

PATRONES DE LA ACUMULACIÓN DE HIDROCARBUROS GASEOSOS EN LA CUENCA AUSTRAL BASADOS EN LA GEOQUÍMICA ISOTÓPICA DEL GAS Y EL MODELADO DE ROCA MADRE

Damián Villalba¹, Damián Jait², Héctor J. Villar¹, Martín Cevallos²

1: GeoLab Sur S.A. damian.villalba@geolabsur.com, hector.villar@geolabsur.com

2: CGC S.A. damian_jait@cgc.com.ar, martin_cevallos@cgc.com.ar

Palabras clave: Cuenca Austral, Gases, Composición, Isótopos, Origen, Madurez, Migración

ABSTRACT

To better understand the distribution of gas within the Austral Basin, Compañía General de Combustibles (CGC), collected production gas samples from 26 wells, ranging from El Puma to the Northwest, Campo Indio – Ea. Agua Fresca to the East, and An Aike – Barda Las Vegas to the South, within the Springhill and Magallanes reservoirs levels. The gas samples were analyzed compositionally (% HC and non-HC) and isotopically ($\delta^{13}\text{C}$ from C1 to C5 and $\delta^2\text{H}$ for C1). Such analysis revealed significant variability in origin and thermal maturity. A key difference is between An Aike and Ea. Agua Fresca, where the former shows a mixed thermogenic origin (possible contribution of humic origin), while the latter is interpreted as a mixture with biogenic gas. The rest of the gases are also thermogenic with variations indicating differences in thermal maturity and subtle biogenic admixtures. The source rock appears to be a common type II kerogen with different transitions to humic origins, depending on the area. Core samples of Palermo Aike Inferior were measured for $\delta^{13}\text{C}$ in isolated kerogen and used as reference. The thermal stage for all of the samples ranges from late mature to postmature (VRE ~1.0-1.6%), where in El Puma is the most mature, while the least mature samples are found between Campo Boleadoras and Campo Indio. These groups of gases, and their resulting genetic identity, were compared to the geochemical basin model and interpreted locally as potential pods with horizontal or vertical migration processes. This work aims to provide both gas-source rock correlations and their migration pattern from the kitchen to the accumulations along the Austral basin.

INTRODUCCIÓN

La Cuenca Austral en el sector de Santa Cruz ha tenido producción de gas de diferentes formaciones a lo largo de su historia de explotación hidrocarburífera. En los últimos años se han descubierto y desarrollado campos gasíferos en niveles cretácicos superior y terciario como la Fm. Anita (Ea. Agua Fresca y El Puma) y en diferentes niveles de lo denominado en subsuelo como Fm. Magallanes (El Cerrito Oeste, Campo Indio, Campo Boleadoras, entre otros; Aimar *et al.* 2018, Jait *et al.* 2018). Estos últimos, Fm. Magallanes, corresponden a los denominados M0, M1 y

M2 (Cagnolatti y Miller 2002). Los yacimientos se encuentran distribuidos en un cordón de 120 km de longitud NW-SE a N-S, en el sector de plataforma de la Cuenca Austral. Sobre este mismo cordón se cuenta con acumulaciones de gas en la Fm. Springhill, en ocasiones verticalmente superpuestas con las acumulaciones de los niveles someros, como sucede claramente en la zona de Campo Indio y Campo Boleadoras. A su vez, se han identificado para casi todos los yacimientos someros, sistemas de falla que los comunicarían con las acumulaciones de hidrocarburo profundas y/o con la roca generadora, surgiendo la hipótesis de que funcionarían como vías de migración vertical (Fig. 1).

Todo esto, sumado al continuo descubrimiento de acumulaciones localizadas cada vez más hacia el NO de la cuenca (El Cerrito y El Campamento), llevó a intentar caracterizar geoquímicamente los diferentes *pools* de gas y buscar entender la relación genética y posibles vías de migración existente entre ellos y con la roca madre (Fm. Palermo Aike Inferior, PAI).

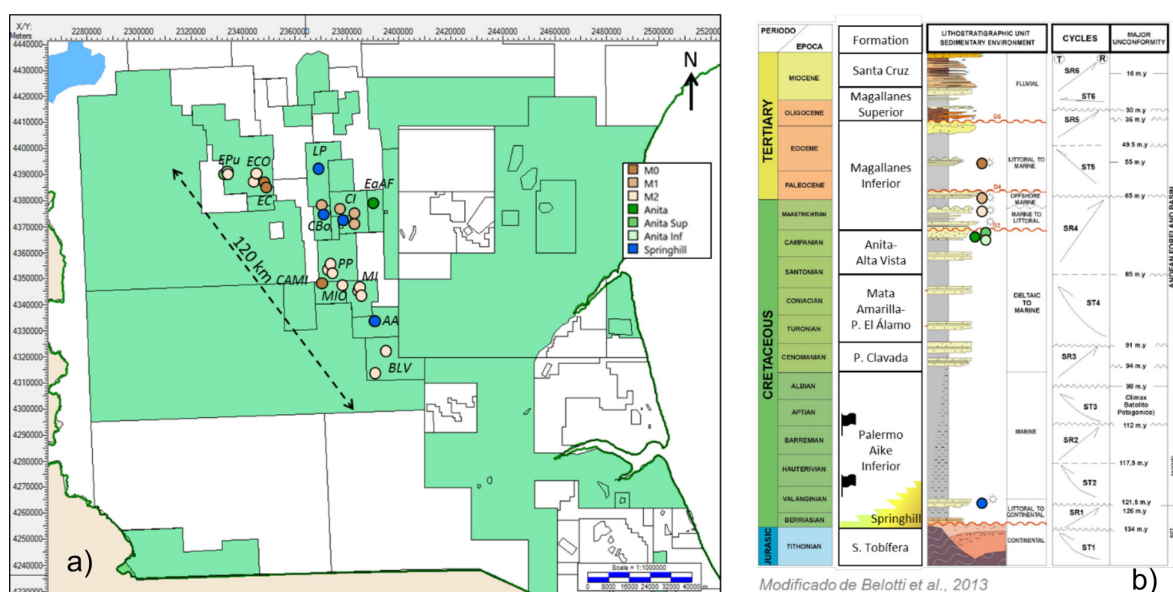


Figura 1. (a) Ubicación de la zona de estudio en la Provincia de Santa Cruz, Cuenca Austral, y localización de las muestras de gas evaluadas. (b) columna estratigráfica del subsuelo de la Cuenca Austral. Se indican con color los niveles muestreados. (EPU: El Puma, ECO: El Cerrito Oeste; EC: El Cerrito; LP: La Paz; CI: Campo Indio; CBo: Campo Boleadoras; EaAF: Ea. Agua Fresca; PP: Puesto Peter; MIO: María Inés Oeste; MI: María Inés; AA: An Aike; BLV: Barda Las Vegas).

SISTEMA PETROLERO

En esta cuenca se han definido distintas rocas madre de muy variadas calidades de materia orgánica y capacidad de generación de hidrocarburos que han sido extensamente descriptas en la literatura (Pittion y Gouadain 1991; Villar y Arbe 1993; Villar 1995; Cagnolatti *et al.* 1996; Rodríguez *et al.* 2008; Belotti *et al.* 2013, entre otros). Siendo que a lo largo de las distintas regiones pue-

de haber terminología susceptible a diferencias de nomenclatura, sobre todo frente a las unidades de subsuelo, se utilizará la terminología empleada ampliamente en los últimos años por CGC para el subsuelo de Santa Cruz, cuyas equivalencias se encuentran en Tabla 1.

	Subsuelo Santa Cruz		Subsuelo Chile	Río Guanaco, Argentina	Última Esperanza, Chile	Subsuelo Tierra del Fuego	
Coniaciano 89.8	Mata Amarilla	Palermo Aike Superior	Lutitas gris verdosas	Cerro Toro	Punta Barrosa	Arroyo Alfa Inoceramus medio	
Turoniano 93.9					Transic. P Barr		
Cenomaniano 110.5	Piedra Clavada	Palermo Aike Medio	Margas	Río Mayer	Zapata	Nueva Argentina Margas Verdes	
Albiano 113	PAI-MV		Lutitas con Ftanitas				
Aptiano 125	PAI-60	Palermo Aike Inferior	Estratos con Favrella			SPR	Inoceramus inferior Río Mayer
Barremiano 129.4							
Hauteriviano 132.6	PAI-40						
Valanginiano 139.8	PAI-20						
Berriasiano 145	PAI-10						
Tithoniano 152						Tobífera	
Kimmeridgiano 157	Serie Tobífera						
	Rojas <i>et al.</i> 2022	Belotti <i>et al.</i> 2013	Mendez y Moraga 2018	Richiano <i>et al.</i> 2019	Fildani y Hessler 2005	Sachse <i>et al.</i> 2015	

Tabla 1. Equivalencias en la nomenclatura de Cuenca Austral, Santa Cruz. Tomado de Rojas *et al.* 2022.

