

MICROTOMOGRAFÍA DE RAYOS X COMO TÉCNICA COMPLEMENTARIA EN EL ANÁLISIS DE RECURSOS NO CONVENCIONALES TIPO *SHALE*: LA FORMACIÓN AGRIO (CRETÁCICO INFERIOR), CUENCA NEUQUINA, ARGENTINA

Marcos Comerio¹, Federico Medina², Ricardo Anaya², Diana Elizabeth Fernández³,

Nicolás Rendtorff¹, Mariano Cipollone², Pablo J. Pazos³

1: Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC-CONICET),

marcoscomerio@gmail.com, rendtorff@cetmic.unlp.edu.ar

2: YPF-Tecnología (Y-Tec), federicojmedina@gmail.com,

ricardo.jav.1988@gmail.com, mariano.cipollone@ypftecnologia.com

3: Instituto de Estudios Andinos Don Pablo Groeber (IDEAN-CONICET-UBA),

elizabeth@gl.fcen.uba.ar, pazos@gl.fcen.uba.ar

Palabras clave: **caracterización microestructural, *shaleoil*, Formación Agrio**

ABSTRACT

X-ray micro-computed tomography as a complementary technique in the analysis of *shale* unconventional resources: Agrio Formation (Lower Cretaceous), Neuquén Basin, Argentina

X-ray micro-computed tomography (microCT) is a non-destructive powerful tool for the analysis of microstructural features of geological materials. In the case of *shales*, a 3D visualization offers important information on the spatial distribution of organic components, inorganic phase minerals and if it is possible to get a description about pore space and microfractures. Given the internal complexity and heterogeneity of *shales*, microCT studies should be complemented by additional methods including bulk rock properties and microscopical observations to better understand the internal microstructure. The Meso-Cenozoic Neuquén Basin is renowned for its various petroleum systems and in recent years for its excellent unconventional *oil* and gas reservoirs. However, detailed studies on the microstructure of *shales* are poorly reported in the literature. In this work, we analyzed an *oil*-prone *shale* level from the lowermost part of the Agua de la Mula Member (Agrio Formation) combining outcrop information, optical and electron microscopy, X-ray diffraction (XRD), X-ray microtomography (microCT), in addition to total organic carbon (TOC)-Rock Eval pyrolysis. This organic-rich *shale* (16.5% TOC) was accumulated in a distal outer ramp setting with calcareous microfossils and algal-derived organic matter that suggest high carbonate productivity in the water column related to plankton blooms and the co-occurrence of benthic microbial mats. These components are organized into very thin (< 10 mm) beds bounded by subtle erosional microsurfaces. The microCT results discriminate between units rich or depleted in organic matter proving its successful application for 3D microstructure reconstructions. This analysis showed that burial diagenesis did not create enough pore space to be evaluated through microCT and that, besides density and atomic number (mineralogy), the particle-size distribution, particle arrangement and local compaction degree might affect the reconstruction of a 3D image. The case study is an example of the new research approaches needed to understand the internal microstructure in unconventional carbonate reservoir/source rocks.

INTRODUCCIÓN

Las rocas tipo *shale* son sistemas muy complejos en relación con la distribución interna de sus componentes y los cambios composicionales, detectables principalmente cuando se las estudia a escala microscópica (ej. Comerio *et al.*, 2014, 2018 y referencias allí citadas). Estas propiedades condicionan en mayor o menor medida la geometría y tamaño de los poros, como así también el grado de interconectividad o permeabilidad, variables intrínsecas que en conjunto gobiernan la capacidad de los hidrocarburos presentes (petróleo o gas) de fluir a través de estos sistemas microporosos (Loucks *et al.*, 2009; Modica y Lapierre 2012). En este sentido, resulta necesario generar conocimiento sobre las características internas (microestructura) de estas rocas a través de la implementación de diferentes técnicas de análisis las cuales permitan una caracterización integral. En particular, el uso de la microtomografía de rayos X aplicada al estudio de rocas ha despertado gran interés dado a su capacidad de: (1) generar imágenes 3D sin afectar (sin pre-tratamientos) ni destruir la muestras de estudio; (2) aportar información sobre la composición y por lo tanto la distribución interna de sus componentes principales; (3) como fuente de información sobre la forma, grado de conexión y tortuosidad de los canales porales y por lo tanto como base de simulaciones en el movimiento de fluidos; y, (4) en el reconocimiento y evaluación de fracturas (Baniak *et al.*, 2013; Saif *et al.*, 2017). Sin embargo, debido a las limitaciones en la resolución del equipamiento los resultados aportados deben ser contrastados con otras metodologías de análisis como por ejemplo, técnicas de mineralogía determinativa incluyendo difracción de rayos X y estudios petrográficos, microscopía óptica y electrónica de barrido, entre otras (ej. Saif *et al.*, 2017).

El objetivo de este trabajo es: (1) alcanzar, mediante la integración de diferentes técnicas, un entendimiento detallado de una roca tipo *shale-oil* dominada por componentes carbonáticos, perteneciente al Miembro Agua de la Mula de la Formación Agrio (Valanginiano superior – Barremiano inferior) en la Cuenca Neuquina; y, (2) discutir el rol de los controles depositacionales y post-depositacionales (fábrica depositacional y diagenética, según Schieber 2003) como factores de control en la microestructura interna resultante.

