapial (Provincia del Neuquén). Chevron. Inédito.
- Crotti M. A., G. Fernández, M. Terrado, 2007 “Improving Reserves and Production Using a CO₂ Fluid Model in El Trapial Field, Argentina”. SPE 107732. SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference held in Buenos Aires, Argentina, 15–18 April 2007

- Dai, J. 1992. Identification and distribution of various alkanes gases. *Science in China, Series D, Earth Sciences* 35: 1246–1257.
- Delpino, D. y A. Bermúdez, 2009. Petroleum systems including unconventional reservoirs in intrusive igneous rocks (sills and laccoliths). *The Leading Edge*, 28 (7): 804-811
- Folguera, A., A. Introcaso, M. Giménez, F. Ruiz, P. Martínez, C. Tunstall, E. García Morabito, V. Ramos, 2007. Crustal attenuation in the Southern Andean retroarc (38°–39°30' S) determined from tectonic and gravimetric studies: the Lonco-Luán asthenospheric anomaly. *Tectonophysics* 439: 129–147.
- Folguera, A., Bottesi, G., Zapata, T., Ramos, V.A., 2008. Crustal collapse in the Andean back-arc since 2 Ma: Tromen volcanic plateau, Southern Central Andes (36°40'–37°30'S). *Tectonophysics* 459: 140–160.
- Folguera, A. y V. Ramos, 2009. Editores invitados. *Geología de los Andes del Sur*. Revista de la Asociación Geológica Argentina, vol. 65(1): 1-237.
- Galland, O., E. Hallot, P. R. Cobbold, G. Ruffet y J. de Bremond d'Ars, 2007. Volcanism in a compressional Andean settings: A structural and geochronological study of the Tromen volcano (Neuquén province, Argentina). *Tectonics* 26: TC4010. doi: 10.1029/2006TC002011.
- Giggenbach, W.F., 1991. Chemical techniques in geothermal exploration. *Application of Geochemistry in Geothermal Reservoir Development*. UNITAR, New York, pp 253-273.
- Giggenbach, W.F., 1996. Chemical composition of volcanic gases. En Scarpa R, Tilling, R. (Eds.) *Monitoring and mitigation of Volcano Hazard*, Springer-Verlag: 222-256.
- Giggenbach, W.F., 1997. Relative importance of thermodynamic and kinetic processes in governing the chemical and isotopic composition of carbon gases in high-heatflow sedimentary basins. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61: 3763-3785.
- Gilfillan, S., C. Ballentine, G., Holland, D. Blagburn, B. Sherwood Lollar, S. Stevens, M. Schoell, M. Cassidy, 2008. The noble gas geochemistry of natural CO₂ gas reservoirs from the Colorado Plateau and Rocky Mountain provinces, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72: 1174–1198.
- González P. y E. Aragón, 2000. El Cerro Bayo de la Sierra Negra, Neuquén: un ejemplo de un lacolito tipo árbol de Navidad. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 55 (4), pp. 363-377.
- González, R., F. Achilli, A. Chiappero, 2005. Entrampamiento en rocas ígneas en el centro de la cuenca neuquina. *Simposio de Trampas*. Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos, Mar de Plata.
- Guzmán, C., E. Cristallini, G. Bottesi, 2007. Contemporary stress orientations in the Andean retroarc between 34°S and 39°S from borehole breakout analysis. *Tectonics* 26: TC3016, doi:10.1029/2006TC001958.
- Hilton D. R., T. Fischer, B. Marty, 2002. Noble gases and volatile recycling at subduction zones. En Porcelli, D., Ballentine, C.J., Wieler, R. (Eds.) *Noble Gases in Geochemistry and Cosmochemistry*. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 47: 319–370.
- Imbus, S., B. Katz, T. Urwongse, 1998. Predicting CO₂ occurrence on a regional scale: Southeast Asia example. *Organic Geochemistry* 29 (13): 325-345.