La Fm. Serie Tobífera, complejo sedimentario-volcánico jurásico, presenta intercalaciones terrígenas y/o lacustres que tienen distribución local discontinua al estar asociadas al relleno de los hemigrábenes. Su contenido orgánico es variable con COT de 1 a 7 % e IH de 60 a 350, interpretada como una roca madre mixta terrígena-lacustre, tipo I-III (Fig. 1b; Tabla 1; Cagnolatti *et al.* 1996; Pittion y Arbe 1999).

La Fm. Springhill (PAI-10; Berriasiano-Valanginiano) en sus facies continentales presenta contenidos orgánicos muy variados dada las intercalaciones de pelitas con láminas carbonosas, donde las pelitas son de bajo COT y bajo rendimiento de pirólisis, y en cambio, las laminillas carbonosas presentan alto COT en rango amplio 5-20% y rendimientos moderados a altos. El querógeno es de tipo II/III a III, mayormente dominado por materia orgánica terrígena (Villar 1995). Las facies marinas, por el contrario, presentan escaso contenido orgánico.

La Fm. Palermo Aike, Mb. Inferior (PAI-10 – PAI-40; Valanginiano-Barremiano), y sus equivalentes Fm. Río Mayer Inferior, Fm. Inoceramus Inferior y Fm. Pampa Rincón, entre otros, está compuesta por pelitas negras marinas, depositadas en ambiente de plataforma, cuyo espesor varía desde unos pocos metros hasta unos 200 m. Su COT es moderado y rara vez supera el 2% con un Índice de Hidrógeno (IH) que varía entre 50 y 500 mg HC/g COT en zonas relativamente maduras. Siendo su composición predominantemente amorfa, se clasifica como un querógeno

marino tipo II a II/III (Pittion y Gouadain 1991; Villar 1995). La mayor parte de los hidrocarburos descriptos en la cuenca han sido originados en esta unidad.

La Fm. Río Mayer, Mb. Superior (PAI-40 – PAI-60; Aptiano-Albiano), y sus equivalentes Fm. Margas Verdes, Fm. Palermo Aike Medio (sección basal) y Fm. Nueva Argentina, está compuesta por una transición pelitas-margas a margas-carbonatos hacia el techo. Su potencial orgánico es pobre en zona de plataforma, con un COT de 0.5 a 2% que raramente supera el 1%, y sus valores de IH no superan los 100 mg HC/g COT, y se la define como un querógeno tipo II a II/III (Rodríguez *et al.* 2008).

La Fm. Palermo Aike, Mb. Medio (PAI-60 – PAI-MV) y su equivalente Fm. Cerro Toro puede presentar tenores de COT entre 1 y 2% en ciertas áreas de la cuenca. El querógeno es predominantemente tipo III, terrígeno, con poca o nula capacidad de generación de petróleo, aunque sí para generación de gas (Villar 1995). Sin embargo, esta unidad está poco estudiada y parece poco representativa.

La Fm. Magallanes, Mb. Superior (Oligoceno-Mioceno Temprano) y sus equivalentes Fm. Río Leona y Fm. Río Turbio, se encuentra poco descripta en la literatura respecto de sus características geoquímicas. Guarda un potencial generador poco conocido, asociado a pelitas carbonosas y mantos de carbón (Villar *et al.* 1988; Villar y Trigüis 1991) de variado espesor con características predominantemente húmicas de querógeno tipo III (Rodríguez *et al.* 2008).

Respecto a la definición de los sistemas petroleros de la cuenca, hay un consistente acuerdo en la literatura que la principal roca madre por capacidad de generación de hidrocarburos, espesor y extensión, es la Fm. Palermo Aike Inferior, tanto para fluidos líquidos como para gaseosos. El principal elemento *carrier* es la subyacente Fm. Springhill y este conjunto es conocido como el principal sistema petrolero probado: Inoceramus Inferior / Río Mayer Inf. – Springhill (!) (Magoon y Dow 1994; Pittion y Arbe 1999; Rodríguez *et al.* 2008). Además, otros sistemas petroleros probados son: Margas Verdes / Río Mayer Sup. – Magallanes Inferior (!) y Tobífera – Tobífera/Springhill (!); mientras que los hipotéticos son: Springhill – Springhill (.), Palermo Aike Medio – Magallanes Inferior (.), Magallanes Superior – Magallanes (.) (Rodríguez *et al.* 2008).

MUESTREO Y RESULTADOS

El presente estudio incluye veintiocho muestras de gas tomadas en veintiséis pozos de Cuenca Austral, sector continental, integrando doce áreas de explotación. Un primer grupo se compone de doce muestras tomadas por CGC en una campaña exclusiva en el año 2019. El segundo grupo de dieciséis muestras también fue provisto por CGC a partir de una campaña de muestreo cedida a un trabajo académico, facilitado por la operadora Enap. Los datos composicionales e isotópicos del total de muestras se detallan en la Tabla 2.