MARCO GEOLÓGICO

La Cuenca Neuquina se posiciona en el sector centro-occidental de la Argentina entre los 32° y 41°S (Fig. 1A). Presenta una compleja historia tectónica y sedimentaria que se extendió entre el Triásico y el Paleógeno con la acumulación de más de 6.000 m de sedimentos integrados por depósitos silicoclásticos, carbonáticos y evaporíticos (Groeber 1946; Howell *et al.*, 2005). Parte de este registro estratigráfico está representado por facies marinas, producto de transgresiones provenientes del océano paleo-Pacífico que evidencian el relleno de una cuenca epicontinental en posición de retro-arco (Legarreta y Uliana 1991; Howell *et al.*, 2005). La Formación Agrio (Weaver

1931) es la unidad cuspidal del Grupo Mendoza (Stipanovic *et al.*, 1968), alcanza los 1000 m de potencia y ha sido clásicamente dividida en tres miembros: inferior, Avilé y superior, actualmente conocidos como Pilmatué, Avilé y Agua de la Mula (Leanza y Hugo 2001). El Miembro Pilmatué y el Miembro Agua de la Mula son esencialmente marinos y están dominados por sedimentitas de grano fino (componentes $< a \text{ los } 0,062 \text{ mm} > 50 \%$ según Macquaker y Adams 2003) con características de rocas tipo *shale*; mientras que el Miembro Avilé es de origen continental (Leanza y Hugo 2001).

El presente trabajo está enfocado en un nivel perteneciente al intervalo basal del Miembro Agua de la Mula, informalmente denominado *Spitidiscus shales* (Rawson y Aguirre-Urreta 2012) en la localidad de Loma La Torre (Fig. 1B), afloramientos correspondientes al sector oriental de la faja plegada y corrida de Chos Malal (Rojas Vera *et al.*, 2015).

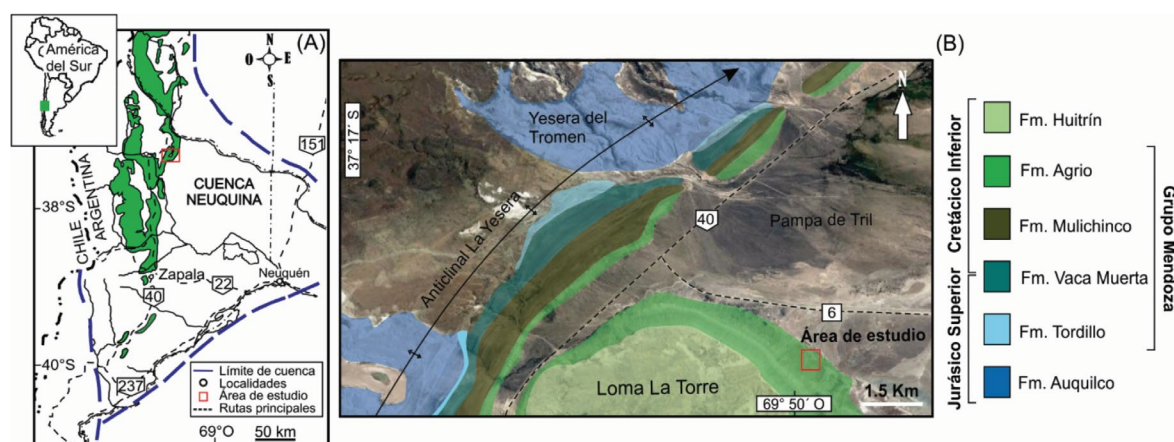


Figura 1. La Cuenca Neuquina en el sector centro-occidental de la Argentina. (A) Distribución regional de los afloramientos de la Formación Agrio (tomado de Aguirre-Urreta *et al.*, 2007). (B) Imagen satelital con las unidades aflorantes próximo al área de estudio (véase Rojas Vera *et al.*, 2015 y referencias allí citadas).

METODOLOGÍA

En este trabajo se analiza en detalle un nivel perteneciente al Miembro Agua de la Mula, en la localidad de Loma La Torre (Fig. 1B). Esta localidad fue analizada en su totalidad en el marco de un estudio sedimentológico regional de la unidad (Comerio 2016). Durante el trabajo de campo se realizaron perfiles sedimentológicos capa por capa describiendo los atributos sedimentológicos reconocibles (litología, geometría interna de las capas y contactos, textura, color, contenido fosilífero, estructuras mecánicas y biogénicas) teniendo en cuenta que la sucesión está dominada por sedimentitas de grano fino, desde términos carbonáticos a silicoclásticos (Spalletti *et al.*, 2001). Se realizaron cortes delgados para la interpretación de los procesos sedimentarios depositacionales y post-depositacionales (Fig. 2). Se utilizó la clasificación de Macquaker y Adams (2003) incorporando las modificaciones realizadas por Lazar *et al.*, (2015), que contempla

tres atributos principales: componentes derivados de la productividad, de origen extracuenal y generados *in-situ* (diagenéticos). Los resultados de petrografía óptica se contrastaron con: (1) microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis cualitativos a través de espectroscopía de rayos X dispersivos en energía (EDS); y, (2) por difracción de rayos X (DRX), en roca total y fracción arcilla. Las fases minerales presentes se analizaron y cuantificaron con el método de refinamiento Rietveld (Rietveld 1969) a través del programa FULLPROF de acceso libre (Rodríguez Carvajal 2001), basado en un ajuste de perfil sin el uso de estándares internos (ej. Bonetto *et al.*, 2003). Se realizaron análisis de Carbono Orgánico Total (COT-%) y pirólisis Rock Eval en GeoLab Sur (<http://www.geolabsur.com>) lo que permitió la caracterización del tipo de querógeno presente de acuerdo con el diagrama de Van Krevelen, los picos S1-S2 y el parámetro de Tmax. Los picos S1 y S2 de la pirólisis son un estimador de la calidad de la roca madre, mientras que la Tmax da una idea de la madurez termal de la materia orgánica y por lo tanto del grado de diagénesis por enterramiento alcanzado (Espitalié 1986; Hunt 1995).

