

APORTES AL CONOCIMIENTO DE LA GEOQUÍMICA INORGÁNICA DE LA FORMACIÓN VACA MUERTA. AGUADA DEL CHIVATO, RINCÓN DE LOS SAUCES, NEUQUÉN

Julio C. Hlebszevitsch¹, Julián E. Stein¹

1: Medanito S.A., jchlebszevitsch@medanito.com.ar, jestein@medanito.com.ar

Palabras clave: geoquímica inorgánica, Fm. Vaca Muerta, procedencia, transporte, paleoredox, marco geotectónico

ABSTRACT

Contributions to knowledge of inorganic geochemistry of Vaca Muerta Fm. Aguada del Chivato, Rincón de los Sauces, Neuquen.

The results of inorganic geochemical analysis performed on cores of Vaca Muerta Formation, at the Rincon de los Sauces area, are presented for first time. From these analysis, the provenance, transport, paleoredox and tectonic environment of Vaca Muerta Formation were interpreted. Background of this type of studies can be found in Spalletti *et al.* (2014). Integration of both studies reflects differences in the predominant sedimentation mechanisms and conditions, which allow inferring regional trends in the basin.

In relation to the composition of the continental crust, the Vaca Muerta Formation shows impoverishment in silica, alumina, sodium, iron and calcium and phosphorus enrichment, while basal samples of this unit are also enriched in magnesium. At the Aguada del Chivato block, Vaca Muerta Formation has more carbonate composition in relation to western positions (giving it a more fragile mechanical character), with sediment origin from acidic and intermediate igneous rocks and without the participation of biogenic silica. The results indicate that deposition of this unit took place in a weakly restricted basin environment, with a marked enrichment of molybdenum with respect to uranium, in a geotectonic framework of an immature continental arc to a mature Islandic arch. Finally, it shows the similarities in the depositional and paleoenvironmental context of the anoxic to the euxinic type of the Vaca Muerta Formation with La Luna Formation at the Maracaibo basin (Colombia-Venezuela).

INTRODUCCIÓN

En los últimos años como consecuencia del interés despertado por el desarrollo de la Fm. Vaca Muerta como un recurso no convencional de hidrocarburos, se han realizado numerosos estudios geoquímicos. La mayoría de estos estudios pertenecen a empresas privadas y han sido publicados en forma esporádica. En González *et al.*, (2016) se presenta la primera síntesis del conocimiento de la Fm. Vaca Muerta, con especial énfasis en su carácter de roca generadora, integrando información de diferentes compañías operadoras en la cuenca Neuquina. Sin embargo,

a pesar de esta abundante literatura, los estudios de geoquímica inorgánica son escasos. Entre estos se pueden citar los de Nawratil *et al.* (2012) en Agua del Cajón, Larriestra y Merino (2014) en la zona de Cerro Vagón, Hernández Bilbao (2015) en Loma Jarillosa (Fig. 1). A nuestro entender se destaca el trabajo de Spalletti *et al.* (2014) en la zona occidental de la cuenca. La presente contribución trata de ampliar los conocimientos al sector de Rincón de los Sauces, borde oriental de la cuenca, continuando los estudios presentados por Spalletti *et al.* (2014), comparándolos e integrándolos en un modelo regional (Fig. 1).

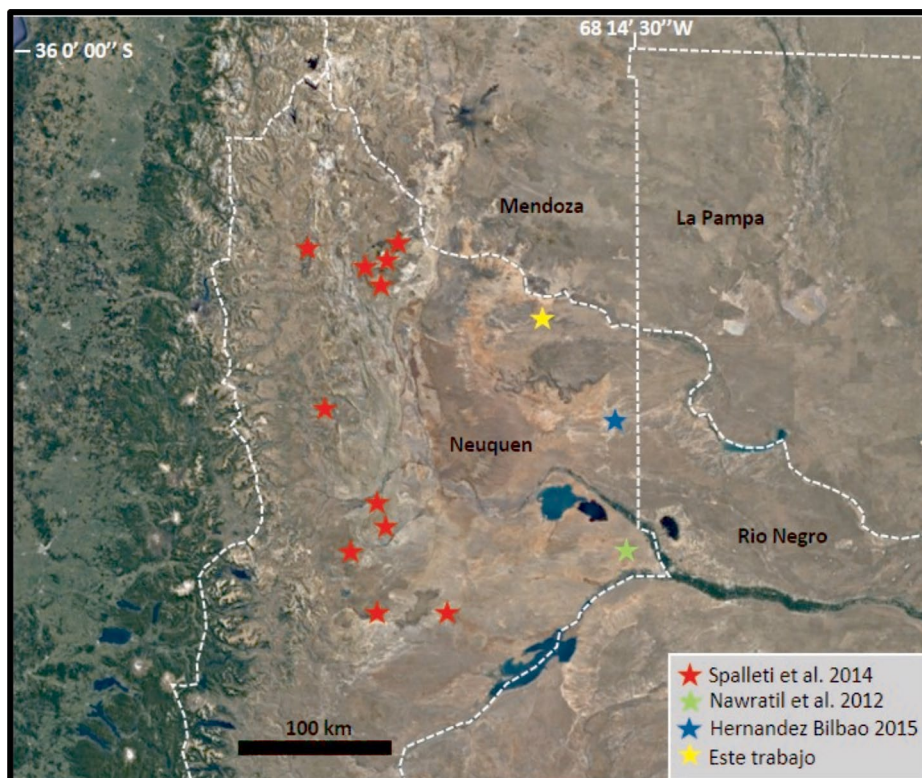


Figura 1. Mapa de ubicación de los estudios geoquímicos citados en este trabajo

MARCO GEOLÓGICO

La Cuenca Neuquina es considerada una cuenca de retroarco, desarrollada en el centro-oeste de la Argentina durante el Jurásico-Cretácico. Está limitada al oeste por el cordón andino y al este por el Bloque de la Sierra Pintada (noreste) y el Macizo Nordpatagónico (sureste). La Cuenca Neuquina se ha comportado como un depocentro sedimentario durante los tiempos del Mesozoico y del Cenozoico, donde fueron depositados, desde el Triásico superior al Paleoceno, más de 6.000 m de sedimentos marinos y continentales (Legarreta y Gulisano, 1989, Legarreta y Uliana, 1991).

En este contexto, la Formación Vaca Muerta, descrita originalmente por Weaver (1931),

forma parte del Grupo Mendoza y constituye un paquete predominantemente pelítico-carbonático depositado en condiciones marinas y es la principal roca madre de la Cuenca Neuquina (González *et al.*, 2016 y antecedentes).

En el área de estudio se reconocieron 4 facies en la Fm. Vaca Muerta (LCV, 2013), Facies 1-*mudstones* calcáreos y ligeramente calcáreos, Facies 2- *mudstones*, Facies 3- depósitos extracuencales (arcillitas, *wackes* y arenas volcánicas o piroclastos), y Facies 4- facies diagenéticas (nódulos y concreciones). Las Facies 1 incluyen dos subfacies las que contienen radiolaritas y las que poseen fragmentos bioclásticos. La sedimentación se da en una rampa externa a ambiente cuencal, bajo condiciones anóxicas a subóxicas de baja energía, dominado por procesos de decantación de material silicoclástico y organismos planctónicos. Episódicamente el ambiente es afectado por flujos de densidad o tormenta que aportan limos y arcillas, o bien depósitos piroclásticos.

METODOLOGÍA

Tras la perforación del pozo ACh-1020, se llevó a cabo un análisis químioestratigráfico sobre 47 muestras. Las muestras provenientes de recortes de pozos y corona fueron analizadas mediante fluorescencia de rayos X, para ello, se procede previamente a la preparación de una pastilla prensada con el material a ser analizado. La fluorescencia requiere una mínima cantidad de muestra y esto es una ventaja sobre otras técnicas como la espectroscopía ICP (*Inductively-Coupled Plasma spectroscopy*).

Estos datos fueron contrastados con los obtenidos por Spalletti *et al.* (2014). Para la comparación y análisis de ambos conjuntos de muestras se han utilizado análisis matriciales y diferentes diagramas de procedencia, paleoredox y ambiente tectónico. Como una forma de simplificación del texto se definen a las muestras tomadas en el pozo ACh-1020 como ACH y a las muestras del trabajo de Spalletti *et al.* (2014) como SPA. En cuanto a las figuras se representaron los datos de Spalletti *et al.* (2014) con burbujas de color azul y los datos de Aguada del Chivato con burbujas de color rojo. Los elementos químicos son citados por sus símbolos químicos.

ANÁLISIS GEOQUÍMICO

Relación de los elementos mayoritarios y trazas en relación a la corteza continental superior

Los elementos con alta solubilidad tienen un alto potencial de ser fraccionados durante los procesos sedimentarios, sus concentraciones en sedimentos de grano fino no son representativas de la proveniencia, en cambio sí los son de las condiciones de sedimentación y redox. Estos elementos incluyen los elementos alcalinos, alcalinos térreos, así como el boro, renio, molibdeno, oro y uranio.

Los elementos de muy baja solubilidad, por el contrario, proveen una composición promedio de sus fuentes de origen, Taylor y Mc Lennan (1985) identifican en esta categoría las tierras raras, el itrio, escandio, torio y posiblemente el cobalto.