Cuenca Austral, Santa Cruz																																
Área	Pozo	Formación	Composición Hidrocarburos										No Hidrocarburos						Isótopos estables de Carbono $\delta^{13}\text{C}$										$\delta^2\text{H}$		$\delta^{34}\text{S}$	
			Melano (mol%)	Elano (mol%)	Propan (mol%)	i-But (mol%)	n-But (mol%)	i-Pent (mol%)	n-Pent (mol%)	C6+ (mol%)	He (mol%)	H ₂ (mol%)	Ar (mol%)	O ₂ (mol%)	N ₂ (mol%)	CO (mol%)	CO ₂ (mol%)	Melano (‰)	Elano (‰)	Prop (‰)	i-But (‰)	n-But (‰)	i-Pent (‰)	n-Pent (‰)	Wh (‰)	Bh (‰)	Ch (‰)	Bulk* (‰)				
Campo Indio	Ck-1007	M1																														
Ea. Agua Fresca	EaF-05	Anita	89.47	5.20	nd	2.51	nd	0.514	0.632	0.188	0.138	0.144	0.011	nd	0.009	0.02	1.14	nd	0.02	-43.1	-28.6	-26.5	-26.3	-25.3	-25.1	-25.5	-185	9.3	23.8	0.6		
An Alké	AA-02	Springhill	87.13	4.57	nd	3.43	nd	0.948	1.020	0.346	0.254	0.360	0.009	0.169	0.013	0.02	1.73	nd	nd	-53.0	-28.4	-26.4	-26.5	-25.3	-25.3	-25.5	-230	10.8	15.3	0.7		
Puesto Peter	PR-12	M2	93.76	3.19	nd	0.97	nd	0.227	0.222	0.083	0.044	0.126	0.023	0.024	0.006	0.02	1.28	nd	0.03	-34.2	-29.0	-26.8	-26.3	-25.3	-25.4		-152	4.8	62.9	0.6		
El Puma	EPV-3	M2	75.68	9.06	nd	6.85	nd	1.910	2.100	0.663	0.483	0.590	0.017	nd	0.010	0.02	2.60	nd	0.02	-45.0	-27.7	-26.7	-27.1	-25.9	-25.7	-25.8	-195	21.8	7.1	0.8		
El Puma	EPV-4	Anita Inf.	94.48	2.81	nd	1.09	nd	0.268	0.276	0.100	0.073	0.177	0.009	nd	nd	0.02	0.69	nd	nd	-37.9	-26.5	-24.7	-24.6	-24.0	-23.8	-24.5	-165	4.7	53.9	0.7		
El Puma	EPV-5	Anita Sup.	89.98	5.54	nd	1.95	nd	0.445	0.488	0.180	0.117	0.236	0.005	nd	nd	0.02	0.39	nd	0.65	-38.7	-26.3	-24.1	-24.0	-22.9	-23.1	-22.8	-162	8.8	30.0	0.6		
La Paz	La Paz	Springhill	93.94	3.40	nd	1.15	nd	0.224	0.256	0.088	0.061	0.160	0.006	nd	nd	0.02	0.43	nd	0.27	-37.7	-26.0	-24.2	-23.0	-23.4	-22.9	-23.8	-158	5.2	54.7	0.5		
Campo Boleadoras	CB-07	Springhill	81.58	9.14	nd	2.84	nd	0.772	0.690	0.326	0.145	0.208	0.025	0.014	0.006	0.03	2.36	nd	1.87	-41.5	-29.5	-26.8	-27.3	-26.0	-26.5	-25.4	-190	14.6	19.0	0.7		
El Cerrito	EC-1012	M0	73.09	12.84	nd	5.24	nd	1.660	1.720	0.853	0.401	0.805	0.020	0.037	0.008	0.07	2.72	nd	0.54	-41.2	-30.0	-28.3	-28.8	-27.1	-27.6	-26.7	-178	23.7	8.7	0.9		
El Cerrito Oeste	ECO-02d	M2	93.85	2.85	nd	1.18	nd	0.335	0.337	0.138	0.103	0.196	0.010	nd	nd	0.03	0.97	nd	nd	-43.2	-28.6	-25.7	-26.2	-25.0	-24.8	-25.0	-180	5.0	46.2	0.8		
Barda Las Vegas	BLV-04	M2	92.79	3.70	nd	1.70	0.0002	0.324	0.441	0.143	0.116	0.276	0.008	nd	nd	0.02	0.48	nd	nd	-37.2	-28.4	-26.3	-25.6	-25.3	-24.7	-25.1	-156	6.5	35.4	0.6		
El Cerrito	EC-1006	M0	83.75	7.29	nd	4.16	nd	0.971	1.120	0.049	0.019	0.015	0.018	0.046	0.010	0.03	2.52	nd	0.01	-42.3	-28.2	-27.0	-27.5	-26.5			-187	14.0	14.4	0.5		
El Cerrito	EC-1010	M2	94.78	2.91		1.15		0.39	0.33	0.25	0.19									-44.0	-28.0	-26.0					5.2	42.3	1.0			
El Cerrito	EC-1010	M2	92.76	3.99		1.85		0.35	0.47	0.38	0.21									-36.0	-28.0	-26.0					7.2	29.7	0.8			
Campo Indio	Ch-48	M1	86.4	6.24		3.81		1.06	1.13	0.87	0.5									-43.0	-28.0	-26.0					13.6	12.6	0.9			
Campo Boleadoras	CB-35	Magallanes	89.59	5.2		2.77		0.66	0.75	0.65	0.38									-43.0	-28.0	-26.0					10.4	18.2	0.9			
Puesto Peter	PR-41H	M2	78.86	9.1		6.38		1.73	1.9	1.23	0.81									-42.0	-28.0	-26.0					21.1	7.3	0.9			
Puesto Peter	PR-014	M2	80.3	8.37		5.59		1.59	1.8	1.44	0.92									-42.0	-28.0	-26.0					19.7	7.8	1.0			
Maria Inés Oeste	CAM-X-1	M0	74.31	7.15		8.74		2.96	3.51	1.91	1.43									-36.0	-26.0	-25.0					25.7	4.4	1.1			
Maria Inés Oeste	MO.a-1	M2	88.76	5.89		2.68		0.72	0.74	0.82	0.38									-49.0	-29.0	-28.0					11.2	17.7	1.0			
Maria Inés	M-1057	Magallanes	35.59	6.35		14.25		8.84	12.86	12.13	9.98									-44.0	-28.0	-27.0					64.4	0.7	3.1			
Maria Inés	M-1012	Magallanes	75.13	5.91		6.59		2.71	3.6	3.66	2.4									-47.0	-29.0	-27.0					24.9	4.3	1.9			
Barda Las Vegas	BLVS-1001	M2	79.83	9.06		5.93		1.4	1.84	1.1	0.83									-40.0	-29.0	-27.0					20.2	8.0	0.9			
Maria Inés	M-1021	Magallanes	82.5	3.53		3.07		1.82	2.64	3.51	2.92									-39.0	-28.0	-28.0					17.5	6.2	3.5			
An Alké	AA-02 b	Springhill	93.33	3.55		1.14		0.28	0.31	1.17	0.22									-33.0	-29.0	-26.0					6.7	31.1	1.7			
Campo Indio	Ch-X1	Springhill	74.17	12.16		7.52		1.98	2.09	1.38	0.69									-42.0	-31.0	-28.0					25.8	6.3	0.8			
Campo Indio	Ch-69	M1	87.44	5.84		3.45		0.95	1.03	0.78	0.5									-43.0	-28.0	-26.0					12.6	13.9	0.9			
Campo Indio	Ch-1007 b	M1	89.05	5.46		2.97		0.7	0.82	0.61	0.39									-42.0	-28.0	-26.0					11.0	17.2	0.8			
Ea. Campos	EsCx-1	PAI																													-27.5	
Ea. Campos	EsCx-1	PAI																													-27.1	
Ea. Campos	EsCx-1	PAI																													-27.9	

Tabla 2. Detalle de resultados para las 28 muestras de gas analizadas en su composición no hidrocarburos, hidrocarburos e improntas isotópicas. Parámetros Haworth *et al.* (1985): Wh (Witness ratio) = [(C2+...+C5)/(C1+...+C5)] x 100; Bh (Balance ratio) = (C1+C2)/(C3+iC4+nC4+C5); Ch (Character ratio) = (iC4+nC4+C5)/C3. Bulk: mediciones sobre querógeno aislado en muestras de corona.

A su vez, se analizaron los valores $\delta^{13}\text{C}$ para querógeno aislado en tres muestras de corona de roca madre PAI, pertenecientes al pozo PBE.SCA.EaC.x-1 (Estancia Campos).

DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Las veintiocho muestras presentan composición de hidrocarburos y no hidrocarburos variada, donde los valores C2+ cubren un amplio rango de 4.8 a 25.8% de hidrocarburos gaseosos totales, indicando gases leve a marcadamente húmedos. La participación de no hidrocarburos es baja, y en particular, la proporción de CO_2 con tan sólo un máximo de 1.87%, mientras que las concentraciones de N_2 varían entre 0.4 y 2.7% (Tabla 2). La muestra MI-1057 M2 representa una excepción, siendo la participación de metano de tan sólo 35% (C2+: 64%), pudiendo acarrear algún desvío desde el muestreo.

La distribución de los hidrocarburos que se observa en la Figura 2a es, a su vez, acompañada con la clasificación propuesta por Haworth *et al.* 1985 (Tabla 2), donde se aprecia que *a priori* hay dos grupos de muestras. El primero se trata de los gases húmedos (traza amarilla) posiblemente asociados a fluidos de tipo condensado o petróleo liviano. El segundo, en verde, comprende los gases muy húmedos posiblemente asociados a petróleos de densidad media. La muestra sin representatividad es la ya mencionada MI-1057 dado su reducida cantidad de metano. Esta división en cuanto a los hidrocarburos livianos podría estar indicando, preliminarmente, dos sistemas de fluidos asociados en función de la composición y madurez térmica del *pod* generador de cada yacimiento.

Los gases de origen termogénico tienen un origen “primario” cuando su generación proviene de la degradación térmica hacia moléculas menores (*cracking*) de la materia orgánica de la roca madre o querógeno, también conocido como cogenético, dado su directa relación con la fuente. El otro posible origen es también *cracking*, pero de hidrocarburos fluidos (petróleo y/o condensado) en condiciones de mayor temperatura (Schoell 1983). Analizando la relación de metano-etano frente a la diferencia de relaciones isotópicas de estos mismos, Prinzhofer y Huc (1995) y Lorant *et al.* (1998) desarrollaron un modelo cinético de *cracking* del querógeno para un sistema cerrado y cuatro estadios de madurez donde se da *cracking* primario, *cracking* secundario de petróleo, de la fracción NSO (Nitrógeno, Azufre y Oxígeno), y de condensado.

Siguiendo las relaciones de Lorant *et al.* (1998; Fig. 2b), se observa que la totalidad de las muestras, presentan escasa diferencia composicional y fraccionamiento isotópico en la proporción C2-C3. A su vez, el agrupamiento de todas las muestras hacia el origen, campo de *cracking* primario, es indicativo de que han sido originadas por degradación térmica directa desde el querógeno, reduciendo la posibilidad de procesos de *cracking* secundarios dentro de los mismos reservorios.

