



**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN**  
**Facultad de Ciencias Químicas**  
**Departamento Ciencias de la Tierra**



**CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA Y  
MINERALOQUÍMICA DE GRANOS VERDES MEDIANTE  
LIBS: IMPLICANCIAS EN LA EXPLORACIÓN “TIGHT  
GAS” EN LA ZONA GLAUCONÍTICA DEL BLOQUE  
ARENAL, CUENCA DE MAGALLANES**

**Memoria para optar al Título de Geólogo**

**Anai Scarlett Zúñiga Oyarzún**

**Profesor Guía** : Dr. Jonnathan Eduardo Álvarez Fuentes

**Profesor Co-Guía** : Dr. Germán Enrique Velásquez Acosta

**Profesor Comisión** : MsC. Abraham González Martínez

**Profesional Guía** : Daniela Sara Vallejos Tomé

Concepción, 2025

Esta memoria fue patrocinada por la Empresa Nacional del Petróleo (ENAP), que proporcionó las muestras para el análisis, así como material de apoyo y la asesoría de sus especialistas. El Instituto de Geología Económica Aplicada (GEA), en colaboración con la Facultad de Ciencias Químicas, brindó apoyo científico y financiero al desarrollo del proyecto, proporcionando la instrumentación analítica necesaria para la caracterización mineral y cubriendo los costos asociados. El acceso al equipo de análisis LIBS fue facilitado por el Dr. Jorge Yáñez Solorza, perteneciente al Departamento de Química Analítica e Inorgánica. Este trabajo de memoria está enmarcado en el proyecto FONDECYT INICIACIÓN N°11230695, financiado por la Agencia Nacional de Investigación y Desarrollo (ANID), Chile.

# ÍNDICE

Página

<b>RESUMEN</b> .....	
<b>1.INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>1.1. FORMULACIÓN</b> .....	2
<b>1.2. OBJETIVOS</b> .....	2
<b>1.2.1. Objetivo General</b> .....	2
<b>1.2.2. Objetivos Específicos</b> .....	3
<b>1.3. AGRADECIMIENTOS</b> .....	3
<b>2. MARCO GEOLÓGICO</b> .....	4
<b>3. MARCO TEÓRICO</b> .....	10
<b>3.1. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA CONVENCIONAL</b> .....	12
<b>3.1.1. Caracterización petrográfica</b> .....	12
<b>3.1.2. Difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés)</b> .....	13
<b>3.1.3. Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDS)</b> .....	14
<b>3.1.4. Microsonda electrónica (EPMA)</b> .....	15
<b>3.1.5. Espectroscopía infrarroja transformada por Fourier (FT-IR)</b> .....	15
<b>3.1.6. Imágenes hiperespectrales (HSI)</b> .....	16
<b>3.1.7. Fluorescencia de rayos X (XRF)</b> .....	17
<b>3.1.8. Técnicas analíticas basadas en espectrometría atómica</b> .....	18
<b>3.2. TÉCNICA DE FRONTERA: ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDA POR LASER (LIBS)</b> .....	19
<b>4. METODOLOGÍA Y MATERIALES</b> .....	22
<b>4.1. CARACTERIZACIÓN MINERAL CONVENCIONAL DE LAS ARCILLAS</b> .....	24
<b>4.1.1. Descripción petrográfica</b> .....	24
<b>4.1.2. Difracción de rayos X (XRD)</b> .....	27
4.1.2.1 Análisis XRD en roca total.....	28
4.1.2.2 Procedimiento separación de arcillas y análisis XRD.....	28
<b>4.2. CARACTERIZACIÓN MINERAL AVANZADA MEDIANTE SEM-EDS</b> ....	29
<b>4.3. CARACTERIZACIÓN MINERALOQUÍMICA MEDIANTE LIBS</b> .....	30
<b>4.3.1 Configuración de equipo y adquisición de datos</b> .....	30
<b>4.3.2 Tratamiento de datos</b> .....	31
4.3.2.1 Asignación de señales espectrales.....	31
4.3.2.2 Generación imágenes de isoconcentración.....	32
<b>4.4. CARACTERIZACIÓN MINERALOQUÍMICA MEDIANTE MICROSONDA</b> .....	33

<b>5. RESULTADOS.....</b>	<b>34</b>
<b>5.1. CARACTERIZACIÓN CONVENCIONAL.....</b>	<b>34</b>
<b>5.1.1. Descripción petrográfica.....</b>	<b>34</b>
<b>5.1.2. Difracción de rayos X.....</b>	<b>39</b>
5.1.2.1 Roca Total.....	39
5.1.2.2 Separación de arcillas.....	40
<b>5.2. CARACTERIZACIÓN MINERAL MEDIANTE SEM-EDS.....</b>	<b>41</b>
<b>5.2.1 Conciliación mineralogía óptica y mineralogía de detalle por SEM-EDS..</b>	<b>43</b>
<b>5.3. CARACTERIZACIÓN DE FRONTERA: LIBS.....</b>	<b>44</b>
<b>5.4. CARACTERIZACIÓN MINERALOQUÍMICA POR MICROSONDA.....</b>	<b>54</b>
<b>6. DISCUSIÓN.....</b>	<b>56</b>
<b>6.1 NOMENCLATURA, COMPOSICIÓN Y RECONOCIMIENTO DE LA GLAUCONITA.....</b>	<b>56</b>
<b>6.2 RECONOCIMIENTO DE GRANOS VERDES A ESCALA DE TESTIGO....</b>	<b>58</b>
<b>6.3 IMPLICANCIAS DE LOS GRANOS VERDES EN LA EXPLORACIÓN DE HIDROCARBUROS.....</b>	<b>61</b>
<b>7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....</b>	<b>64</b>
<b>8. REFERENCIAS .....</b>	<b>65</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Página
<b>2.1: Columna estratigráfica de la zona de estudio, se señala la Zona Glauconítica. Extraído y modificado de: González et al. (2018) .....</b>	<b>6</b>
<b>2.2: Ubicación del Bloque Arenal en la porción norte de la isla Tierra del Fuego, Chile. Extraído y modificado de: González et al. (2018) .....</b>	<b>7</b>
<b>4.1: Columna estratigráfica del pozo RCG ZG-1M, indicando el intervalo correspondiente a las muestras analizadas. En el segmento derecho de la columna, se resalta en color morado las muestras que fueron estudiadas bajo microscopio óptico y descritas petrográficamente. Extraído y modificado de: Anexo 1 - Descripción de testigos (documento confidencial ENAP Magallanes)....</b>	<b>22</b>
<b>4.2: A), C), E) y G) Ubicación de la sección en la muestra que se cortó para realizar las briquetas y cortes pulidos. B), D), F) y H) Corte pulido transparente y briqueta de las muestras AZ-M12-T2-C40-A, AZ-M11-T2-C37-A, AZ-M10-T2-C31-A, AZ-M2-T1-C13-A, respectivamente.....</b>	<b>23</b>
<b>4.3: Diagrama que ilustra las muestras de testigo de roca que fueron seleccionadas para corte transparente. De izquierda a derecha: caja de testigo, columna estratigráfica, código de muestra, pulidos transparentes de las muestras seleccionadas. Extraído y modificado de: Anexo 1 - Descripción de testigos (documento confidencial ENAP Magallanes).....</b>	<b>26</b>
<b>4.4: A) Equipo XRD. B) Muestra roca total. C) Muestras obtenidas después del procedimiento separación de arcillas. D) Preparación de muestra roca total....</b>	<b>27</b>
<b>4.5: Áreas seleccionadas en el corte transparente para el análisis SEM-EDS. A). Corresponde a la muestra AZ-M10-T2-C31-A, se seleccionaron 4 zonas para el estudio de granos verdes y una para el análisis de la bioturbación (C5). B).</b>	

	Corresponde a la muestra AZ-M11-T2-C37-A donde se seleccionaron cinco zonas para el estudio de los granos verdes .....	29
<b>4.6:</b>	<b>Equipo LIBS.</b> A) 1. Cabezal láser. 2. Beam Expander. 3. Colimador. 4. Espejo de 45° de inclinación. 5. Espectrómetro. 6. Espejo parabólico perforado. B) 7. Cámara RGB 8. Plataforma de desplazamiento automática (X-Y). 9. Láser de referencia (control de Z) .....	30
<b>5.1:</b>	<b>Microfotografías muestra AZ-M2-T1-C13-A.</b> A) Bioturbación (BT) con microfracturas (MF). B) Granos verdes (GV) en una matriz arcillo-limosa.....	36
<b>5.2:</b>	<b>Micofotografías muestra AZ-M10-T2-C31-A.</b> A) Bioturbación (BT), microfracturas (MF) y presencia de granos verdes (GV). B). Matriz arcillo-limosa cloritizada con microfracturas.....	37
<b>5.3:</b>	<b>Microfotografías muestra AZ-M11-T2-C37-A</b> A). Disolución parcial de granos verdes. Líticos volcánicos contienen anfíboles relictos caracterizados por hábito prismático pseudo hexagonal y relieve alto. B). Granos verdes, posiblemente glauconita y clorita. Según literatura, glauconita tiene un hábito peloidal, en NC se observan agregados microcristalinos con coloración similar en LPP, en tanto que, clorita presenta extinción ondulosa y birrefringencia anómala en NC.....	38
<b>5.4:</b>	<b>Microfotografías muestras AZ-M12-T2-C40-A.</b> A). Contraste entre vetilla y matriz de la roca. Matriz de la roca (MR) arcillo-limosa cloritizada, matriz vetilla (MV) es de color café oscuro con mayor porcentaje de granos verdes. B). Lítico volcánico cloritizado, matriz arcillo-limosa con microfracturas.....	38
<b>5.5:</b>	<b>Difractograma roca total muestra AZ-M12-T2-C40-A.</b> Se destaca la sección donde se identifica el <i>peak</i> 61.32 2Theta, característico de la glauconita.....	40
<b>5.6:</b>	<b>Difractograma separación de arcilla, muestra AZ-M10-T2-C31-A</b> En 1) y 3) se identificó clorita, en 2) se identificó illita y la interestratificación illita-esmectita.....	41
<b>5.7:</b>	<b>Imágenes SEM con su espectro EDS correspondiente.</b> A) Muestra AZ-M12-T2-C40-A, grano de glauconita K. B), C), D), E), F) Muestra AZ-M11-T2-C37-A. En B) disolución parcial de grano de glauconita K. C) y D) Granos de clorita, con variación en contenido de Ca. E) Grano de glauconita. F) Impurezas de Ti en grano de glauconita.....	42
<b>5.8:</b>	<b>Granos verdes analizados bajo el microscopio óptico con sus respectivos espectros EDS correspondientes.</b> En A) y B) granos de glauconita con variaciones en su color. C) y D) Granos de clorita.....	43
<b>5.9:</b>	<b>Asignación de señales espectrales LIBS para la muestra AZ-M10-T2-C31-A..</b>	44
<b>5.10:</b>	<b>Imágenes de distribución elemental para Na, Fe, Mg, Al, K y Ca para la muestra AZ-M2-T1-C13-A.....</b>	46
<b>5.11:</b>	<b>Imágenes de distribución elemental para Na, Fe, Mg, Al, K y Ca para la muestra AZ-M10-T2-C31-A.....</b>	47
<b>5.12:</b>	<b>Imágenes de distribución elemental para Na, Fe, Mg, Al, K y Ca para la muestra AZ M11-T2-C37-A.....</b>	48
<b>5.13:</b>	<b>Imágenes de distribución elemental para Na, Fe, Mg, Al, K y Ca para la muestra AZ M12-T2-C40-A.....</b>	49
<b>5.14:</b>	<b>Imágenes de distribución elemental de todos los elementos, para el área analizada bajo LIBS en la muestra AZ-M2-T1-C13-A.....</b>	50
<b>5.15:</b>	<b>Imágenes de distribución elemental de todos los elementos para el área analizada bajo LIBS en la muestra AZ-M10-T2-C31-A.....</b>	51

<b>5.16:</b>	<b>Imágenes de distribución elemental de todos los elementos para el área analizada bajo LIBS en la muestra AZ-M11-T2-C37-A.....</b>	<b>52</b>
<b>5.17:</b>	<b>Imágenes de distribución elemental de todos los elementos para el área analizada bajo LIBS en la muestra AZ-M12-T2-C40-A.....</b>	<b>53</b>
<b>5.18:</b>	<b>Granos de glauconita analizados por EPMA. A) En el grano de glauconita 1 se analizaron 3 puntos. B) En el grano 2 se analizaron 7 puntos, mientras que en el grano 3 se estudiaron 3 puntos. C) En el grano 4 se analizaron 5 puntos, en el grano 5 realizaron 7 análisis, y finalmente, en el grano 6 se estudiaron 5 puntos. ....</b>	<b>54</b>
<b>6.1:</b>	<b>Difractogramas XRD que muestran el aumento progresivo del contenido de K en el proceso de glauconitización combinado con la disminución de la distancia entre los picos 020 y 001. Extraído de: Rubio &amp; López-Pérez (2024).....</b>	<b>57</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla		Página
<b>1:</b>	<b>Nombre de pozo, código y profundidad correspondiente a las muestras de testigos. Compartido por: ENAP Magallanes.....</b>	<b>23</b>
<b>2:</b>	<b>Síntesis de los análisis realizados para cada muestra. Abreviación XRD: RT = análisis roca total, SA: análisis separación de arcillas.....</b>	<b>24</b>
<b>3:</b>	<b>Mineralogía identificada por microscopía óptica, XRD y SEM-EDS.....</b>	<b>32</b>
<b>4:</b>	<b>Rangos espectrales seleccionados para cada elemento de interés según información referencial y datos experimentales obtenidos.....</b>	<b>33</b>
<b>5:</b>	<b>Cuantificación relativa de los componentes presentes en las muestras analizadas (% en área) .....</b>	<b>35</b>
<b>6:</b>	<b>Síntesis distribución mineralógica de la composición de los clastos en las muestras (% en área) .....</b>	<b>35</b>
<b>7:</b>	<b>Síntesis distribución mineralógica de los componentes de la matriz en las muestras (% en área) .....</b>	<b>36</b>
<b>8:</b>	<b>Resultados roca total (% en peso) muestras AZ-M2-T1-C13-A, AZ-M10-T2-C31-A, AZ-M11-T2-C37-A y AZ-M12-T2-C40-A.....</b>	<b>40</b>
<b>9:</b>	<b>Composición química de los granos de glauconita medidos por análisis de microsonda electrónica (EPMA). ....</b>	<b>55</b>

## RESUMEN

ENAP Magallanes, una empresa chilena dedicada a la exploración y explotación de yacimientos petrolíferos y gasíferos en Chile, se encuentra en fase de desarrollo del reservorio “*Tight gas*” Zona Glauconítica en el Bloque Arenal, Cuenca de Magallanes. Este yacimiento representa más del 60% de la producción total, con más de 300 pozos perforados actualmente. La roca reservorio presenta variaciones litológicas que afectan su porosidad y permeabilidad. En este contexto, se ha identificado la presencia de minerales arcillosos de color verde, tales como glauconita, illita, esmectita y cloritas, sin diferenciar, denominados operacionalmente por la empresa como granos verdes, distribuidos en distintas proporciones en las diferentes facies.

El presente trabajo caracteriza mineralógica y mineraloquímicamente los granos verdes de las distintas facies de la Zona Glauconítica. Para ello, se han utilizados técnicas estándar para la industria del petróleo, como la microscopía óptica, la difracción de rayos X (XRD) y la microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS). Además, se ha incorporado la microsonda electrónica (EPMA) para una caracterización más detallada de la glauconita.

La glauconita es un mineral importante como marcador paleoambiental y estratigráfico, debido a su asociación con episodios de trasgresión marina. Su composición química y características cristaloquímicas están influenciadas por el entorno deposicional, lo que provoca variaciones en su hábito y color en luz polarizada plana (LPP), observable bajo el microscopio óptico. Estas variaciones dependen del contenido de Fe, K y Al en su estructura cristalina.

La técnica LIBS destaca en la aplicación a la descripción de sondaje, como un análisis mineraloquímico *in situ*, no destructivo y facilitador del procedimiento analítico respecto a la preparación de muestra. Mediante el apropiado procesamiento de datos y utilizando marcadores químicos como K, Al, Fe, Mg, Ca y Na, fue posible trazar una posible distribución mineralógica en las muestras, estableciendo correlaciones directas entre la composición química y la intensidad en las imágenes de distribución, contribuyendo con una herramienta complementaria al logueo y caracterización de sondaje.

# 1. INTRODUCCIÓN

Durante muchas décadas, el petróleo convencional de bajo costo de producción estuvo presente en abundancia. Sin embargo, en la actualidad, quedan pocas cuencas sedimentarias en el mundo que no hayan sido exploradas, y es cada vez es más difícil encontrar nuevos yacimientos gigantes (>500 millones de bbl). Por esta razón, muchas compañías petroleras han comenzado a enfocar sus inversiones en yacimientos de hidrocarburos no convencionales, cuyas reservas podrían superar a las del petróleo convencional. Entre los principales tipos de hidrocarburos no convencionales se encuentran el “*tight gas - oil*”, “*oil -gas shale*”, el petróleo pesado, las arenas bituminosas y los hidratos de gas.

La exploración petrolera requiere predicciones sobre las propiedades del yacimiento antes de la perforación, con el fin de estimar el porcentaje de hidrocarburos recuperables. Estas propiedades están controladas en gran medida por los procesos químicos que ocurren durante la meteorización, transporte y diagénesis. El transporte de sedimentos y la distribución de las facies sedimentarias dependen de la composición de los sedimentos, como el contenido de relación arena/arcilla y la mineralogía de la arcilla.

En este contexto, es importante predecir la ocurrencia y distribución de la roca madre, lo cual está condicionado por el entorno sedimentario y el clima en el momento de la deposición. Los aspectos más importantes de la roca madre/yacimiento incluyen: (1) el grosor y la extensión de la roca del yacimiento. (2) La porosidad promedio, el tamaño y geometría del poro. (3) La distribución de la permeabilidad en los yacimientos. (4) Mineralogía y humectabilidad de la red de poros.

La composición primaria de la roca yacimiento es el punto de partida del proceso de exploración. El tamaño de grano, la clasificación y composición mineralógica son fundamentales, pues controlan la calidad del yacimiento en profundidad. Las observaciones petrográficas sobre mineralogía y las relaciones texturales permiten interpretar secuencias de disolución y precipitación mineral y su relación con los cambios en la porosidad y permeabilidad. La pérdida de porosidad por compactación mecánica puede variar mucho en función de la composición textural y mineralógica. Por lo tanto, la predicción de las propiedades del reservorio debe partir de modelos de facies sedimentológicas, ya que la mineralogía primaria impone restricciones importantes a las reacciones diagenéticas que ocurren en profundidad (Bjorlikke, 2010).

## **1.1 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA**

En los últimos años, ENAP en Magallanes, ha dado un especial impulso a la exploración del reservorio “*Tight Gas*” Zona Glauconítica en el Bloque Arenal, definido en la Cuenca de Magallanes. El “reservorio Arenal ZG” presenta variaciones litológicas importantes entre las diferentes facies, que afectan la porosidad y permeabilidad del reservorio.

La división ENAP Magallanes por estudios previos identifica cloritas, illita, esmectitas, interestratificado illita-esmectita, clorita-esmectita y escasos volúmenes de glauconita en diversas muestras. Sin embargo, no han podido identificar cuál es el modo de ocurrencia de estas arcillas y cual o cuales de ellas constituyen los granos verdes.

Para evaluar las propiedades y calidad del reservorio, es fundamental identificar y diferenciar cada mineral englobado en el término “granos verdes”. Para ello, se utilizan técnicas estándar en la industria del petróleo, como la descripción petrográfica, difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS) para identificar fases minerales. Por otro lado, para la caracterización mineraloquímica se recomienda el uso de la microsonda electrónica (EPMA). No obstante, el desafío de caracterizar los “granos verdes” no se limita a su correcta identificación, también es importante comprender su distribución espacial y modo de ocurrencia en la muestra.

Por consiguiente, se propone utilizar la espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS) para llevar a cabo la caracterización mineraloquímica y conciliar la mineralogía. Esta técnica ofrece la ventaja de determinar la química mineral, y mediante el apropiado procesamiento de datos, es posible realizar la caracterización mineralógica y cuantificar directamente el porcentaje modal de las fases presentes en muestras de testigos de roca, ofreciendo una herramienta alternativa para la caracterización mineral y su impacto en la porosidad y permeabilidad de la roca yacimiento.

## **1.2 OBJETIVOS**

### **1.2.1 Objetivo General**

Caracterizar mineralógica y mineraloquímicamente los granos verdes en las distintas facies de la Zona Glauconítica en el pozo Rancho Grande ZG-1M (RCG ZG-1M).

### 1.2.2 Objetivos Específicos

1. Caracterizar la mineralogía de la Zona Glauconítica e identificar los minerales constituyentes de los granos verdes, su modo de ocurrencia, porcentaje modal y distribución espacial, en 4 muestras de testigos de corona del pozo RCG ZG-1M.
2. Establecer de manera indirecta, posibles fases mineralógicas presentes en los testigos de corona del pozo RCG ZG-1M, a partir de información mineraloquímica.
3. Evaluar la viabilidad de la técnica LIBS, en comparación con los métodos estándar utilizados en la identificación de los granos verdes para la exploración de “*Tight Gas*”.