La composición para la corteza continental superior utilizada en este trabajo es la brindada por Rudnick y Gao (2003). La comparación de la geoquímica de las muestras obtenidas en ACH respecto a la composición media de la corteza continental superior (Fig. 2) muestra un empobrecimiento en SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O y Fe_2O_3 , en tanto que se observa un enriquecimiento en CaO y P_2O_5 . Para las muestras de la base de la Fm. Vaca Muerta se produce un enriquecimiento de

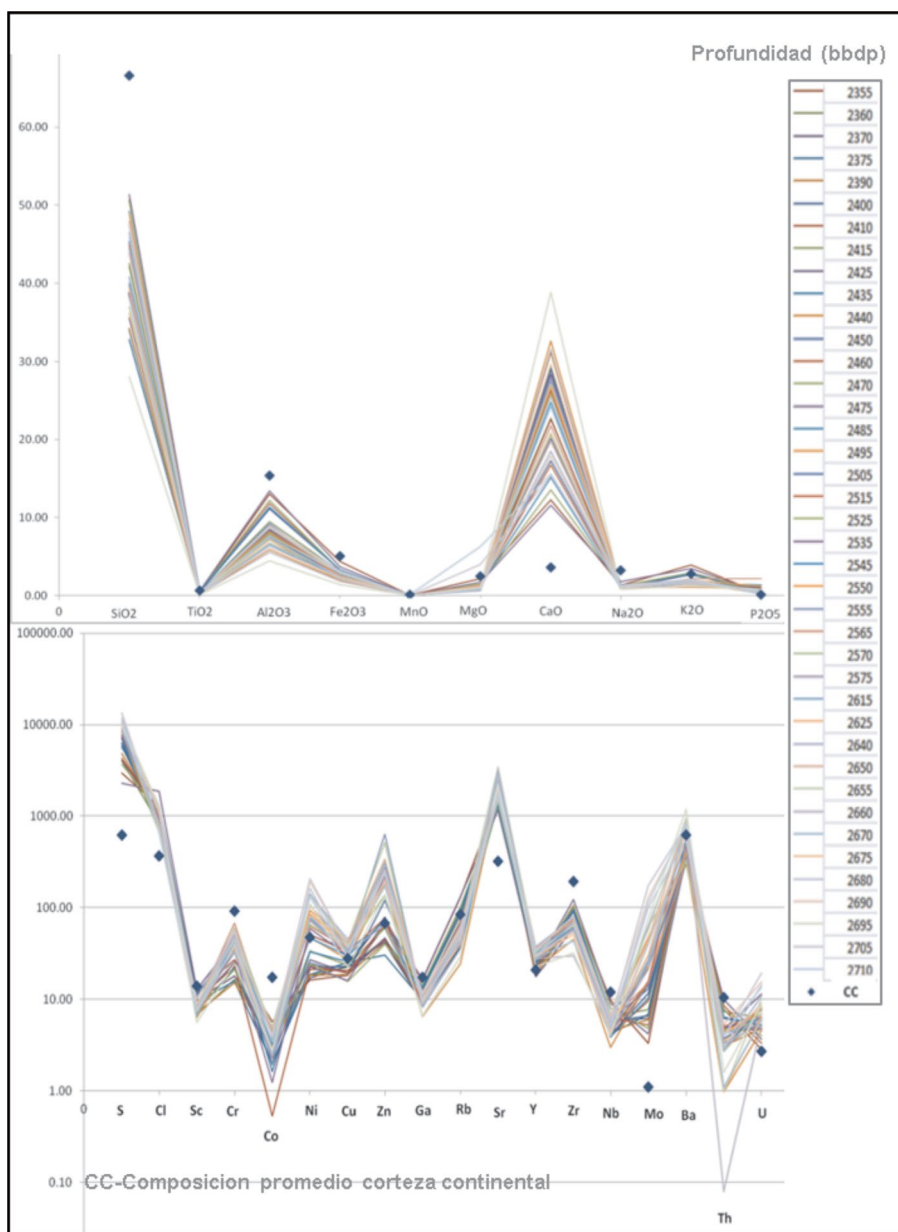


Figura 2. Diagramas de valores normalizados de elementos mayoritarios y trazas de las muestras de ACH por profundidad con respecto a la Corteza Continental superior.

MgO. Entre los elementos trazas (Fig. 2) se observa un enriquecimiento en S, Cl, Sr, Mo y U, y un empobrecimiento en Cr, Co, Zr, Nb y Th. Por encima de los 2475 mbbp se produce un cambio en el comportamiento del Ni, Cu y Zn, que se refleja en un empobrecimiento de estos elementos. En líneas generales a partir de esta profundidad se observa un nuevo ciclo sedimentario, que se encuentra entre los marcadores sísmicos B3 y B4 definidos en el estudio regional sobre la Fm. Vaca Muerta elaborado por González, *et al.* (2016). Estas dos subunidades sedimentarias son reconocidas también en los perfiles de pozos, quedando evidenciadas por un quiebre en los perfiles de impedancia acústica y resistivo (Fig. 14).

Clasificación composicional

De acuerdo al diagrama de clasificación de Gamero-Díaz *et al.* (2012) las muestras de Aguada del Chivato se ubican mayormente en el campo de fangolita mixta, fangolita carbonática mixta con una tendencia al enriquecimiento en sílice (Fig. 3 A). A excepción de una muestra todas presentan un porcentaje menor al 50% en arcilla. Esta clasificación es coherente con las que presenta la Fm. Vaca Muerta en otros sectores de la cuenca (González *et al.*, 2016). Spalletti *et*

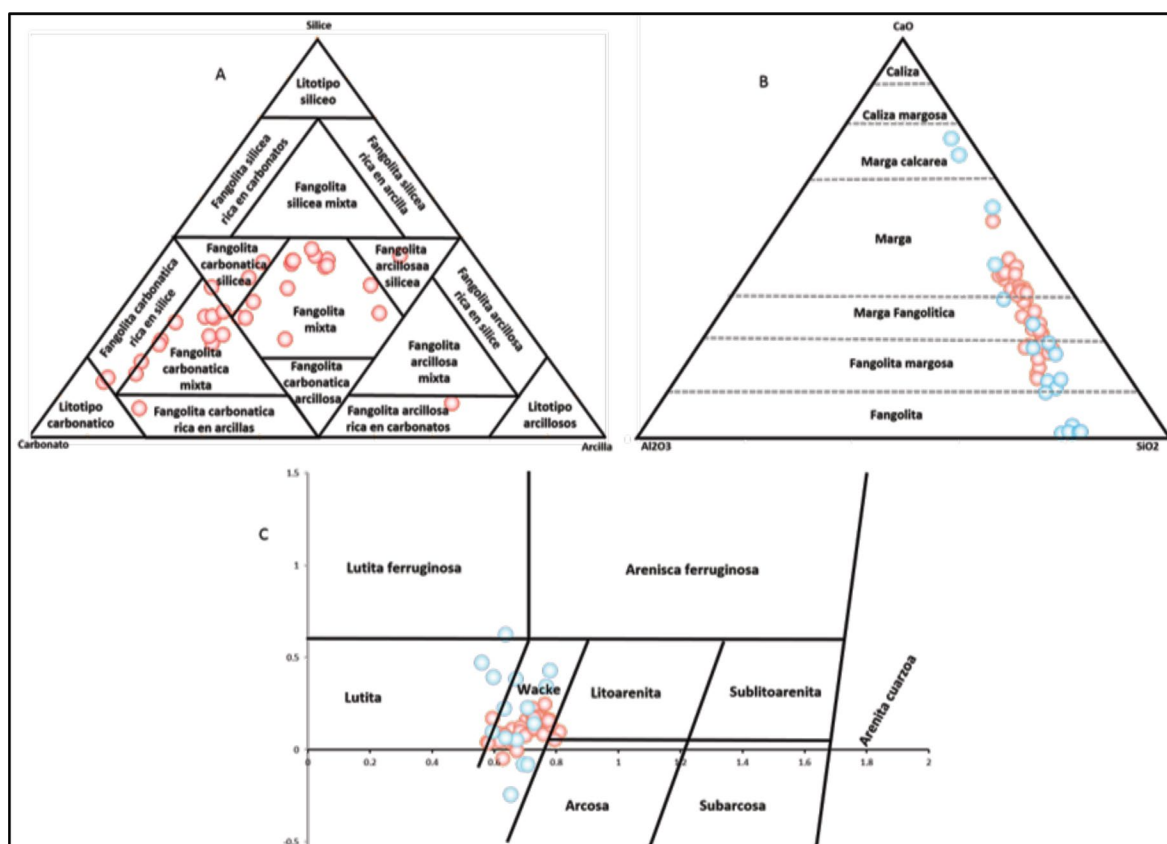


Figura 3. A) Esquema de clasificación de las muestras ACH de acuerdo al diagrama ternario de Gamero-Díaz *et al.* (2012), B) Diagrama ternario CaO, SiO₂ y Al₂O₃ para muestras ACH y SPA, C) diagrama de geoquímica de Heron (1988) para las muestras ACH y SPA.

al. (2014) utilizan otro diagrama de clasificación, allí las muestras ACH se ubican en los campos definidos para margas, margas fangolíticas y fangolitas margosas, en tanto que las muestras SPA se ubican en los mismos campos de las litologías mencionadas y se le suman las margas calcáreas y fangolitas (Fig. 3 B). En ambos casos se observa un enriquecimiento en SiO_2 . Según la clasificación de Herron (1988) las muestras se ubican en el campo de los *wackes* (Figura 3 C). Los diagramas de SiO_2 , Al_2O_3 y CaO , indican que las muestras de ACH son más calcáreas que las SPA (Fig. 3 B).

La mayor participación de CaO está vinculada con el aumento de procesos químicos sedimentarios en este ámbito de plataforma. Un corte regional en sentido W-E, muestra un aumento de Al_2O_3 en relación al SiO_2 y Ca , indicando una mayor participación de aluminosilicatos, hacia el Oeste de la cuenca (Fig. 6).

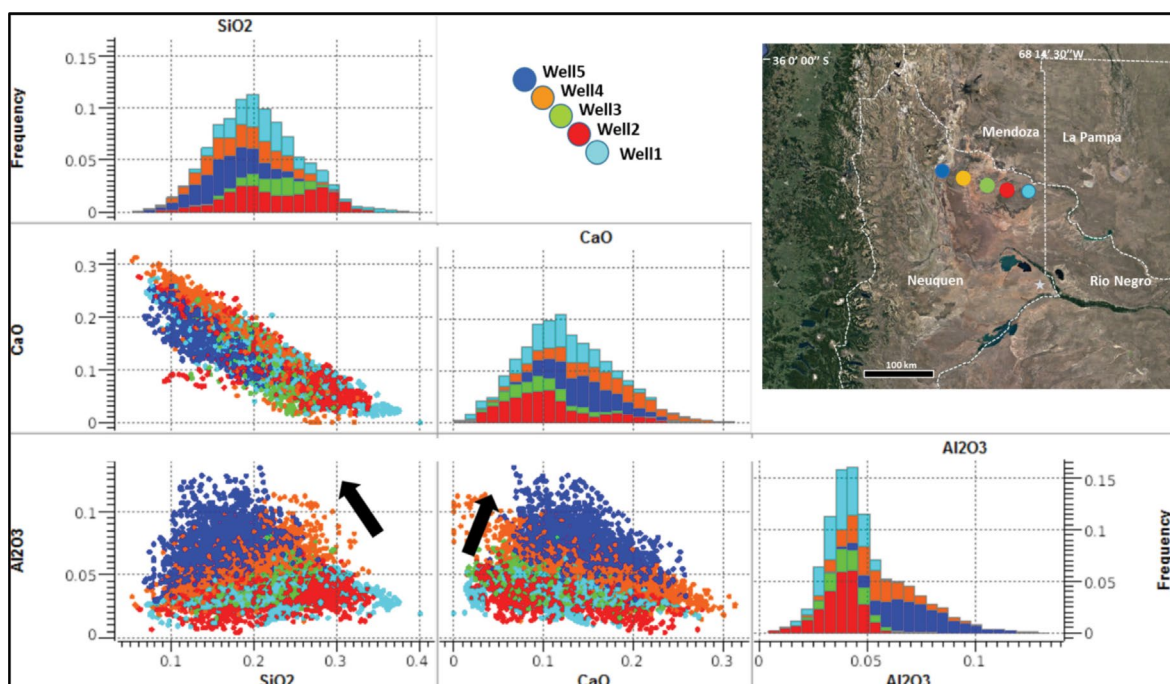


Figura 4. Corte regional mostrando el aumento de la proporción de alúmina en sentido este –oeste de la cuenca

Análisis de agrupación de elementos mayoritarios y trazas

Se elaboró una matriz de correlación entre los distintos elementos tanto para las muestras SPA (Fig. 5) como para las muestras ACH (Fig. 6), a partir de la cual se realizó un análisis de agrupamientos del tipo dendrograma (Fig. 8) y un análisis de componentes principales (PCA) (Fig. 7). En la matriz de correlación se reconocen cuatro grupos de mayor correlación: 1-terrágenos o detríticos (Al_2O_3 , K_2O , TiO_2 , Zr, Ga, Rb, Nb y SiO_2 en menor grado de correlación), 2-carbonatos (CaO), 3-autigénicos (Mo, Ni, U, S), y 4-Mg-Mn.