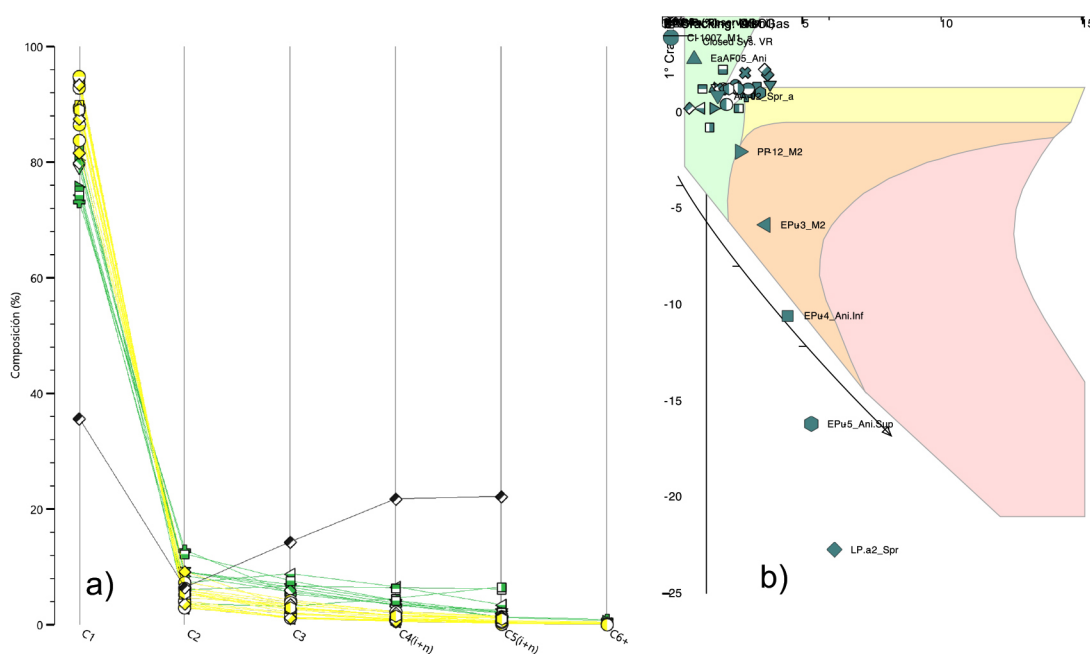


Figura 2. (a) Distribución de composición de hidrocarburos para los gases analizados, de C1 a C5 y C6+. Amarillo: Gas Húmedo asociado a condensado o petróleo liviano, Verde: Gas Muy Húmedo asociado a petróleo de densidad media, Negro: Gas-liq? asociado a petróleo residual (Haworth *et al.* 1985). (b) Estadios de generación del gas debido a cracking primario o secundario, según Lorant *et al.* (1998).

En cuanto a la distribución isotópica de $\delta^{13}C$ desde C1 hasta C5, las muestras describen una importante variabilidad. El CH_4 es el que presenta la mayor variación con un rango $\delta^{13}C$ de -53.0 a -33.0‰, $\delta^{13}C$ C2 de -31.0 a -26.0‰, y $\delta^{13}C$ C3 de -28.3 a -24.1‰. La variabilidad isotópica, apreciable en la Figura 3 es esperable para este set relativamente grande de muestras, sobre todo en un área extensa que comprende gran parte del sector continental de la cuenca.

Particularmente, la diferencia del $\delta^{13}C$ en CH_4 es indicativa de que las muestras poseen diferencias genéticas y de madurez térmica. El metano en gases naturales puede formarse a través de procesos biológicos (CH_4 biogénico), degradación térmica de querógeno y petróleo (CH_4 termogénico), o reacciones metamórficas y desgasificación del manto terrestre (Schoell 1983). El metano proveniente del metamorfismo o del manto típicamente presenta una impronta isotópica considerablemente más pesada (Schoell 1988; Whiticar 1999) que no se da en este caso. Descartando, entonces, el posible origen metamórfico y mantélico, los factores controlantes de la impronta isotópica de metano bacteriano quedan supeditados a la impronta de la fuente y a los efectos cinéticos isotópicos del carbono, donde para cada compuesto, las moléculas con menor masa isotópica (^{12}C -R) difunden y reaccionan más rápido que las especies de mayor masa isotópica. Esto conlleva a una fuerte disminución del ^{13}C en el metano biogénico (Whiticar 1999). Dentro de este amplio rango de $\delta^{13}C$ - CH_4 , se encuentran los gases de AA-02 en el extremo de composiciones isotópicas más enriquecidas y, por lo tanto, de supuesta menor participación bacteriana (y/o mezcla con gases de origen húmico, que será discutido más adelante). Así, en el

extremo “liviano” se encuentra la muestra EaAF-05 (-53.0‰), que representa la muestra con la mayor contribución de gas biogénico (mezcla termogénico-biogénico).

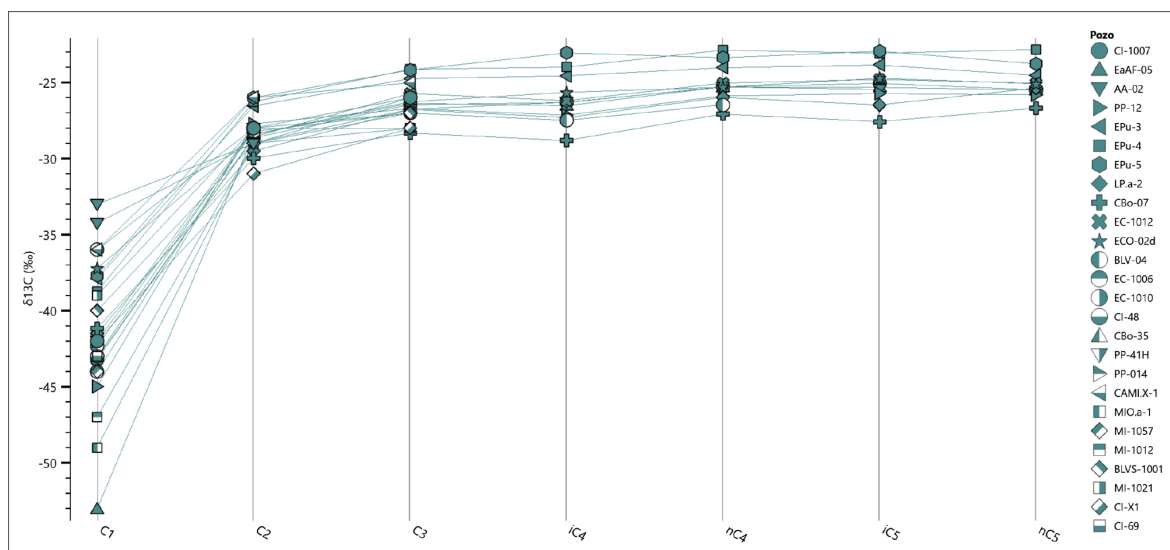


Figura 3. Distribución de la relación isotópica $\delta^{13}\text{C}$ para los hidrocarburos de C1 a C5.

El diagrama de Bernard para la descripción de gases naturales es empleado habitualmente y utiliza la relación de $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ respecto al ratio composicional de $\text{C1}/(\text{C2}+\text{C3})$, comparando empíricamente varias familias genéticas de gases y permitiendo la caracterización de los gases naturales respecto a su posible origen, mezclas y madurez térmica (Bernard *et al.* 1977; Whiticar 1994). Así, en las muestras analizadas se distingue que, a pesar de diferencias marcadas entre las muestras de los extremos, todos los gases tienen origen termogénico, es decir, a partir del *cracking* desde el querógeno original de la o las rocas madre (Fig. 4a).

Las muestras de EaAF-05 y MIO.a-1 exponen un carácter definido de mezcla con gas biogénico bien marcado y son éstas las que se posicionan como las de máxima mezcla en el *set*, aunque aún de tenor moderado que no superaría un 50%. Por el contrario, los gases de AA representan el extremo opuesto donde no habría contribución biogénica involucrada y tienden hacia una mezcla con gas de origen húmico. Entre estas dos muestras opuestas, también se reconocen con un aporte biogénico los gases de MI-1012 -1057, EC-1006 -1012, CI-1007 -48 -69, CBo-07 -35, PP-12 -14 -41, y BLV-04. Además, se observa una relación genética de los gases AA-02 con origen húmico, al menos en términos de mezclas (Fig. 4a).