El estudio de microtomografía computada de rayos X (microCT) se aplicó en una muestra de roca con un volumen de 4.800 mm³ (X= 16 mm; Y= 25 mm; Z= 12 mm). Es importante aclarar que esta técnica se aplicó sobre la muestra analizada con las técnicas previamente descriptas. El escaneo se realizó en los laboratorios de Y-Tec con un equipo BrukerSkyScan 11.73. De acuerdo a las especificaciones del instrumento el grado de resolución por elemento de volumen (voxel) es del orden 10 µm/píxel lo que implica que se pueden reconocer partículas de tamaño de 10 µm (Miller y Lin 2004). Se procedió a la reconstrucción en 3D a partir de las proyecciones de imágenes 2D considerando una escala de grises entre 50 y 255 (Fig. 3A, B). De acuerdo con este rango adimensional se definieron tres intervalos principales de “densidad microtomográfica”: (1) de baja densidad entre 50–130 compuesto principalmente por materia orgánica y en menor proporción por calcita y filosilicatos (illita/micas y clorita); (2) de densidad intermedia entre 130–250 dominado por calcita y muy bajo contenido orgánico; y, (3) de alta densidad entre 253–255 compuesta por componentes autigénicos –pirita y fluorapatita– o detríticos tamaño limo como por ejemplo cuarzo y feldespatos. Se definió un cuarto intervalo de “muy baja densidad microtomográfica” entre 0–33 correspondiente con una porosidad de fractura presente en la roca.

RESULTADOS

Sedimentológicos

En los primeros 10 m del Miembro Agua de la Mula en la localidad de Loma La Torre predominan *mudstones* macizos y margas en bancos de geometría tabular con espesores de 0,20–0,70 m. Por encima, dominan pelitas papiráceas de composición illítico-cuarcíticae intercalan en menor medida bancos de *mudstones*, margas y niveles ocreos muy endurecidos de composición

dolomítica (dolo-*mudstones*). El registro fósil del intervalo basales muy escaso (Spalletti *et al.*, 2001) con bivalvos y gastrópodos milimétricos, similar a lo observado en otras localidades de la unidad (Cataldo y Lazo 2016), además de impresiones de inocerámidos y amonites, yserpúlidos. El nivel de estudio (AM-LT-2) se encuentra a dos metros de la base (zona de amonite de *Spitidiscus* sp.), presenta unos 0,40 m de espesor y es de coloración gris-oscuro a negro con aspecto margoso. Se reconocieron gastrópodos milimétricos muy dispersos y la presencia de excavaciones horizontales a sub-horizontales (bioturbación) con un relleno de igual tamaño granulométrico que la roca hospedante aunque con una coloración más clara (Fig. 2A). Estas estructuras muestran forma de tubos aplanados a parches ovalados, por lo que serían asignables a *Planolites* sp.

La caracterización microfacial del intervalo basal del Miembro Agua de la Mula es compleja y diversa dependiendo de la posición en la cuenca donde se lo estudie (Comerio *et al.*, 2018). En los sectores de rampa externa distal predominó la productividad carbonática y orgánica con procesos de decantación y bioturbación posterior a la depositación asociados a pulsos de oxigenación producto de corrientes de fondo. En el sector de rampa externa proximal dominan los componentes de origen extracuenal, flóculos de composición cuarzo-illítica transportados como carga de fondo por eventos de tormenta distales (Comerio *et al.*, 2018). De acuerdo con estos autores, los primeros 10 m de la sucesión en la localidad de Loma La Torre y por lo tanto el nivel de estudio (AM-LT-2) coinciden con la asociación de rampa externa distal. Las secciones delgadas muestran un apilamiento de capas muy finas ($< 10\text{mm}$), internamente contienen cambios texturales y composicionales y están separadas por superficies de microerosión (Fig. 2B). Partículas orgánicas de aspecto filamentosos definen una laminación discontinua, paralela y algo ondulosa, mientras que lentes de composición micrítica denotan una fábrica lenticular. Las capas comienzan con un mayor contenido de granos tamaño limo de origen extracuenal, gradan a láminas con dominio de partículas orgánicas y culminan con lentes micríticos aislados ($150\text{ }\mu\text{m}$ longitud) o conformando cuerpos amalgamados ($500\text{ a }700\text{ }\mu\text{m}$ longitud) continuos (Fig. 2B, C). Acompañan parches micríticos de mayor tamaño (8 mm de longitud) y algunas láminas muestran una alta concentración de minerales autigénicos (cristales de fluorapatita euhedrales a subhedrales). La pirita es otro componente autigénico, sin embargo a diferencia del anterior no muestra una disposición preferencial, y está ausente tanto en los lentes como en los parches micríticos. El contenido fósil es muy pobre con microfósiles calcáreos bien preservados hasta formas desarticuladas y retrabajadas posiblemente asignables a artrópodos. Se observan grietas paralelas al plano de estratificación, en algunos casos rellenas parcialmente de yeso. Una sección delgada paralela al plano de estratificación contiene partículas micríticas redondeadas en algunos casos con bordes irregulares, que se interpretan como los lentes micríticos reconocidos en las secciones delgadas perpendiculares al plano de estratificación. Los resultados MEB permitieron reconocer que partículas carbonáticas de origen planctónico son el principal componente de la roca (Fig. 2D). Estas partículas de tamaño micrométrico ($5\text{--}10\text{ }\mu\text{m}$) muestran rasgos de disolución

resultando en microporos. También se pudieron documentar framboides de pirita ($< 7 \mu\text{m}$) y cristales euhedrales de fluorapatita.