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	U	Th	Th/U	Mo	Ba	Zr	Nb	Sc	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Rb	Sr	Y
Al ₂ O ₃	1.00	0.78	0.77	0.18	-0.50	0.64	-0.92	0.01	0.87	-0.63	-0.22	0.81	0.62	0.14	0.67	0.85	0.87	0.76	-0.28	0.08	-0.42	-0.38	-0.02	0.91	0.85	-0.73	-0.22
SiO ₂		1.00	0.55	-0.28	-0.47	0.23	-0.93	-0.08	0.74	-0.62	-0.29	0.74	0.62	-0.13	0.50	0.81	0.76	0.42	-0.15	-0.12	-0.51	-0.45	-0.12	0.67	0.63	-0.74	-0.14
TiO ₂			1.00	0.31	-0.47	0.29	-0.71	0.29	0.67	-0.32	0.04	0.31	0.22	0.36	0.52	0.63	0.53	0.71	-0.02	0.32	-0.05	-0.04	0.10	0.57	0.69	-0.71	-0.15
Fe ₂ O ₃				1.00	-0.47	0.29	-0.71	0.29	0.67	-0.32	0.04	0.31	0.22	0.36	0.52	0.63	0.53	0.71	-0.02	0.32	-0.05	-0.04	0.10	0.57	0.69	-0.71	-0.15
MnO					1.00	-0.05	0.61	-0.12	-0.32	0.21	-0.30	-0.43	-0.03	-0.25	-0.22	-0.29	-0.36	-0.43	-0.16	0.20	-0.04	-0.11	0.03	-0.40	-0.35	0.39	0.69
MgO						1.00	-0.37	-0.29	0.52	-0.46	-0.33	0.70	0.48	-0.14	0.32	0.50	0.69	0.60	-0.49	-0.08	-0.58	-0.42	-0.10	0.73	0.58	-0.27	-0.18
CaO							1.00	0.02	-0.83	0.58	0.21	-0.79	-0.60	-0.08	-0.57	-0.83	-0.81	-0.62	0.13	0.06	0.40	0.36	0.07	-0.81	-0.78	0.75	0.21
Na ₂ O								1.00	-0.22	-0.03	0.36	-0.39	-0.40	0.54	0.24	-0.17	-0.27	0.03	0.23	0.30	0.54	0.43	0.74	-0.31	-0.27	0.04	-0.11
K ₂ O									1.00	-0.62	-0.25	0.72	0.60	0.14	0.63	0.92	0.89	0.55	-0.36	-0.08	-0.47	-0.64	-0.35	0.85	0.93	-0.74	-0.01
P ₂ O ₅										1.00	-0.25	-0.65	-0.52	0.09	-0.45	-0.62	-0.79	-0.38	0.41	-0.01	0.47	0.52	0.05	-0.61	-0.55	0.71	0.27
U											1.00	-0.37	-0.77	0.71	0.23	-0.24	-0.30	-0.08	0.41	-0.21	0.76	0.40	0.02	-0.32	-0.28	0.23	-0.34
Th												1.00	0.73	-0.23	0.47	0.74	0.87	0.54	-0.42	-0.23	-0.67	-0.56	-0.21	0.89	0.70	0.54	-0.27
Th/U													1.00	-0.56	0.23	0.54	0.66	0.45	-0.46	0.16	-0.72	-0.51	-0.18	0.74	0.66	-0.59	0.28
Mo														1.00	0.45	0.08	-0.10	0.06	0.23	0.05	0.66	0.20	0.21	-0.05	0.04	0.05	-0.20
Ba															1.00	0.71	0.57	0.39	-0.27	-0.04	0.02	-0.37	0.03	0.55	0.48	0.43	0.00
Zr																1.00	0.87	0.40	-0.40	-0.14	-0.55	-0.69	-0.26	0.75	0.75	-0.66	-0.13
Nb																	1.00	0.62	-0.35	-0.19	-0.61	-0.59	-0.36	0.88	0.86	-0.71	-0.21
Sc																		1.00	0.07	0.23	-0.10	0.11	-0.04	0.78	0.77	-0.63	-0.08
Cr																			1.00	-0.01	0.61	0.80	-0.06	-0.37	-0.25	0.26	-0.05
Co																				1.00	0.19	0.33	0.38	0.05	0.03	-0.33	0.22
Ni																					1.00	0.72	0.26	-0.50	-0.41	0.33	0.07
Cu																						1.00	0.34	-0.46	-0.43	0.35	-0.09
Zn																							1.00	-0.25	-0.37	0.17	-0.07
Ga																								1.00	0.91	-0.73	-0.09
Rb																									1.00	-0.77	0.05
Sr																										1.00	0.07
Y																											1.00

Figura 5. Matriz de correlación cruzada entre los elementos de las muestras de SPA.

	Al2O3	SiO2	TiO2	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	U	Th	Th/U	Mo	Ba	Zr	Nb	S	Cl	Sc	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Rb	Sr	Y
Al2O3	1.00	0.75	0.97	0.89	0.06	0.20	-0.85	0.57	0.91	-0.17	-0.27	0.82	0.84	-0.25	-0.31	0.94	0.87	-0.58	0.38	0.82	0.03	0.48	-0.34	-0.34	-0.32	0.96	0.93	-0.39	-0.16
SiO2		1.00	0.78	0.82	0.23	0.33	-0.93	0.57	0.61	-0.35	0.04	0.50	0.46	0.13	-0.04	0.71	0.76	-0.11	0.17	0.64	0.31	0.46	0.11	0.10	-0.03	0.75	0.68	-0.11	0.28
TiO2			1.00	0.91	0.13	0.25	-0.89	0.60	0.88	-0.18	-0.18	0.81	0.80	-0.13	-0.29	0.95	0.86	-0.49	0.34	0.81	0.12	0.51	-0.24	-0.32	-0.26	0.94	0.93	-0.45	-0.10
Fe2O3				1.00	0.24	0.37	-0.92	0.61	0.85	-0.38	-0.04	0.65	0.67	0.04	-0.09	0.83	0.88	-0.28	0.31	0.72	0.15	0.63	-0.03	-0.10	-0.15	0.92	0.87	-0.23	0.06
MnO					1.00	0.96	-0.36	0.05	0.15	-0.24	0.45	0.14	-0.01	0.54	0.30	0.12	0.12	0.20	-0.15	-0.01	0.05	0.17	0.32	-0.02	0.07	0.11	0.09	-0.11	0.12
MgO						1.00	-0.46	0.16	0.27	-0.25	0.43	0.19	0.08	0.51	0.24	0.22	0.24	0.13	-0.09	0.14	0.04	0.21	0.27	-0.05	0.02	0.23	0.20	-0.11	0.10
CaO							1.00	-0.62	-0.75	0.32	-0.10	-0.62	-0.56	-0.16	0.07	-0.82	-0.81	0.18	-0.21	-0.73	-0.30	-0.54	-0.08	0.02	0.09	-0.86	-0.79	0.25	-0.20
Na2O								1.00	0.39	-0.18	0.07	0.36	0.37	0.12	-0.06	0.55	0.50	-0.07	0.36	0.67	0.25	0.28	0.11	0.02	0.21	0.57	0.48	-0.17	0.20
K2O									1.00	-0.28	-0.30	0.81	0.87	-0.21	-0.24	0.83	0.91	-0.61	0.44	0.69	-0.07	0.59	-0.32	-0.42	-0.32	0.94	0.97	-0.36	-0.26
P2O5										1.00	-0.09	-0.01	-0.10	-0.31	-0.31	-0.11	-0.34	-0.12	-0.27	-0.14	0.07	-0.30	-0.31	-0.11	-0.12	-0.33	-0.25	-0.28	-0.07
U											1.00	-0.25	-0.54	0.89	0.45	-0.16	-0.18	0.73	-0.33	-0.13	0.27	0.05	0.78	0.36	0.22	-0.20	-0.33	0.16	0.49
Th												1.00	0.88	-0.24	-0.48	0.87	0.66	-0.64	0.17	0.53	-0.05	0.36	-0.39	-0.53	-0.26	0.77	0.84	-0.72	-0.33
Th/U													1.00	-0.43	-0.42	0.80	0.73	-0.76	0.41	0.57	-0.14	0.38	-0.52	-0.58	-0.30	0.80	0.90	-0.55	-0.44
Mo														1.00	0.54	-0.15	-0.05	0.79	-0.27	-0.15	0.38	0.20	0.92	0.44	0.37	-0.15	-0.22	0.16	0.53
Ba															1.00	-0.42	-0.06	0.58	0.31	-0.28	0.06	0.17	0.56	0.34	0.01	-0.18	-0.27	0.70	0.39
Zr																1.00	0.77	-0.53	0.20	0.72	0.05	0.45	-0.28	-0.35	-0.27	0.88	0.86	-0.56	-0.16
Nb																	1.00	-0.39	0.47	0.70	0.11	0.68	-0.09	-0.16	-0.21	0.92	0.92	-0.15	0.02
S																		1.00	-0.33	-0.40	0.51	0.02	0.90	0.75	0.54	-0.49	-0.59	0.46	0.76
Cl																			1.00	0.45	-0.16	0.27	-0.23	-0.31	-0.32	0.48	0.47	0.33	-0.13
Sc																				1.00	0.15	0.30	-0.22	-0.23	-0.16	0.80	0.74	-0.24	0.00
Cr																					1.00	0.33	0.55	0.65	0.60	0.03	0.06	-0.04	0.76
Co																						1.00	0.27	0.25	0.12	0.58	0.59	0.00	0.25
Ni																							1.00	0.68	0.55	-0.21	-0.29	0.33	0.72
Cu																								1.00	0.60	-0.28	-0.37	0.46	0.84
Zn																									1.00	-0.25	-0.24	0.01	0.60
Ga																										1.00	0.95	-0.26	-0.07
Rb																											1.00	-0.41	-0.19
Sr																												1.00	0.39
Y																													1.00

Figura 6. Matriz de correlación cruzada entre los elementos de las muestras de ACH.