Sin embargo, como los gases pueden estar expuestos a efectos secundarios tales como migración, biodegradación, oxidación, etc., también se analizan en comparación los valores $\delta^2\text{H}$ (deuterio) sobre CH_4 medidos en la primera tanda de muestras. Éstas permiten una evaluación genética adicional, siguiendo los trabajos de Schoell (1983), que describió el fraccionamiento

cinético de los hidrocarburos gaseosos tanto para carbono como para hidrógeno. Posteriormente, Whiticar (1994) determinó los campos correspondientes a las distintas fuentes apoyado en una extensa base de datos del *Federal Institute for Geosciences and Natural Resources* (BGR), Alemania. Entonces, la gráfica de $\delta D-CH_4$ vs $\delta^{13}C-CH_4$ muestra nuevamente una diferenciación de EaAF-05 contra AA-02, donde la primera se coloca como gas mixto termogénico-biogénico y la segunda en el campo de gas húmedo termogénico, post maduro. Entre estas dos muestras extremo, se posiciona el resto de las muestras con efectos variables, pero menores, de su contexto genético. Las muestras de El Puma se anticipan como un subgrupo con mayor madurez térmica (Fig. 4b).

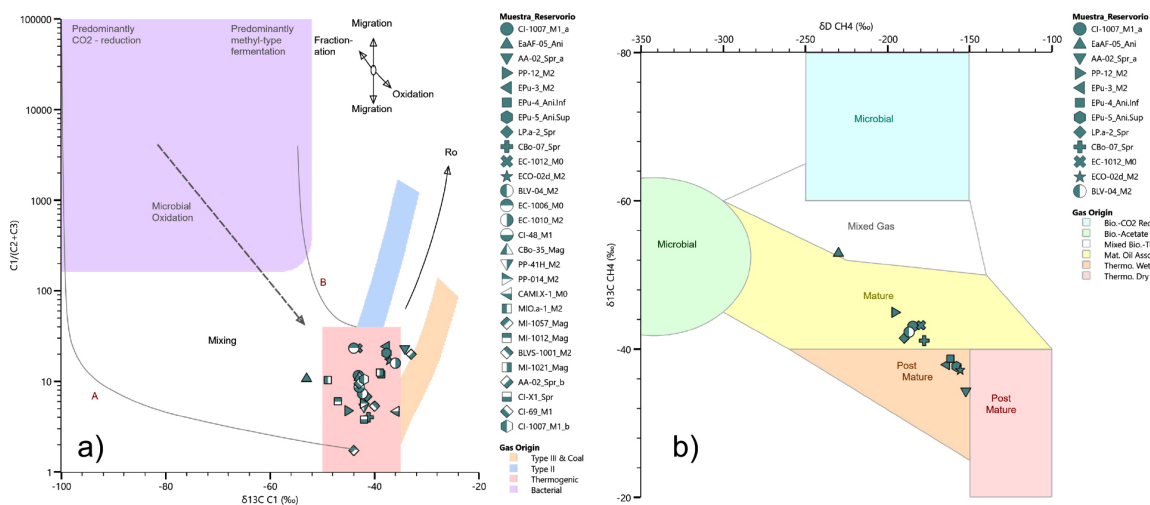


Figura 4. (a) Diagrama genético de $\delta^{13}C-CH_4$ versus cociente C1/(C2+C3) (Bernard *et al.* 1977; Whiticar 1999). (b) Diagrama de $\delta D-CH_4$ versus $\delta^{13}C-CH_4$ (Schoell 1983; Whiticar 1994).

Chung *et al.* (1988) plantearon la relación de la composición isotópica de los hidrocarburos gaseosos versus $1/n$, donde "n" es el número de átomos de carbono de cada componente gaseoso con el propósito de evaluar el origen de las acumulaciones de gas. La alineación de las trazas de los gases es indicadora de cogeneticidad y ausencia de mezcla, mientras que su desplazamiento en la vertical denota su madurez térmica. A su vez, el gráfico permite la distinción de familias de gases, basado en las relaciones subparalelas entre las muestras.

El gráfico de gases naturales (*Natural Gas Plot* o *Chung Plot*; Fig. 5) refleja que la muestra EaAF-05 presenta un aporte biogénico y diferente a la muestra correspondiente al pozo AA-02, que refleja aporte húmico en relación a su $\delta^{13}C-CH_4$. Entre estas dos, en el eje CH_4 , el resto de las muestras presenta aportes relativos diferentes de gas biogénico. En el análisis de los componentes C2-C5, se observa una tendencia generalizada-subparalela entre las muestras indicadora de que, posiblemente, la fuente de los gases podría ser relativamente uniforme en términos de tipo de querógeno y roca madre. El otro rasgo importante es que las muestras de El Puma están desplazadas hacia los valores más enriquecidos de isótopos del carbono en metano, con una relación subparalela, lo

cual es indicativo de un mayor estadio de madurez térmica dentro de una fuente equivalente. Por último, al observar la tendencia hacia moléculas de mayor número atómico, equivalente teórico de su querógeno inicial, estas familias de gases están proyectando una fuente de relación isotópica $\delta^{13}\text{C}$ en un rango de -28‰ a -24‰ .

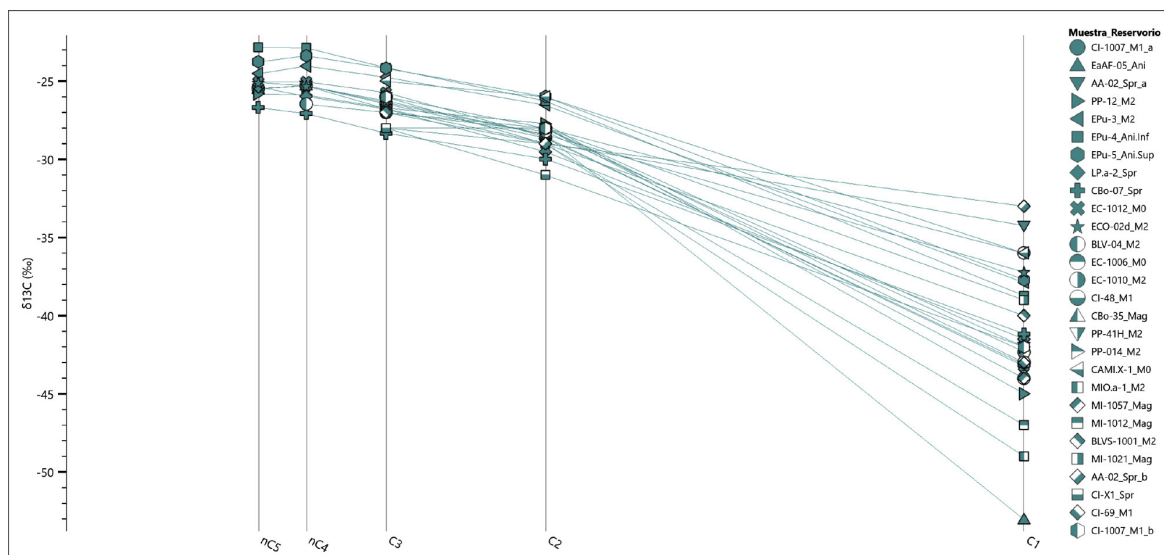


Figura 5. Gráfico de gas natural (*Chung Plot*), $\delta^{13}\text{C}$ C1-C5 vs $1/n$ (Chung *et al.* 1988).

Dado que el fraccionamiento isotópico está controlado por la cinética de la generación térmica de hidrocarburos, se entiende que los valores isotópicos del gas generado varían siguiendo el incremento en la madurez térmica de la respectiva roca madre. Considerando esta situación, es posible estudiar el tipo y madurez térmica de la materia orgánica que ha dado origen a los gases. Berner y Faber (1996) propusieron un modelo que correlaciona aproximadamente el gas generado con su fuente, estableciendo que la composición isotópica del gas generado desde un querógeno (marino-tipo II o terrígeno-tipo III) puede ser calculada utilizando la composición isotópica y madurez térmica del querógeno que les haya dado origen.

La simulación para la determinación de la madurez y origen del gas analizado requiere incorporación de información de la probable roca madre, tal como su impronta isotópica. Con este fin, se realizaron mediciones de los valores $\delta^{13}\text{C}$ para querógeno entero aislado en muestras de corona pertenecientes al pozo EaC.x-1 (Estancia Campos) en profundidades correspondientes a PAI (Tabla 2), a una madurez térmica equivalente de ~ 1.05 VRE%. Las mediciones resultaron en valores $\delta^{13}\text{C}$ de -27.5 , -27.1 y -27.9‰ . Esto permite postular que el valor para el querógeno original es de -27.5‰ . Al mismo tiempo, se encuentra en correlación con el diagrama de gases naturales, antes descripto. Adicionalmente, ante la observación de los datos analíticos, pruebas de simulación para el total de las muestras de gases y las simulaciones de modelo de cuenca (Villalba

2021), se postula al querógeno marino tipo II de PAI como la fuente generalizada para estos gases, dada su extensión y potencial a lo largo de la cuenca.