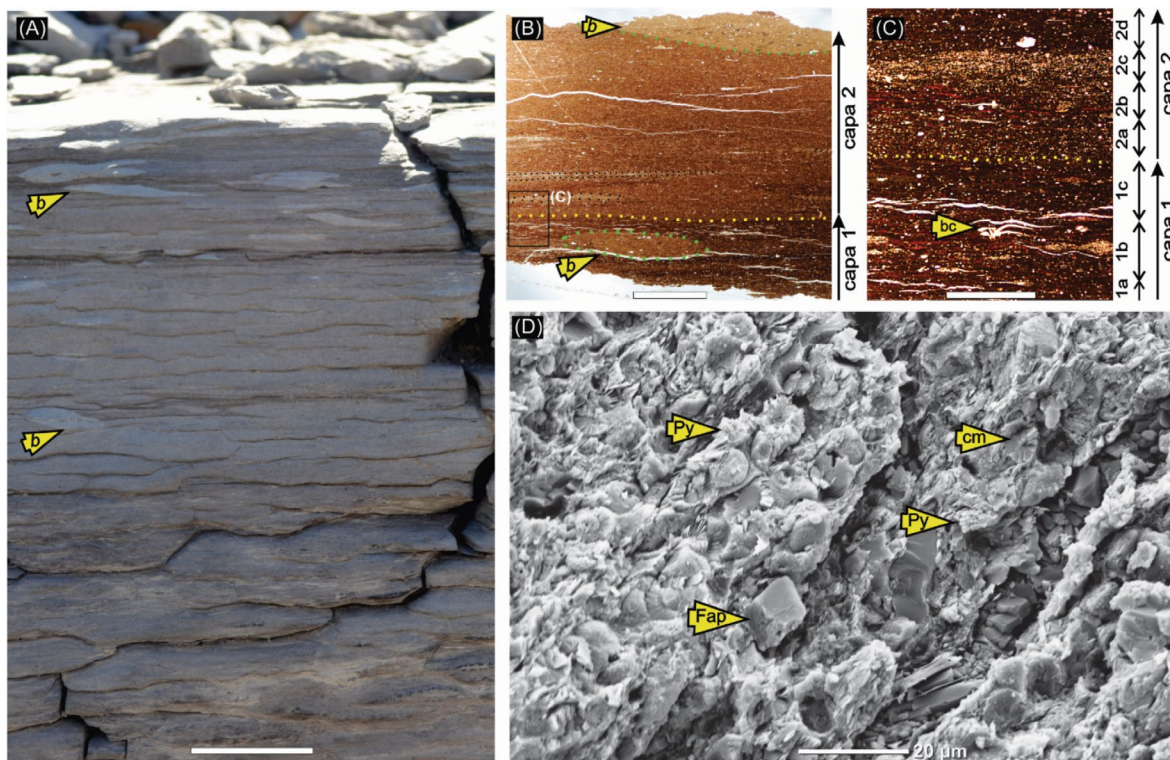


Figura 2. Diferentes escalas de observación del nivel tipo *shale-oil* de interés (AM-LT-2). (A) Fotografía de campo. Notar bioturbación (flecha b). (B) Sección delgada normal al plano de estratificación. Se observan parches micríticos (flecha b) producto de bioturbación y la sucesión de capas muy finas (capa 1 y capa 2) separadas por una superficie de microerosión (línea punteada en amarillo). En la capa 2 se observan laminas ricas en componentes autígenicos (línea punteada en negro). (C) Detalle de la anterior, microscopía óptica (nicoles paralelos). La capa 1 comienza con (1a) predominio de componentes terrígenos (cuarzo, feldespatos y minerales de las arcillas), grada a una lámina con dominio de componentes orgánicos (1b) y por encima lentes micríticos amalgamados (1c). La capa 2 presenta un patrón similar a la capa 1, sin embargo se observa una lámina (2c) rica en componentes autígenicos (fluorapatita). (D) Imagen MEB con alta proporción de microfósiles calcáreos (flecha cm). Notar cristales de fluorapatita (flecha Fap) y framboides de pirita (flecha Py). Barras de escala: 3 cm en (A), 6 mm en (B), 1 mm en (C) y $20 \mu\text{m}$ en (D).

Mineralógicos y geoquímicos

Los resultados mineralógicos a partir de DRX como así también los obtenidos de los análisis de geoquímica orgánica se muestran en la Tabla 1 y corresponden a la muestra analizada por mediodel microtomógrafo. Se desprende que la calcita es la fase mineral principal (70%) seguida de minerales silicáticos tales como cuarzo, feldespatos ($< 13\%$) y filosilicatos (10%) dominados por componentes illíticos. El nivel de estudio arrojó un valor de TOC de 16,5%, un contenido relativamente alto comparado con valores publicados para el Miembro Agua de la Mula en localidades cercanas a Loma La Torre (Tyson *et al.*, 2005). Este valor de TOC se asocia con un IH 541 mg HC/g (Tabla 1) lo que indica un querógeno tipo II, asociado a materia orgánica amorfa de

origen algal o bacterial en relación con un nivel roca madre de alto potencial de generación (índice de producción de 0,04). Los valores de reflectancia de vitrinita <0,7% y estudios palinológicos indican condiciones de madurez temprana para las sedimentitas ricas en componentes orgánicos del Miembro Agua de la Mula (Tyson *et al.*, 2005; Guler *et al.*, 2013) lo que es consistente con el valor de Tmax de 431 °C para el nivel estudiado.

COT-% y Pirólisis Rock Eval								
COT %	S1 mg/g	S2 mg/g	S3 mg/g	Tmax	S1/COT	IH: S2/COT	IO: S3/COT	IP: S1/S1+S2
16,5	3,56	89,36	2,65	431 °C	22	541	16	0,04
DRX-Proporciones modales y errores estándar								
Cuarzo	Ca-Na Felds	Σ 2:1 Min-Al	Clorita	Calcita	F-apatita	Pirita	Yeso	
6,03 (1,10)	6,87 (2,04)	6,72 (1,31)	3,28 (1,14)	69,65 (2,38)	1,31 (0,16)	1,64 (0,15)	4,50 (1,05)	

Tabla 1. Síntesis con los resultados de geoquímica orgánica y mineralógicos obtenidos a partir de difracción de rayos X (DRX) y cuantificación (método Rietveld) en muestra orientada al azar de polvo de roca.

Tomografía de rayos X

A través de la microtomografía computada de rayos X (microCT) se obtuvo una visualización real 3D de la estructura interna de la roca reconociendo cambios composicionales y heterogeneidades internas (Fig. 3). Se documentaron unidades con alto contenido orgánico distinguibles de otras con mayor contenido inorgánico (principalmente de calcita) confirmando los resultados petrográficos. Cuando las tres fases de densidad microtomográfica son representadas por separado se observa que: (1) la materia orgánica y los componentes carbonáticos (calcita) exhiben una laminación ondulosa y discontinua (Fig. 3C); (2) los lentes y parches micríticos (calcita) se presentan como elementos aisladas o formando unidades continuas (Fig. 3D); (3) falta de contraste en la absorción de los rayos X entre los componentes detríticos (cuarzo y feldespatos) y autígenicos como por ejemplo la pirita y fluorapatita (Fig. 3E); y, (4) espacio libre asociado a porosidad de fractura (Fig. 3A, 3B).