### 1.3 AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradezco a mis profesores Jonnathan Álvarez y Germán Velásquez por su disposición, dedicación y compromiso durante todo el desarrollo de esta tesis. Aprecio sinceramente el tiempo que dedicaron para responder cada una de mis dudas y su constante apoyo a mi aprendizaje.

Asimismo, extiendo mi gratitud a ENAP Magallanes por su apoyo profesional y logístico. En particular, a Daniela Vallejos, cuya dedicación y gestión fueron fundamentales para la realización de esta tesis. Su compromiso aseguró el envío oportuno de las muestras y la provisión del material necesario, facilitando el desarrollo de este trabajo.

Agradezco a los integrantes del Instituto de Geología Económica Aplicada (GEA) y de la Facultad de Cs. Químicas por su colaboración técnica y profesional en la realización de los análisis.

A mis padres, Miguel Zúñiga Pérez y Juana Oyarzún Aguilar por estar siempre para mí, apoyando mis decisiones, y dejando todo en Punta Arenas para acompañarme en esta región. Sin su apoyo, no habría sido posible estudiar geología. A mi hermano Gabriel Zúñiga, gracias por tu apoyo incondicional y por las risas en los momentos difíciles.

A mi pololo Ignacio Masías por ser un pilar fundamental este año. A mis grandes amigos Dante Huenchur y Vicente Valenzuela, por los gratos momentos compartidos y las largas conversiones que me sostuvieron en los momentos más difíciles, y a mi amiga Camila Castro sin ti 5to y 6to año no habría sido lo mismo.

Gracias a todas estas personas, he podido llegar hasta aquí.

## 2. MARCO GEOLÓGICO

La cuenca de Magallanes- Austral está situada en la parte más austral de América del Sur, entre los 47° y 55° de latitud S, abarca la mitad de las provincias de Magallanes y parte de las provincias de Santa Cruz y Tierra de Fuego en Argentina. Con una extensión de ~200.000 km<sup>2</sup>, la cuenca tiene una geometría orientada al NNO SSE, alcanzando hasta 370 km de ancho y 700 km de largo (Gallardo, 2014; Natland *et al.*, 1974). Por su extensión, predominio de sedimentación, tipo de tectónica, existencia tanto de yacimientos comerciales en ciertas partes de ella como de numerosas manifestaciones superficiales de gas y unas pocas de petróleo, esta cuenca es actualmente la única en Chile con producción comercial de hidrocarburos.

Los procesos tectónicos que dieron origen a esta cuenca multiepisódica se dividen en cuatro etapas principales: “*syn rift*”, “*post rift*”, transición y antepaís. La etapa “*syn rift*” está relacionada con la ruptura extensional de Gondwana, que afectó a toda la Patagonia Austral, dando origen a grabens y hemigrabens orientados NNO SSE sobre un basamento metamórfico paleozoico preexistentes, donde se acumularon rocas volcánicas y sedimentarias hasta el Cretácico Temprano. Las sucesiones “*syn rift*”, en su mayoría de edad Jurásico medio, se conocen como Ibáñez, Tobífera y Complejo El Quemado. Posteriormente, en la fase “*post rift*”, la cuenca experimentó subsidencia térmica. Durante su etapa inicial, se depositó la Formación Springhill. Luego la unidad se gradúa lateral y verticalmente en una gruesa sucesión marina profunda representada principalmente por lutitas (Formaciones Zapata, Erezcano, Estratos de Favrella y Río Mayer Inferior). La etapa de transición transitoria entre el Aptiano y el Albiano marcó un cambio hacia un régimen tectónico de antepaís. Este período se correlaciona con una rápida expansión oceánica del Océano Atlántico y el mar de Wedell, así como un aumento de la velocidad de convergencia entre las placas del Pacífico y América del Sur. Finalmente, durante el Cretácico Tardío comienza la fase de cuenca de antepaís con la activación del sistema de subducción hacia el Este de las placas “*pacíficas*” bajo la placa sudamericana. En esta etapa, los patrones de subsidencia controlados por la flexión tectónica controlaron la sedimentación durante el Cretácico Tardío- Paleógeno promoviendo la acumulación de sedimentos finos intercalados con depósitos de granulometría gruesa que actualmente constituyen importantes intervalos prospectivos y productivos en el Paleógeno. (Gallardo, 2014; Mpodozis *et al.*, 2011; Pinto *et al.*, 2022). Para un estudio más profundo sobre la

evolución tectono-sedimentaria de la cuenca, se recomienda consultar los trabajos Biddle et al. (1986), Gallardo (2014), Mpodozis et al. (2011) y Pinto et al. (2022).

A nivel de la base del Paleógeno, en el subsuelo de Magallanes, fue definida la unidad informal Zona Glauconítica. Esta se dispone discordante por erosión sobre la unidad definida “Lutitas arenosas” y subyace en contacto transicional al “Grupo Bahía Inútil” (Figura 2.1). A mediados de los años setenta se buscó evaluar la prospectividad de esta zona y se demostró la existencia de flujos no comerciales de hidrocarburos, no obstante, la posterior operación de fractura hidráulica en dichos pozos entregó caudales de gas suficiente para gatillar la exploración en este reservorio “*Tight*” (González *et al.*, 2018). Se denomina “*Tight gas*” a aquellas formaciones de arenas macizas productoras de hidrocarburos de muy baja permeabilidad, inferior a 0.1 mD (permeabilidad: referencia a la facilidad con que una roca permite el paso de fluido a través de ella), conocidos como reservorios no convencionales, es decir, yacimientos que no pueden producir caudales de flujo comerciales a menos que sean estimulados (Ybáñez *et al.*, 2014). Los yacimientos de “*Tight gas*” tienen una porosidad primaria y secundaria significativa, y la conectividad de los poros está dominada por los minerales arcillosos, lo que lo hace susceptible a efectos del estrés de sobrecarga y saturación variable de agua (Golab *et al.*, 2010).

Desde 2011, ENAP Magallanes ha explotado la Zona Glauconítica en el Bloque Arenal, este se encuentra ubicado al Norte de la isla Tierra del Fuego (Figura 2.2). Actualmente existen más de 300 pozos produciendo gas y representan aproximadamente el 60% de la producción total de ENAP en la Cuenca de Magallanes (González *et al.*, 2018).

La Zona Glauconítica es una unidad informal transgresiva del Paleoceno - Eoceno Inferior depositada posterior a la discordancia Cretácico-Paleógeno constituyendo el piso de la cuenca Terciaria definida por Mohr en 1945. Estructuralmente, el yacimiento en el Bloque Arenal constituye un monoclinal con vergencia al SW, internamente dividido en estancos generados por fallas normales, asimismo, presenta un espesor que varía entre 100 m en el sector más oriental de la cuenca, a unos 330 m en la porción central. Esta unidad está constituida por una sucesión de arcillas limosas, arcillas arenosas y areniscas arcillosas de grano fino, caracterizada por la abundante cantidad de glauconita, estratos asociados con pirita y abundante microfauna de foraminíferos. Depositado en un paleoambiente del tipo marino de plataforma.

A partir de perfiles de inducción se divide en una unidad superior e inferior. Litológicamente, la unidad superior corresponde a una intercalación de wackas y pelitas en proporciones similares

con un alto grado de bioturbación. En la unidad inferior la proporción wacka/pelita es más alta, además de presentar wackas con porosidad visual secundaria con bioturbación variando de alta a moderada (Aedo Rojas, 2017; González *et al.*, 2018).

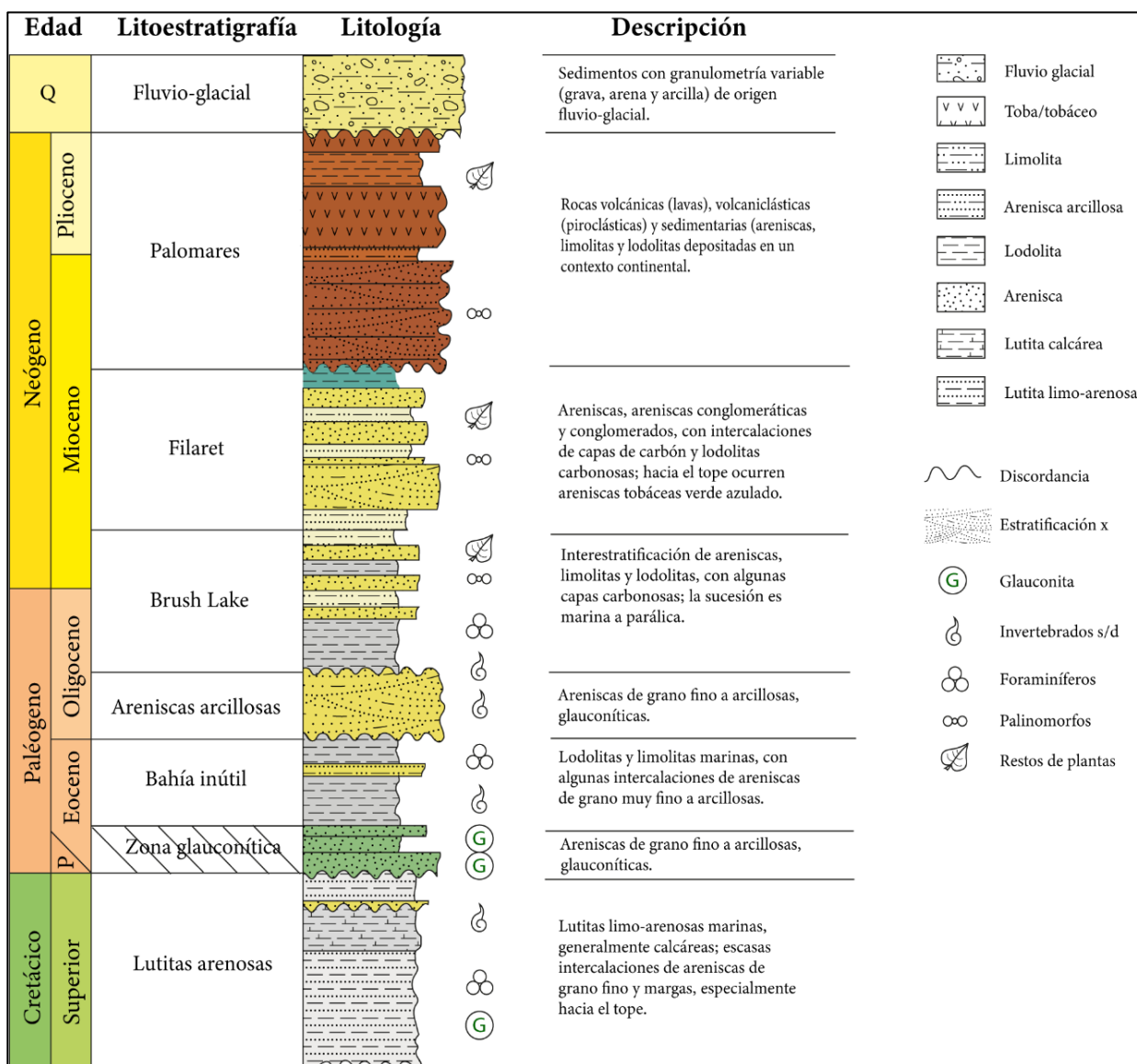
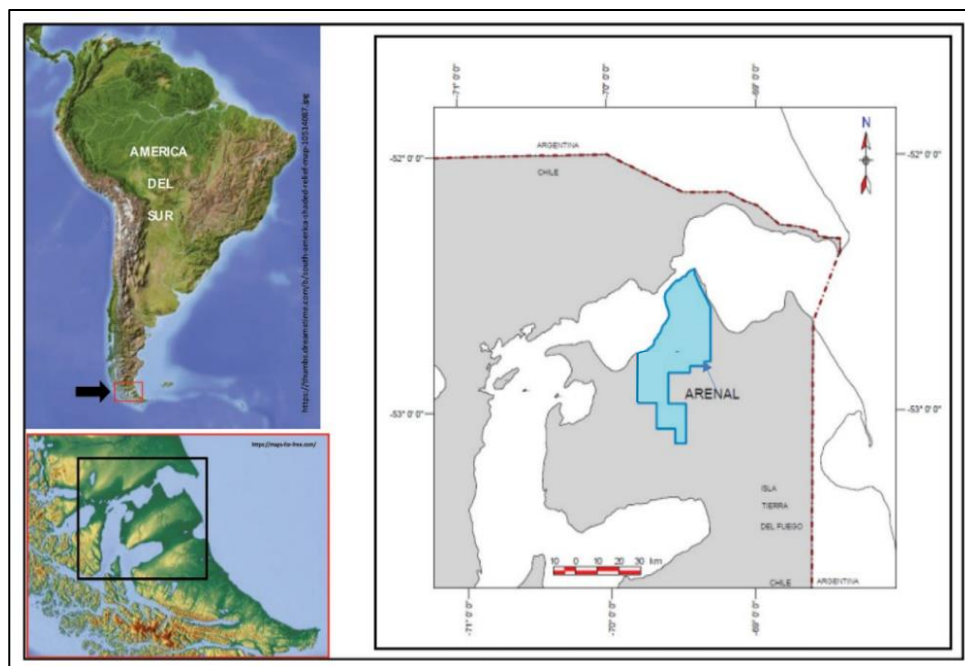


Figura 2.1: Columna estratigráfica de la zona de estudio, se señala la Zona Glauconítica. Extraído y modificado de: González *et al.* (2018).

González *et al.* (2018) caracteriza el reservorio de la “Zona Glauconítica” en términos de porosidad y permeabilidad, identificando variaciones litológicas significativas entre las diferentes facies. La porosidad, definida como el porcentaje de espacio vacío entre los granos que constituyen la roca, puede ser primaria (formada durante la depositación de los sedimentos) o secundaria

(cualquier abertura producida posteriormente). A partir de sus características litológicas y petrofísicas, se han propuesto cuatro facies sedimentarias. La facies de wacka porosa con disolución de granos [Wp] presenta un 75-70% de arena muy a fina, con una porosidad secundaria que oscila entre el 10% y el 15% y estructuras sedimentarias de laminación difusa, así como bioturbación variable. Las facies sedimentarias de wacka bioturbada [W(b)] se caracteriza por una granulometría de aproximadamente 50-45% de arena muy fina a fina, con una porosidad secundaria del 3% y una bioturbación intensa a moderada. Por otro lado, la facies wacka tobácea bioturbada [Wt(b)] presenta una granulometría y grado de bioturbación similar a la wacka bioturbada, pero con una porosidad secundaria mayor (<20%). Finalmente, la facies de pelitabioturbada [F(b)] tiene un 77% arcilla/lima y una porosidad secundaria inferior al 1%, caracterizada por bioturbación intensa (González *et al.*, 2018).



**Figura 2.2:** Ubicación del Bloque Arenal en la porción norte de la isla Tierra del Fuego, Chile. Extraído y modificado de: González *et al.* (2018).

En cuanto a la mineralogía, predominan los tectosilicatos (microcuarzo y plagioclasa) mientras que los minerales arcillosos se presentan en una menor proporción. Los minerales arcillosos son silicatos de aluminio hidratados con un tamaño de partícula muy fino (generalmente <2  $\mu\text{m}$ ), presentan una estructura en capas, formada por láminas tetraédricas unidas a una lámina octaédrica mediante el intercambio de oxígenos apicales. Entre ellos, la clorita es particularmente

abundante, representando el 50%. Los análisis mineralógicos realizados hasta la fecha indican la presencia de clastos verdes, compuesto predominante por clorita, prácticamente, sin una presencia de glauconita confirmada. (González *et al.*, 2018; Madejová, 2003). En términos operacionales, la división ENAP Magallanes utiliza el término “granos verdes” para identificar un grupo de minerales arcillosos que incluyen clorita, glauconita, illita y esmectita, sin diferenciar.

El término “glauconita” es utilizado para referirse tanto a las facies “glauconita”, tras una observación superficial del hábito de los granos y al mineral glauconita, uno de los componentes específicos de la fase autigénica, cuya coloración corresponde a tonos verdosos (Odin, 1988). Según Krinsley *et al.* (1998) el término glauconita se aplica a un grupo de minerales verdes arcillosos, que contienen más del 15% de  $Fe_2O_3$  total. Estas glauconitas varían en composición, desde esmectitas pobres en K hasta micas glauconitas ricas en K. La presencia de glauconita es un criterio razonablemente seguro para un entorno marino, de aguas poco profundas y con tasas de depositación lentas (Triplehorn, 1965). La glauconita se forma inicialmente sólo por precipitación directa y no por transformación. En su fase inicial el mineral que se forma es aparentemente similar a la esmectita. A partir de esta etapa, todavía en la interfaz sedimento-agua, incorpora K y se va ordenando a medida que se transforma en un mineral similar a la illita (Moore & Reynolds, 1997).

La clorita es un mineral arcilloso común en los yacimientos de arenisca, rico en Fe y Mg. En areniscas continentales tiende a ser rica en Mg, mientras que en areniscas marinas con poco oxígeno es rica en Fe. Puede ser detrítica, formándose como grano mineral, componente en fragmentos de roca, matrices o recubrimiento de granos detríticos, o autigénica, recubriendo el grano, rellenando poros o reemplazando granos. Sólo la clorita que recubre granos es buena para la calidad del reservorio, ya que detiene el crecimiento del cemento de cuarzo, inhibiendo la pérdida de porosidad. La clorita que rellena poros y los líticos ricos en clorita reducen la porosidad y la permeabilidad y son perjudiciales para la calidad del reservorio. La ubicación precisa de la clorita en una red de poros es, por lo tanto, fundamental para su efecto en las propiedades de la roca (Worden *et al.* 2020). Es importante mencionar que el cemento de clorita no puede prevenir la diagénesis, mejorar la resistencia mecánica y la resistencia a compresión de la roca, ni aumentar la porosidad del yacimiento. Las propiedades físicas del cuerpo de arena desarrollado por la cementación de clorita son mejores, lo cual está determinado principalmente por las características petrológicas del cuerpo de arena depositado bajo condiciones hidrodinámicas fuertes, y tiene poca relación con la película de arcilla de clorita (Zhang *et al.*, 2022)

En los fondos oceánicos cercanos a regiones desérticas, la illita y la esmectita son minerales típicos, transportados principalmente por el viento. Las cenizas volcánicas constituidas por vidrio y conjuntos minerales volcánicos inestables pueden transformarse en esmectita como resultado de una alta concentración de sílice en el agua presente en los poros de la roca (Bjørlykke, 2010). Este mineral arcilloso posee una alta capacidad de intercambio iónico y puede, en cierta medida, intercambiar iones en su capa octaédrica. La estabilidad de la esmectita disminuye con la profundidad de enterramiento, estas son más estables en ambientes superficiales poco profundos. A profundidades de enterramiento de 2000-4000m, las arcillas esmectíticas se alteran y se convierten en illita a través de la absorción de K en posiciones entre capas (Odom, 1984).

Por otro lado, la illita autigénica se presenta como minerales laminares delgados, los cuales suelen encontrarse bordeando y formando puentes en los espacios porosos entre los granos de la matriz, lo que afecta negativamente la calidad del reservorio al reducir la permeabilidad. (Lemon & Cubitt, 2003).

### 3. MARCO TEÓRICO

Considerando que nuestra área de estudio es un reservorio “*Tight gas*”, sus características de almacenamiento y flujo están íntimamente relacionadas con los procesos de depositación y diagénesis. Por lo tanto, una correcta caracterización y descripción del reservorio son procedimientos fundamentales para conocer las propiedades que controlan la producción de gas.

Históricamente, la exploración de hidrocarburos comenzaba con la búsqueda de emanaciones superficiales de hidrocarburos, seguido por la perforación de pozos exploratorios, sin embargo, esto no garantizaba la calidad ni cantidad del hidrocarburo recuperado. A pesar de ello, se apreciaban cantidades importantes cercanas a los emanaderos. Esto motivó la realización de extensos mapeos geológico de anticlinales, bajo la premisa de que los yacimientos petrolíferos tendían a localizarse a largo de estructuras definidas como anticlinales o fallas, las cuales representan las trampas para los hidrocarburos. Sin embargo, la información geológica que se obtiene en la superficie a menudo no es representativa de las estructuras más profundas. El desarrollo gradual de tecnología y principios geológicos más sistemático en la prospección de hidrocarburos dieron lugar a los métodos geofísicos, que permitieron interpretar mejor el subsuelo (Bjorlikke, 2010; Fuente: ENAP)

La adquisición y posterior interpretación de los datos sísmicos han permitido visualizar posibles trampas e interpretar las posibles rocas yacimientos y sello en el subsuelo, lo que ayuda a definir un área de prospecto. El siguiente paso es la perforación exploratoria para confirmar la existencia de hidrocarburos en esta área. Durante la perforación por parte de un equipo de perforación, una unidad de control geológico (*Mudlogging*) monitorea el avance, mediante los registros geofísicos en tiempo real. Los profesionales de esta cabina son responsables de recolectar y describir muestras de ripios para desarrollar una columna litológica que atraviesa el pozo, y con ello la primera interpretación geológica. También, recolectan datos de cromatografía de gases, densidad de lodo, tasas de penetración (velocidad a la que se perfora) y posibles indicios de hidrocarburos detectados mediante sensores específicos. Sin embargo, para mejorar el detalle de la descripción petrográfica se hace fundamental la recuperación de testigos de corona (Fuente: ENAP).