En lo que respecta a los querógenos tipo III (húmicos), no es posible teorizar sobre su probable impronta isotópica original debido a su poca abundancia regional y a que tampoco se ha dado con muestras suficientemente representativas de su querógeno. Se propone, entonces, el valor hipotético de $\delta^{13}\text{C}$ de -25.5‰ al sólo efecto de ilustrar su participación en las mezclas mencionadas.

Por último, a pesar de que primariamente la composición isotópica de los gases es controlada por la madurez y tipo de querógeno, su impronta también puede ser afectada por efectos secundarios como oxidación, biodegradación y migración, con lo cual es necesario considerar tales efectos durante el modelado.

En la Figura 6 se grafican las curvas de madurez térmica simuladas para el cambio $\delta^{13}\text{C}$ del gas termogénico a ser creado desde una roca madre marina (tipo II) con una impronta isotópica -27.5‰ y una roca madre terrígena (tipo III) con una impronta -25.5‰ . En el diagrama 6a ($\delta^{13}\text{C}\text{-C2}$ vs $\delta^{13}\text{C}\text{-C1}$) sobresale nuevamente la separación entre AA-02 y EaAF-05 en cuanto a sus valores $\delta^{13}\text{C}\text{-CH}_4$ y, por otro lado, se esboza la diferenciación de El Puma y CAMI como gases de mayor madurez térmica con origen en un querógeno tipo II. Los dos gases de AA-02 muestran además que, al ser su composición isotópica más enriquecida, quedan en posición de mezcla con un gas de origen húmico. Por último, las muestras comprendidas entre CI-1007 y EaAF-05 son gases asociados a querógeno tipo II que sufrieron algún tipo de mezcla con gas de origen biogénico.

El diagrama 6b ($\delta^{13}\text{C}\text{-C3}$ vs $\delta^{13}\text{C}\text{-C2}$) de la misma Figura muestra una correlación razonable con el modelo cinético propuesto para una roca madre marina tipo II donde la mayoría de las

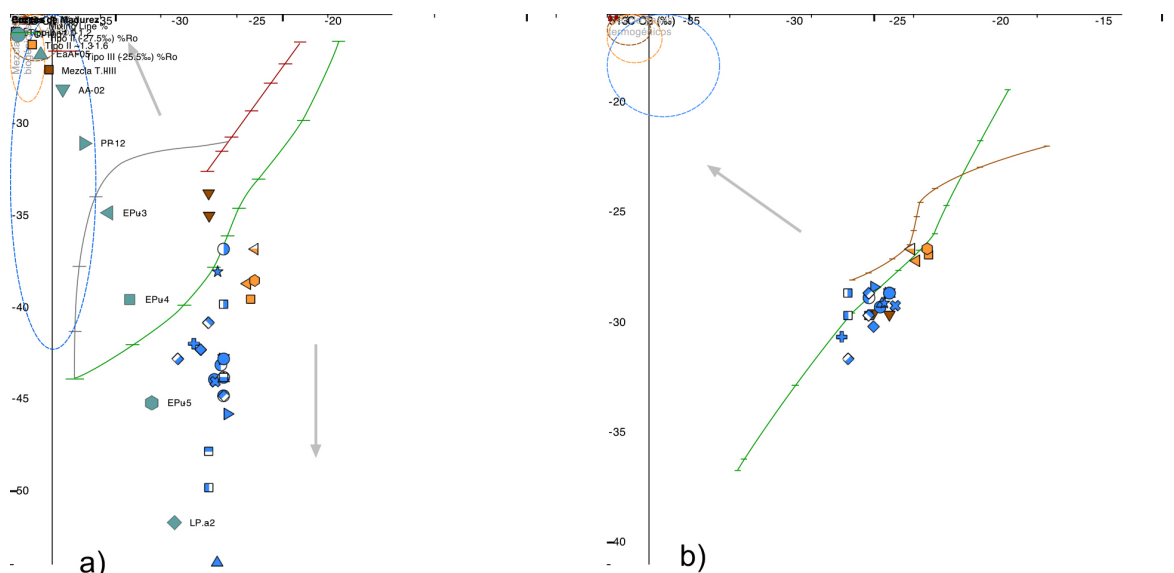


Figura 6. (a) diagrama $\delta^{13}\text{C}\text{-C2}$ vs $\delta^{13}\text{C}\text{-C1}$. (b) diagrama $\delta^{13}\text{C}\text{-C3}$ vs $\delta^{13}\text{C}\text{-C2}$. Ambas figuras: curva de madurez térmica en color marrón para querógeno tipo III (-25.5‰) y en color verde para querógeno tipo II (-27.5‰); círculo azul: grupo mayoritario de muestras, círculo naranja: muestras EPU-CAMI, círculo marrón: muestras de AA. Modificados de Berner y Faber (1996).

muestras no revela desvíos importantes que impliquen mezcla de distintos gases termogénicos, con excepción del caso de AA-02 resuelto anteriormente por metano. También se aprecia para El Puma y CAMI una madurez térmica próxima a ~1.3-1.6 VRE%. El resto de las muestras (CI-1007 -48 -69 -X1, EaAF-05, PP-12 -41H, LP.a-2, CBo-07 -35, ECO-02d, EC-1012 -1006 -1010, BLV-04, BLVS-1001, MIO.a-1, y MI-1057 -1012 -1021) conforman el grupo mayoritario que proyecta una madurez térmica de ~1.0 a ~1.2 VRE%.

Los resultados presentados permiten definir un gran grupo mayoritario, que por cierto es el más frecuente, compuesto por las muestras de CI, EaAF, PP, LP, CBo, EC, MI y BLVS, las cuales representan gases asociados termogénicos en una roca madre tipo II, presumiblemente PAI, dadas sus características de querógeno tipo II, con una madurez térmica de ~1.0 a 1.2 VRE%. A pesar de que el aporte biogénico es muy variado dependiendo de cada área, su constituyente principal es termogénico. En el mapa de la Figura 7, se observa que este grupo, definido como “Tipo II ~1.0-1.2” y representado en color azul, es largamente mayoritario.

En el caso de los gases AA, con reservorio en Springhill, los datos isotópicos del metano indican una mezcla de gases termogénicos mayormente de tipo II (probablemente de PAI) y una fracción menor de un gas termogénico húmico de menor madurez térmica. Probablemente, esto pueda asociarse con facies terrígenas/carbonosas de la Fm. Springhill. Además, a partir de los datos se deduce migración lateral moderada, ya que la diferencia de VRE% entre la estimada y el modelado de cuenca es escasa. Este grupo se identifica como “Mezcla T.II-III” y se representa en color marrón. También podría asociarse con una mezcla proveniente de una fuente tipo II más lejana de estadio postmaduro, lo cual resulta poco probable. Una última hipótesis es que haya sufrido un proceso de oxidación *in situ*.

Los gases EPu y CAMI, como se describió en la mayoría de sus parámetros, constituyen un grupo particular, dado que las improntas isotópicas de todos sus hidrocarburos tienen un desvío hacia composiciones isotópicas más enriquecidas, probablemente reflejando un gas termogénico originado en una roca marina, probablemente PAI, pero de un grado más avanzado de madurez térmica. Inclusive, los tres gases de EPu podrían tener un componente minoritario biogénico reflejado en el metano. La diferencia de madurez térmica entre los valores VRE% asignados a estos gases y los derivados del modelado de cuenca, implica migración lateral extendida desde la zona de cocina de alta madurez al Sur hasta las acumulaciones. El grupo es denominado “Tipo II ~1.3-1.6” en color naranja y queda circunscripto exclusivamente a su bloque (Fig. 7).

Las áreas de El Cerrito y El Puma son vecinas y sus yacimientos están distanciados en línea recta por sólo ~14 km. A pesar de esto, se advierte una notable diferencia de madurez térmica entre sus respectivos gases analizados, donde EC estima ~1.2 VRE% y EPu ~1.4-1.5 VRE%. Se ha discutido que, a pesar de la poca distancia, están suficientemente separadas en nivel de madurez de PAI, según el modelado de cuenca. También posibles distintos niveles estructurales y por ende diferentes patrones de migración lateral, donde es muy posible que las acumulaciones de EP

tengan habilitadas vías de migración desde el Sur, mientras que las de EC estén más restringidas localmente; por ejemplo, se ha discutido el “alto pelado” que presenta Springhill en el área de EC y su influencia sobre el patrón de migración. Alternativamente se propone la posibilidad de *input* térmico local en el área de EP debido a la presencia de cuerpos intrusivos emplazados a nivel de la discordancia de 85 Ma (Porras *et al.* 2011). Estas hipótesis requerirán de estudios progresivos para comprender su configuración.