En el Grupo 1, se incluyen los elementos vinculados a los procesos de transporte y sedimentación de origen terrígeno, se incluye en este grupo la Al₂O₃, TiO₂, Zr, Ga, Rb, K₂O, Fe₂O₃, Nb, Sc y el Th. Tanto en las muestras SPA como ACH este conjunto presenta los mismos elementos, a excepción de la sílice en ACH y el Fe₂O₃ en SPA. Cabe mencionar que la sílice puede tener un origen terrígeno o biogénico.

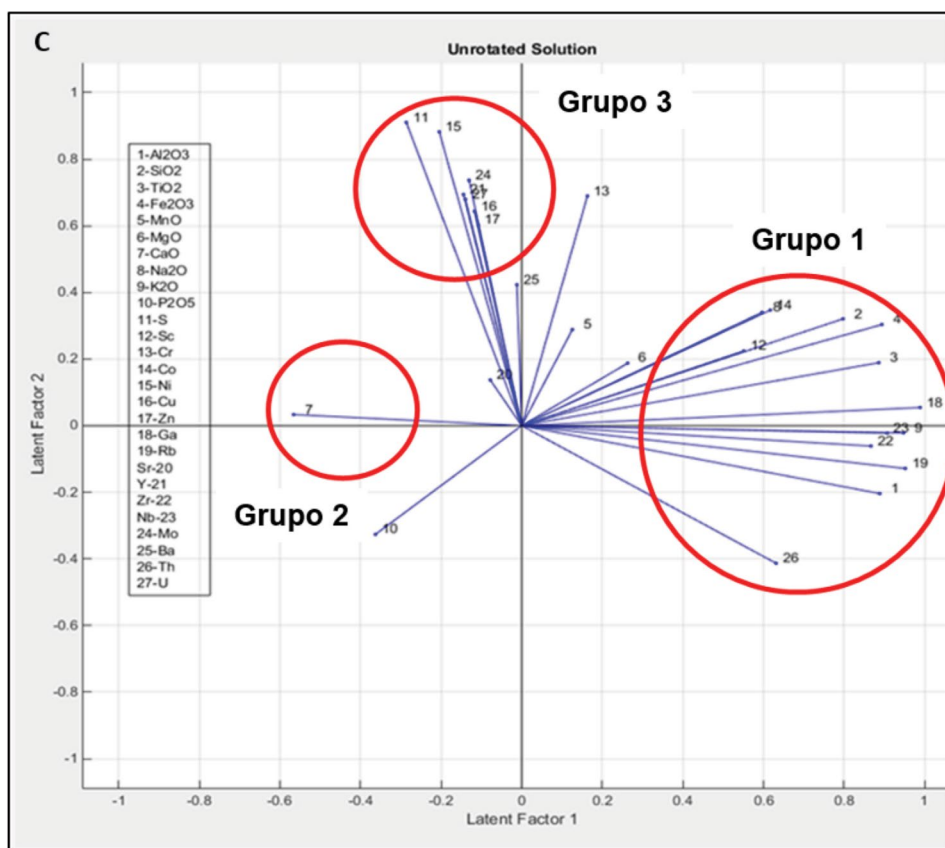


Figura 7. Agrupamientos por PCA (componentes principales).

Para identificar la presencia de sílice biogénica se utilizó la relación Zr/SiO_2 (Ratcliffe *et al.*, 2012), las muestras ACH evidencian una importante contribución de sílice biogénica al igual que las muestras SPA, con la excepción de los niveles que se hallan en cercanías o sobre la dorsal (Fig. 9 A).

El perfil geoquímico del pozo ACH-1020 (Fig.14) muestra niveles donde la contribución de sílice biogénica es muy alta. Estos enriquecimientos en sílice se interpretan como eventos biológicos asociados a un mayor aporte de nutrientes y/o a un aumento de SiO_2 en el sistema debido a eventos volcánicos. Las relaciones K_2O vs Rb, son indicativos del reciclado de sedimentos. Las muestras ACH en comparación con las muestras SPA, presentan menor contenido de Rb lo que evidencia procesos de meteorización menos intensos y poca abundancia de illita y caolinita (Fig. 9B). La mayor covarianza presente entre el Rb y K, que entre estos elementos y el Al_2O_3 , sugiere que los minerales de arcillas (modelados por el contenido de Al_2O_3) no son el único control sobre la abundancia de Rb y K y pueden estar también relacionados con la presencia de feldespato potásico. Las variaciones en la relación de estos elementos en ACH reflejan el contenido de feldespato potásico (a mayor proporción de K respecto al Rb mayor será el contenido de Feldespato potásico).

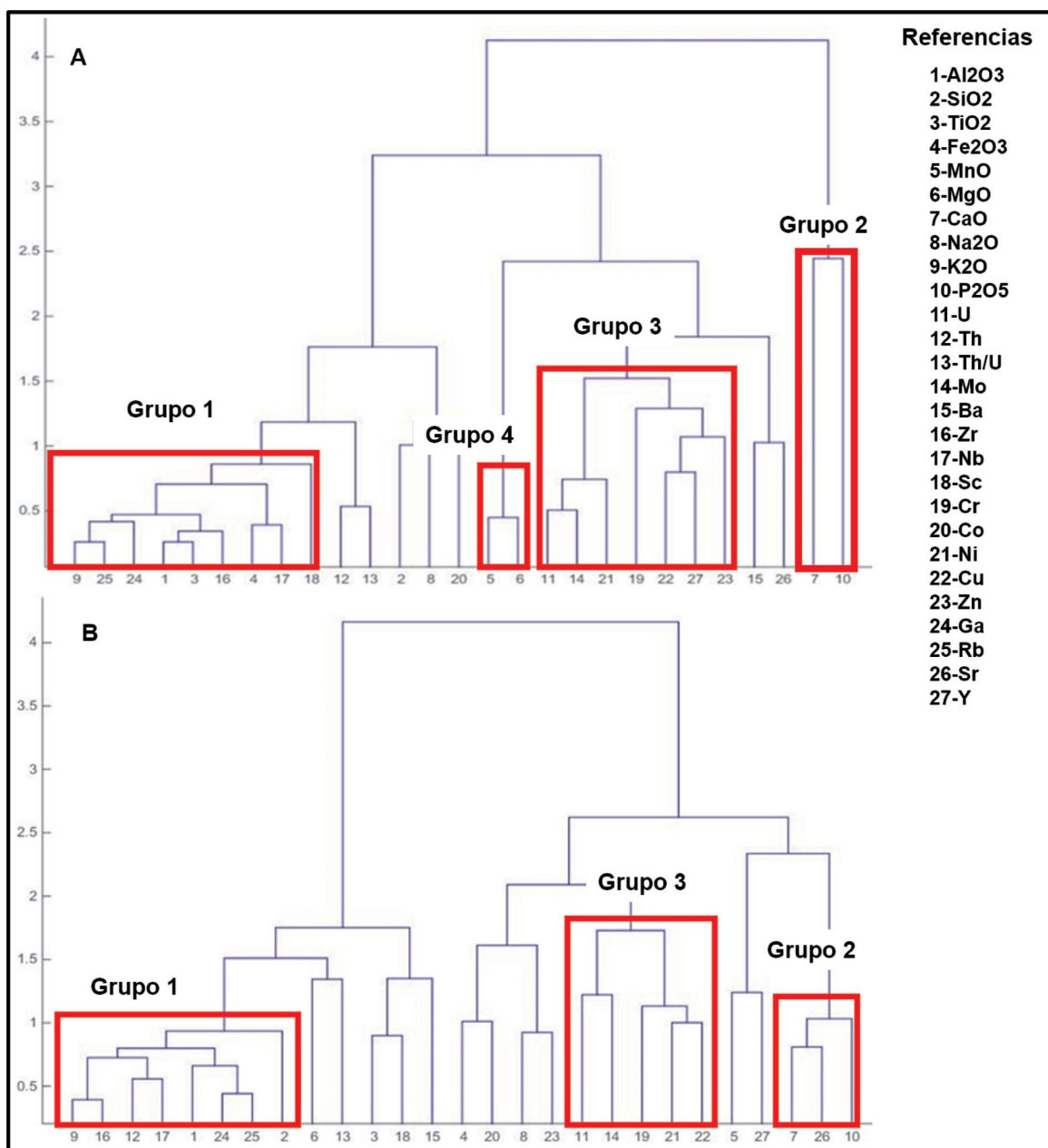


Figura 8. Dendrograma de agrupamientos de elementos. A-muestras SPA, B-muestras ACH

El diagrama Th/Sc vs Zr/Sc (McLennan *et al.*, 1993) muestra la variación composicional, el grado de retrabajo sedimentario y la selección de minerales pesados. Una correlación lineal positiva entre las dos relaciones expresa la tendencia de la diferenciación ígnea. La relación Th/Sc caracteriza el promediado de procedencia, mientras que el incremento de Zr/Sc indica el grado de retrabajo sedimentario dado por el enriquecimiento de zircones. Las muestras ACH tienen en general una composición más intermedia en relación a las SPA, estas últimas muestran una composición con afinidad a la Corteza Continental Superior. En las muestras de ACH se produce

un empobrecimiento de Zr y Th, que indican un menor reciclado de los sedimentos y composición menos diferenciada (Fig. 9C)

Los diagramas Al_2O_3 vs TiO_2 (Fig. 9D) son usados como indicadores de proveniencia de sedimentos silicoclásticos. Las relaciones de estos elementos en ACH y en las muestras SPA se distribuyen entre los campos correspondientes al Granito y Granito + Basalto (Amajor, 1987) o campo de las granodioritas de acuerdo a Sujata Sen *et al.*, (2012). Hayashi *et al.* (1997) indican que valores de la relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ mayores a 21, caracterizan a rocas félsicas, rango dentro del cual se ubican todas las muestras de la Fm. Vaca Muerta de ACH y SPA.