Es importante notar que cuando las densidades teóricas de las fases minerales presentes y de la materia orgánica se comparan con los intervalos de contraste elegidos (Fig. 3A, indexación de escala de grises) se observan algunas inconsistencias que merecen ser destacadas (Tabla 2). Las componentes de composición calcítica se presentan con una densidad aparente menor y se distribuyen en el intervalo de “baja densidad microtomográfica” (50–130) y principalmente en el intervalo de “densidad microtomográfica intermedia” (130–250). Los componentes detríticos (silicatos) muestran una densidad aparente mayor y se los reconoce principalmente en el intervalo de alta densidad microtomográfica (>250). La resolución del equipo no permite distinguir microporos, detectando únicamente porosidad de fractura. Estos resultados sugieren que existen otros parámetros además de la densidad y número atómico en relación con la mineralogía y la materia orgánica presente que afectan en la reconstrucción de la imagen 3D.

Unidades Arbitrarias	Densidad Microtomográfica	Densidad teórica (g/cm ³): fases minerales y materia orgánica (M.O.)
>250	Fases de alta densidad	Pirita = 4.8 a 5 Ca/Na-Feldespatos, Cuarzo = 2.65 K Feldespato = 2.56
130–250	Fases de densidad intermedia	Calcita, illita/mica = 2.71 a 2.80 << M.O. = 1.21
50–130	Fases de baja densidad	M.O. = 1.21 << Calcita, illita/mica = 2.71 a 2.80
0–30	Fases de muy baja densidad	Aire/porosidad de fractura < 1 Yeso = 2.30

Tabla 2. Comparación entre los intervalos de segmentación elegidos (indexación de escala de grises) y los valores de densidad teórica para las fases minerales presentes y de la materia orgánica. Las fases de “densidad microtomográfica” resultantes contienen mezclas de componentes que en conjunto dan una atenuación particular de los rayos X.

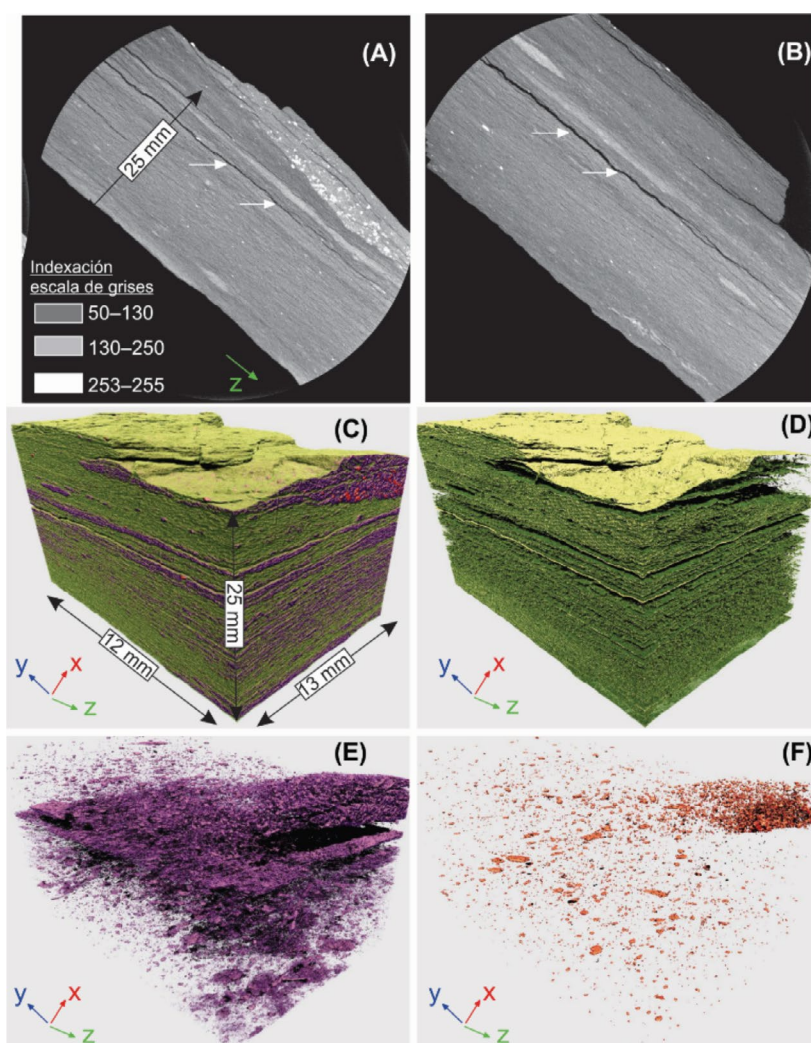


Figura 3. Reconstrucción 3D a partir de los resultados microtomográficos del nivel (AM-LT-2) de interés. (A) y (B) Imágenes representativas 2D en escalas de grises mostrando en (A) los tres intervalos de indexación: 50–130; 130–250; y, 253–255 elegidos. Se definió un cuarto intervalo (0–33) que representa la porosidad. Notar que para el caso de estudio solo se observa porosidad (fechas) de fractura. (C) Imagen 3D con las tres “fases de densidad microtomográfica” generada a partir de los intervalos de indexación: calcita y materia orgánica (color verde); predominio de calcita (violeta); minerales no silicáticos (ej. pirita) y silicatos tales como cuarzo y feldespatos (naranja). En (D), (E) y (F) se muestran por separado la distribución interna de las tres “fases de densidad microtomográfica”.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