La perforación continúa hasta atravesar la formación de interés, potencial contenedor de hidrocarburos. Una vez alcanzado esto se detiene para realizar la “adquisición de propiedades

físicas de la roca”, para ello se introducen una serie de herramientas geofísicas mediante cables, donde las más comunes son:

- Rayos Gamma: miden la radioactividad natural de la roca utilizando un detector de centelleo. Permite interpretar el tipo de litología (Schlumberger, 1989)
- Resistividad: mide la resistividad de la roca, asociada a los fluidos de la roca (conductividad), permitiendo interpretar el tipo de fluido que se encuentra en el espacio poroso de la roca. (Schlumberger, 1989).
- Nucleares: permiten evaluar la porosidad de la roca.

La combinación de lecturas de varias herramientas permite determinar la zona de interés, es decir, el intervalo de roca que podría presentar hidrocarburos. Finalmente, para culminar los procesos de perforación exploratorio, se realiza la prueba de producción (*Testing*), en la que se recolectan muestras de fluido para análisis composicional y se mide el caudal de producción inicial del pozo (Fuente: ENAP).

Si bien, los métodos indirectos de mapeo de los tipos de rocas (geofísicos) son vitales en la geología petrolera, sigue siendo necesario tomar muestras y examinar las mismas rocas (Bjorlikke, 2010). Es por esto, que los estudios de laboratorio de testigos son fundamentales, sin embargo, antes de llegar a esta etapa los testigos pasan por una serie de procesos. Tras su recuperación, se mide la radiactividad natural de la roca (Gamma Ray), para compararla con los datos obtenidos del pozo, seguida de un control general de la litología presente. Luego, un geólogo decide las secciones que serán preservadas y se definen los puntos de extracción de trozos de testigo (PLUGS) para análisis petrofísico. Posteriormente, el testigo se corta en secciones longitudinales de 1/3 y 2/3 para facilitar la observación sedimentológica. En las secciones de 1/3, el geólogo describe la litología, textura, contactos, trazas fósiles e intensidad de estas.

La caracterización mineralógica y mineraloquímica se realiza en la sección longitudinal de 2/3 del testigo. Las técnicas “*gold estándar*” para ello, serían la petrografía en secciones delgadas, difracción de rayos X (XRD) e idealmente, microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS). Adicionalmente técnicas como, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) o imágenes hiperespectrales (HSI), la fluorescencia de rayos X (XRF) o la microsonda electrónica (EPMA), son combinadas con las técnicas estándar para obtener una información detallada de la composición química, mineralógica, mineraloquímica y morfológica de los diferentes componentes del testigo en estudio.

No obstante, estos no son los únicos análisis químicos aplicados en el proceso de exploración. Como se mencionó anteriormente, durante la prueba de producción de *Testing* se realiza un análisis composicional y geoquímico al petróleo crudo, que es una mezcla heterogénea compuesta por diferentes componentes como hidrocarburos ligeros y pesados, metales y no metales, junto con trazas de elementos. El estudio de los metales traza presentes en las materias primas petroleras puede proporcionar información útil para establecer la relación entre la formación de petróleo crudo en los yacimientos y su refinamiento en diferentes productos. Entre las técnicas más empleadas para la determinación de los elementos traza tanto en muestras de sondaje y petróleo crudo se encuentran la espectrometría de absorción atómica de llama (FAAS) y la espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP- OES) (Ayuba & Saleh, 2024; Poirier *et al.* 2016)

### **3.1 CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA CONVENCIONAL**

#### **3.1.1 Caracterización petrográfica**

El estudio petrográfico consiste en la observación al microscopio de cortes pulidos transparentes y/o briquetas donde se busca identificar los minerales a partir de diferentes propiedades ópticas. El microscopio está compuesto por una fuente de luz reflejada y también luz transmitida, lo que al usuario permite alternar o realizar investigaciones simultáneamente, tiene dos oculares y, a menudo, una cabeza trinocular para montar un sistema de cámara convencional. Usualmente cuenta con un “*nosepiece*” capaz de sostener entre cuatro y seis objetivos (Davidson & Abramowitz, 2002). La forma en que la luz se comporta e interactúa con la muestra varía según su naturaleza, esta puede ser reflejada o luz transmitida. Las briquetas pulidas son analizadas con luz reflejada, en este caso la luz no atraviesa la muestra, la fuente de luz es irradiada desde arriba hacia la superficie, donde incide sobre la muestra y regresa al objetivo del microscopio mediante reflexión especular o difusa. En tanto, que los cortes pulidos transparentes se analizan con la luz transmitida, la luz es irradiada desde abajo y pasa a través de la muestra (Davidson & Abramowitz, 2002). Dependiendo de las diferentes propiedades ópticas que se generan por la interacción luz-muestra, así como de la experiencia del profesional en la descripción petrográfica, es posible identificar y cuantificar la presencia de diferentes minerales en su proporción modal (% vol.) en la muestra, empleando técnicas de conteo de granos en campos visuales definidas según criterio del profesional.

### 3.1.2 Difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés)

Para identificar las propiedades que controlan la producción, es esencial diferenciar y reconocer los minerales que componen la roca en estudio y a su vez los definidos “granos verdes”. Además de la respectiva caracterización petrográfica, el método principal para identificar minerales arcillosos es la difracción de rayos X (XRD).

XRD es una técnica no destructiva utilizada para caracterizar materiales cristalinos mediante la generación e identificación de patrones de difracción. Los patrones de difracción se generan cuando los rayos x monocromáticos (rayos-x primarios) incidentes sobre una muestra, se dispersan en ángulos específicos en los planos de la red cristalina, produciendo interferencia constructiva al cumplirse la ley de Bragg (ecuación 1). Esta ley relaciona la longitud de onda de la radiación electromagnética incidente con el ángulo de difracción y la distancia interplanar de la red en una muestra cristalina (Bunaciu *et al.*, 2015). Las señales obtenidas se distribuyen a los distintos ángulos de medición entregando como resultado un difractograma.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{ecuación 1})$$

Donde,

n = número entero

$\lambda$  = longitud de onda de los rayos X

$\theta$  = ángulo de incidencia o de difracción

d = distancia interplanar de las capas reflectantes

XRD permite una identificación precisa y proporciona datos muy representativos, ya que cada medición representa un promedio de millones de partículas (cristalitos) de minerales arcillosos (Środoń, 2006). A pesar de la variabilidad en sus propiedad químicas y físicas, los minerales arcillosos se caracterizan por tener en común una morfología laminar y un clivaje perfecto (001), resultado de sus estructuras atómicas (Moore & Reynolds, 1997). Esta característica hace que la XRD sea especialmente sensible a los planos basales (001), donde se registran las intensidades difractadas más altas (Justo & Morillo, 1999)

El éxito general del análisis cuantitativo depende en gran medida de la preparación de muestras, el procesamiento de datos y selección de estándares. Comúnmente se realizan análisis

de roca total y procedimiento de separación de arcillas (Środoń, 2006). Para esto, la muestra se libera de agentes cementantes y componentes amorfos, luego se somete a una separación granulométrica por tamizado: fracción arena (2000-50 $\mu$ ), fracción limo (50-2 $\mu$ ) y fracción arcilla (<2 $\mu$ ) (Justo & Morillo, 1999).

**A. Análisis de roca total:** posterior al proceso de tamizado las partículas de tamaño menor a 10 $\mu$  se disponen al azar sobre una placa de Koch o un portamuestra de aluminio rectangular, de manera que la superficie del polvo quede plana y tangente al plano del portamuestras. Es fundamental garantizar la aleatoriedad de la muestra, ya que las preparaciones aleatorias permiten estudiar las reflexiones hkl para distinguir minerales di- y tri octaédricos (subgrupos), identificar polimorfos y evaluar los fallos en el apilamiento de las estructuras cristalinas (Justo & Morillo, 1999; Środoń, 2006).

**B. Procedimiento de separación de arcillas:** la fracción de muestra tamaño 2 $\mu$ , se divide a su vez en gruesa (2-0.2 $\mu$ ), media (0.2-0.08 $\mu$ ) y fina (<0.08 $\mu$ ) mediante procesos de decantación y centrifugación. Posteriormente, una suspensión de arcilla se deja sedimentar sobre un portamuestras plano, asegurando una deposición de las partículas paralelas. Una vez que el líquido se evapora en completo reposo, se obtiene una película delgada de muestra, que es la que se analiza en el difractor. Es importante garantizar una buena orientación, ya que las preparaciones orientadas permiten obtener la serie 001 de reflexiones, en consecuencia, intensificar las reflexiones basales de los minerales de arcillas laminares. Esta proporciona información sobre capas mixtas, los grupos minerales, composición química y la distribución del espesor de los cristales, lo que facilita la identificación precisa de las especies minerales arcillosas presentes (Justo & Morillo, 1999; Środoń, 2006).

### 3.1.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDS)

La microscopia electrónica de barrido (SEM) es una técnica que proporciona información sobre la morfología, topografía, composición y estructura cristalográfica de una muestra. El principio de funcionamiento se basa en la emisión de electrones por un cátodo de tungsteno (cañón electrónico), que pasan a través de una columna de alto vacío y son colimados por una serie de lentes electrónicos y pequeñas aberturas hasta que es focalizado sobre la muestra, reduciendo su diámetro hasta ser puntual. La interacción entre los electrones del haz incidente y los átomos de la

muestra generan una serie de señales a medida que el haz barre la superficie. Estas señales son registradas por diferentes detectores que permiten obtener una imagen tridimensional detallada de la muestra (aumentos hasta 140.000) gracias a la gran profundidad de campo de SEM (Ipohorski & Bozzano, 2013; Renau & Faura, 1994). Otro tipo de detector puede ser el empleado para la espectrometría de energía dispersiva (EDS) que permite medir la química elemental en una zona puntual, mediante la detección de rayos-x característicos.

En el estudio de Desbois *et al.* (2011) utilizan SEM de alta resolución en combinación con cortes transversales con haz de iones de argón para caracterizar la porosidad de arenas de “*Tight gas*”, así como también las relaciones y microestructuras entre las diferentes fases mineralógicas a escala de poro con propiedades a escala macro. De esta manera, la técnica ofrece la base para el entendimiento de la geometría de poros y su relación con el flujo de fluidos.

#### **3.1.4 Microsonda electrónica (EPMA)**

La microsonda electrónica (EPMA) es una técnica analítica elemental no destructiva que ofrece alta precisión ~1% y sensibilidad, con límite de detección relativamente bajos. Esto permite realizar análisis químico cualitativo y cuantitativo de sustancias sólidas a escala micrométrica. La EPMA se compone de: 1. un cuerpo de sonda integrado por un cañón de electrones y lentes electromagnéticas, 2. un cuerpo de muestra (donde se albergan las muestras) y un microscopio óptico que permite localizar el área de interés, 3. espectrómetros de rayos X, que incluye espectrómetro dispersor de longitud de onda (WDS) que analiza la radiación X emitida por la muestra y un espectrómetro dispersor de energía (EDS) que miden directamente las energía de los rayos X, generando un espectro de intensidad de acuerdo con la energía de los fotones. El principio de operación del EPMA consiste en bombardear la muestra con un haz de electrones con el fin de medir la longitud de onda e intensidad de los rayos-X emitidos, electrones secundarios y retrodispersados (Castellanos & Ríos, 2005; Ruiz, 1981). En un estudio de Mónaco *et al.* (2003) aplica la técnica EPMA al estudio de rocas madres, estudió la distribución de elementos mayoritarios y trazas, para luego poder determinar asociaciones con fases minerales u orgánicas.

#### **3.1.5 Espectroscopía infrarroja transformada por Fourier (FT-IR)**

La espectroscopía infrarroja (IR) es una técnica no destructiva y sin contacto que permite realizar detecciones in situ, ideal para la identificación de especies moleculares y la determinación

de su concentración en una muestra. Los picos en el espectro IR reflejan la excitación de los modos vibracionales de las moléculas, lo que se asocia directamente con los enlaces químicos y grupos funcionales presentes en la molécula. IR no posee una sensibilidad muy alta, debido a los coeficientes de absorción relativamente pequeños en las bandas de absorción infrarrojas. No obstante, desde la introducción de la instrumentación de transformada de Fourier (FT), la aplicación de la espectroscopía IR aumentó considerablemente su uso (Bacsik *et al.*, 2004; Ismail *et al.*, 1997).

FT-IR destaca por su alta velocidad de escaneo, resolución, sensibilidad y límites de detección. Estas ventajas, junto con las facilidades computacionales extendidas para la manipulación de datos y el desarrollo de una serie de accesorios avanzados como por ejemplo interferómetros de alta resolución, lo posicionan como una herramienta clave en el campo de la espectroscopia IR. La principal ventaja de la técnica FT-IR sobre otros métodos espectroscópicos, radica en que prácticamente todos los compuestos muestran una absorción/emisión característica en la región espectral IR, lo que permite un análisis tanto cualitativo como cuantitativo con gran precisión (Bacsik *et al.*, 2004).

La técnica FT-IR ha mejorado el estudio de los minerales arcillosos debido a su alta sensibilidad a las modificaciones estructurales. Las bandas de absorción correspondientes a los grupos estructurales OH y Si-O son importantes para diferenciar estos minerales. Asimismo, al aplicar la técnica de manipulación adecuada para cada muestra, se puede obtener un espectro de mejor calidad. Empleando métodos de transmisión y reflexión, FT-IR permite identificar distintos minerales arcillosos, al obtener información sobre su composición química y propiedades superficiales (Madejová, 2003).

### **3.1.6 Imágenes hiperespectrales (HSI)**

Dentro del área de la teledetección es posible obtener imágenes hiperespectrales (HSI), que recogen el espectro electromagnético desde el rango de longitudes de onda visibles hasta el infrarrojo cercano. Cada píxel de las HSI puede considerarse un vector de alta dimensión cuyas entradas corresponden a la reflectancia espectral en una longitud de onda específica. Debido a que permiten distinguir diferencias espectrales sutiles, las HSI tienen muchas aplicaciones en distintos campos, uno de ellos es la identificación de minerales, a través de las longitudes de onda de

absorción específicos, se pueden detectar enlaces químicos característicos (Li *et al.*, 2019; Roman-Gonzalez & Vargas-Cuentas, 2013)

A través de la teledetección hiperespectral aerotransportados es posible detectar los hidrocarburos en el suelo. El sistema de imágenes hiperespectrales HyMap de alta relación señal-ruido permite reconocer dentro del espectro de píxeles incluso si no son muy pronunciados. Por otro lado, el suelo contaminado con petróleo y otros materiales que contienen hidrocarburos se pueden detectar y localizar de manera directa e inequívoca mediante el procesamiento de imágenes y corrección de datos, centrado en las características espectrales de los hidrocarburos (Höring *et al.*, 2001). Además, el uso de cámaras hiperespectrales como equipos estacionarios de laboratorio ha permitido la caracterización mineral arcillosos en muestras de sondaje, pudiendo analizar decenas de metros en poco tiempo, y pudiendo identificar una gran variedad de especies minerales de manera semiautomática (Contreras *et al.*, 2021)

### **3.1.7 Fluorescencia de rayos X (XRF)**

El uso de técnicas basadas en fluorescencia de rayos X (XRF) se han convertido en un método estándar en yacimientos no convencionales de hidrocarburos para analizar características de rocas de grano fino, dada las dificultades en la caracterización visual (Yamashita *et al.*, 2021)

XRF es una técnica de análisis elemental no destructiva de materiales en forma de sólidos, polvos, líquidos y películas delgadas. Debido a su capacidad para proporcionar información cualitativa y cuantitativa sobre la composición de casi todos los elementos Be ( $Z=4$ ) hasta U ( $Z=92$ ) de una muestra, su gran precisión, el análisis simultáneo de múltiples elementos y su corto tiempo de irradiación se ha utilizado en muchos campos diferentes. El principio de funcionamiento del análisis composicional por XRF es la medición de la longitud de onda e intensidad característica de los fotones emitidos por la muestra. Esto permite la identificación de los elementos presentes en el analito y la determinación de su masa o concentración. De esta manera se obtiene un espectro de fluorescencia en donde el “Eje Y” representa la intensidad y el “Eje X” es la energía de los fotones de rayos X emitidos. Este espectro se mide utilizando espectrómetros por dispersión de longitud de onda (WDXRF) o de dispersión de energía (EDXRF). Se diferencian entre sí por la información que detecta cada uno, en el WDXRF detecta la longitud de onda de diferentes fotones de rayos X, mientras que el EDXRF es la energía de los diferentes fotones de rayos X lo que detecta (Gauglitz & Vo-Dinh, 2003; Pinto, 2018).

### 3.1.8 Técnicas analíticas basadas en espectrometría atómica

Las técnicas analíticas de espectrometría atómica se utilizan comúnmente para el análisis de elementos trazas, se basan en la interacción de la radiación electromagnética (luz) con los átomos de una muestra. Esta interacción, a través de la absorción y/o emisión de los átomos, permite obtener información cuantitativa y cualitativa significativa sobre la muestra (Charles & Freedden, 1997).

Tanto para ICP-OES como para AAS las muestras a analizar se introducen como soluciones, siendo este un requisito fundamental. Sin embargo, en el caso del ICP las muestras sólidas o gaseosas que no se disuelven antes de introducirlas al equipo, generalmente requieren poca preparación, pero requieren métodos especiales de introducción de muestras y hardware de introducción de muestras especiales (Charles & Freedden, 1997; Van Loon & Barefoot, 2013).

**La espectrometría de absorción atómica (AAS)** se basa en la absorción de energía radiante por átomos libres en su estado fundamental para la determinación de elementos. Los componentes esenciales de un equipo de absorción son una fuente de radiación que emite luz de una longitud de onda característica del elemento de interés a través de una nube de átomos generada por un atomizador de llama o electrotérmico. Parte de esta luz es absorbida por los átomos de este elemento. La cantidad de luz que absorben estos átomos se miden y se utilizan para determinar la concentración de ese elemento en la muestra (Charles & Freedden, 1997; Van Loon & Barefoot, 2013).

La espectroscopia de absorción atómica con llamas (FAAS) es el método más empleado para la determinación de iones metálicos en una amplia variedad de matrices. Las llamas proporcionan un método conveniente y económico de formación de átomo. Su popularidad se debe a su especificidad, sensibilidad y facilidad de operación (Bulska & Ruszczyńska, 2017).

En la industria del petróleo se ha utilizado FAAS para la determinación de hierro disuelto en el agua producida, que corresponde a agua presente en las formaciones sedimentarias como también al agua inyectada en el pozo para aumentar la presión, con el fin de permitir la extracción de petróleo crudo a partir de muestras de refinería de petróleo. Esta agua puede contener sustancias tóxicas orgánicas e inorgánicas que pueden contaminar las aguas superficiales, subterráneas y el suelo. Asimismo, su composición química puede afectar la eficiencia de la extracción del crudo.

La presencia de hierro puede ser indeseable, ya que puede causar costras en las columnas de producción y crecimiento de bacterias de hierro (Gondim *et al.*, 2017)

Por otro lado, se tiene **la espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)**, se destaca como una herramienta eficaz para el análisis elemental debido a su capacidad de medir simultáneamente múltiples elementos. Es reconocida por su excepcional exactitud, precisión y bajos límites de detección que están en el rango de  $\mu\text{g/L}$  (ppb) (Charles & Freedden, 1997).

En la técnica ICP-OES, se mide la luz emitida por los átomos e iones excitados del plasma para obtener información de la muestra. La obtención de información cualitativa es en general sencilla, normalmente se examinan al menos tres líneas espectrales del elemento para asegurarse que la emisión observada corresponde al elemento de interés. En tanto, que la obtención de información cuantitativa se puede lograr utilizando curvas de calibración (gráficos de intensidad de emisión vs concentración) (Charles & Freedden, 1997).

La principal ventaja de la ICP-OES sobre la AAS es su capacidad de análisis multielemental con rangos dinámicos lineales más largos y menos interferencia de fase condensada. No obstante, la FAAS se destaca por su menor costo y simplicidad de operación, con límites de detección para muchos elementos comparables a los obtenidos por ICP-OES. Aun así, la técnica ICP-OES se prefiere para elementos formadores de compuestos refractarios (Charles & Freedden, 1997).

### **3.2 TÉCNICA DE FRONTERA: ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDA POR LÁSER (LIBS)**

Si bien el uso de las técnicas analíticas mencionadas anteriormente, consiguen identificar los “granos verdes”, presentan ciertas desventajas operacionales. Por ejemplo, la observación petrográfica en cortes delgados está limitado a la expertiz del profesional, volviéndolo un método subjetivo en términos analíticos, además no es posible caracterizar la totalidad de arcillas de interés. La XRD permite identificar ciertas arcillas presentes en un testigo de sondaje, considerando un análisis de roca total y con un límite de detección del  $\sim 1\%$ . Si bien, utilizando procedimientos más complejos (separación de arcillas) es posible caracterizar una mayor variedad de arcillas, pero perdiendo la variable de espacialidad, además de extender los tiempos de análisis y complejizado la labor de caracterización. SEM-EDS proporciona imágenes 3D de la superficie de la muestra lo que permite identificar la morfología y química puntual de la muestra, no obstante,

el proceso de preparación de muestra es extenso. Según informes confidenciales de ENAP, las muestras deben secarse durante tres días a temperaturas moderadas para evitar la contracción de los minerales arcilloso, para posteriormente aplicar una capa de material conductor. Esto sumado al funcionamiento del equipo, que requiere condiciones estrictas de vacío en el interior del microscopio (Melgarejo *et al.*, 2010). La microsonda electrónica ofrece un análisis detallado in-situ, pero bajo condiciones operacionales muy controladas (alto vacío, tamaño de muestra reducido, complejidad para elementos ligeros, entre otras), limitando los alcances de caracterización para una campaña de sondaje. Finalmente, para completar la caracterización convencional se realizan análisis químicos elementales, donde generalmente es necesario destruir la muestra en su totalidad (FRX, FAAS, ICP-OES). Si bien esta ruta de caracterización es efectiva, es irreversible, por lo que no es factible conseguir información espacial de la distribución de los minerales presentes en un testigo de roca, por ejemplo, estas arcillas.