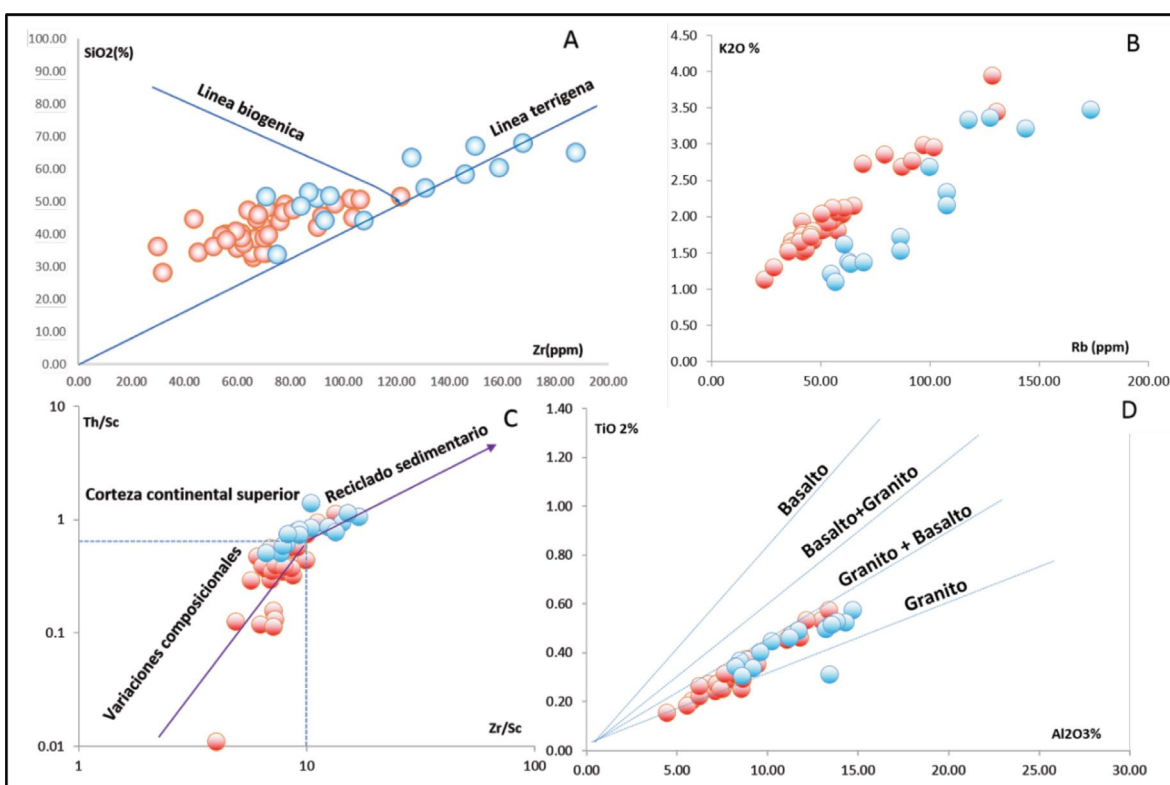


Figura 9. A):- Diagrama Zr vs SiO_2 , evidenciando el contenido de sílice biogénica, B) Diagrama bivariado Rb- K_2O , C) Diagrama Zr/Sc vs Th/Sc, de Mc Lennan *et al.* (1993) mostrando el grado de reciclado de materia, D) Diagrama Al_2O_3 - TiO_2 , mostrando composición del material clástico.

Los diagramas Zr vs TiO_2 (Hayashi *et al.*, 1997) muestran una procedencia a partir de rocas ígneas ácidas con tendencia a composición intermedia, tanto para ACH como para las muestras SPA. Cabe mencionar que las muestras SPA en cercanías de la dorsal presentan un marcado enriquecimiento del Zr respecto al Ti otorgándoles un neto carácter félsico (Fig. 10 A). El análisis discriminante de Roser y Korsch (1989), que contempla los elementos Ti, Al, Fe, Mg, Ca, Na y K, ubica las muestras ACH en el campo de rocas ígneas intermedias, y unas pocas muestras en el campo sedimentario cuarzoso. En tanto que las muestras SPA presentan una mezcla de

procedencias como sedimentos cuarzosos, rocas ígneas intermedias y algunas máficas (Fig. 10 B).

En el diagrama ternario de Miyashiro (1974), las muestras ACH caen en el campo calcoalcalino, al igual que las muestras SPA, pero presentando menor dispersión y menor contenido de elementos alcalinos (Fig. 10 C).

En el diagrama bivariado Nb/Y vs Zr/Ti de Winchester y Floyd (1977) para clasificación de rocas volcánicas las muestras ACH y SPA se ubican en el campo de andesitas (Fig. 10D)

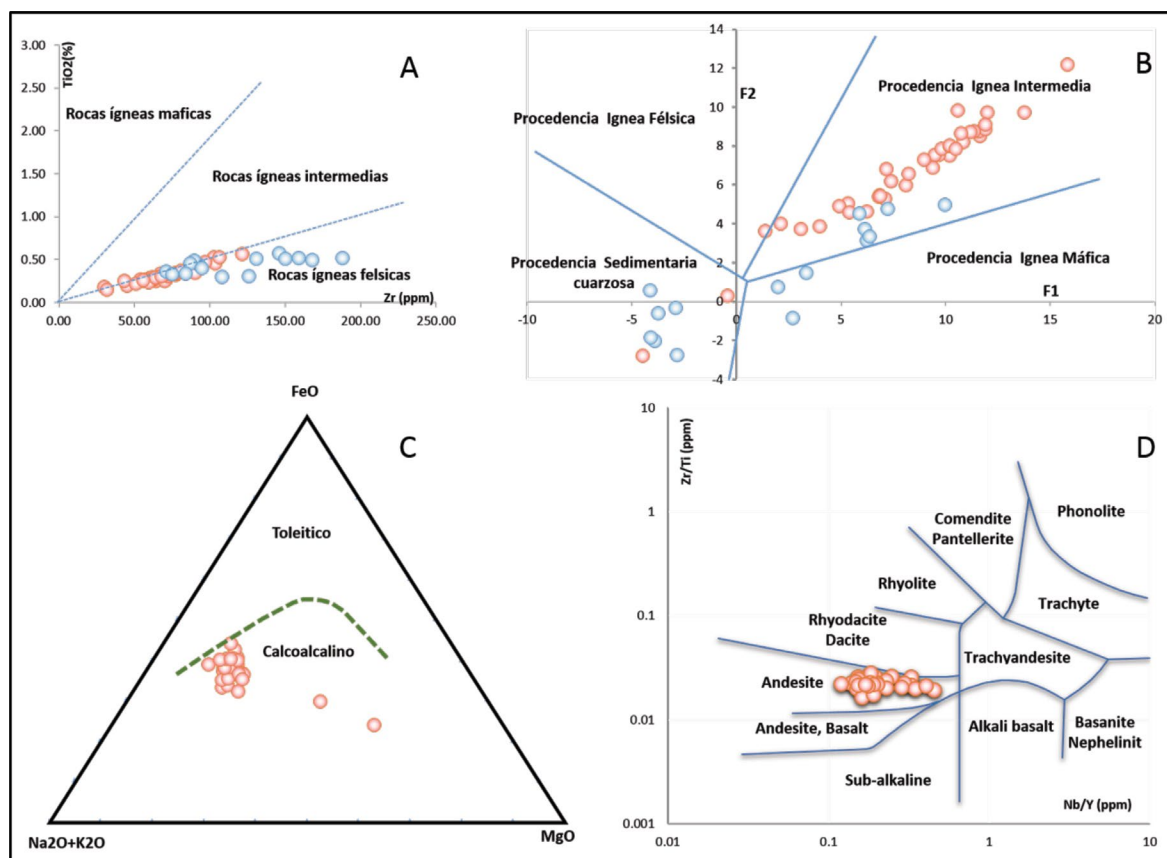


Figura 10. A) Diagrama Zr-TiO₂ composicional, B) Diagrama discriminante de Roser y Korsch (1989), C) Diagrama ternario composicional de Myashiro, D) Diagrama de clasificación de rocas volcánicas de Winchester y Floyd (1977).

En el Grupo 2 de las muestras SPA el CaO, SrO y en menor medida el P₂O₅ se hallan asociados, a pesar de presentar cierta dispersión. En Aguada del Chivato el CaO no presenta correlaciones con otros elementos, estando el Sr asociado al Ba. En ACH los picos de SiO₂ biogénica (Si/Zr) son coincidentes con picos en CaO y a su vez con picos de Ba y Sr (Figura 14). Martin y Knauer (1973) reconocen tres asociaciones de organismos planctónicos en base a su composición elemental. La asociación I (sin Ti) consiste de fitoplancton con crecimiento activo y rápida tasa de reemplazo en donde la concentración de elementos trazas es baja, la asociación III con organismos concentradores de Sr (radiolarios y dinoflagelados) que además contiene otros

elementos como el Ba, Cu y Cd. Finalmente la asociación II (enriquecida en Ti) con fitoplancton que concentran también Fe, Mn, y Al, estos organismos presentan crecimiento y tasas de recambio más lentas, lo que permite mayor concentración de los elementos analizados. Cuando se observa el perfil geoquímico de las muestras ACH, se destaca que las incursiones de SiO_2 biogénica son coincidentes con aumento en el contenido de Sr y Ba, bajos contenidos de S y contenidos de COT entre 2 y 3%. En tanto que los desvíos de TiO_2 , coinciden con el aumento de Fe_2O_3 , en donde no hay presencia de clorita, disminución de presencia de SiO_2 biogénica, mayor contenido de Zr, Al_2O_3 , picos de sulfuros, y clásticos mayormente de feldespatos potásicos y cuarzo, el COT oscila entre 3 y 5.8%, pudiendo alcanzar el 7% en el nivel basal. La Figura 14 muestra esta relación entre los diferentes perfiles geoquímicos.

El Grupo 3 dentro de la matriz de correlación corresponde a los elementos autigénicos, e incluye elementos que están asociados con procesos diagenéticos y de redox (U, Mo, Ni, Cu, Zn, Y, Cr, Co y S). La determinación de las condiciones paleoredox significa interpretar los niveles de oxígeno en la interface agua-sedimento durante la depositación.