El presente trabajo se enfoca en un nivel de unos 0.40 m de espesor donde de acuerdo a lo descripto la característica mesoscópica más sobresaliente es la presencia de excavaciones simples (bioturbación). Estas estructuras son también reconocidas en las secciones delgadas conformando parches micríticos y en las imágenes microtomográficas obtenidas. Están empobrecidas en materia orgánica lo que apunta a un trazador capaz de consumir la mayor parte de estos componentes dejando un relleno rico en micrita y pobre en contenido orgánico. Los lentes micríticos conforman en algunos casos una fábrica lenticular y aunque más pequeños que los parches también se interpretan como el producto de la actividad por parte de organismos bentónicos. El origen de las fábricas lenticulares, rasgo muy común en rocas tipo *shale*, es controversial. Se ha demostrado que pueden corresponder a diferentes procesos, tanto bióticos producidos por organismos planctónicos (*pellets* fecales) o bentónicos (ej. Cuomo y Bartholomew 1991; Macquaker *et al.*, 2010) como abióticos en relación con la generación de intraclastos pelíticos por erosión a partir de corrientes de fondo de sustratos fangosos (ej. Schieber *et al.*, 2010; Könitzer *et al.*, 2014). Esta discusión escapa de los objetivos planteados en este trabajo por lo que no se profundizará en este tema. Sin embargo, es interesante destacar que la preservación de la fábrica lenticular se da por debajo de superficies de microerosión lo que apunta a la colonización del sustrato por parte de organismos bentónicos durante pulsos de oxigenación asociados con corrientes de fondo.

En las sedimentitas de grano fino ricas en materia orgánica del Miembro Agua de la Mula, la mayor parte de los componentes de composición carbonática se asocian a paleo-productividad en la zona fótica acumulados por decantación en los sectores de rampa externa más distales (Comerio *et al.*, 2018). En el caso de estudio, en particular, es posible que los componentes orgánicos (filamentos algales?) se vinculen con la participación de matas microbianas (ej. Schieber 1986, 2007; Oschmann 2000; Stockar *et al.*, 2013). El hecho de que las partículas orgánicas de características filamentosas exhiben una laminación discontinua y algo ondulosa además de rasgos de bioestabilización y procesos de mineralización temprana (fluorapatita autigénica) permiten sustentar tal interpretación. Por ejemplo, en depósitos de la Caliza Meride Inferior (Triásico Medio de Suiza) la presencia de rocas tipo *shale* con preservación de laminación ondulosa dada por la existencia de partículas orgánicas han permitido argumentar que gran parte del carbono orgánico total preservado se relaciona con la existencia de fondos colonizados por matas microbianas (Stockar *et al.*, 2013). En la Cuenca Neuquina, se han documentado niveles de microbialitas en la base de la Formación Vaca Muerta (Kietzmann *et al.*, 2014) lo que sugiere que durante el desarrollo de los intervalos transgresivos, bajo determinadas condiciones, los fondos estuvieron influenciados por colonias microbianas que de alguna manera impactaron en la generación de hidrocarburos.

En el nivel de estudio, la preservación de altos valores de TOC (16,5%) podría deberse a una combinación de factores entre los que se destaca la presencia de matas microbianas, baja tasa de

sedimentación y condiciones de fondo poco oxigenadas. En este sentido, la preservación de altos valores de TOC no indica condiciones anóxicas-euxínicas persistentes, al menos en la interfaz agua-sedimento, producto de fondos con ausencia de mezcla de aguas y/o circulación restringida.

Reconstrucción de imágenes 3D microtomográficas en rocas tipo *shale oil*

La resolución de los análisis pormicrotomografía de rayos X dependen la densidad de los materiales y del número atómico, factores principales de control en los contrastes (escala de grises) observables de la imágenes 2D a partir de las cuales se genera la reconstrucción final 3D (ej. Coshell *et al.*, 1994; Saif *et al.*, 2017). Teniendo en cuenta el límite de detección del instrumental utilizado (Miller y Lin 2004), los resultados obtenidos en el presente estudio sugieren que además de estos controles, la distribución del tamaño de partículas y la conformación de agregados con densidades diferentes son otros parámetros que influyen las “fases de densidad microtomográficas”. Por ejemplo, la densidad aparente menor de la calcita se atribuye posiblemente a dos factores: (1) este mineral está representado principalmente por microfósiles compuestos por placas micrométricas que para el caso de estudio muestras rasgos de disolución y un empaquetamiento relativamente suelto; y, (2) en algunos casos, los microfósiles calcáreos y la materia orgánica forman agregados órgano-minerales. Los granos de composición silicática aparecen iluminados (blancos) en la las imágenes 2D de escala de grises, posiblemente debido a sutamaño limo, el cual está por encima del límite de detección y por lo tanto muestran una densidad aparente mayor. Al igual que la calcita, los framboides de pirita también ocurren a escala micrométrica y por lo tanto están próximos o por debajo del límite de detección. Por otro lado, las fracturas parecen estar vacías y dan la impresión de ser el único elemento de porosidad, sin embargo, los resultados petrográficos muestras que están parcialmente rellenas de yeso.

En síntesis, el análisis microCT ha permitido efectuar una reconstrucción real de la microestructura en 3D basada en cambios composicionales y heterogeneidades internas. Sin embargo, las reconstrucciones 3D deben estar soportadas en base a otras líneas de evidencias con el objetivo de superar algunas inconsistencias relacionadas con el límite de detección del instrumental utilizado. Para el caso de estudio estas inconsistencias se asocian a la distribución del tamaño de partícula, a la conformación de agregados y al empaquetamiento de los componentes principales. El análisis microCT permitió diferenciar unidades ricas en materia orgánica de otras con predominio de calcita (microfósiles calcáreos) además de la distribución espacial de las mismas. Sin embargo, debemos resaltar que la confirmación de los componentes presentes fue posible a través de técnicas complementarias: análisis microscópicos (ópticos y electrónicos) en conjunto con el estudio de las fases minerales presentes por medio de la difracción de rayos X.