La **espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS)**, es una técnica analítica de análisis elemental basada en la interacción de un pulso láser con la materia. Permite el análisis sencillo y directo de muestras solidas sin tratamientos exhaustivos. Consiste en enfocar un rayo láser pulsado de alta intensidad sobre una muestra, formando un plasma que vaporiza rápidamente una porción, estimulando los átomos que la componen y generando emisiones atómicas que son colectadas por un espectrómetro para generar un espectro. El análisis espectral permitirá reconocer los elementos químicos que componen la muestra. Bajo una configuración instrumental específica, es posible realizar mapeos de superficie y generar imágenes que describen la distribución elemental de una muestra. Varios atributos convierten a LIBS en una herramienta atractiva, ya que permite un análisis rápido de muestras, in situ, con poca o ninguna preparación de muestra y es particularmente sensible a los elementos del grupo alcalinos y alcalinotérreos, como también a elementos ligeros (H, Li, Be, B y C) (Harmon & Senesi, 2021). Diferentes autores han descrito sus múltiples aplicaciones en ciencias de la tierra y análisis geoquímicos (Anzano *et al.*, 2004; Lasue *et al.*, 2012; López-Moreno *et al.*, 2004; Ruan *et al.*, 2019) Por ejemplo, se ha usado para la determinación de Al, Ca, Ti, Si, Mg y C en muestras pulverizadas, prensadas en pellets de 13 mm de diámetro provenientes de “*Marcellus Shale*”, un afloramiento al Este de Estados Unidos conocido por su gran cantidad de gas natural. Los resultados obtenidos fueron similares a los obtenidos por ICP-OES para Al, Ca, Si, Mg y Ti y por un analizador de C, esto demostró que,

además de ofrecer un análisis rápido, la técnica LIBS permite cuantificar el carbono, algo que no es posible con el análisis ICP-OES. (Sanghapi *et al.*, 2016).

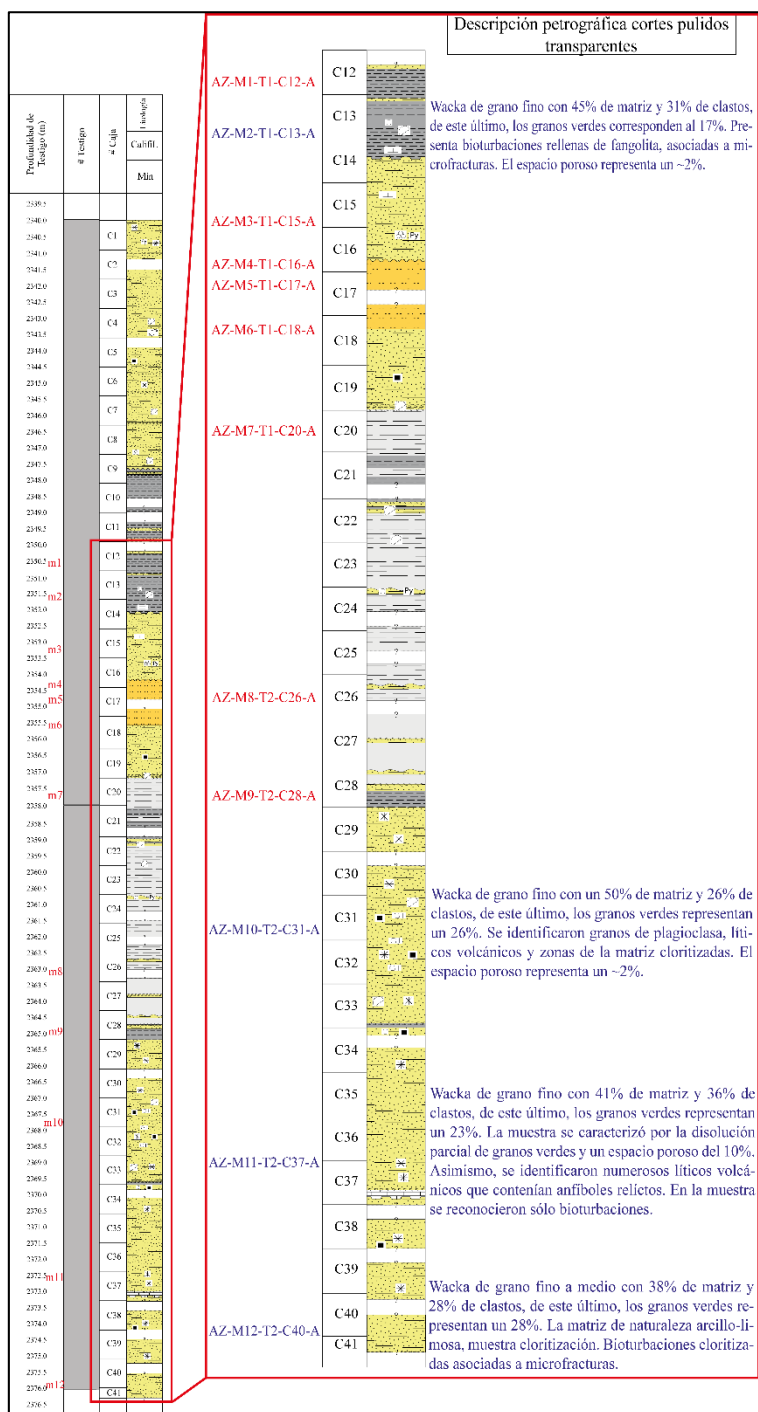
Asimismo, la caracterización geoquímica y mineralógica de los reservorios petrolíferos de lutitas es importante para evaluar la calidad del reservorio y, en consecuencia, su potencial de producción. Es imprescindibles que los métodos de evaluación sean rápidos durante la etapa de exploración. La técnica LIBS permite medir fácilmente elementos ligeros como el H y el C. Al momento de generarse el plasma se volatiliza la materia orgánica cercana, lo que se refleja en las mediciones espectrales como pérdida de H y C. La materia orgánica más ligera, como los hidrocarburos y “*bitumen*”, se volatizan fácilmente, mientras que el kerógeno requiere más calentamiento. “La magnitud y la velocidad de la pérdida de elementos orgánicos asociados se pueden utilizar para caracterizar tanto el contenido como el tipo de materia orgánica”. Este es el enfoque del estudio de Washburn (2015) que utiliza LIBS para caracterizar geoquímica y mineralógicamente 145 muestras de lutitas de distintas formaciones y continentes, obteniendo resultados similares a los obtenidos por métodos estándar con márgenes de errores aceptables (Washburn, 2015).

Todo lo descrito, supone una ventaja analítica importante de la técnica LIBS al caracterizar muestras sólidas (roca o testigo), ya que podemos obtener información química relevante de una amplia superficie (mayor a SEM-EDS o EPMA), sin necesidad de ambientes controlados, con poco o nulo tratamiento de muestra y en tiempos reducidos.

En esta memoria se propone seguir una ruta convencional de caracterización mineral (petrografía – XRD – SEM-EDS – EPMA), además de evaluar la aplicabilidad de la técnica LIBS para describir los “granos verdes” en muestras de testigos corona procedentes del pozo RCG ZG-1M de la Zona Glauconítica, Bloque Arenal. La caracterización mineral basada en la información química elemental proporcionada por LIBS supondría un significativo aporte al procedimiento convencional de caracterización de los testigos de corona, ofreciendo herramientas alternativas para la caracterización mineraloquímica y su impacto en la porosidad secundaria y permeabilidad de la roca yacimiento.

## 4. METODOLOGÍA Y MATERIALES

Para el estudio, ENAP Magallanes proporcionó 12 muestras de distintos (Figura 4.1) niveles del reservorio Zona Glauconítica, extraídas del pozo RCG ZG-1M. Las profundidades específicas de cada una de estas muestras se presentan en la Tabla 1.



**Figura 4.1: Columna estratigráfica del pozo RCG ZG-1M, indicando el intervalo correspondiente a las muestras analizadas. En el segmento derecho de la columna, se resalta en color morado las muestras que fueron estudiadas bajo microscopio óptico y descritas petrográficamente. Extraído y modificado de: Anexo 1 - Descripción de testigos (documento confidencial ENAP Magallanes).**

**Tabla 1: Nombre de pozo, código y profundidad correspondiente a las muestras de testigos.** Compartido por: ENAP Magallanes.

<i>Pozo</i>	<i>Código de muestra</i>	<i>Profundidad MD [m]</i>	
		<b>Desde</b>	<b>Hasta</b>
<i>RCG ZG-1M</i>	AZ-M1-T1-C12-A	2.350,4	2.350,5
<i>RCG ZG-1M</i>	AZ-M2-T1-C13-A	2.351,3	2.351,4
<i>RCG ZG-1M</i>	AZ-M3-T1-C15-A	2.353,1	2.353,2
<i>RCG ZG-1M</i>	AZ-M4-T1-C16-A	2.354,2	2.354,3
<i>RCG ZG-1M</i>	AZ-M5-T1-C17-A	2.354,5	2.354,6
<i>RCG ZG-1M</i>	AZ-M6-T1-C18-A	2.355,4	2.355,5
<i>RCG ZG-1M</i>	AZ-M7-T1-C20-A	2.357,5	2.357,6
<i>RCG ZG-1M</i>	AZ-M8-T2-C26-A	2.362,9	2.363,0
<i>RCG ZG-1M</i>	AZ-M9-T2-C28-A	2.364,7	2.364,8
<i>RCG ZG-1M</i>	AZ-M10-T2-C31-A	2.367,5	2.367,6
<i>RCG ZG-1M</i>	AZ-M11-T2-C37-A	2.372,4	2.372,5
<i>RCG ZG-1M</i>	AZ-M12-T2-C40-A	2.375,7	2.375,8

Para la caracterización mineral convencional, se realizaron análisis de XRD en las 12 muestras, tanto en roca total como de separación de arcillas. Para la descripción petrográfica por microscopía óptica, se seleccionaron cuatro muestras AZ-M2-T1-C13-A, AZ-M10-T2-C31-A, AZ-M11-T2-C37-A y AZ-M12-T2-C40-A (resaltadas en gris, Tabla 1). Asimismo, para la caracterización de los granos de glauconita/clorita, se realizó análisis SEM-EDS en las muestras AZ-M11-T2-C37-A y AZ-M12-T2-C40-A y se complementó, con estudios de EPMA en las muestras AZ-M10-T2-C31-A y AZ-M12-T2-C40-A. El criterio de selección de estas muestras se basó en los contenidos de granos verdes observados directamente sobre el testigo, buscando favorecer la descripción general para esta memoria.

Finalmente, para la caracterización mineral de frontera mediante LIBS, se seleccionaron las mismas muestras que fueron utilizadas en los análisis petrográficos bajo microscopio óptico, lo que permitió realizar una comparación directa entre los resultados obtenidos por ambos métodos (Tabla 2).

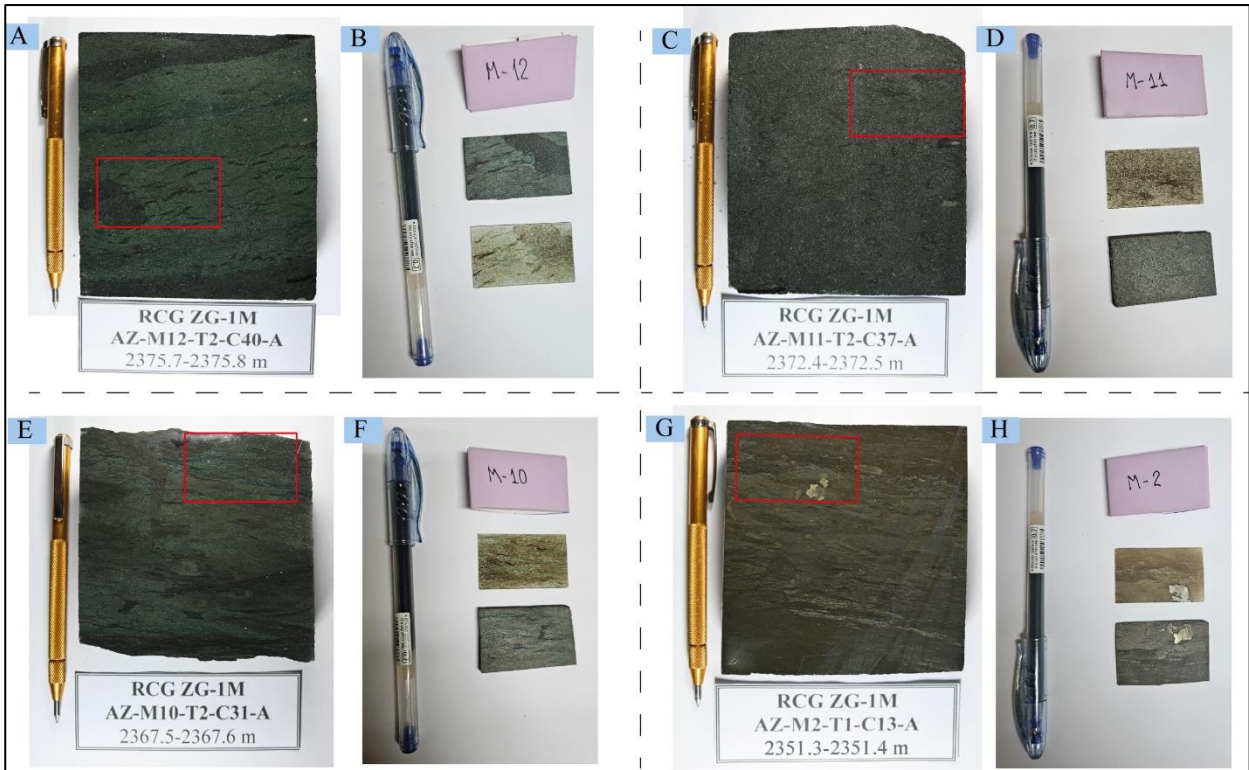
**Tabla 2: Síntesis de los análisis realizados para cada muestra.** Abreviación XRD: RT = análisis roca total, SA: análisis separación de arcillas

Código de muestra	Microscopía óptica	Análisis realizados				
		XRD		SEM-EDS	EPMA	LIBS
		RT	SA			
AZ-M1-T1-C12-A		X	X			
AZ-M2-T1-C13-A	X	X	X			X
AZ-M3-T1-C15-A		X	X			
AZ-M4-T1-C16-A		X	X			
AZ-M5-T1-C17-A		X	X			
AZ-M6-T1-C18-A		X	X			
AZ-M7-T1-C20-A		X	X			
AZ-M8-T2-C26-A		X	X			
AZ-M9-T2-C28-A		X	X			
AZ-M10-T2-C31-A	X	X	X			X
AZ-M11-T2-C37-A	X	X	X	X		X
AZ-M12-T2-C40-A	X	X	X	X	X	X

## 4.1 CARACTERIZACIÓN MINERAL CONVENCIONAL DE LAS ARCILLAS

### 4.1.1 Descripción petrográfica

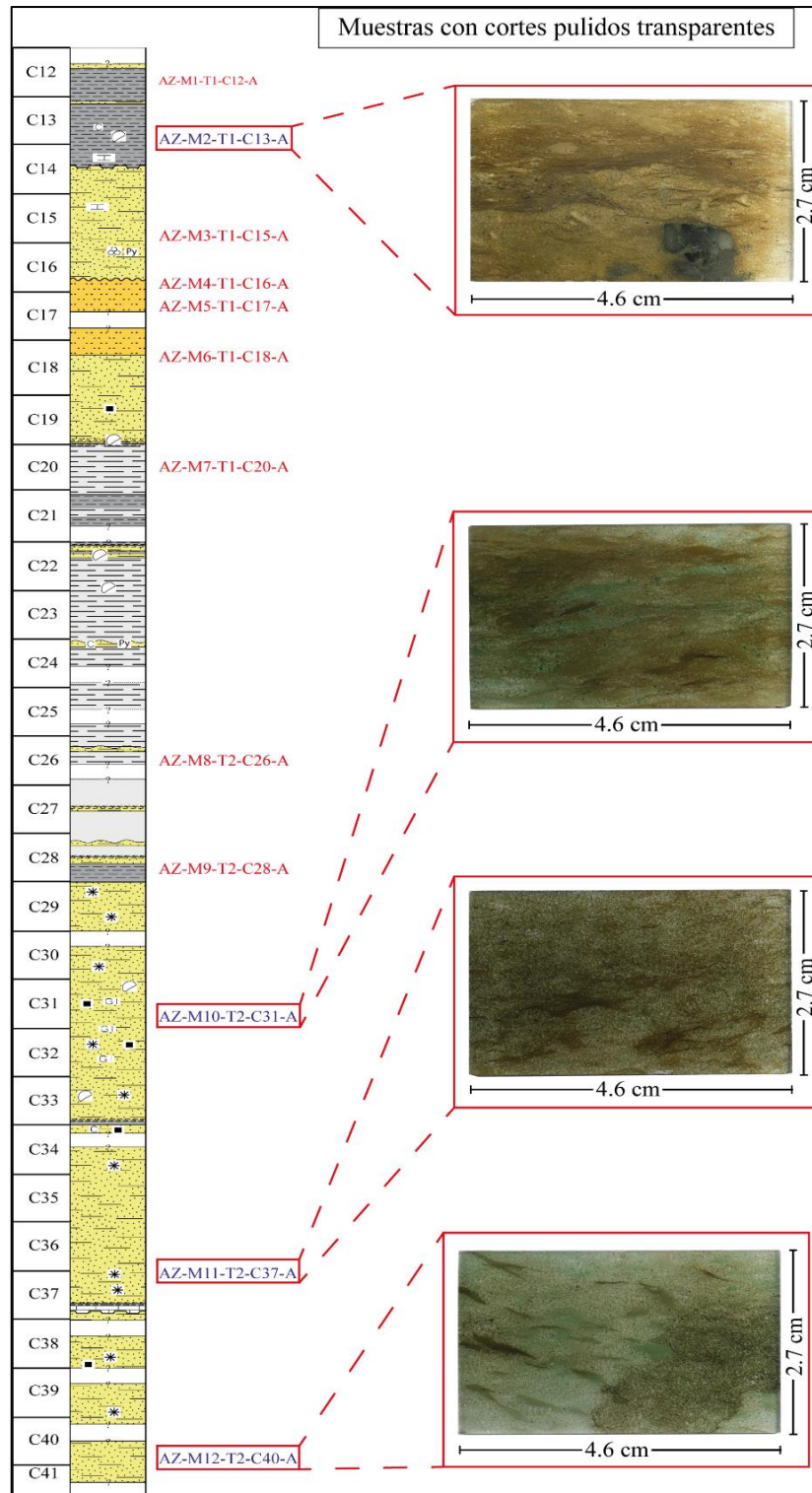
Se realizó la caracterización de los “granos verdes” y minerales presentes en las cuatro muestras, antes mencionadas. La preparación de estas muestras incluyó la fabricación de briquetas donde el trozo de roca fue cortado a las dimensiones del portaobjeto (Figura 4.2). Posteriormente, las muestras pasaron por un proceso de pulido utilizando discos de acero y abrasivo carburo de silíceo, malla 80, 220, 400, 600 y 1000. A continuación, las muestras se secaron y montaron con “*Petropoxy 154 resin*” y “*curing agent*”, una vez montadas, se pulieron nuevamente hasta alcanzar un espesor de 30 micrones. Finalmente, se les aplicó un pulido más fino para sacar brillo y se muestren los minerales metálicos. De esta manera se obtuvieron 4 cortes pulidos transparentes (4.6 x 2.7 cm) necesarios para la estimación porcentual petrográfica (Figura 4.3).



**Figura 4.2:** A), C), E) y G) Ubicación de la sección en la muestra que se cortó para realizar las briquetas y cortes pulidos. B), D), F) y H) Corte pulido transparente y briqueta de las muestras AZ-M12-T2-C40-A, AZ-M11-T2-C37-A, AZ-M10-T2-C31-A, AZ-M2-T1-C13-A, respectivamente.

La descripción visual y petrográfica de los cortes pulidos transparentes se llevó a cabo utilizando un microscopio óptico binocular modelo NIKON OPTIPHOT 2-POL (Nikon, Japón), con objetivos Serie M Plan (Nikon, Japón), de 5X, 10X, 20X, 50X y 100X de aumento. Asimismo, se tomaron fotografías de las muestras mediante una cámara RGB (Nikon, Japón) de alta resolución integrada al microscopio.