Las relaciones usadas fueron: Mo vs U, S vs Mo, S vs Ni, Ni/Co vs Mo. Las relaciones entre los distintos elementos trazas del Grupo 3 varían en su comportamiento como indicadores redox. El S y Mo muestran una relación exponencial (Fig. 11B), el Mo y el Ni guardan una relación logarítmica con el COT, que puede ser descompuesta en dos relaciones lineales. Una primera recta hasta el 3% de COT, en donde es muy poco el Mo y Ni fijado en condiciones reductoras y una segunda recta en donde a mayores contenido de COT las concentración de Mo y Ni son mayores (Figs. 17E y 17F). Tribovillard *et al.* (2006), establecieron que existe una correlación positiva entre el enriquecimiento de Ni-Cu y el COT mas allá del status de redox para los sedimentos dentro de un gran rango de COT <1% a >20. El U, a excepción de tenores muy bajos, muestra una buena correlación con el COT, hasta cierta concentración por encima de la cual se pierde la correlación

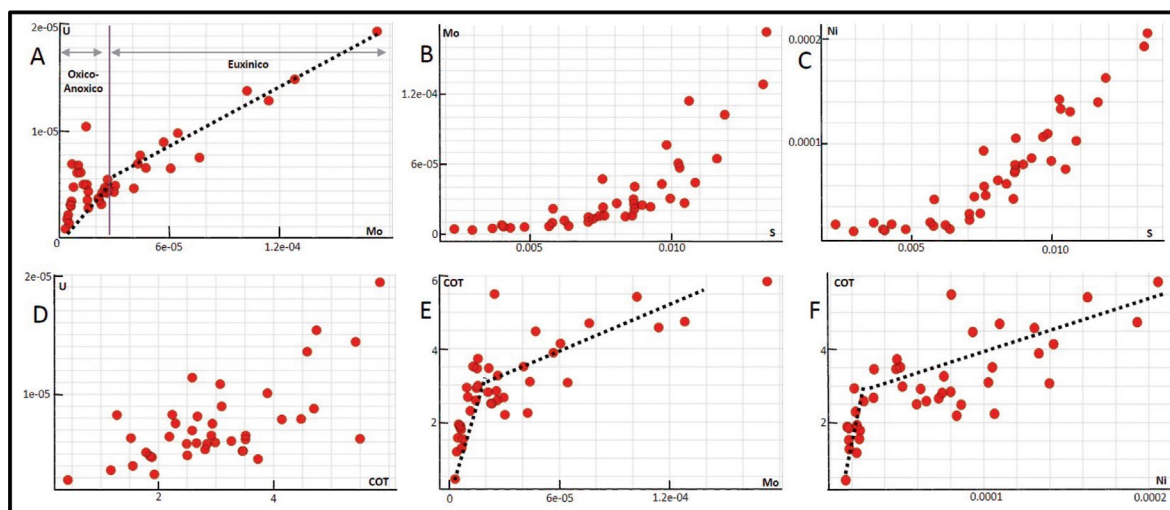


Figura 11. Diagramas bivariados mostrando las condiciones redox, A) Mo vs U; B) S vs Mo; C) S vs Ni; D) COT (materia orgánica total) vs U; E) Mo vs COT y F) Ni vs COT.

(Fig. 11D). Por encima de este umbral de COT y U, se observa en el diagrama de Mo vs U un enriquecimiento apreciable del Mo respecto al U (Fig. 11A). El umbral marca el límite entre condiciones euxínicas y anóxicas. Este umbral en los diagramas de Mo y Ni vs S, coincide con el inicio del enriquecimiento de S debido a la formación de sulfuros por la acción de bacterias reductoras de sulfatos (Fig. 11B y C).

En el diagrama de Ni/Co vs Mo de Rimmer (2004) tanto las muestras ACH como SPA caen en el campo de ambiente anóxico, si bien ACH presenta mayor proporción de Mo y Ni (Fig. 12 A), este gráfico no permite identificar condiciones euxínicas.

Algeo y Tribovillard (2009) utilizan la relación Mo/U para especificar las condiciones redox en sistemas sedimentarios marinos. Establecen el parámetro de enriquecimiento EFs definido como la relación $(X/Al)_m / (X/Al)_{PAAS}$, donde X_m y Al_m representan el contenido de elemento X y el Al en la muestra, y X/Al PAAS la relación del elemento X y el Al en el promedio de las pelitas post arqueanas (Taylor y McLennan, 1985).

En sistemas marinos no restringidos, la relación entre condiciones paleoredox y el enriquecimiento de U y Mo en minerales autígenicos puede darse por: 1-ambiente de tipo óxico con un menor enriquecimiento en ambos elementos, 2-ambientes subóxicos con un enriquecimiento modesto de U-Mo en minerales autígenicos ($EFs < 10$), con $U-EFs > Mo-EFs$, 3-ambientes anóxicos a euxínicos con un fuerte enriquecimiento ($EFs > 10$) de Mo autígeno respecto al U, tendiendo los sedimentos a presentar una mayor relación Mo:U. En los sistemas marinos actuales la relación Mo:U tiende a ser baja en condiciones subóxicas ($> 0,3SW$), intermedia en ambientes débilmente anóxicas ($< 1SW$), y alta (3SW) en ambientes euxínicos (Algeo y Tribovillard, 2009), siendo SW el valor molar Mo/U en el agua marina. Estos ambientes se discriminan en los gráficos de la Figura 12-B.

Otro aspecto es el transporte de partículas como hidróxidos de metales, que afecta particularmente al Mo y no así al U, lo que produce un mayor enriquecimiento del primero respecto al segundo. Este comportamiento es característico de algunas pelitas orgánicas como

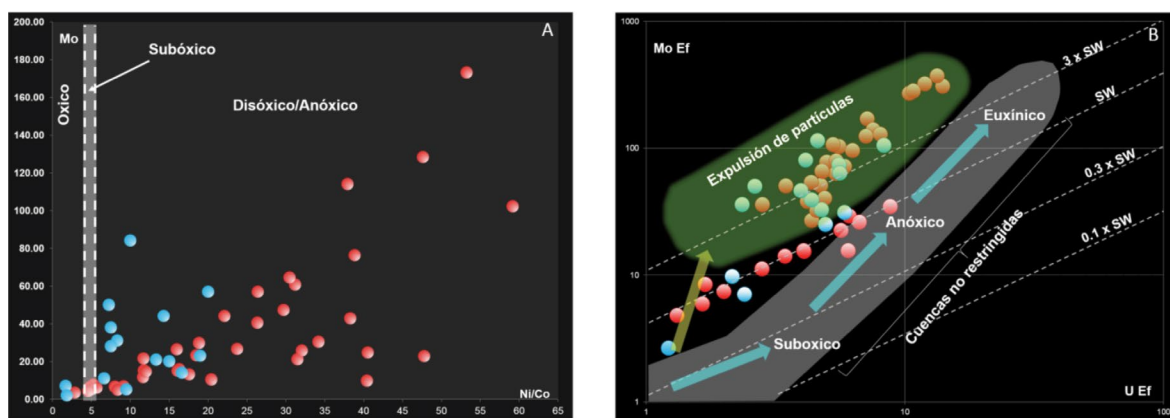


Figura 12. Diagramas discriminantes ambientes redox, A- Diagrama Ni/Co vs Mo de Rimmer (2004) y B-Diagrama de Algeo y Tribovillard (2009).

Kimmeridge Clay de edad titoniana del Reino Unido, la Fm. Boulonnais del norte de Francia también titoniana, y la Fm. La Luna, en la cuenca de Maracaibo del Cretácico superior. Se tratan en general de cuencas débilmente restringidas (Tribovillard *et al.*, 2012) con un marcado enriquecimiento de Mo respecto a U. La Fm. Vaca Muerta presenta este tipo de comportamiento, con algunas interrupciones en esta restricción (Fig. 12B).

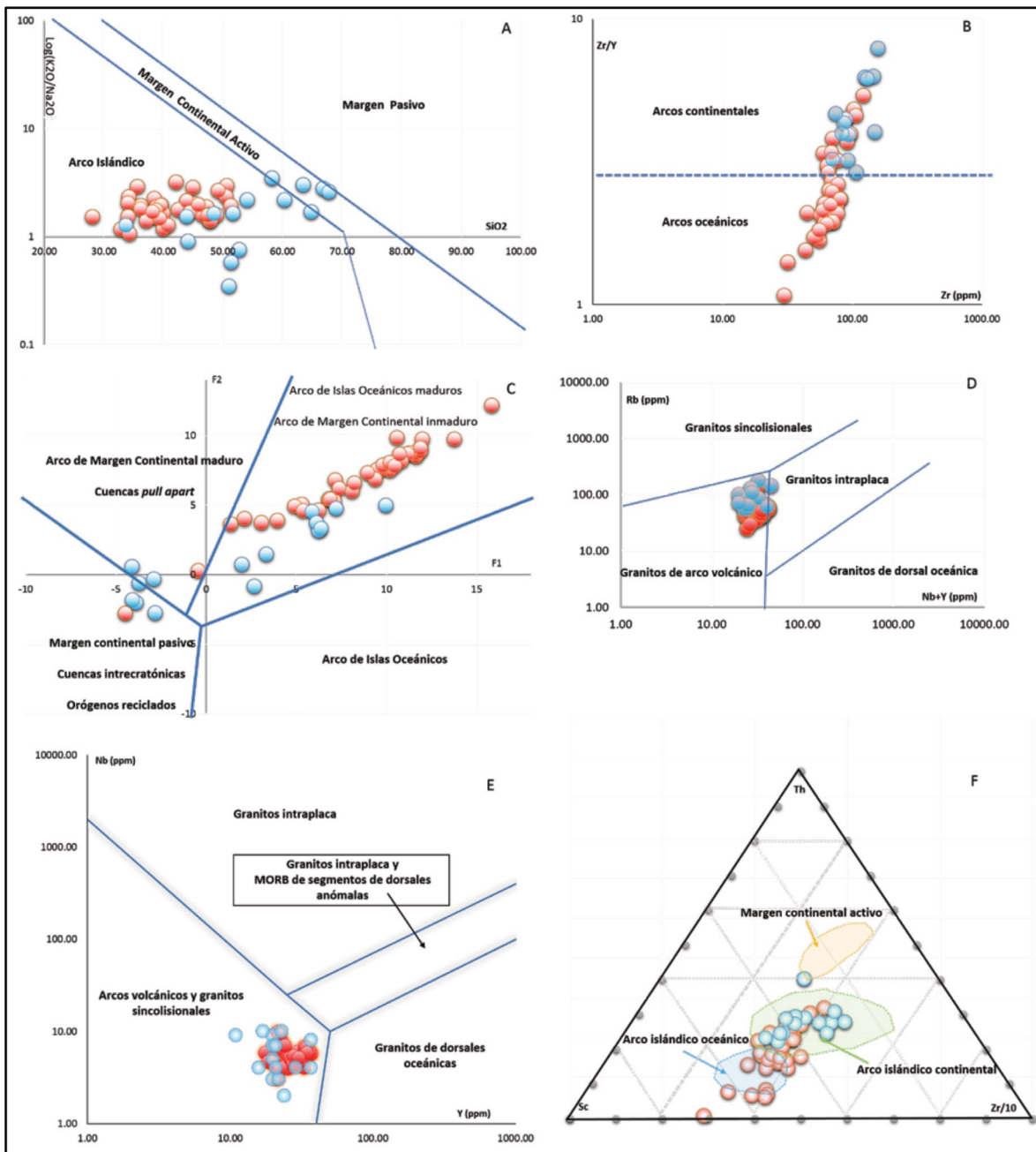


Figura 13. Diagramas de discriminación de ambiente tectónico. A) Diagrama de Roser y Korsch (1988); B) Diagrama de Zr vs Zr/Y de Pearce *et al.* (1988); C) Diagrama de factores discriminantes de Roser y Korsch (1988); D) Diagrama de Nb+Y vs Rb de Pearce *et al.* (1988); E) Diagrama Y vs Nb de Pearce *et al.* (1988); F) Diagrama ternario de Bathia y Crook (1986).