El conjunto de gases emplazados en las unidades de Anita (Campaniano) y Magallanes (Maastriachiano – Paleoceno), evidencian migración de los gases desde zonas más profundas, dada la diferencia entre la madurez de modelado de cuenca y la estimada para los gases. El caso del yacimiento de El Cerrito es el de menor distancia de migración, siendo mínima su diferencia de madurez. Los yacimientos Puesto Peter, María Inés y el pozo BLV-04 (Barda Las Vegas), en cambio, presentan una diferencia de madurez algo mayor y su distancia en dirección desde la zona de cocina requeriría de migración moderada. En cambio, los yacimientos de Campo Boleadoras, Campo Indio y Ea. Agua Fresca, presentan aún mayor diferencia y la distancia hacia la zona de cocina ha requerido migración lateral extendida.

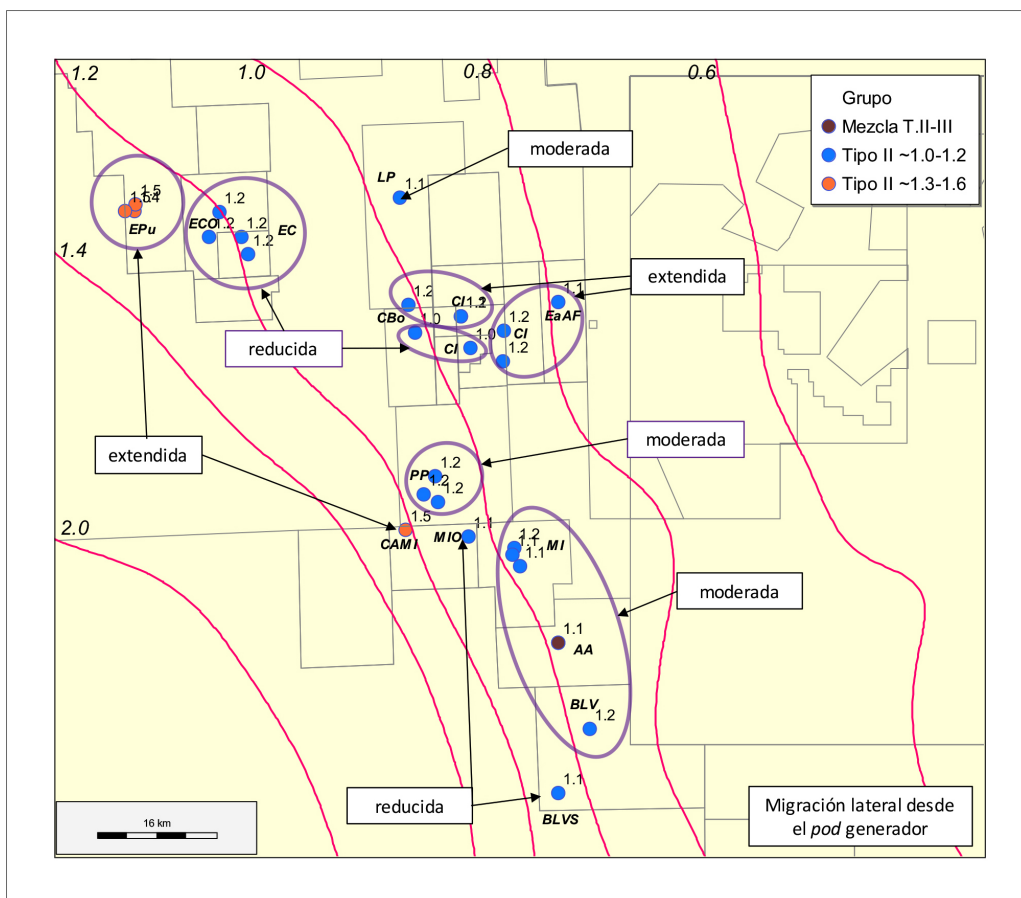


Figura 7. Mapa base con valores de VRE% estimados en las acumulaciones de gas. Las curvas color rosa representan las tendencias de isomadurez térmica (VRE%) de la roca madre PAI (Villalba 2021). Contornos color violeta: grupos según su migración lateral estimada.

Dada la correlación entre las composiciones isotópicas del etano y del propano para la mayoría de las muestras y su probable asociación a PAI como roca madre, junto con la diferencia de madurez estimada en los gases con la madurez de PAI en el modelado de cuenca, sería necesario considerar la recarga en los niveles del Cretácico Superior y Terciario a partir de migración vertical para explicar estos sistemas petroleros.

CONCLUSIONES

El análisis de muestras de gas de reservorio en la porción de la Provincia de Santa Cruz de la Cuenca Austral ha permitido una evaluación genética de las acumulaciones gasíferas a nivel regional a lo largo de la faja productiva de hidrocarburos NW-SE. La composición química e isotópica de los hidrocarburos gaseosos expone el carácter de gas asociado a petróleos de densidad media, petróleos livianos y condensados. La alta variabilidad composicional y de improntas isotópicas de $\delta^{13}\text{C}$ en C1-C5 y de δD en metano permitió la definición de familias genéticas y patrones de madurez térmica en los diferentes yacimientos y reservorios.

Todos los gases analizados son termogénicos y originados en *cracking* primario desde la roca madre. La distribución del $\delta^{13}\text{C}$ del metano indica que hay dos extremos en las muestras analizadas: por un lado, las mezclas de gases termogénicos con gases biogénicos y, por otro, las mezclas de gases termogénicos de origen en querógenos tipo II con gases originados en querógenos tipo III. Por caso, el gas de AA-02 (An Aike) se constituye de una mezcla de gas mayoritariamente termogénico tipo II con proporciones menores de un gas de origen húmico. En el extremo opuesto se encuentra la muestra de EaAF-05 (Ea. Agua Fresca) cuyo gas es producto de una mezcla termogénica (tipo II) – biogénica.

La medición de los valores isotópicos $\delta^{13}\text{C}$ en querógeno aislado a partir de la roca madre PAI (Palermo Aike Inferior) permite postular el valor de -27.5‰ como referencia y, así, ajustar los modelos de transformación del querógeno en gas. A su vez, junto con la interpretación de los datos analíticos y las simulaciones de modelado de cuenca, se concluye que el querógeno predominante que ha dado origen a estos gases es marino tipo II, proponiéndose a los intervalos de PAI-10 – PAI-40, dado su potencial generador conocido y extensión a lo largo de la cuenca, como la roca generadora de estas acumulaciones gasíferas. Las fuentes húmicas (tipo III) se entienden presentes en los escenarios de mezcla de gases, aunque debido a su carácter local, presentan dificultad para su asociación a una roca madre definida.

La co geneticidad metano-etano-propano define claramente tres grupos. Primero, las muestras de AA (An Aike) como mezcla de gases termogénicos, denominadas grupo “Mezcla T.II-III”, con una madurez térmica de ~1.1 VRE%. Segundo, el grupo mayoritario “Tipo II ~1.0-1.2”, originado en un querógeno tipo II con proporciones variables de componente biogénico y madurez térmica que varía de ~1.0 a 1.2 VRE% comprendiendo las áreas de CI (Campo Indio), EaAF (Ea. Agua

Fresca), PP (Puesto Peter), LP (La Paz), CBo (Campo Boleadoras), EC (El Cerrito), ECO (El Cerrito Oeste), BLV (Barda Las Vegas), MIO (María Inés Oeste) y MI (María Inés). El tercer grupo está compuesto por los gases de EPu (El Puma) y CAMI (María Inés Oeste), que también son originados en un querógeno tipo II pero de mayor madurez térmica, denominado grupo “Tipo II ~1.3-1.6”.