- Javoy, M., F. Pineau, 1991. The volatile record of a 'popping' rock from the Mid-Atlantic Ridge at 14°N: chemical composition of the gas trapped in the vesicles. *Earth and Planetary Science Letters* 107: 598-529.
- Jenden, P.D., D. Drozan, I. Kaplan, 1993. Mixing of thermogenic natural gases in northern Appalachia Basin. *AAPG Bulletin* 77: 980-998.
- Kay, S. y P. Copeland, 2006. Early to middle Miocene backarc magmas of the Neuquén Basin: Geochemical consequences of slab shallowing and the westward drift of South America. En Kay, S.M., and Ramos, V.A. (Eds.) *Evolution of an Andean margin: A tectonic and magmatic view from the Andes to the Neuquén Basin (35°-39°S lat)*. Geological Society of America Special Paper 407: 185-213, doi: 10.1130/2006.2407(09).
- Kay, S.M., O. Mancilla, P. Copeland, 2006. Evolution of the late Miocene Chachahuén volcanic complex at 37°S over a transient shallow subduction zone under the Neuquén Andes, En Kay, S.M., and Ramos, V.A. (Eds.) *Evolution of an Andean margin: A tectonic and magmatic view from the Andes to the Neuquén Basin (35°-39°S lat)*. Geological Society of America Special Paper 407: 215-246, doi: 10.1130/2006.2407(09).
- Li, M., T. Wang, J. Ju Liub, H. Luc, W. Wub, L. Gaob, 2008. Occurrence and origin of carbon dioxide in the Fushan Depression, Beibuwan Basin, South China Sea. *Marine and Petroleum Geology* 25: 500-513.
- Messenger, G., B. Niviere, J. Martinod, P. Lacan, J. Xavier, 2010. Geomorphic evidence for Plio-Quaternary compression in the Andean foothills of the southern Neuquén Basin, Argentina. *Tectonics* 29: TC 4003, doi: 10.1029/2009TC002609.
- Orchuela, I., M. Lara, M. Suárez, 2003. Productive large scale holding associated with igneous intrusions: El Trapial field, Neuquén Basin, Argentina. AAPG International Conference Barcelona, Spain.
- Pángaro, F., A. Vottero, H. Villar, L. Rodríguez Arias, G. Bojarski, 2005. Volcanic events and petroleum systems: the case of the volcán Auca Mahuida field, Neuquen Basin, Argentina. EAGE 67th Conference & Exhibition, Madrid, Spain, pp 1-4.
- Ramos, V.A., 1981. Descripción geológica de la hoja 33c, Los Chihuidos Norte, provincia del Neuquén. Servicio Geológico Nacional Argentina, Boletín 182: 1-103. Buenos Aires
- Ramos, V.A., y S. Kay, 2006. Overview of the tectonic evolution of the southern Central Andes of Mendoza and Neuquén (35°-39°S latitude). En Kay, S.M., and Ramos, V.A. (Eds.) *Evolution of an Andean margin: A tectonic and magmatic view from the Andes to the Neuquén Basin (35°-39°S lat)*. Geological Society of America Special Paper 407: 185-213, doi: 10.1130/2006.2407(09).
- Rodríguez, F., H. Villar, R. Baudino, D. Delpino, S. Zencich, 2009. Modeling an atypical petroleum system: A case study of hydrocarbon generation, migration and accumulation related to igneous intrusions in the Neuquen Basin, Argentina. *Marine and Petroleum Geology* 26: 590-605.
- Rooney, M., S. Valente, A. Vuletich, C. Rennison, 1999. CO₂ origin and reservoir compartmentalization in the Sierra Chata field, Neuquen Basin, Argentina. AAPG Hedberg Research Conference, Colorado, USA, 2p.
- Sano, Y, y B. Marty, 1995. Origin of carbon in fumarolic gases from island arcs. *Chemical Geology* 119: 265-274.

- Snyder, G., R. Poreda, U. Fehn, A. Hunt, 2004. Los campos geotérmicos de Centroamérica: influencia del proceso de subducción sobre su composición volátil. *Revista Geológica de América Central* 30: 137-148.
- Tang, Y.C., J. Perry, P. Jenden, M. Schoell, 2000. Mathematical modeling of stable carbon isotope ratios in natural gases. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64: 2673–2687.
- Thrasher, J. y A. Fleet, 1995. Predicting the risk of carbon dioxide pollution in petroleum reservoirs. En Grimalt, J.O., Dorronsoro, C. (Eds.), *Organic Geochemistry: Developments and Applications to Energy, Climate, Environment and Human History*, Proceedings of the 17th International Meeting on Organic Geochemistry, San Sebastian, Spain, pp. 1086–1088.
- Valenzuela M. E., R. Cómeron, M.C. Masarik, y M. D. Vallejo, 2011. Yacimiento Chihuido de la Sierra Negra – Lomita – Lomita Norte y El Trapial. En: *Geología y Recursos Naturales de la Provincia del Neuquén*, Neuquén, 677–688.
- Wycherley, H., A. Fleet, H. Shaw, 1999. Some observations on the origins of large volumes of carbon dioxide accumulations in sedimentary basins. *Marine and Petroleum Geology* 16: 489–494.