Finalmente el Grupo 4 (Mg y Mn) es de difícil interpretación, y podría estar relacionado con procesos diagenéticos. En las muestras de SPA, el Mg presenta cierta afinidad con el Th y Ga pudiendo estar vinculado con la presencia de illita y clorita, y el Mn presenta cierta afinidad con el Ca e Y. En general el Y puede reemplazar al Ca en los carbonatos pero no parece ser el único factor controlante en la concentración de estos elementos.

Diagramas de discriminación de ambiente tectónico

La inferencia del ambiente tectónico a partir de diagramas geoquímicos se remonta a los trabajos de Bathia (1983). A pesar de la controversia a través del tiempo sobre el uso de estos tipos de diagramas en la identificación del ambiente tectónico de cuencas del pasado, los mismos siguen siendo usados (ver Verma y Armstrong-Altrin, 2016).

En el diagrama de Roser y Korsch (1988) basado en las relación K_2O/Na_2O vs SiO_2 , las muestras de ACH se ubican en el campo de Arco islándico, al igual que la mayoría de las muestras SPA si bien se observa que algunas de ellas se desplazan al campo de Margen continental activo (Fig. 13 A).

Pearce *et al.* (1984) desarrolla varios diagramas para la discriminación del ambiente tectónico de granitoides (rocas félsicas a intermedias) de acuerdo a sus elementos trazas.

En los diagramas Zr vs Zr/Y (Fig. 13 B) las muestras ACH se ubican en el campo de Arco Oceánico que evoluciona a un carácter de Arco Continental hacia la sección superior de la Fm. Vaca Muerta. En cambio las muestras SPA corresponden a un ambiente de arco continental. Por otro lado la relación Nb/Y vs Rb ubica las muestras de ACH y SPA dentro del campo de los granitos de arco volcánico (Fig. 13 D). El gráfico de Y vs Nb discrimina las muestras ACH y SPA en el campo arco volcánico-granitoides sincolisionales (Figura 13 E). En el diagrama de procedencia de Roser y Korsch (1988) la mayor parte de las muestras se ubican en el campo de Arco de margen Continental Inmaduro-Arco de Islas Oceánicas Maduros, unas pocas muestras caen en el campo Margen Continental pasivo-Orógeno Reciclado a Arco de Margen Continental maduro (Fig. 13 C). Estas últimas pertenecen mayormente a las muestras SPA en el área sur de la cuenca Neuquina en la zona de Zapala-Picún Leufu.

Por último el diagrama ternario de Bathia y Crook (1986) discrimina la mayoría de las muestras SPA dentro del campo de arco de islas continental, en tanto que las muestras ACH muestran una dispersión entre los campos de arco de islas continental y arco de islas oceánico (Fig. 13 F).

Al igual que observaran Armstrong-Altrin y Verma (2005), Ryan y Williams (2007), los gráficos de Roser y Korsch (1986) presentan una alta dispersión para las muestras, en parte debido al tiempo de residencia del Na y K en aguas oceánicas, lo que refleja la alta movilidad de estos elementos (McLennan *et al.*, 1993). Estos tipos de gráficos no deberían ser utilizados para inferir ambientes tectónicos en cuencas antiguas. En cambio los diagramas de Pearce *et al.* (1984), si bien

generados originalmente para rocas volcánicas, ubican las muestras en ambientes tectónicos con mayor aproximación. Cabe mencionar, también, que estos gráficos pueden estar influenciados por el ambiente tectónico en el que se originaron las rocas que constituyen la fuente de los sedimentos, independientemente del contexto tectónico de la sedimentación.

DISCUSIÓN

La combinación de los diagramas y correlaciones geoquímicas, se presentan con los perfiles de Impedancia acústica y Resistividad del sondeo (Fig. 14). La Impedancia ha sido filtrada a 120 Hz. Se han agregado los markers regionales definidos por Gonzalez *et al.*, (2016). Se observa que la curva de sumatoria de elementos terrígenos (Al+K+Ti) presenta una relación inversa con la curva de CaO y la relación K₂O/Rb. Los elementos terrígenos están asociados a la presencia de argilominerales, en tanto que la relación K/Rb evidencia la presencia de Feldespatos potásicos. La relación Si/Zr es indicadora de sílice biogénica, en este caso interpretada como resultado de eventos biológicos vinculados a proliferación de radiolarios (Bio 1 y Bio2 en Fig. 14), como es sustentado por la concentración de otros elementos asociados a estos organismos (Sr, Ba). Estas proliferaciones no parecen estar relacionados con aportes de nutrientes como lo evidencia la disminución de COT y la ausencia de condiciones euxínicas. Por otro lado también es coincidente con el aumento de la relación K/Rb. La combinación de estos factores puede reflejar el aumento de sílice conjuntamente con feldespatos en el sistema debido a erupciones volcánicas.

El aumento de la relación Ti/Al, se interpreta como resultado del fitoplancton concentrador de estos elementos, conjuntamente con el FeO, Al, y no a la presencia de arcillas cuyos valores

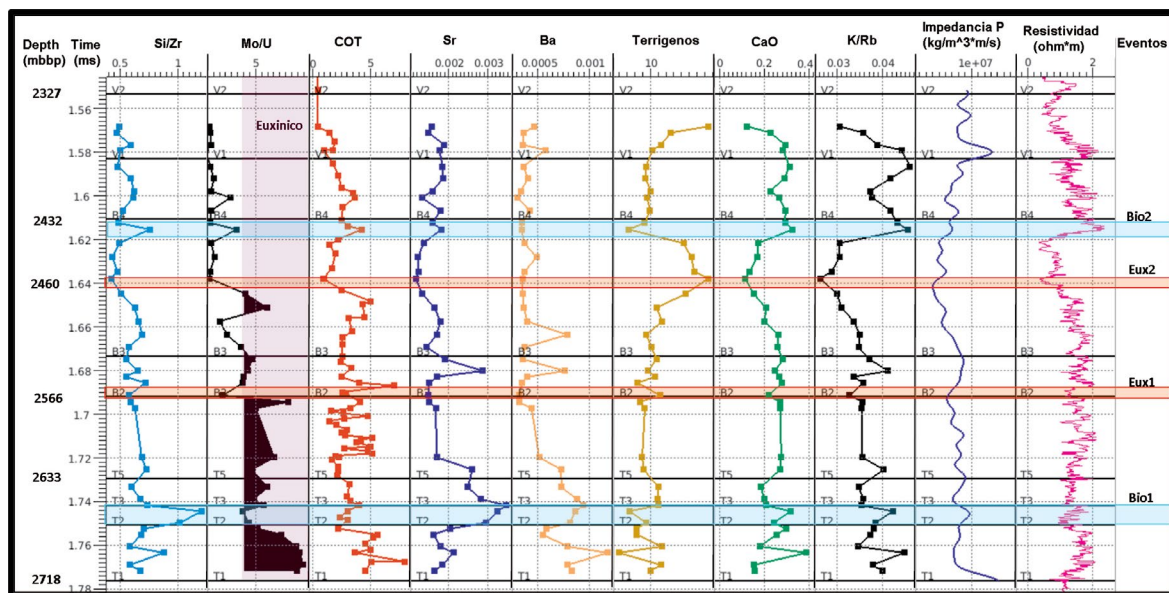


Figura 14. Perfiles químicos, Impedancia P y Resistividad del pozo Aguada del Chivato. Eventos biológicos silíceos, Bio 1 y 2, techo de los intervalos euxínicos Eux 1 y 2.

oscilan entre 10 y 30% en toda la formación Vaca Muerta en ACH. Esta relación Ti/Al acompaña mayores valores de COT y condiciones euxínicas y se asocia a aportes de nutrientes, o simplemente a la disminución de la población de radiolarios que son predadores de fitoplancton.

Desde el punto de vista de las condiciones redox (Fig. 14), en la curva Mo/U se observa un intervalo inferior de carácter fuertemente euxínico entre la base de la Fm. Vaca Muerta y el marker B2, un segundo intervalo de menor tenor euxínico se ubica entre los markers B2 (Eux1) y un nivel entre los markers B3 y B4 (Eux2). El tope de este segundo evento euxínico coincide con un aumento de elementos terrígenos y un punto de inflexión en las Impedancias.

CONCLUSIONES

La Fm. Vaca Muerta en Aguada del Chivato se deposita en un ambiente de rampa carbonática silicoclástica. Respecto a otras posiciones occidentales de la cuenca ACH se halla notablemente enriquecida en carbonatos. Respecto a la composición PASS las muestras ACH están enriquecidas en S, Cl, Sr, Mo y U, y empobrecidas en Cr, Co, Zr, Nb y Th. El Ni, Cu y Zn se hallan enriqueciéndose en la sección inferior de la Fm. Vaca Muerta, y de acuerdo al análisis de estos elementos conjuntamente con el S y Mo, indican condiciones euxínicas.

A diferencia de otros estudios realizados en la cuenca como Loma Jarillosa (Hernandez Bilbao, 2016) y muestras en la zona de la Dorsal y al sur de la misma, ACH se caracteriza por un importante contenido de sílice biogénica. Se interpretan estos picos de sílice biogénica como un aumento de las poblaciones de radiolarios. Estas explosiones poblacionales se asocian a aportes de sílice a la cuenca, y no de nutrientes, ya que estos eventos coinciden con disminución de materia orgánica y reducción o ausencia de condiciones euxínicas. Probablemente, un aumento importante en la población de radiolarios impactó en las poblaciones de fitoplancton, reduciéndolas considerablemente. Las mayores concentraciones de elementos nutrientes, como por ejemplo el Ba y Sr, en ACH respecto a SPA, sugieren aportes también desde el borde oriental de la cuenca (Fig. 15). El comportamiento de los elementos U/Mo de la Fm. Vaca Muerta son comparables a la Fm. La Luna en la cuenca de Maracaibo, siendo cuencas euxínicas semi-restringidas, con intervalos donde se interrumpe la restricción. Las relaciones K/Rb y Th/Sc vs Zr/SC indican para ACH mayor abundancia de feldespato potásico, menor abundancia de illita y clorita, y con menor reciclado de los sedimentos en relación a las muestras SPA. Este hecho es coherente con las progradaciones observadas en sentido S-N asociadas con el levantamiento de la Dorsal de Huincul (Gonzalez *et al.*, 2016), en tanto que Agua del Chivato se comportó como una plataforma estable. La procedencia generalmente coincide en todas las relaciones con un origen intermedio a félsico, siendo la muestras SPA de naturaleza más ácida, probablemente vinculadas a sus zonas de aporte.