La caracterización petrográfica se llevó a cabo utilizando luz polarizada plana y luz reflejada. Se estimó el porcentaje aproximado de clastos, matriz, cemento, bioturbación/vetillas y poros, evaluados en 6 campos visuales y promediados para cada componente con un aumento de 5X. La distinción entre matriz y clastos se estableció en un tamaño de  $6\mu\text{m}$  (arena fina), se consideró matriz a todo material por debajo de esto. Asimismo, se determinó porcentualmente la mineralogía presente tanto en clastos y como en la matriz.



**Figura 4.3:** Diagrama que ilustra las muestras de testigo de roca que fueron seleccionadas para corte transparente. De izquierda a derecha: caja de testigo, columna estratigráfica, código de muestra, pulidos transparentes de las muestras seleccionadas. Extraído y modificado de: Anexo 1 - Descripción de testigos (documento confidencial ENAP Magallanes).

#### 4.1.2 Difracción de rayos X (XRD)

El análisis de las 12 muestras se realizó en un equipo Bruker AXS, D4 Endeavor (Bruker, Billerica, Massachusetts, USA). Este instrumento está compuesto por un generador de rayos X (tubos de rayos X de cerámica) con potencia máxima de 40kV, una plataforma graduada denominada goniómetro y un detector de estado sólido (Figura 4.4).

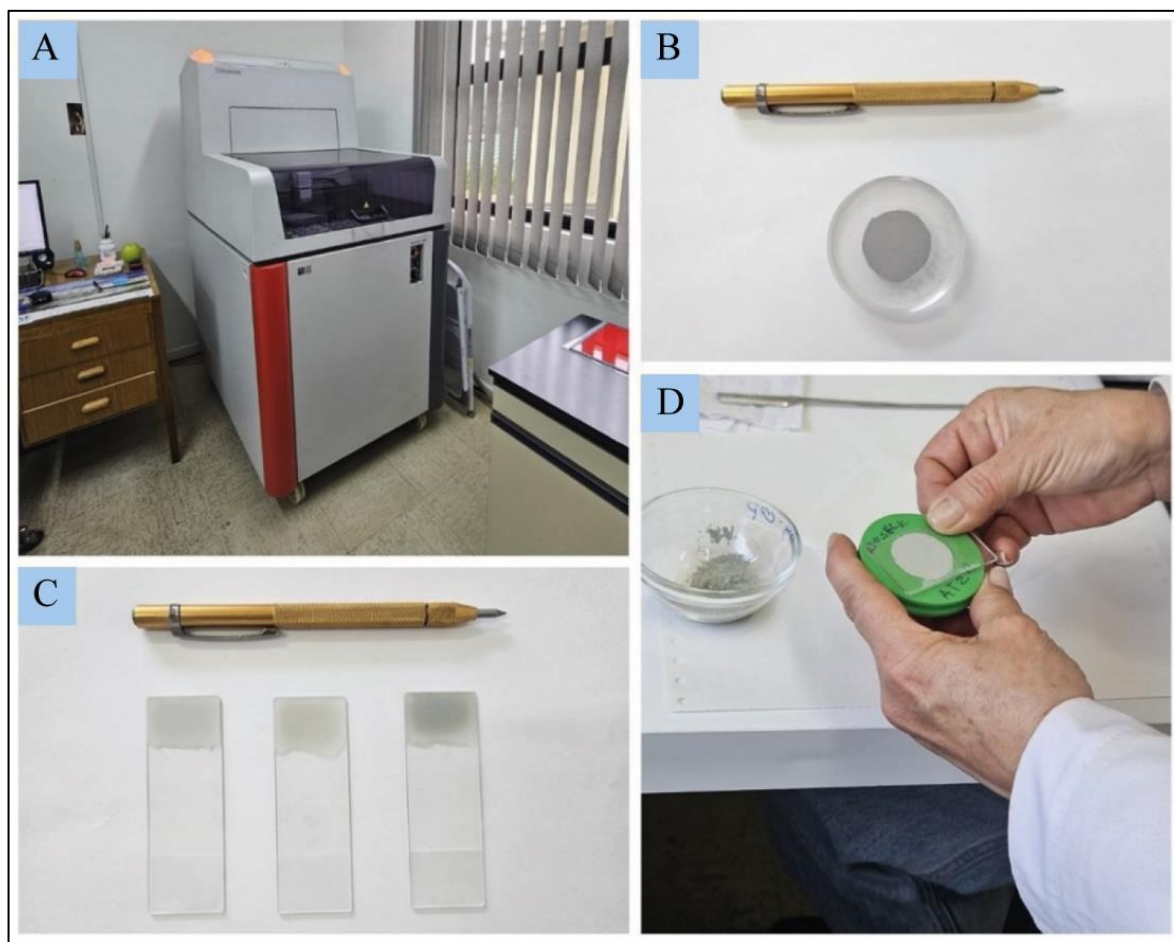


Figura 4.4: A) Equipo XRD. B) Muestra roca total. C) Muestras obtenidas después del procedimiento separación de arcillas. D) Preparación de muestra roca total.

La radiación utilizada fue de  $K_{\alpha 1}$  de Cu ( $\lambda=1,5406\text{\AA}$ ) y una ventana de níquel (Ni) para filtrar la radiación  $K_{\beta}$ . Para el análisis de roca total, el rango  $2\theta$  empleado fue desde  $3^{\circ}$ - $70^{\circ}$  con un “*step size*” de  $0.02^{\circ}$  y “*time/step*” de 1s. En el caso de los análisis de arcilla, los datos se obtuvieron en el rango  $2\theta$  desde  $2^{\circ}$ -  $45^{\circ}$ , con un “*step size*” de  $0.02^{\circ}$  y “*time/step*” de 0.2 s. Finalmente, para

determinar la cristalinidad de la illita, los datos se tomaron en el rango  $2\theta$  desde  $7-11^\circ$  con un “*step size*” de  $0.02^\circ$  y “*time/step*” de 1s.

La caracterización de los patrones difractométricos obtenidos se realizó utilizando el software Diffac.EVA versión 6.0 (Bruker) con la base de datos PDF v4.0 tanto para los difractogramas obtenidos en los análisis en roca total como de separación de arcillas.

#### 4.1.2.1 Análisis XRD en roca total

Cada muestra de testigo fue previamente chancada, para luego separar en 2 fracciones con tamaños de granos diferentes. Por una parte, alrededor de 500 g de muestra con un tamaño de grano  $\sim 2$  cm fue utilizado en el procedimiento de separación de la fracción fina (determinación de arcillas). Por otro lado, alrededor de 100 gramos restantes fueron pulverizados y tamizados bajo 200 mallas Tyler ( $\sim 74 \mu\text{m}$ ) para el análisis de roca total mediante XRD. Cada muestra pulverizada se colocó sobre un portamuestra y, utilizando un portaobjeto, se eliminó el exceso de material, procurando mantener la uniformidad en la distribución de la muestra. Finalmente, con la muestra depositada en su soporte, se realiza un cuidadoso prensado manual, dejándola en condiciones para ser analizada.

#### 4.1.2.2 Procedimiento separación de arcillas y análisis XRD

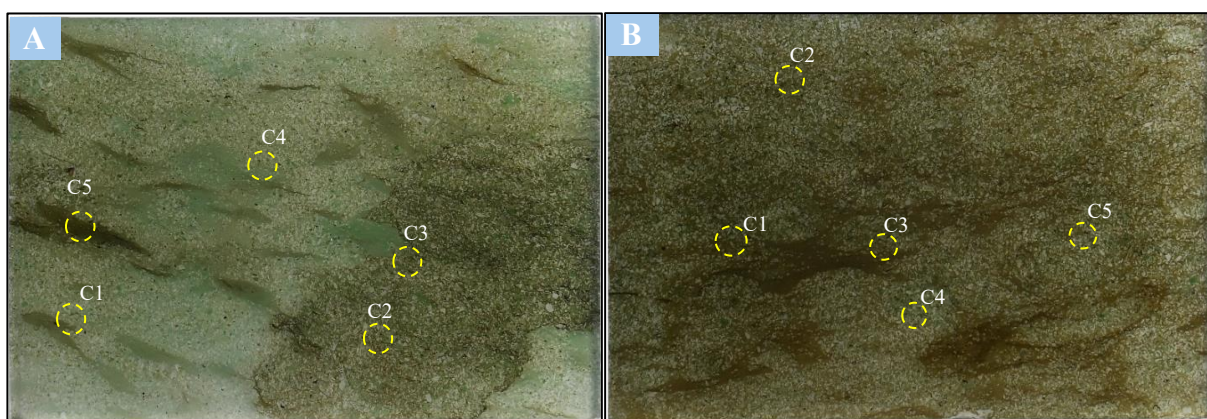
La muestra chancada previamente con un tamaño de grano de  $\sim 2$  cm, se depositó en un envase de plástico, al cual se le agregó un volumen de agua destilada, que triplique al volumen de muestra que se deposita. Luego, se sometió la mezcla a tres períodos de ultrasonido de 40 minutos cada uno, con intervalos de una hora entre cada serie, y se dejó reposar durante 24 horas. Posteriormente la muestra se agitó, para separar la fracción fina de la muestra ( $< 2 \mu\text{m}$ ) adherida a los fragmentos de roca más grandes y se añadió más agua. A continuación, en una centrifuga previamente calibrada (considerando un tamaño de partícula de  $2 \mu\text{m}$ ), se centrifugaron las porciones más finas de las muestras cargando tubos de 100 mL hasta 1 cm del borde. Los parámetros de centrifugado fueron de 3000 rpm durante 81 segundos. Finalizado el centrifugado, la muestra fue filtrada utilizando una trampa de vacío de vidrio, una bomba y un matraz Erlenmeyer. Las partículas más finas de la muestra se vertieron sobre el filtro del embudo, donde permanecieron hasta completar el proceso. Esto último, puede variar entre 30 minutos a 2 horas,

dependiendo del tipo de muestra. Este procedimiento se realizó dos veces con cada una de las 12 muestras.

Seguidamente, el producto resultante fue extraído del filtro utilizando una espátula y esparcido sobre un portaobjeto. Se procuró concentrar la mayor cantidad en el centro del portaobjeto y darle una forma cuadrada para facilitar el corté y posterior montaje en el portamuestra. Finalmente, fueron analizadas por difracción de rayos X (XRD); primero se midieron las arcillas en su estado hidratado, luego tras tratamiento con etilenglicol y finalmente se sometieron a temperaturas de 375°C y 550°C, resultando así cuatro espectros de señales distintos.

#### 4.2 CARACTERIZACIÓN MINERAL AVANZADA MEDIANTE SEM-EDS

La caracterización elemental cualitativa se realizó en las muestras AZ-M11-T2-C37-A y AZ-M12-T2-C40-A, seleccionadas por su alto contenido de granos verdes. Bajo microscopio óptico, se eligieron cinco secciones en cada muestra para el análisis detallado de los granos verdes. En el caso de la muestra AZ-M12-T2-C40-A, se destinó una sección al estudio de las bioturbaciones (Figura 4.5). Las muestras fueron previamente recubiertas con una capa de carbón utilizando un metalizador automático (Jeol, JFC-1100E ion sputter, Estados Unidos), con el fin de mejorar sus propiedades de conducción. Para análisis SEM-EDS se empleó un equipo QEMSCAN FEG Quanta 650 (FEI Company, Estados Unidos) del Instituto de Geología Económica Aplicada (GEA) de la Universidad de Concepción.



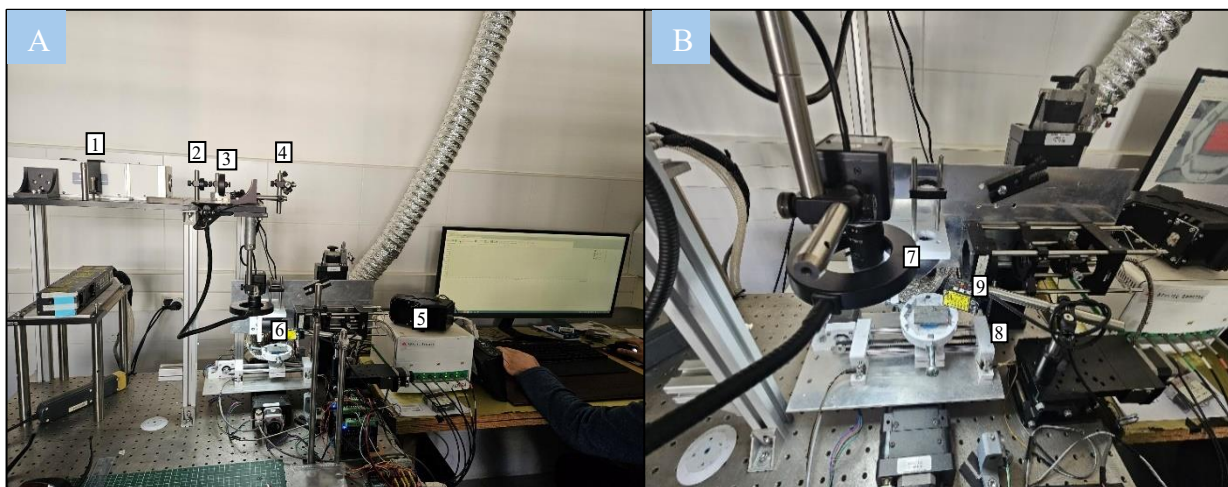
**Figura 4.5:** Áreas seleccionadas en el corte transparente para el análisis SEM-EDS. A). Corresponde a la muestra AZ-M10-T2-C31-A, se seleccionaron 4 zonas para el estudio de granos verdes y una para el análisis de la bioturbación (C5). B). Corresponde a la muestra AZ-M11-T2-C37-A donde se seleccionaron cinco zonas para el estudio de los granos verdes.

### 4.3 CARACTERIZACIÓN MINERALOQUÍMICA MEDIANTE LIBS

#### 4.3.1 Configuración de equipo y adquisición de datos

Se caracterizaron cuatro briquetas de aproximadamente 4.9 x 3 cm, representativas de las muestras de testigos AZ-M2-T1-C13-A, AZ-M10-T2-C31-A, AZ-M11-T2-C37-A y AZ-M12-T2-C40-B. Estas briquetas fueron etiquetadas como M-2, M-10, M-11 y M-12, respectivamente.

Las mediciones se realizaron utilizando un equipo LIBS de configuración “*in house*” instalado en la Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción (Figura 4.6). Este equipo semi automatizado está compuesto por un cabezal láser infrarrojo pulsado Nd:YAG, Litron Nano LG-310 (Litron Laser, Reino Unido) con una potencia máxima de 300 mJ, una duración de pulso de  $\sim 4$  ns y una traza de repetición de 10 Hz operado en su longitud de onda fundamental de 1064 nm para enfocarse sobre la muestra y generar un microplasma de alta temperatura. El diámetro del haz permitió alcanzar un cráter de ablación de  $\sim 200$   $\mu$ m, con una separación 10  $\mu$ m entre cada cráter. La emisión espectral emitida por el plasma es colectada por un arreglo de fibras ópticas y dirigidas a un espectro Aurora (Applied Spectra, USA) de seis canales con arreglo óptico Czerny-Turner, con un detector charge couple device (CCD) que cubre un rango espectral entre 185 y 1050 nm, a una resolución de 0.1 - 0.9 nm. La coordinación del equipo se realiza mediante un controlador Q-Switch Delay (QSD) que controla los tiempos de adquisición de datos.



**Figura 4.6:** Equipo LIBS. A) 1. Cabezal láser. 2. Beam Expander. 3. Colimador. 4. Espejo de 45° de inclinación. 5. Espectrómetro. 6. Espejo parabólico perforado. B) 7. Cámara RGB 8. Plataforma de desplazamiento automática (X-Y). 9. Láser de referencia (control de Z).

La medición de las muestras se realizó utilizando un 70% de la potencia máxima del láser, es decir, el pulso láser alcanzó 210 mJ. El tiempo de retardo fue de 0.7  $\mu$ s y el de integración de

1.05 ms. Se realizaron dos disparos sobre cada spot, resultando en ~22.000 disparos para una dimensión de 138x87 píxeles para AZ-M10-T2-C31-A, 101x197 píxeles para AZ-M12-T2-C40-A, 111x197 píxeles para AZ-M11-T2-C37-A y 111x189 para AZ-M2-T1-C13-A.

#### **4.3.2 Tratamiento de datos**

La quimiometría, es la disciplina que aplica métodos matemáticos y estadísticos para optimizar el diseño experimental, correlacionar parámetros o propiedades físicas con los datos adquiridos de instrumentos analíticos y extraer la información más relevante de un análisis. En el contexto de LIBS, los métodos quimiométricos se pueden utilizar para el análisis de señales, el preprocesamiento espectral y la interpretación de datos (Harmon & Senesi, 2021). El tratamiento espectral consistió en una corrección de la línea base utilizando el software MATLAB 2024a (Mathworks, Estados Unidos) y aplicando el filtro Whittaker, que se basa en cuadrados mínimos ponderados, permitiendo eliminar parte del ruido de las señales (Whittaker, 1923), finalmente se aplica un normalizado según la variante normal estándar o SNV.

##### **4.3.2.1 Asignación de señales espectrales**

El espectro de emisión constituye una huella química única del mineral, caracterizada por tres parámetros principales: longitud de onda, intensidad y distribución, todos los cuales dependen de la estructura, el entorno de los átomos emisores y el tiempo (Harmon & Senesi, 2021). El análisis espectroscópico se basa en la elección de las longitudes de onda características de cada elemento, seleccionando aquellas donde la absorción de la luz por la muestra sea máxima.

Utilizando el software MATLAB R2024a (Natick, Massachusetts, USA, 1984), se generó un espectro LIBS sumado, que corresponde a la suma de totalidad de las intensidades pertenecientes a cada píxel por longitud de onda. Lo que permite observar con mayor amplitud la totalidad de las señales químicas obtenidas por cada espécimen. Mediante el software OriginLab 2016 (OriginLab Corporation, Estados Unidos) se visualizaron y mejoraron los espectros sumados.

Teniendo como base la caracterización petrográfica por microscopía óptica y complementado por los estudios de XRD, SEM-EDS y EPMA, que se realizaron en las cuatro muestras, se buscó identificar los distintos elementos que componen estos minerales. Estos se presentan en la Tabla 3.

La identificación de las señales de emisión de cada elemento se realizó empleando tanto, el análisis de estándares metálicos propios (Al, Cu, Fe, Si y Ti) como la base de datos LIBS internacional, “National Institute of Standards and Technology” (NIST, Estados Unidos)

Los rangos espectrales escogidos para cada señal se muestran en la Tabla 4. La identificación de estos rangos permitirá el reconocimiento del elemento en la muestra estudio, mediante el análisis del espectro integrado.

**Tabla 3: Mineralogía identificada por microscopía óptica, XRD y SEM- EDS.**

<i>Mineral</i>		<i>Fórmula química</i>
Granos verdes	Clinocloro	$(\text{Mg}, \text{Fe}^{+2})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
	Chamosita	$(\text{Fe}^{+2}, \text{Mg}, \text{Fe}^{+3})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{O})_8$
	Glauconita	$(\text{K}, \text{Na})(\text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Interestratificación illita-esmectita	2.41 esmectita + 0.21K <sup>+</sup> = 1 illita + 0.35 clorita + 4.95 Si + 0.30 Na + 0.24 Ca <b>Con esmectita:</b> $(\text{Si}_{3.80}\text{Al}_{0.20}) \text{O}_{10} (\text{Al}_{1.30}\text{Mg}_{0.35}\text{Fe}_{0.35})$ $\text{K}_{0.20}\text{Na}_{0.15} \text{Ca}_{0.10}(\text{OH})_2$
	Illita	$(\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, (\text{H}_2\text{O})]$
Cuarzo	$\text{SiO}_2$	
Albita	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	
Ortoclasa	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$	
Sericita	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	
Calcita	$\text{CaCO}_3$	
Biotita	$\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$	
Titanita	$\text{CaTiSiO}_5$	
Pirita	$\text{FeS}_2$	
Hematita	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	

#### 4.3.2.2 Generación imágenes de isoconcentración

Las imágenes de isoconcentración son representaciones gráficas que muestran la distribución elemental en una muestra. Mediante el uso Matlab E2024a, se extrajeron los rangos espectrales característicos de cada elemento (Tabla 4) y se calculó el área bajo la curva

correspondiente, obteniendo un valor de intensidad por cada longitud de onda, para cada spot. La intensidad de cada señal está asociada a la concentración y las características fisicoquímicas propias de cada elemento para generar los procesos de emisión óptica, por lo que estas imágenes representan una aproximación de distribución y concentración relativa de estos elementos en la muestra.

**Tabla 4: Rangos espectrales seleccionados para cada elemento de interés según información referencial y datos experimentales obtenidos.**

Elemento	Rangos espectrales
Al	[395.6 – 396.1]
K	[769.1 – 770.4]
Ca	[392.3 – 393.7]
Na	[588.3 – 589.2]
Fe	[495.5– 496.0]
Mg	[284.8 – 285.4]
O	[775.0 – 779.5]
H	[652.9 – 659.3]
Si	[287.6 – 288.6]
Ti	[497.9 – 498.4]
S	[921.1 – 921.4]
C	[247.7 – 247.9]

#### **4.4 CARACTERIZACIÓN MINERALOQUÍMICA MEDIANTE MICROSONDA**

La caracterización mineraloquímica de los granos verdes en la muestra AZ-M12-T2-C40-A permitió corroborar y comparar la precisión los resultados obtenidos previamente por SEM-EDS. Para ello, se seleccionaron minuciosamente aquellos granos más representativos analizados por esta técnica.