Finalmente, consideramos que es importante continuar con nuevas investigaciones que involucren análisis de microCT para diferentes sistemas tipo *shale*, tanto en niveles de afloramiento

como a partir de testigos de subsuelo, para establecer relaciones entre: composición, distribución interna de los componentes, diferencias en la madurez (condiciones de diagénesis), tipo-tamaño de poro y grado de conectividad. En el nivel de estudio la caracterización 3D-microCT no permitió la visualización de la estructura de poros. Información inédita será utilizada para monitorear la evolución del espacio poral y grado de conectividad en estos sistemas en conjunción con tratamientos térmicos y ensayos de pirólisis. Esta información proporcionará datos posiblemente aplicables en el estudio de movimiento de fluidos y por lo tanto en estrategias de recuperación.

AGRADECIMIENTOS

Se desea agradecer a la Dra. M.B Aguirre-Urreta, de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (Universidad de Buenos Aires), quien amablemente acompañó el trabajo de campo y nos asistió para el reconocimiento de los amonites. A Héctor Villar (GeoLab Sur) por su cordial colaboración en los análisis de materia orgánica. Especialmente a los árbitros del trabajo, María Luisa Rodríguez Schelotto (LCV) y Fernanda Cravero (CETMIC-CONICET), por la lectura exhaustiva y los comentarios realizados. Esta es la contribución C-148 del Instituto de Estudios Andinos “Don Pablo Groeber”.

REFERENCIAS CITADAS

- Aguirre-Urreta, M.B., F.A. Mourgues, P.F. Rawson, L.G. Bulot, y E. Jaillard, 2007, “The Lower Cretaceous Chañarcillo and Neuquén Andean basins: ammonoid biostratigraphy and correlations”, *Geological Journal* 42, p. 143–173.
- Baniak, G.M., M.K. Gingras, y S.G. Pemberton, 2013, “Reservoir characterization of burrow-associated dolomites in the Upper Devonian Wabamun Group, Pine Creek gas field, central Alberta, Canada”, *Marine and Petroleum Geology* 48, p. 275–292.
- Bonetto, R.D., P.E. Zalba, M.S. Conconi, y M. Manasero, 2003, “The Rietveld Method applied to quantitative phase analysis of minerals containing disordered structures”, *Revista Geológica de Chile* 30, p. 85–97.
- Cataldo, C.S., y D.G. Lazo, 2016, “Taxonomy and paleoecology of a new gastropod fauna from dysoxic outer ramp facies of the Lower Cretaceous Agrio Formation, Neuquén Basin, west-central Argentina”, *Cretaceous Research* 57, p. 165–189.
- Comerio, M., 2016, “Estudio mineralógico de las arcillas del Miembro Agua de la Mula –Formación Agrio–, en un marco estratigráfico secuencial, en el Engolfamiento Neuquino” (PhD tesis). Universidad de Buenos Aires, 408 p.
- Comerio, M., P.J. Pazos, y P.E. Zalba, 2014, “Does “black shales” suffice for lithological changes in transgressive facies? The case of the Agua de la Mula Member (Agrio Formation), Neuquén Basin, Argentina”, IX Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos, Trabajos Técnicos Tomo II, p. 289–297.

- Comerio, M., D.E. Fernández, y P.J. Pazos, 2018, "Sedimentological and ichnological characterization of muddy storm related deposits: The upper Hauterivian ramp of the Agrio Formation in the Neuquén Basin, Argentina", *Cretaceous Research* 85, p. 78–94.
- Coshell, L., R.G. Mclver, y R. Chang, 1994, "X-ray computed tomography of Australian *oil shales*: non-destructive visualization and density determination", *Fuel* 73, p. 1317–1321.
- Cuomo, M.A., y P.R. Bartholomew, 1991, "Pelletal black *shale* fabrics: their origin and significance", en R.V. Tyson, y T.H. Pearson (eds.), *Modern and Ancient Continental Shelf Anoxia*. Geological Society, London, Special Publication 58, p. 221–232.
- Espitalié, J, 1986, "Use of Tmax as a maturation index for different types of organic matter. Comparison with vitrinite reflectance", en J. Burrus(ed.), *Thermalmodelling in sedimentary basin*. Technip, Paris, p. 475–496.
- Groeber, P, 1946, "Observaciones geológicas a lo largo del meridiano 70° 1. Hoja Chos Malal", *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 1, p. 177–208.
- Guler, M.V., D.G. Lazo, P.J. Pazos, C.M. Borel, E.G. Ottone, R.V. Tyson, N. Cesaretti, y M.B. Aguirre-Urreta, 2013, "Palynofacies analysis and palynology of the Agua de la Mula Member (Agrio Formation) in a sequence stratigraphy framework, Lower Cretaceous, Neuquén Basin, Argentina", *Cretaceous Research* 41, p. 65–81.
- Hunt, J.M., 1995, "Petroleum Geochemistry and Geology", New York, W.H. Freeman, 743 p.
- Howell, J.A., E. Schwarz, L.A. Spalletti, y G.D. Veiga, 2005, "The Neuquén Basin: an overview", en G.D. Veiga, L.A. Spalletti, J.A. Howell, y E. Schwarz, (eds.), *The Neuquén Basin: A case study in sequence stratigraphy and basin dynamics*. Geological Society of London, Special Publication 252, p. 1–14.
- Kietzmann, D.A., R.M. Palma, A.C. Riccardi, J. Martin-Chivelet, y J. López-Gómez, 2014, "Sedimentology and sequence stratigraphy of a Tithonian–Valanginian carbonate ramp (Vaca Muerta Formation): A misunderstood exceptional source rock in the Southern Mendoza area of the Neuquén Basin, Argentina", *Sedimentary Geology* 302, p. 64–86.
- Könitzer, S.F., S.J. Davies, M.H. Stephenson, y M.J. Leng, 2014, "Depositional controls on mudstone lithofacies in a basinal setting: implications for the delivery of sedimentary organic matter", *Journal of Sedimentary Research* 84, p. 198–214.
- Lazar, R.O., K.M. Bohacs, J.H.S. Macquaker, J. Schieber, y T.M. Demko, 2015, "Capturing key attributes of fine-grained sedimentary rocks in outcrops, cores, and thin sections: nomenclature and description guidelines", *Journal of Sedimentary Research* 85, p. 230–246.
- Leanza, H.A., y C.A. Hugo. 2001. "Hoja Geológica Zapala 3969-I", Servicio Geológico Minero Argentino, Boletín 275, 128 p.
- Legarreta, L., y M.A. Uliana, 1991, "Jurassic-Cretaceous marine oscillations and geometry of back-arc basin, Central Argentina Andes", en D.I.M. McDonald, (ed.), *Sea Level Changes at Active Plate Margins: Process and Product*. IAS, Special Publication 12, p. 429–450.
- Loucks, R.G., R.M. Reid, S.C. Ruppel, y D.M. Jarvie, 2009, "Morphology, genesis, and distribution of nanometerscale pores in siliceous mudstones of the Mississippian Barnett *Shale*", *Journal of Sedimentary Research* 79, p. 848–861.