Todo lo expuesto anteriormente muestra la variabilidad lateral de las características de la Fm. Vaca Muerta, tanto es sus aspectos litológicos, como condiciones redox y materia orgánica

preservada in situ (Fig. 15). La zona Aguada del Chivato, con los datos disponibles, tiene una Fm. Vaca Muerta con características muy carbonática, fuertes condiciones euxínicas, alto contenido orgánico y niveles silíceos de naturaleza no cuarzosa (Fig. 15).

Por último en cuanto a la discriminación de ambiente tectónico, se recomienda no usar los diagramas de Bathia (1983) y Roser y Korsch (1986), ya que los mismos utilizan elementos de mucha solubilidad, y las conclusiones extraídas a partir de los mismos no es conclusiva.

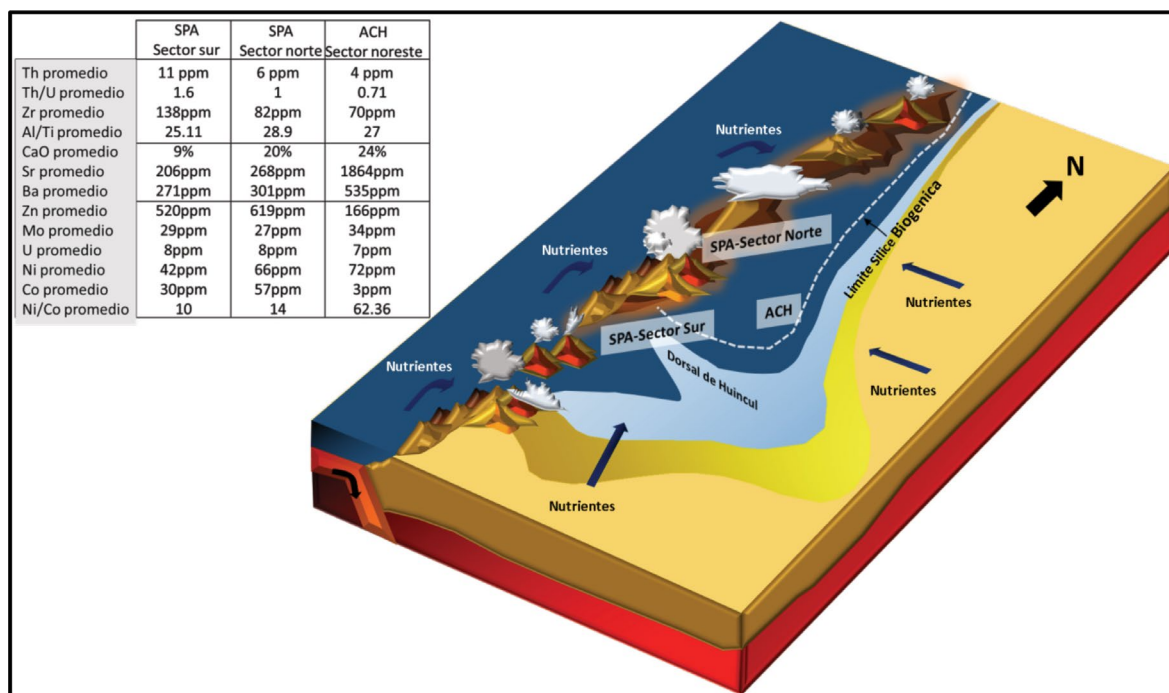


Figura 15. Tabla resumen y block diagrama mostrando el comportamiento de los elementos químicos en el sector norte, sur y este de la cuenca.

REFERENCIAS CITADAS

- Algeo, T.J., y N. Tribovillard, 2009, "Environmental analysis of paleoceanographic systems based on molybdenum-uranium covariation", *Chemical Geology*, Vol. 268, p. 211-225.
- Amajor, L.C., 1987, "Major and Trace Element Geochemistry of Albian and Turonian Shales from the Southern Benue Trough, Nigeria", *Journal African Earth Science*, Vol. 6, N° 5, p.633-641.
- Armstrong-Altrin, J.S. y S.P. Verma, 2005. "Critical evaluation of six tectonic setting discrimination diagrams using geochemical data of Neogene sediments from known tectonic setting", *Sedimentary Geology*, Vol. 177, p. 115-129.
- Bhatia, M.,1983, "Plate tectonics and geochemical composition of sandstones", *The Journal of Geology*, Vol.91, N° 6, p. 611-627.
- Bathia, M. y A. W. Crook, A.W. 1986. "Trace element characteristics of graywackes and tectonic setting discrimination of sedimentary basins", *Contributions to Mineralogy and Petrology*, Vol. 92, p. 83-97.

- Gamero-Díaz, H., Miller, C. y Lewis R., 2012, "sCore: a classification scheme for organic mudstones based on bulk mineralogy", AAPG 2012 South-west Section Meeting, Ft. Worth, Texas, Search and Discovery, Article #40951.
- González, G., D. Vallejo, P. Desjardins, F. González-Tomassini, D. Kietzmann, L. Gómez Rivarola, D. Marechal y F. Dominguez, 2016, "Transecta Regional de la Formación Vaca Muerta- Integración de sísmica, registros de pozos, coronas y afloramientos", Publicación especial del Instituto Argentino de Petróleo y el Gas (IAPG), p. 252. Buenos Aires
- Hayashi, K., Fujisawa, H., Holland, H.D. and Ohmoto, H., 1997, Geochemistry of ~1.9 Ga sedimentary rocks from northeastern Labrador, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 4115-4137.
- Hernandez Bilbao, E., 2015, "High-resolution chemostratigraphy, sequence stratigraphic correlation, porosity and fracture characterization of the Vaca Muerta formation, Neuquén basin, Argentina", PhD thesis of Colorado School of Mines. <<http://hdl.handle.net/11124/170104>>.
- Herron, M.M., 1988, "Geochemical classification of terrigenous sands and shales from core or log data", *Journal of Sedimentary Petrology*, Vol. 58, p. 820-829.
- Larriestra, C., and R. Merino, 2014, "High Resolution Non-Destructive Chemostratigraphy of Vaca Muerta Formation, Argentina: New Evidence of Black Shale Sedimentary Features", AAPG Annual Meeting, ACE, Search and Discovery Article No. 41310, Houston, Texas.
- LCV s.r.l. 2013. "MED.Nq.Ach-1020 (Aguada del Chivato). Sedimentologic and petrographic study". Medanito S.A. Informe inédito.
- Legarreta, L. y C.A. Gulisano, 1989, "Análisis estratigráfico secuencial de la Cuenca Neuquina (Triásico superior-Terciario inferior) ", en G.A. Chebli y L.A. Spalletti (eds.), *Cuencas sedimentarias argentinas*. Instituto Superior de Correlaciones Geológicas, Universidad Nacional de Tucumán, Serie Correlación eológica No. 6, p. 221-243.
- Legarreta, L. y M. Uliana, 1991, "Jurassic-Cretaceous marine oscillations and geometry of back-arc basin fill, Central Argentine Andes", *International Association of Sedimentology, Special Publication 12*, p. 429-450. London
- Martin, J. y G. Knauer, 1973, "The elemental composition of plankton", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 37, p. 1639-1658.
- McLennan, S.M.; S.R. Hemming, D.K. McDaniel y G.N. Hanson, 1993, "Geochemical approaches to sedimentation, provenance, and tectonics", *Geological Society of America, Special Paper 284*, p. 21-40.
- Miyashiro, A., 1974, "Volcanic rocks series in island arcs and active continental margins", *American Journal of Science*, Vol. 274, p. 321-355.
- Nawratil, A., H. Gomez y C. Larriestra, 2012, "Key Tools for Black Shale Evaluation: Geostatistics and Inorganic Geochemistry Applied to Vaca Muerta Formation, Neuquén Basin, Argentina", AAPG Annual Meeting, Search and Discovery Article #41028, 10 p, Singapore.
- Pearce, J., N. Harris y A. Tindle, 1984, "Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks", *Journal of Petrology*, Vol. 25, N° 4, p. 956-983.
- Ratcliffe, K.T., A.M. Wright, y K. Schmidt, 2012, "Application of inorganic whole-rock geochemistry to shale resource plays: an example from the Eagle Ford Shale Formation, Texas", *The Sedimentary Record*, Vol. 10, N° 2, p. 4-9.

- Rimmer, S.M., 2004, "Geochemical paleoredox indicators in Devonian-Mississippian black shales, Central Appalachian Basin (U.S.A.) ", *Chemical Geology*, 206, p. 373-391.
- Roser, B.P. y R.J. Korsch, 1988, "Provenance signatures of sandstone-mudstone suites determined using discriminant function analysis of major-element data", *Chemical Geology*, 67, p.119-139.
- Rudnick, R., y S. Gao, 2003, "Composition of the continental crust", en Rudnick, R.L. (ed.), *The crust: Treatise on geochemistry*, Elsevier, p. 1-64.
- Ryan, K.M. y D.M. Williams, 2007, "Testing the reliability of discrimination diagrams for determining the tectonic depositional environment of ancient sedimentary basins", *Chemical Geology*, 242, pp. 103-125.
- Spalletti, L., E. Schwarz y G. Veiga, 2014, "Geoquímica inorgánica como indicador de procedencia y ambiente sedimentario en sucesiones de lutitas negras: los depósitos transgresivos titonianos (Formación Vaca Muerta) de la Cuenca Neuquina, Argentina", *Andean Geology*, 41, N° 2, p. 401-435.
- Sujata Sen , Pradip Kumar Das , Balen Bhagaboty y L. Joy Chandra Singha, 2012, "Geochemistry of Shales of Barail group Occurring in and around Mandardisa, North Cachar Hills, Assam; India: Its Implications", *International Journal of Chemistry and Applications*, Vol. 4, N° 1, p. 25-37.
- Taylor, S.R. y S.M. McLennan, 1985, "The Continental Crust: Its Composition and Evolution", Blackwell, 312 p. Londres.
- Tribovillard, N; T.J. Algeo, F Baudin y A. Riboulleau, 2012, "Analysis of marine environmental conditions based on molybdenum-uranium covariation—Applications to Mesozoic paleoceanography", *Chemical Geology*, 324, p. 46-58
- Verma, S.P. y J.S. Armstrong-Altrin, 2016, "Geochemical discrimination of siliciclastic sediments from active and passive margin settings", *Sedimentary Geology*, 332, p. 1-12.
- Weaver, C.E., 1931, "Paleontology of the Jurassic and Cretaceous of the West Central Argentina", University of Washington, Memoir I, 469 pp. Washington.
- Winchester, J.A. y P.A. Floyd, 1977, "Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements", *Chemical Geology*, 20, p. 325-343.