La comparación de la madurez térmica asignada a los gases contra la madurez térmica de la roca madre PAI proveniente del modelado de cuenca, permite afirmar que las acumulaciones están emplazadas en unidades de menor madurez térmica y por consiguiente han migrado desde su *pod* generador. La migración lateral se da de manera variada, desde reducida en el caso del bloque EC (El Cerrito), pozo CBo-07 (Campo Boleadoras), pozo CI.x-1 (Campo Indio), pozo MIO.a-1 (María Inés Oeste) y pozo BLVS-1001 (Barda Las Vegas), a moderada en bloque MI (María Inés), bloque PP (Puesto Peter), pozo AA-02 (An Aiké), pozo BLV-04 (Barda Las Vegas) y pozo LP.a-2 (La Paz), a extendida en bloque EPu (El Puma), bloque CI (Campo Indio), pozo CAMI.x-1 (María Inés Oeste), pozo EaAF-05 (Ea. Agua Fresca) y pozo CBo-35 (Campo Boleadoras). Finalmente, la migración vertical del reservorio Springhill a los reservorios Anita y Magallanes es un proceso de hecho que explica la presencia de acumulaciones que correlacionan ajustadamente con la madurez de los yacimientos subyacentes.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al *staff* de CGC que ha colaborado intensamente en la elaboración de este estudio y a sus autoridades por permitir la publicación de la información. Las revisiones críticas de Ignacio Brisson y un árbitro anónimo enriquecieron el contenido del trabajo.

REFERENCIAS CITADAS

- Aimar, E., Cevallos, M., Cangini, A., Cattapan, F. y Vega, V., 2018. Extensión y desarrollo de los reservorios de baja permeabilidad del yacimiento Campo Indio, Formación Magallanes (Maastrichtiano Tardío-Daniano), Cuenca Austral, Argentina. En Cohen, M., Becerra, G., Galarza, T., Limeres, A., Pagliero, P. y Schiuma, A. (Eds.), X Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos - Simposio de Desarrollo de Hidrocarburos, Instituto Argentino del Petróleo y del Gas, p. 203-220.
- Belotti, H., Pagan, F., Pérez Mazas, A., Agüera, M., Rodríguez, J., Porras, J., Köhler, G., Weiner, G., Conforto, G. y Cagnolatti, M., 2013. Geologic Interpretation and Assessment of Early Cretaceous Shale Oil and Gas Potential in Austral Basin, Santa Cruz, Argentina, Unconventional Resources Technology Conference, SPE, AAPG, SEG, p. 926-935, Denver, Co, USA.
- Bernard, B.B., Brooks, J.M. y Sackett, W.M., 1978. Light hydrocarbons in recent Texas continental shelf and slope sediments, *Journal of Geophysics*.

- cal Research, Vol. 83 No. C8, p. 4053–4061.
- Berner, U. y Faber, E., 1996. Empirical carbon isotope/maturity relationships for gases from algal kerogens and terrigenous organic matter, based on dry, open-system pyrolysis, *Organic Geochemistry*, 24(10), p. 947–955.
- Cagnolatti, M.J., Martins R. y Villar, H.J., 1996. La Formación Lemaire como probable generadora de hidrocarburos en el área Angostura, Provincia de Tierra del Fuego, Argentina, XIII Congreso Geológico Argentino y III Congreso de Exploración de Hidrocarburos, Actas I, p. 123-139, Buenos Aires, Argentina.
- Cagnolatti, M.J. y Miller, M., 2002. Los reservorios de la Formación Magallanes. En Schiuma, M., Hinterwimmer, G. y Vergani, G. (eds.), Rocas Reservoirio de las Cuencas Productivas de la Argentina. Simposio del V Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos, p. 91-114.
- Chung, H.M., Gormly, J.R. y Squires, R.M., 1988. Origin of gaseous hydrocarbons in subsurface environments: Theoretical considerations of carbon isotope distribution, *Chemical Geology*, 71(1–3), p. 97–104.
- Haworth, J.H., Sellens, M. y Whittaker, A., 1985, Interpretation of Hydrocarbon Shows Using Light (C1-C5) Hydrocarbon Gases from Mud-Log Data, *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, V. 69 No. 8, p. 1305–1310.
- Jait, D.M., Cevallos, M., Molinari, M.L., Cangini, A., Mas Cattapan, F. y Vega, V., 2018. Exploración y desarrollo de reservorios de baja permeabilidad de la Formación Magallanes en el Bloque El Cerrito, Cuenca Austral, Argentina. En Cohen, M., Becerra, G., Galarza, T., Limeres, A., Pagliero, P. y Schiuma, A. (Eds.), X Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos - Simposio de Desarrollo de Hidrocarburos, Instituto Argentino del Petróleo y del Gas, p. 235-252.
- Lorant, F., Prinzhofer, A., Behar, F. y Huc, A-Y., 1998. Carbon isotopic and molecular constraints on the formation and the expulsion of thermogenic hydrocarbon gases, *Chemical Geology*, V. 147 No.3, p. 249–264.
- Magoon, L.B. y Dow, W.G., 1994. The Petroleum System. En Magoon, L.B. y Dow, W.G. (eds.), *The Petroleum System-from source to trap*. American Association of Petroleum Geologists Memoir 60, p. 3-24.
- Pittion, J.L. y Gouadain, J., 1991. Source-rocks and oil generation in the Austral Basin, Thirteenth World Petroleum Congress, Topic 2, Source-Rock Geology, p. 1-8, John Wiley & Sons Ltd., Buenos Aires, Argentina.
- Pittion, J.L. y Arbe, H.A., 1999. Sistema petrolero de la Cuenca Austral, IV Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos, IAPG, Actas I, p. 239–262, Mar del Plata, Argentina.
- Porras, J., Agüera, M., Pérez Mazas, A., Pagan, F., y Belotti, H., 2011. Caracterización geológica y potencial petrolífero de los cuerpos ígneos intrusivos de la Cuenca Austral, Argentina, VIII Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos, Trabajos Técnicos, p. 519-548, Mar del Plata.
- Prinzhofer, A.A. y Huc, A.Y., 1995. Genetic and post-genetic molecular and isotopic fractionations in natural gases, *Chemical Geology*, V. 126 No. 3, p. 281–290.
- Rodriguez, J., Miller, M. y Cagnolatti, M., 2008. Sistemas Petroleros de Cuenca Austral, Argentina y Chile. En Cruz, C.E., Rodriguez, J., Hechem, J. y Villar, H.J. (eds.), Simposio: “Sistemas Petroleros de las Cuencas Andinas”, IAPG, Talleres Trama S.A., Buenos Aires, p. 1-31.

- Rojas, C., Jait, D. M., Aimar, E., Rivero, M., Cevallos, M., Gargiulo, C., Melendo, F., 2022. Formación Palermo Aike, caracterización y potencial productivo como reservorio no convencional, Cuenca Austral, Provincia de Santa Cruz, Argentina, XI Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos, IAPG. Actas Simposio de Exploración y Sistemas Petroleros, (en imprenta).
- Schoell, M., 1983. Genetic Characterization of Natural Gases, AAPG Bulletin, V. 67 No. 12, p. 2225-2238.
- Schoell, M., 1988. Multiple origins of methane in the Earth, Chemical Geology, V. 71 No. 1, p. 1-10.
- Villalba, D., 2021. Modelado térmico y cinético 3D de rocas generadoras cretácicas, Cuenca Austral, Santa Cruz, Actualización 2021. CGC S.A. Informe Inédito. 96pp.
- Villar, H.J., 1995. A synthesis on source rocks, hydrocarbons generation and petroleum systems in the western part of the Santa Cruz I Block, Austral Basin, Quintana Corp. Informe Inédito. 38pp.
- Villar H.J., Püttmann W. y Wolf M., 1988. Organic geochemistry and petrography of Tertiary coals and carbonaceous shales from Argentina. Advances in Organic Geochemistry 1987 (Ed. by Mattavelli L. and Novelli L.), Org. Geochem., 13, p. 1011-1021, Pergamon Press.
- Villar H.J. y Trigüis J.A., 1991. Depositional environment of Río Turbio coals. An organic geochemical approach. Bull. Soc. Géol. France 162, p. 335-337.
- Villar H.J. y Arbe H., 1993. Oil generation in the Esperanza area, Austral Basin, Argentina. En Mello, M.R. y Trindade, L.A.F. (eds.), Third Latin American Congress on Organic Geochemistry, Extended Abstracts, p. 150-153.
- Whiticar, M.J., 1994. Correlation of natural gases with their sources. En Magoon, L.B. y Dow, W.G. (eds.), The Petroleum System-from source to trap. American Association of Petroleum Geologists Memoir 60, p. 261-283.
- Whiticar, M.J., 1999. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane, Chemical Geology, 161(1), p. 291-314.