La determinación cuantitativa de los elementos de interés en los granos verdes se realizó mediante análisis in situ de microsonda electrónica (EPMA). El estudio fue realizado en el Centre de Microcaractérisation Raimond Castaing de la Universidad de Toulouse en Francia utilizando un equipo CAMECA SX50 (Francia), operando con un voltaje de aceleración de 25 kV y una corriente de haz de 20 nA.

## 5. RESULTADOS

### 5.1 CARACTERIZACIÓN CONVENCIONAL

#### 5.1.1 Descripción petrográfica

El objetivo de la caracterización petrográfica fue reconocer la ocurrencia de los granos verdes, y, de ser posible, diferenciar entre glauconita y clorita. Además, de clasificar el tipo de roca según sus componentes texturales y composicionales.

La identificación de glauconita y clorita mediante microscopía óptica con luz transmitida se basó en las propiedades ópticas características de cada mineral. La glauconita se caracteriza por su hábito peloidal (pellets), su color en luz polarizada plana (LPP), que varía de verde a verde amarillento – azulado, y su leve pleocroísmo. Bajo nicoles cruzados (NC), la glauconita aparece en agregados microcristalinos, con una coloración similar a la observada en LPP, y alta birrefringencia. En contraste, la clorita muestra en LPP un color verde pálido con leve pleocroísmo que varía de verdoso a incoloro, mientras que en NC presenta una baja birrefringencia con colores anómalos de interferencia y una extinción que varía de recta a ondulante.

La clasificación textural de las muestras se realizó utilizando la escala granulométrica de Udden - Wentworth (Wentworth, 1922), para determinar el tamaño predominante de las fracciones presentes. Dado que las muestras están constituidas por más del 50% de componentes terrígenos, se aplicó la clasificación textural de Folk (1980), junto con la clasificación composicional para areniscas de Folk (1968). Además, se aplicó una de las principales clasificaciones para areniscas, la de Pettijohn et al. (1973) basada en la de Dott (1964).

Las muestras estudiadas por microscopía óptica fueron AZ-M2-T1-C13-A, AZ-M10-T2-C31-A, AZ-M11-T2-C37-A y AZ-M12-T2-C40-A. La descripción petrográfica incluyó el análisis de la textura y mineralogía de la roca. En relación con ello, se identificaron cinco componentes principales: clastos, matriz, cemento, vetillas/bioturbación y poros. Se clasificó como matriz aquellas partículas con un tamaño igual o inferior al de arena fina-limo grueso (0.06 mm). En cuanto a la distribución y variación granulométrica, la selección variaba de moderada a mala, y la fábrica predominante fue de tipo matriz soportada. Resultados obtenidos para cada muestra se presentan en la Tabla 5.

**Tabla 5: Cuantificación relativa de los componentes presentes en las muestras analizadas (% en área).**

<i>Componentes</i>	<i>Porcentajes</i>			
	AZ-M2-T1-C13-A	AZ-M10-T2-C31-A	AZ-M11-T2-C37-A	AZ-M12-T2-C40-A
<i>Clastos</i>	31%	26%	36%	28%
<i>Matriz</i>	45%	50%	41%	38%
<i>Cemento</i>	4%	4%	3%	2%
<i>Vetillas/</i>	Vetillas: 13%	Vetillas: 14%		Vetillas: 26%
<i>Bioturbación</i>	Bioturbación: 5%	Bioturbación: 4%	Bioturbación: 10%	Bioturbación: 7%
<i>Poros</i>	2%	2%	10%	1%

Desde el punto de vista mineralógico, se caracterizaron tanto los clastos como la matriz. Los clastos, es decir, los granos con un tamaño superior al de arena fina-limo grueso (0.06 mm), están constituidos principalmente por plagioclasa y en menor proporción por cuarzo, granos verdes (glauconita y clorita), líticos volcánicos y sedimentarios, ortoclasa, minerales opacos (hematita y piritita), biotita, calcita y sericita (Tabla 6). Por su parte, la matriz está compuesta principalmente por partículas de tamaño limo-arcilla, y formada mineralógicamente por minerales arcillosos, plagioclasa, cuarzo, calcita y, en menor proporción, minerales opacos (Tabla 7). Finalmente, el cemento presente en las muestras es de naturaleza arcillosa, clorítico, calcáreo, hematítico y silíceo. Destacando los cementos cloríticos y arcillosos, que ocurren rodeando los granos y también rellenando porosidades entre ellos.

**Tabla 6: Síntesis distribución mineralógica de la composición de los clastos en las muestras (% en área).**

Clastos	AZ-M2-T1-C13-	AZ-M10-T2-C31-	AZ-M11-T2-C37-A	AZ-M12-T2-C40-
	A	A		A
Cuarzo	5%	6%	6%	7%
Plagioclasa	34%	35%	32%	34%
Ortoclasa	13%	6%	8%	11%
Líticos volcánicos	2%	4%	13%	8%
Líticos sedimentarios	8%	7%	3%	4%
Granos verdes	17%	26%	23%	28%
Calcita	>1%	13%	11%	1%
Sericita	-	-	1%	2%
Biotita	>1%	-	1%	2%
Opacos	20%	3%	2%	3%
Total	100%	100%	100%	100%

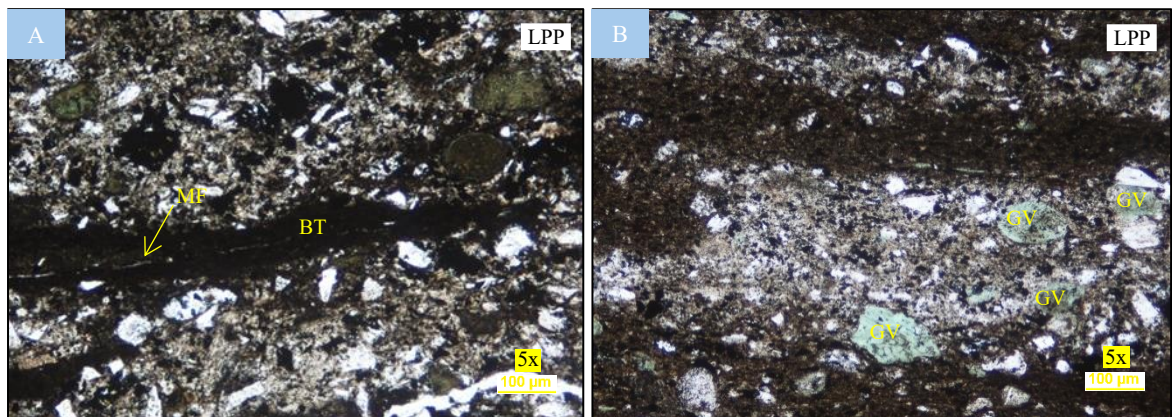
**Tabla 7: Síntesis distribución mineralógica de los componentes de la matriz en las muestras (% en área).**

Matriz	AZ-M2-T1-C13-A	AZ-M10-T2-C31- A	AZ-M11-T2-C37-A	AZ-M12-T2-C40- A
	Cuarzo	10%	12%	10%
Plagioclasa	4%	7%	-	7%
Granos verdes	5%	-	6%	2%
Arcillas	64%	68%	68%	70%
Calcita	-	6%	-	-
Opacos	17%	7%	16%	6%
Total	100%	100%	100%	100%

A continuación, se describe brevemente cada muestra estudiada:

- **AZ-M2-T1-C13-A:**

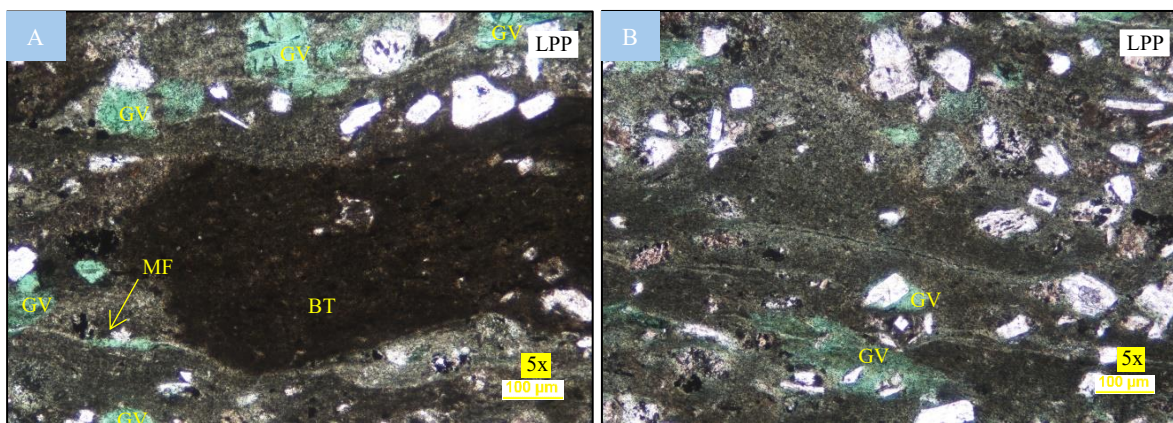
La muestra se caracteriza por la presencia de un cristal de pirita (Ver Figura 4.3) de gran tamaño, visible a simple vista, atravesado por una pequeña veta de cuarzo secundario, acompañado de un alto porcentaje de pirita diseminada en la matriz. Los granos de plagioclasa muestran alteración a sericita, mientras que los de ortoclasa a arcillas. Se observó un bajo porcentaje de granos verdes en comparación con las demás muestras. En la matriz se pudo observar granos verdes de tamaño limo grueso. La mayoría de las bioturbaciones identificadas están cercanas a microfracturas (porosidad secundaria) (Figura 5.1).



**Figura 5.1: Microfotografías muestra AZ-M2-T1-C13-A. A) Bioturbación (BT) con microfractura (MF). B) Granos verdes (GV) en una matriz arcillo-limosa.**

- **AZ-M10-T2-C31-A:**

La muestra se caracteriza por un alto porcentaje de granos verdes. Se observaron granos de plagioclasa alterados a sericita, clorita y calcita, así como líticos volcánicos cloritizados. En la matriz, se identificaron anfíboles relictos, y zonas parcialmente cloritizadas con microfracturas (Figura 5.2).



**Figura 5.2:** Micofotografías muestra AZ-M10-T2-C31-A. A) Bioturbación (BT), microfracturas (MF) y presencia de granos verdes (GV). B). Matriz arcillo-limosa cloritizada con microfracturas.

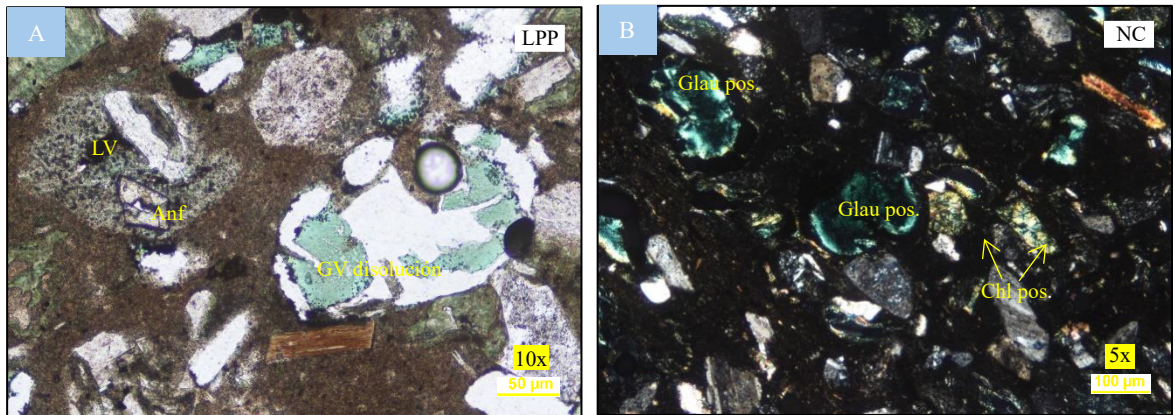
- **AZ-M11-T2-C37-A**

Esta muestra, al igual que AZ-M10-T2-C31-A y AZ-M12-T2-C40-A, se caracterizaba por un alto porcentaje de granos verdes y la disolución parcial de estos (porosidad secundaria). Se identificaron clastos de plagioclasa alterados a sericita, y feldespatos potásicos completamente alterados a sericita, sin posibilidad de diferenciar si correspondían a plagioclasa u ortoclasa. Se observan numerosos líticos volcánicos que contienen anfíboles relictos. También hay presencia de microfósiles rellenos por cuarzo. En la matriz, predominan las arcillas, con zonas parcialmente cloritizadas. Presencia sólo de bioturbaciones (Figura 5.3).

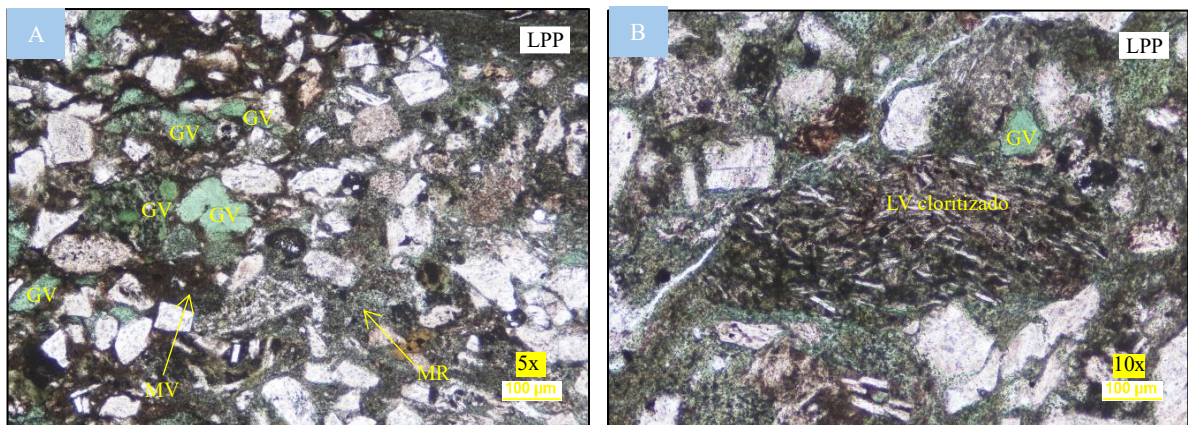
- **AZ-M12-T2-C40-A**

La muestra está atravesada por una vetilla de matriz de color café oscuro, con un mayor contenido de granos verdes. La matriz, de naturaleza arcillo-limosa, muestra cloritización. Esta muestra destaca por tener el mayor porcentaje de granos verdes, tanto en los clastos como diseminados en la matriz. Los granos de plagioclasa y ortoclasa se encuentran alterados a

sericita, aunque algunos granos de ortoclasa también muestran alteración a arcillas. Asimismo, se observan bioturbaciones cloritizadas asociadas a microfracturas que generan porosidad secundaria. Los fragmentos líticos volcánicos también se encuentran cloritizados (Figura 5.4).



**Figura 5.3: Microfotografías muestra AZ-M11-T2-C37-A.** A). Disolución parcial de granos verdes. Líticos volcánicos contienen anfíboles relictos caracterizados por hábito prismático pseudohexagonal y relieve alto. B). Granos verdes, posiblemente glauconita y clorita. Según literatura, glauconita tiene un hábito peloidal, en NC se observan agregados microcristalinos con coloración similar en LPP, en tanto que, clorita presenta extinción ondulosa y birrefringencia anómala en NC.



**Figura 5.4: Microfotografías muestras AZ-M12-T2-C40-A.** A). Contraste entre vetilla y matriz de la roca. Matriz de la roca (MR) arcillo-limosa cloritizada, matriz vetilla (MV) es de color café oscuro con mayor porcentaje de granos verdes. B). Lítico volcánico cloritizado, matriz arcillo-limosa con microfracturas.

De acuerdo con los objetivos planteados, los granos verdes pueden ser glauconita o clorita, para dilucidar si es uno u otro, una de las formas es realizar una caracterización mineraloquímica,

a través de la composición química del grano mineral, lo cual se puede realizar, en una primera aproximación, con el equipo SEM-EDS.

En cuanto a la clasificación textural y composicional de la roca, texturalmente predomina una matriz limo- arcillosa, mientras que los clastos tienen tamaño arena. Según la clasificación de Folk (1980), la roca se clasifica como una arenisca fangosa, en tanto que, composicionalmente según Folk (1968), corresponde a una arcosa. No obstante, la clasificación más adecuada para las muestras es la propuesta por Pettijohn et al., (1973), que la clasifica como una grauwackas feldespáticas. El término “grauwaka” proviene de sus colores oscuros, que varían entre grises, pardos oscuros o negro. Estas rocas se caracterizan por tener entre un 15% y un 75% de matriz, formada por un entrecrecimiento de clorita, sericita y granos muy pequeños de cuarzo y feldespatos. Los granos son mal redondeados, mal clasificados y tienen una gran variedad composicional.

## **5.1.2 Difracción de rayos X**

### **5.1.2.1 Roca total**

En general, en todas las muestras analizadas se identificó una disminución del porcentaje de cuarzo con la profundidad (de ~36% a ~15% en peso). En el caso de los feldespatos, la albita incrementaba su contenido a mayor profundidad (de ~24.7% a ~50% en peso), mientras que la ortoclasa presentaba un contenido constante ~ 5% en peso. En cuanto a los minerales arcillosos: la moscovita constituía entre ~ 6% en peso y un 11% en peso; la glauconita ~2% en peso, y la chamosita no superaba el 5% en peso. La pirita estaba presente en un rango del ~1-3% en peso, con mayor concentración en la muestra AZ-M2-T1-C13-A, donde los granos de pirita son visibles a simple vista. Asimismo, se identificaron en concentraciones menores de <2% en peso minerales como biotita, calcita, laumontita y titanita, en algunas muestras (Figura 5.5).

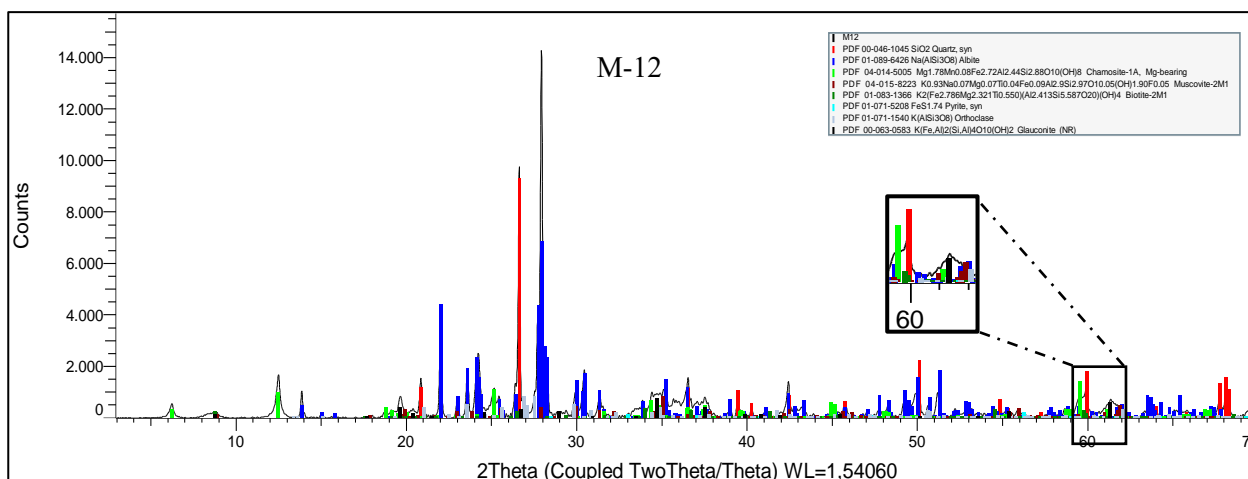
En particular, las muestras AZ-M2-T1-C13-A, AZ-M10-T2-C31-A, AZ-M11-T2-C37-A y AZ-M12-T2-C40-A, que fueron estudiadas al microscopio y, por tanto, proporcionan una referencia de los minerales identificados, se presentan en la Tabla 8.

Es importante señalar que los resultados obtenidos son semicuantitativos (Tabla 8), debido a que la técnica XRD no distingue entre componentes texturales, como vetillas o zonas bioturbación sobre la matriz. Del mismo modo, la semicuantificación realizada por microscopio

óptica está sujeta a la experiencia del geólogo y al área de la roca observada, la cual representa sólo un área específica de interés que y no la totalidad de ella.