- Macquaker, J.H.S., y A.E. Adams, 2003, "Maximizing information from fine-grained sedimentary rocks: an inclusive nomenclature for mudstones", *Journal of Sedimentary Research* 73, p. 735–744.
- Macquaker, J.H.S., M.A. Keller, y S.J. Davies, 2010, "Algal blooms and "marine snow": mechanisms that enhance preservation of organic carbon in ancient fine-grained sediments", *Journal of Sedimentary Research* 80, p. 934–942.
- Miller, J.D., y C.L. Lin, 2004, "Three-dimensional analysis of particulates in mineral processing systems by cone-beam X-ray microtomography", *Minerals and Metallurgical Processing* 21, p. 113–124.
- Modica, C.J., y S.G. Lapierre, 2012, "Estimation of kerogen porosity in source rocks as a function of thermal transformation: Example from the Mowry *Shale* in the Powder River Basin of Wyoming", *AAPG Bulletin* 96, p. 87–108.
- Moore, D.M., y R.C., Jr., Reynolds, 1997, "X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals", Oxford, New York, Oxford University Press, 332 p.
- Oschmann, W., 2000, "Microbes and black *shales*", en R.E. Riding y S.M. Awramik, (eds.), *Microbial Sediments*, Springer-Verlag, Berlin, p. 137–148.
- Rawson, P.F., y M.B. Aguirre-Urreta, 2012, "Lower Cretaceous ammonites from the Neuquén Basin, Argentina: The Hauterivian genus *Spitidiscus*", *Cretaceous Research* 33, p. 97–105.
- Rietveld, H.M., 1969, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures". *Journal of Applied Crystallography* 2, p. 65–71.
- Rodríguez Carvajal, J., 2001, "Recent Developments of the Program FULLPROF. Commission on Powder Diffraction (IUCr)", *Newsletter* 26, p. 12–19.
- Rojas Vera, E.A., J. Mescua, A. Folguera, T.P. Becker, L. Sagripanti, L. Fennel, D. Orts, y V.A. Ramos, 2015, "Evolution of the Chos Malal and Agrio fold and thrust belts, Andes of Neuquén: Insights from structural analysis and apatite fission track dating", *Journal of South American Earth Sciences* 64, p. 418–433.
- Saif, T., Q. Lin, B. Bijeljic y M.J. Blunt, 2017, "Microstructural imaging and characterization of *oil shale* before and after pyrolysis", *Fuel* 197, p. 562– 574.
- Schieber, J., 2003, "Depositional Fabric of Mudstones", en G.V. Middleton, *et al.*, (eds.), *Encyclopedia of Sediments and Sedimentary Rocks*. Kluwer Scientific Publishers, p. 203–207.
- Schieber, J., 1986, "The possible role of benthic microbial mats during the formation of carbonaceous *shales* in shallow Mid-Proterozoic basins", *Sedimentology* 33, p. 521–536.
- Schieber, J., 2007, "Benthic microbial mats as an *oil shale* component: Green River Formation (Eocene) of Wyoming and Utah", en J. Schieber, P.K. Bose, P.G. Eriksson, S. Banjeree, S. Sarkar, W. Altermann, y O. Catuneanu, (eds.), *Atlas of microbial mat features preserved within the clastic rock record*, Elsevier, Amsterdam, p. 225–232.
- Schieber, J., J.B. Southard, y A., Schimmelmann, 2010, "Lenticular *shale* fabrics resulting from intermittent erosion of water-rich muds—interpreting the rock record in the light of recent flume experiments", *Journal of Sedimentary Research* 80, p. 119–128.
- Spalletti, L.A., D.G. Poire, E. Schwarz, y G.D. Veiga, 2001, "Sedimentologic and sequence stratigraphic model of a Neocomian marine carbonate-siliciclastic ramp: Neuquén Basin, Argentina", *Journal of South American Earth Sciences* 14, p. 609–624.

- Stipanovic, P.N., F. Rodrigo, O.L. Baulies, y C.G. Martínez, 1968, "Las formaciones presenonianas en el denominado Macizo Nordpatagónico", *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 23, p. 67–98.
- Stockar, R., T. Adatte, P. O. Baumgartner, y K. B. Folmi, 2013, "Palaeoenvironmental significance of organic facies and stable isotope signatures: the Ladinian San Giorgio Dolomite and Meride Limestone of Monte San Giorgio (Switzerland, WHL UNESCO)", *Sedimentology* 60, p. 239–269.
- Tyson, R.V., P. Esherwood, y K.A. Pattison, 2005, "Organic facies variations in the Valanginian-mid-Hauterivian interval of the Agrio Formation (Chos Malal area, Neuquén, Argentina): local significance and global context", en G.D. Veiga, L.A. Spalletti, J.A. Howell, y E. Schwarz, (eds.), *The Neuquén Basin: A case study in sequence stratigraphy and basin dynamics*. Geological Society of London, Special Publication 252, p. 251–266.
- Weaver, C. 1931. *Paleontology of the Jurassic and Cretaceous of West Central Argentina*. Memoir of the University of Washington 1, p. 1–469.