**Tabla 8: Resultados roca total (% en peso) muestras AZ-M2-T1-C13-A, AZ-M10-T2-C31-A, AZ-M11-T2-C37-A y AZ-M12-T2-C40-A**

	AZ-M2-T1-C13-A	AZ-M10-T2-C31-A	AZ-M11-T2-C37-A	AZ-M12-T2-C40-A
Cuarzo	39.2%	23.6%	21.8%	14.8%
Albita	38.7%	57.5%	68.2%	57.7%
Muscovita	9.4%	7.1%	-	10.4%
Caolinita	-	-	-	-
Ortoclasa	4.9%	5.4%	3.8%	6.1%
Calcita	0.2%	0.9%	1.8%	-
Biotita	0.5%	-	0.5%	1.2%
Pirita	3.8%	0.8%	0.2%	0.4%
Chamosita	1.1%	2.1%	2.7%	5.4%
Clinocloro	-	-	-	-
Glaucionita	2.2	2.6%	1.0%	4.0%
Total	100%	100%	100%	100%

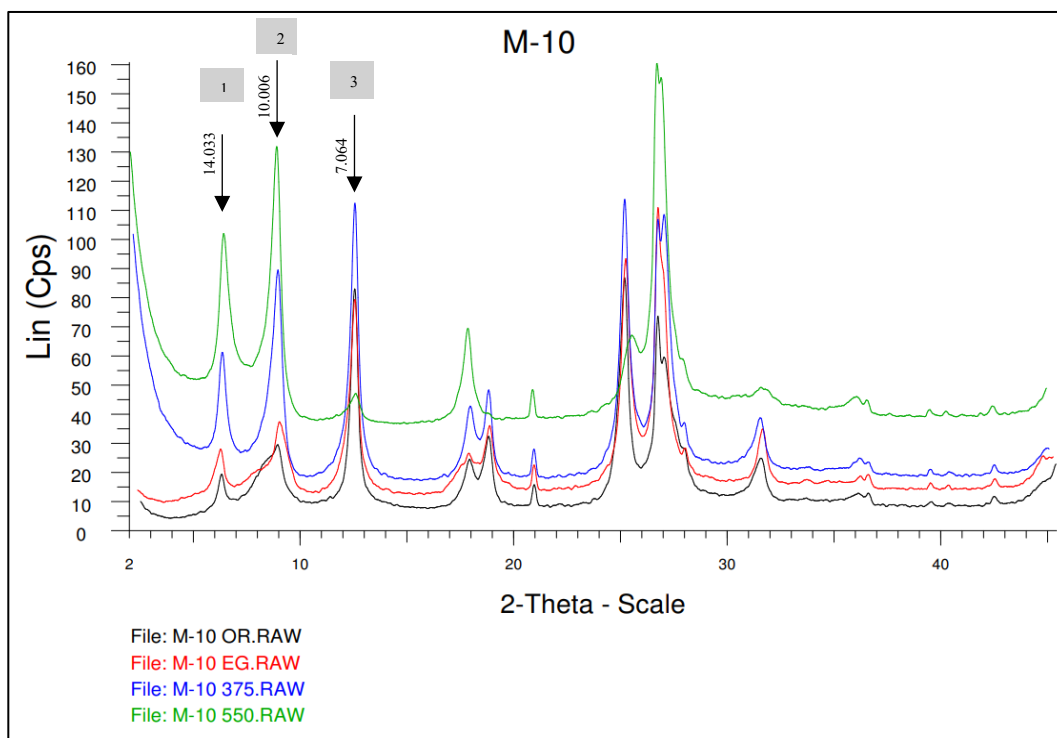


**Figura 5.5: Diffractograma roca total muestra AZ-M12-T2-C40-A.** Se destaca la sección donde se identifica el *peak* 61.32 2Theta, característico de la glauconita.

### 5.1.2.2 Separación de arcillas

Los resultados obtenidos por este procedimiento permitieron identificar las arcillas presentes en las doce muestras. Se identificaron clorita, interstratificación illita-esmectita e illita.

En la Figura 5.6, se puede observar cómo cada “*peaks*” representa una arcilla. En (1) se identificó clorita al igual que en (3), en tanto que en (2) se identificó illita y la interestratificación illita- esmectita, dada por este cambio asimétrico hacia la izquierda en la curva OR.RAW. Por otro lado, la identificación de glauconita no es evidente en este tipo de difractograma, ya que se confunde con la illita. No obstante, en el difractograma de roca total (Figura 5.5) se puede identificar el *peak* 61.35 2Theta, característico de este mineral.



**Figura 5.6:** Difractograma separación de arcilla, muestra AZ-M10-T2-C31-A. En 1) y 3) se identificó clorita, en 2) se identificó illita y la interestratificación illita- esmectita.

## 5.2 CARACTERIZACIÓN MINERAL MEDIANTE SEM-EDS

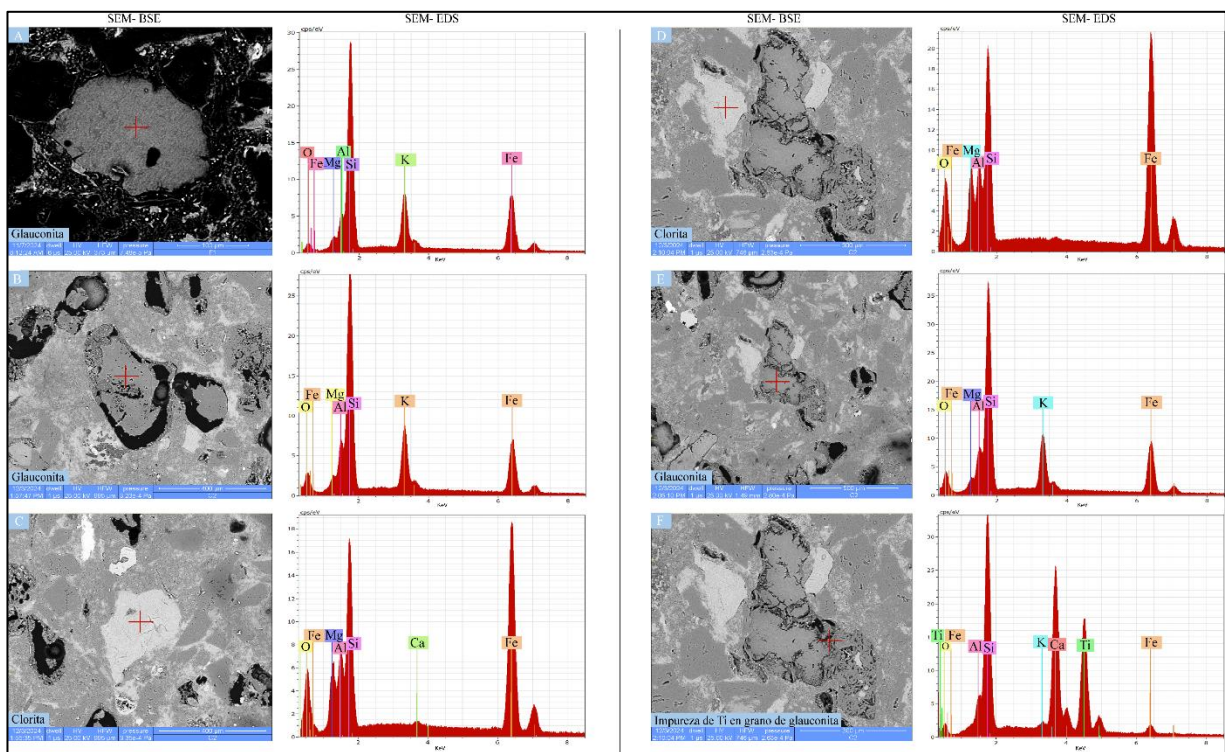
La diferenciación de los granos verdes a través de la química mineral permitió complementar los resultados obtenidos mediante microscopía óptica y XRD. Además, de validar las propiedades ópticas utilizadas para distinguir entre los granos de clorita y glauconita, correlacionándolos con su composición química.

Los elementos claves para la caracterización de ambos minerales arcillosos, a saber, Fe, Si, Al, Mg y K, mostraban variaciones en su concentración o bien estaban ausente, como el caso del K. Este último fue fundamental para diferenciar la glauconita, que lo incluye en su composición,

de la clorita, donde está ausente. Así, se identificaron en ambas muestras granos de glauconita morfológicamente distintos, con contenido de K, y puntualmente algunos tenían Na con bajas señales en el espectro EDS. Asimismo, se encontraron impurezas de Ti en las microfisuras presentes en los granos de glauconita (Figura 5.7).

La diferenciación entre clorita y glauconita fue posible no sólo mediante su composición química, sino también visualmente a través de las imágenes en modo de electrones retrodispersados (BSE). Las imágenes tomadas en AZ-M11-T2-C37-A revelaron variaciones composicionales, dependiendo del color en escala de grises, atribuidas al diferente número atómico (Z). La clorita, con un mayor número atómico, se observó más clara en las imágenes, mientras que la glauconita mostraba un tono más oscuro. Químicamente, los granos de clorita presentaban una alta concentración de Fe, mayor contenido de Mg y ausencia de K, en relación con la glauconita (Figura 5.7).

Finalmente, el estudio de la bioturbación en AZ-M12-T2-C40-A identificó granos de cuarzo, plagioclasa de tamaño limo inmersos en una matriz arcillosa, sin presencia de granos verdes.



**Figura 5.7:** Imágenes SEM con su espectro EDS correspondiente. A) Muestra AZ-M12-T2-C40-A, grano de glauconita K. B), C), D), E), F) Muestra AZ-M11-T2-C37-A. En B) disolución parcial de grano de glauconita K. C) y D) Granos de clorita, con variación en contenido de Ca. E) Grano de glauconita. F) Impurezas de Ti en grano de glauconita.

### 5.2.1 Conciliación mineralogía óptica y mineralogía de detalle por SEM-EDS

La caracterización química mineral de los granos verdes reveló la predominancia de glauconita rica K en ambas muestras. Sin embargo, algunos granos mostraron variaciones en el contenido de Al, Fe y Na, lo que puede influir en sus propiedades ópticas, como el color. Los granos que contienen K, Na en su composición muestran un tono verde oliva claro, con matices de gris y beige. En cambio, aquellos con mayor contenido de K y Fe, y leves variaciones en el contenido de Al, predominantes en ambas muestras, se presentan entre tonos desde un verde oscuro, con un ligero matiz azulado, hacia un verde claro con matices grisáceas.

Los granos de clorita analizados en AZ-M11-T2-C37-A presentan alto contenido de Fe, incluso mayor que el Si, así como valores alto de Mg y Al, en relación con la glauconita. En general, no presentaban variaciones.

Al comparar los resultados obtenidos por esta técnica con la descripción petrográfica previa, es posible diferenciar con seguridad los minerales que componen los granos verdes. En la Figura 5.8, se puede observar al lado derecho los granos de glauconita bajo el microscopio óptico, mientras que al lado izquierdo los granos de clorita, acompañados de los respectivos espectros EDS.

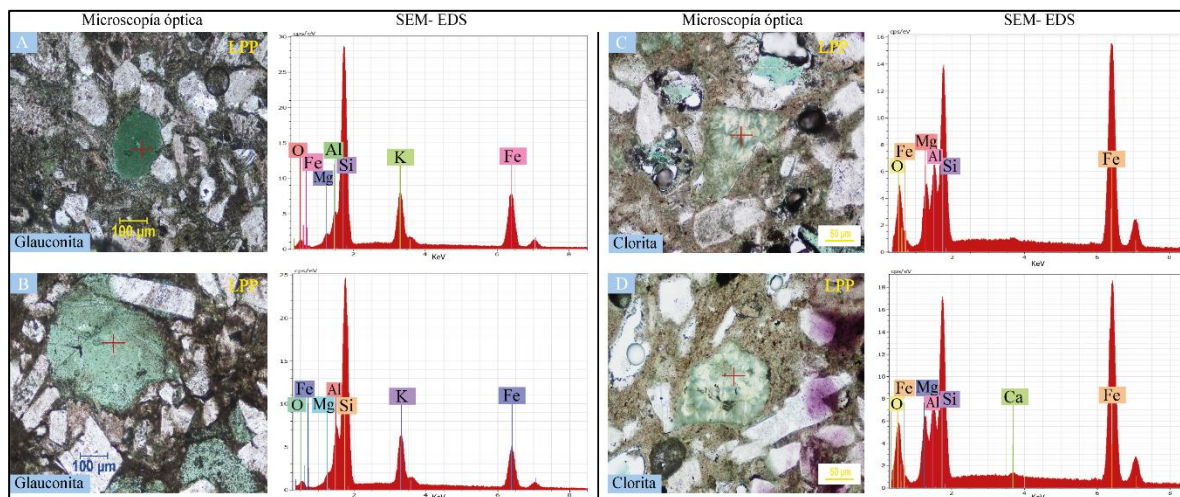


Figura 5.8: Granos verdes analizados bajo el microscopio óptico con sus respectivos espectros EDS correspondientes. En A) y B) granos de glauconita con variaciones en su color. C) y D) Granos de clorita.

Por otro lado, el análisis SEM-EDS de la bioturbación no reveló la presencia de granos verdes en la matriz limo-arcilla. Sin embargo, se confirmó la presencia de plagioclasa y cuarzo,

minerales que predominaban dentro de esta matriz arcillosa, los cuales ya se habían identificado previamente mediante microscopía óptica.

### 5.3 CARACTERIZACIÓN DE FRONTERA: LIBS

El análisis de los espectros sumados de cada muestra, junto con la elección de rangos espectrales característicos para cada elemento, permitió generar imágenes de distribución elemental en la superficie de las muestras analizadas. Se identificaron señales en el rango ultravioleta para los elementos C (247.8 nm), Mg (285.2 nm), Si (288.1 nm), Ca (393.0 nm) y Al (395.9 nm). En el visible se pueden reconocer señales de Fe (495.8 nm), Ti (498.15 nm), Na (588.8 nm), H (656.1 nm), K (769.8 nm) y O (777.2 nm). En el infrarrojo cercano se detectó S (921.3 nm) (Figura 5.9).

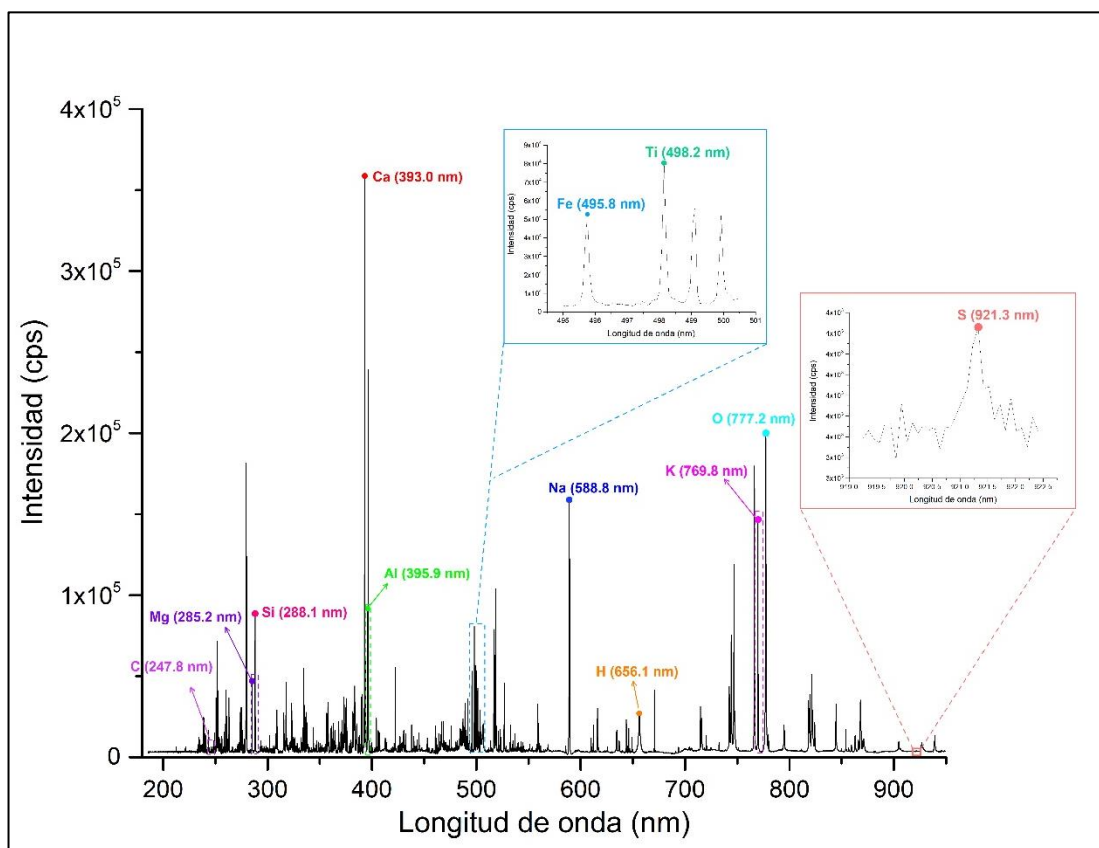


Figura 5.9: Asignación de señales espectrales LIBS para la muestra AZ-M10-T2-C31-A

Utilizando estas imágenes, en conjunto con la caracterización petrográfica realizada previamente bajo el microscopio, se identificaron asociaciones mineraloquímicas en las muestras.

Para identificar los granos verdes, se consideraron como marcadores químicos el K, Fe, Al, Mg, Ca y Na. De esta manera, se correlacionaron las imágenes de K, Fe, Al y Mg para identificar glauconita e illita. Las zonas con mayor intensidad de K (rojo, naranja y amarillo) se correlacionaron puntualmente con intensidades medias-altas de Al (celeste-verde a rojo) y bajas intensidades de Fe (azul) y se asociaron con la presencia de illita. En cambio, la glauconita se identificó en áreas con mayores intensidades de Fe (celeste, verde, amarillo). No obstante, el tamaño del spot es  $\sim 200 \mu\text{m}$ , por lo que granos más pequeños a esto, verían interferidas sus señales con las que se emiten en su entorno.

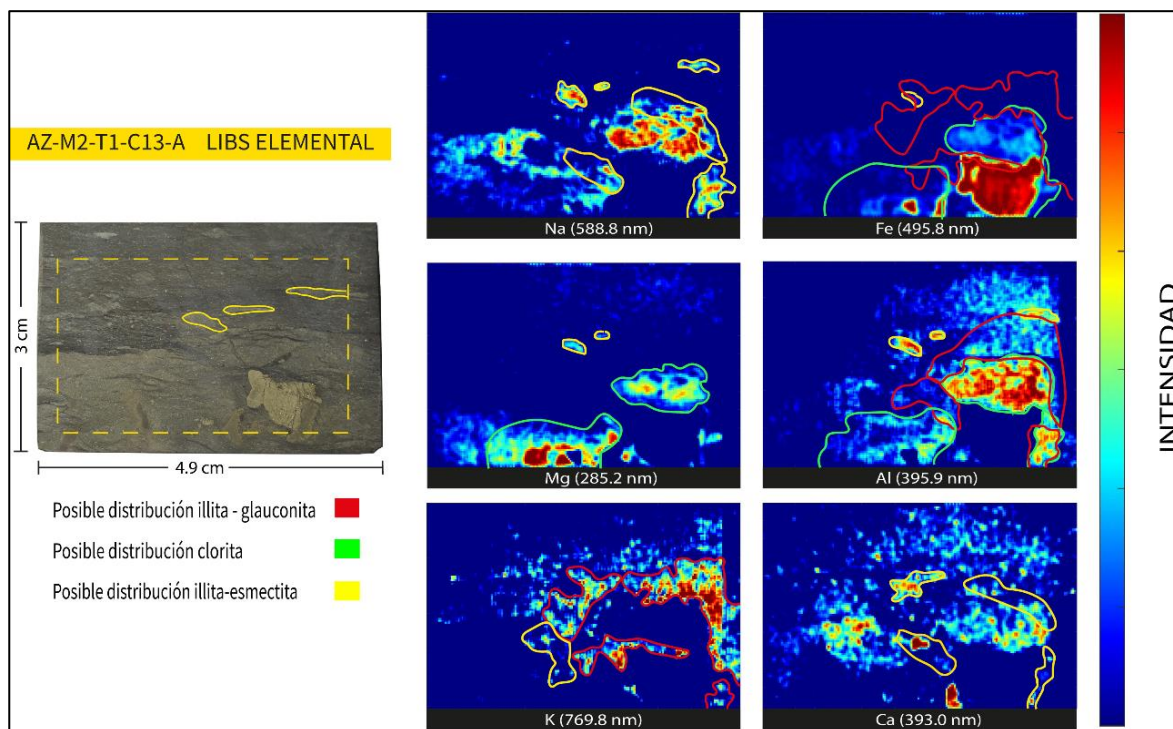
La distribución de la clorita se determinó a partir de las imágenes de distribución elemental de Fe, Al y Mg. No obstante, los análisis por XRD identificaron la variedad chamosita, lo que concuerda con los altos contenidos de Fe detectados en las cloritas analizadas por SEM-EDS. En consecuencia, este mineral estaría asociado a zonas con intensidades medias de Mg y altas de Al y Fe.

Por otro lado, para estimar una posible distribución de la interstratificación illita-esmectita, se tomó como referencia el estudio de Drief & Nieto (2000), quienes proponen una reacción para la de génesis de illita a partir de esmectita dioctaédrica (Tabla 3). Según los modelos propuestos, este proceso implica la transformación de esmectita Ca-Na en esmectita K. Asimismo, durante la transformación de esmectita a illita, algunos de los elementos de la estructura de la esmectita como Al y Si junto con Fe y Mg, forman clorita. Debido a esto, se infirió la presencia de esta interstratificación en las zonas donde se identificó illita y clorita, junto con bajas concentraciones de Na y Ca. No obstante, es importante señalar que los elementos alcalinos y alcalinotérreos (Ca, Na, K, Mg) son muy sensibles a técnicas de emisión atómica, al tener una baja energía de ionización y, por lo tanto, sus señales espectrales van a ser muy altas, incluso a bajas concentraciones.

En la muestra AZ-M2-T1-C13-A caracterizada por un grano de pirita visible a simple vista y que se observa en las imágenes de distribución del Fe y S en la Figura 5.14 Fue posible identificar dentro de los granos verdes, illita e illita-esmectita (Figura 5.10).

Las zonas con alto contenido de K coinciden con las de Al, lo que sugiere posibles áreas de distribución de illita, una arcilla caracterizada por bajas concentraciones de Mg y Fe. En contraste, las zonas con intensidades medias de Fe, que no necesariamente indican bajas concentraciones, sino que son relativas al contenido de Fe en la pirita ( $\sim 40\%$  de Fe), junto con las intensidades altas

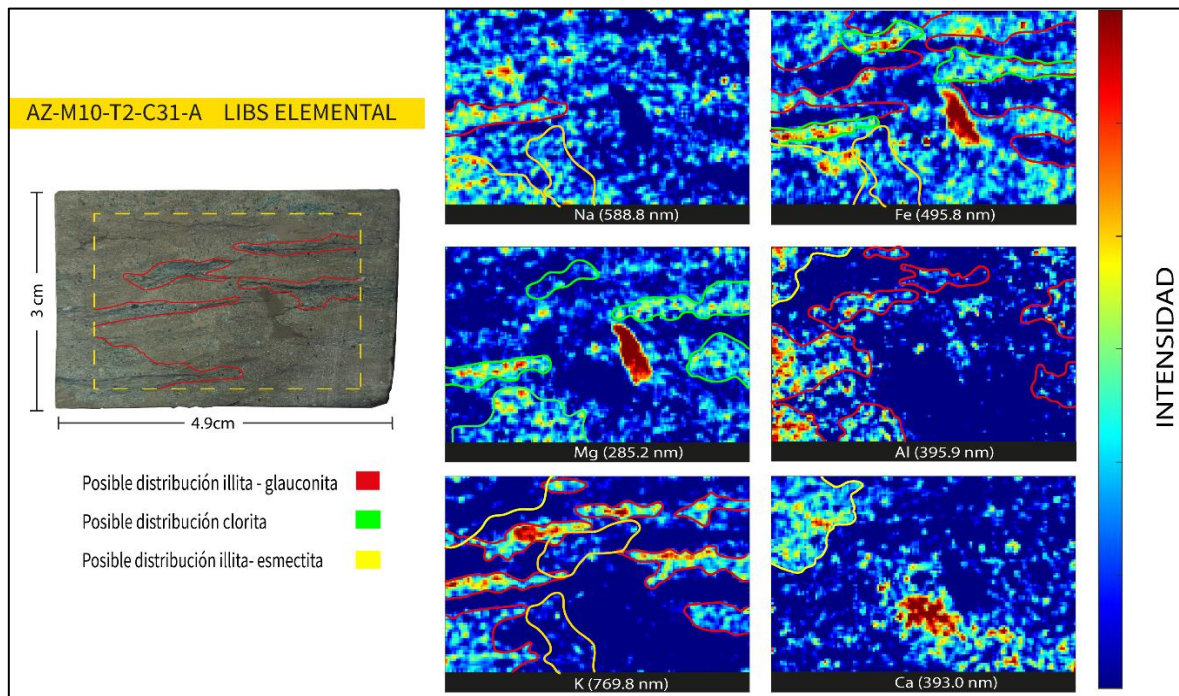
y medias de Mg y Al, sugieren la posible distribución de la clorita. Por último, la interstratificación illita-esmectita estaría dada por las zonas donde coexisten tanto la illita como clorita, acompañadas de intensidades medias o bajas de Na y Ca.



**Figura 5.10** Imágenes de distribución elemental para Na, Fe, Mg, Al, K y Ca para la muestra AZ-M2-T1-C13-A.

En la muestra AZ-M10-T2-C31-A (Figura 5.11), fue posible asociar las arcillas illita-glaucónita a las franjas verdes (subrayadas en rojo) observadas en la briqueta, basándose en la caracterización petrográfica convencional. Las concentraciones de K delimitan de manera clara estas franjas, mientras que las concentraciones de Al, aunque presentes en esas zonas, no las definen de forma tan precisa atribuible a la existencia de otras arcillas y minerales alrededor. Las bajas concentraciones de Fe en las zonas con alta concentración de K sustentan la distribución de illita. Por otro lado, en las franjas verdes y en otros lugares de la briqueta se observan puntos más verdes, los cuales tienen intensidades medias (celestes-verdes) de Fe, que según análisis petrográfico deberían corresponder a glauconita que posiblemente se encuentre en cúmulos o en agregados. Este mineral arcilloso se caracteriza al igual que la illita por altas intensidades de K y Al, pero mayores intensidades de Fe. No obstante, una identificación más precisa de su distribución se ve delimitada por el tamaño que tiene, ya que las señales pueden verse interferidas por las de su

entorno, a menos que la glauconita se presente en cúmulos. En contraste, el área de posible distribución de la clorita estaría dado, como se dijo anteriormente por alto contenido de Fe y Mg principalmente. Finalmente, la identificación de los interestratificados illita- esmectita resultó difícil; sin embargo, las áreas donde coinciden las señales elementales de los minerales illita y clorita, junto con intensidades moderadas de Na y Ca, se marcaron con amarillo, como una posible distribución de esta fase.

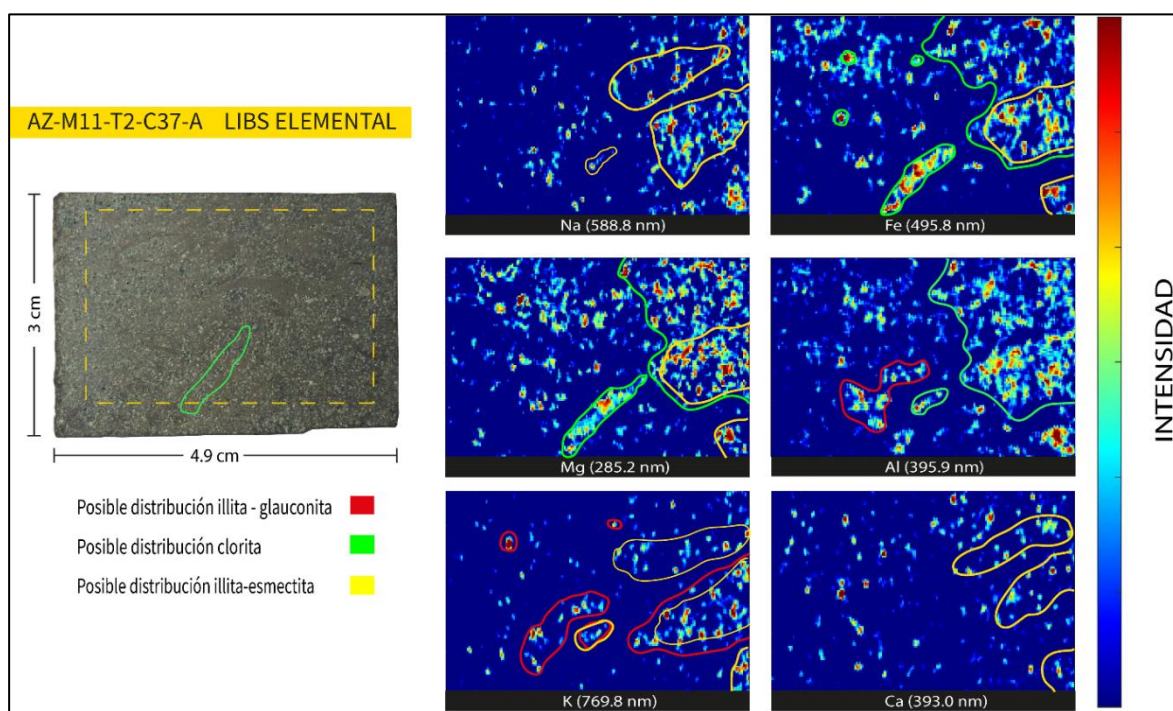


**Figura 5.11:** Imágenes de distribución elemental para Na, Fe, Mg, Al, K y Ca para la muestra AZ-M10-T2-C31-A.

En la muestra AZ-M11-T2-C37-A (Figura 5.12) fue difícil delinear una distribución probable de las arcillas, ya que se distribuyen prácticamente homogéneamente y sin una concentración preferencial. La vetilla central de color café en briqueta mostró altas intensidades de Fe, Mg, S y C (ver Figura 5.16), junto con una leve señal de K en la parte superior, lo que se interpretó como un agregado de clorita, interestratificado illita-esmectita, materia orgánica y pirita.

Los interestratificados illita-esmectita parece estar distribuida en varios sectores de la muestra. Sin embargo, se logró trazar con mayor precisión en el lado derecho de la muestra, como lo sugieren las intensidades altas- medias de Fe, Mg, Al, K, Na y Ca. Asimismo, las zonas con altas intensidades de K (trazado con línea roja), que indican la posible presencia de illita, pueden

coincidir con las de clorita, lo que sugiere la coexistencia de illita-esmectita, o no, lo que indicaría la presencia de illita como fase independiente. Finalmente, se identificaron granos verdes en la briqueta, representados por píxeles individuales con altas intensidades de K y Fe, agrupados en pequeños conjuntos. Según la caracterización convencional, esta muestra se distingue por la presencia de granos de glauconita y clorita cercanos entre sí.



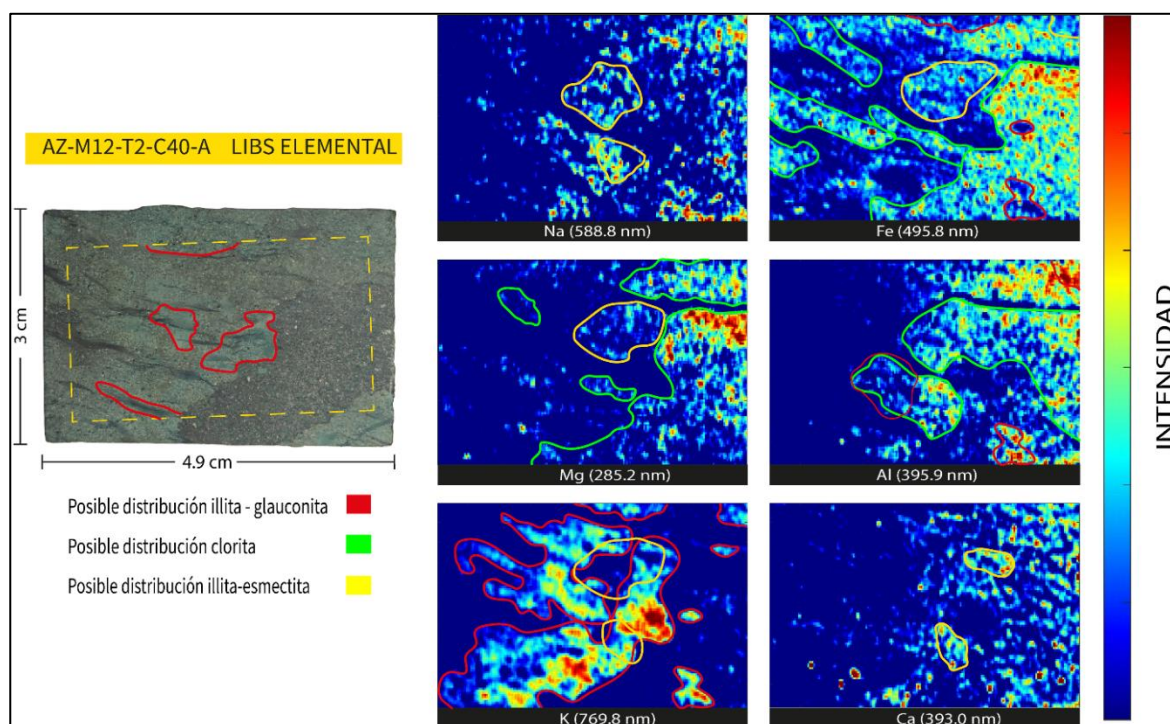
**Figura 5.12:** Imágenes de distribución elemental para Na, Fe, Mg, Al, K y Ca para la muestra AZ-M11-T2-C37-A

La muestra AZ-M12-T2-C40-A (Figura 5.13) presenta una matriz verde en la briqueta, con franjas más intensas de color verde oscuro. De acuerdo, con las imágenes de K, estas áreas muestran altas señales de K y bajas de Fe, lo que fue interpretado como illita. Dentro de estas zonas, los píxeles con intensidades moderadas y altas de K y Fe probablemente correspondan a glauconita en cúmulos, como lo confirman los análisis SEM-EDS realizados en esta zona.

En el lado derecho de la briqueta, la vetilla de color café aparece representada en las imágenes de Mg, Fe, Al, Na, Ca y C (ver figura 5.17), interpretándose como un agregado de clorita, materia orgánica, y pequeñas zonas de illita-esmectita, illita y glauconita.

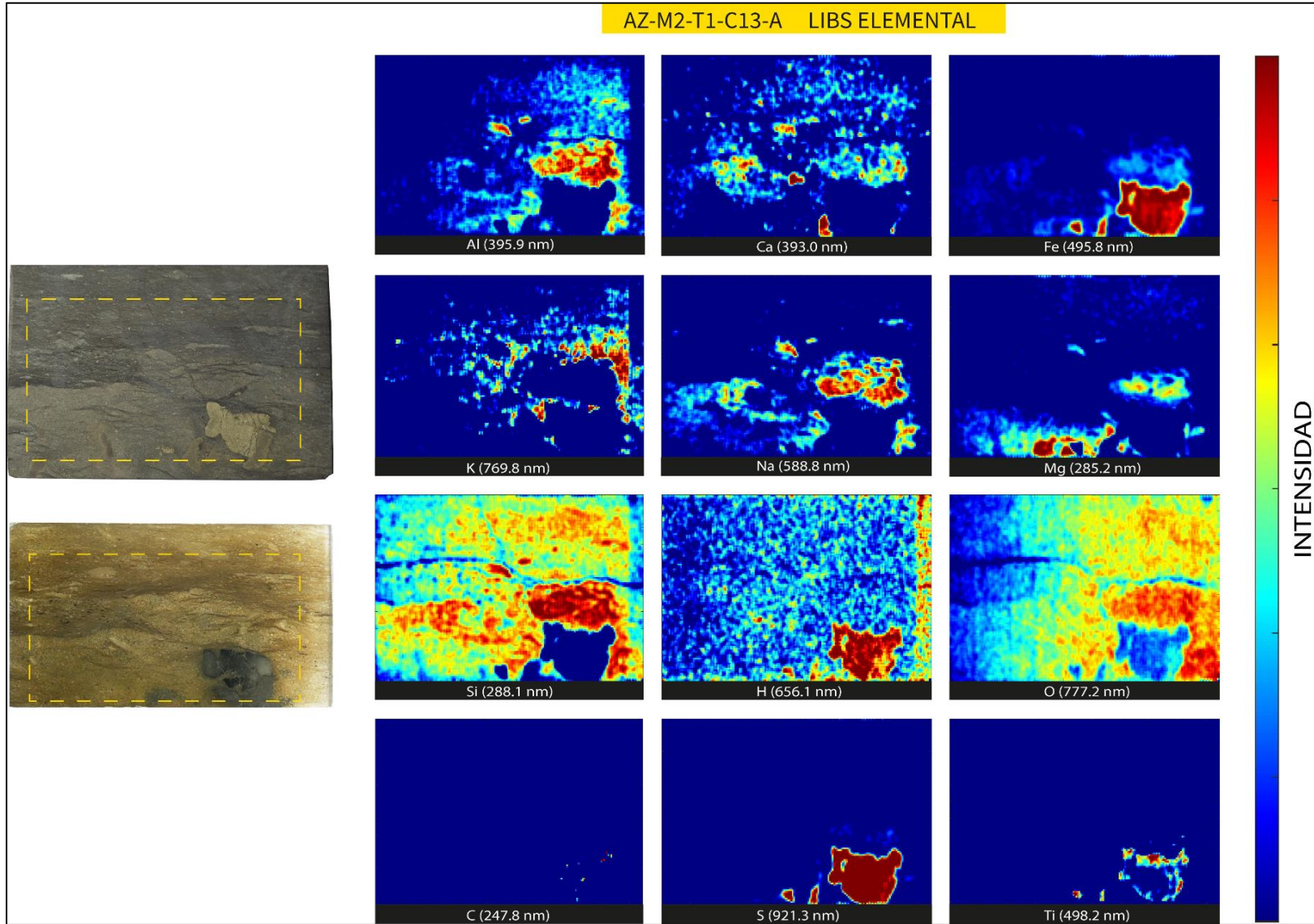
Por otro lado, las señales moderadas de Ca y Na se correlacionan con las de Fe, Mg, Al y K que indicaría la posible presencia de illita y clorita como fases individuales. Las altas

intensidades de Ca podrían estar asociadas a la presencia de titanita y a minerales que sufrieron alteración calcárea, sustentado en la correlación de las intensidades de Na con las de C y Ti (Figura 5.17). Aunque es importante destacar la poca sensibilidad del carbono, que genera una baja emisión de señal, en comparación con el Ca que, debido su baja energía de ionización, en concentraciones altas emite mucho, lo que podría afectar las señales del entorno.

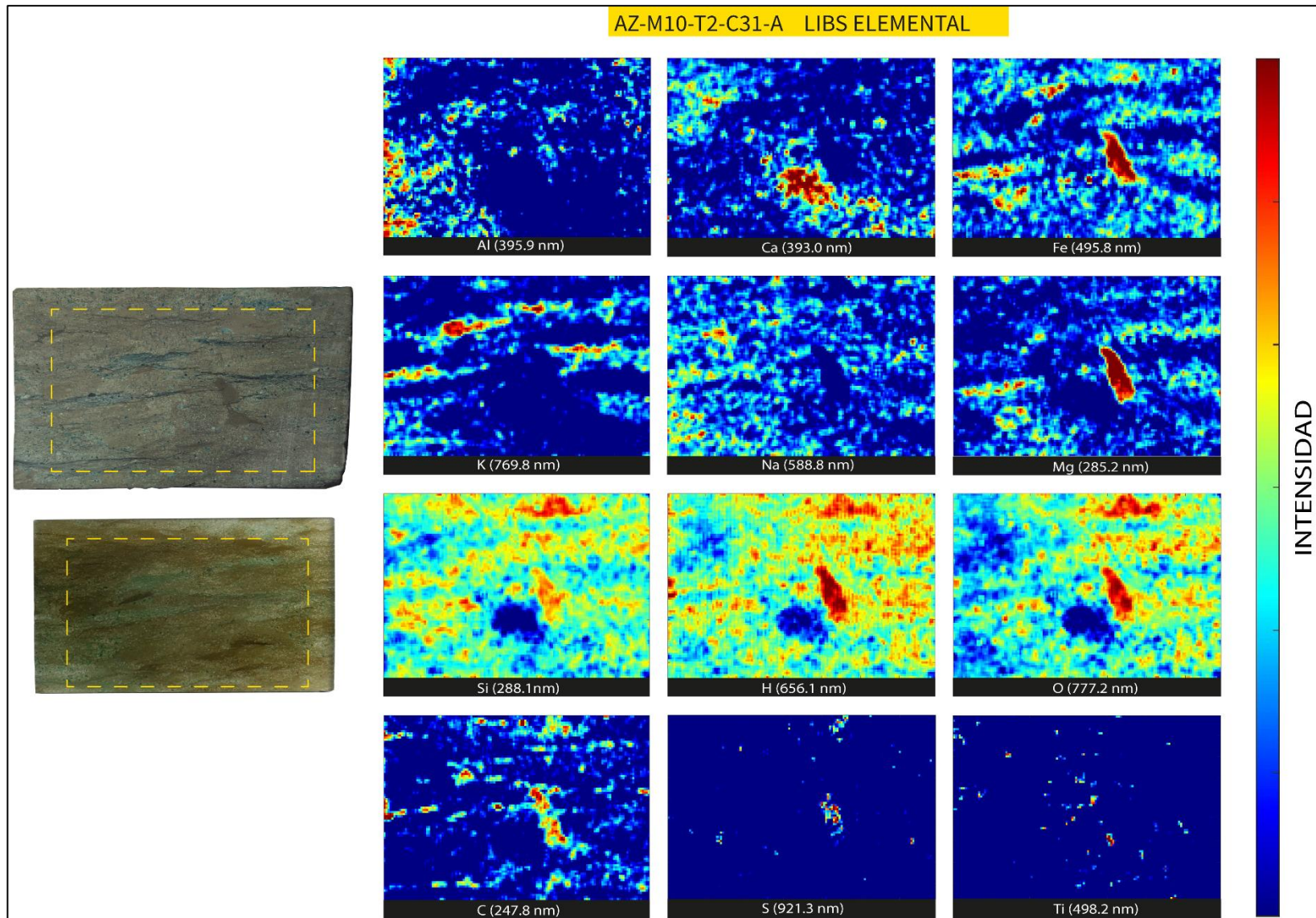


**Figura 5.13:** Imágenes de distribución elemental para Na, Fe, Mg, Al, K y Ca para la muestra AZ-M12-T2-C40-A.

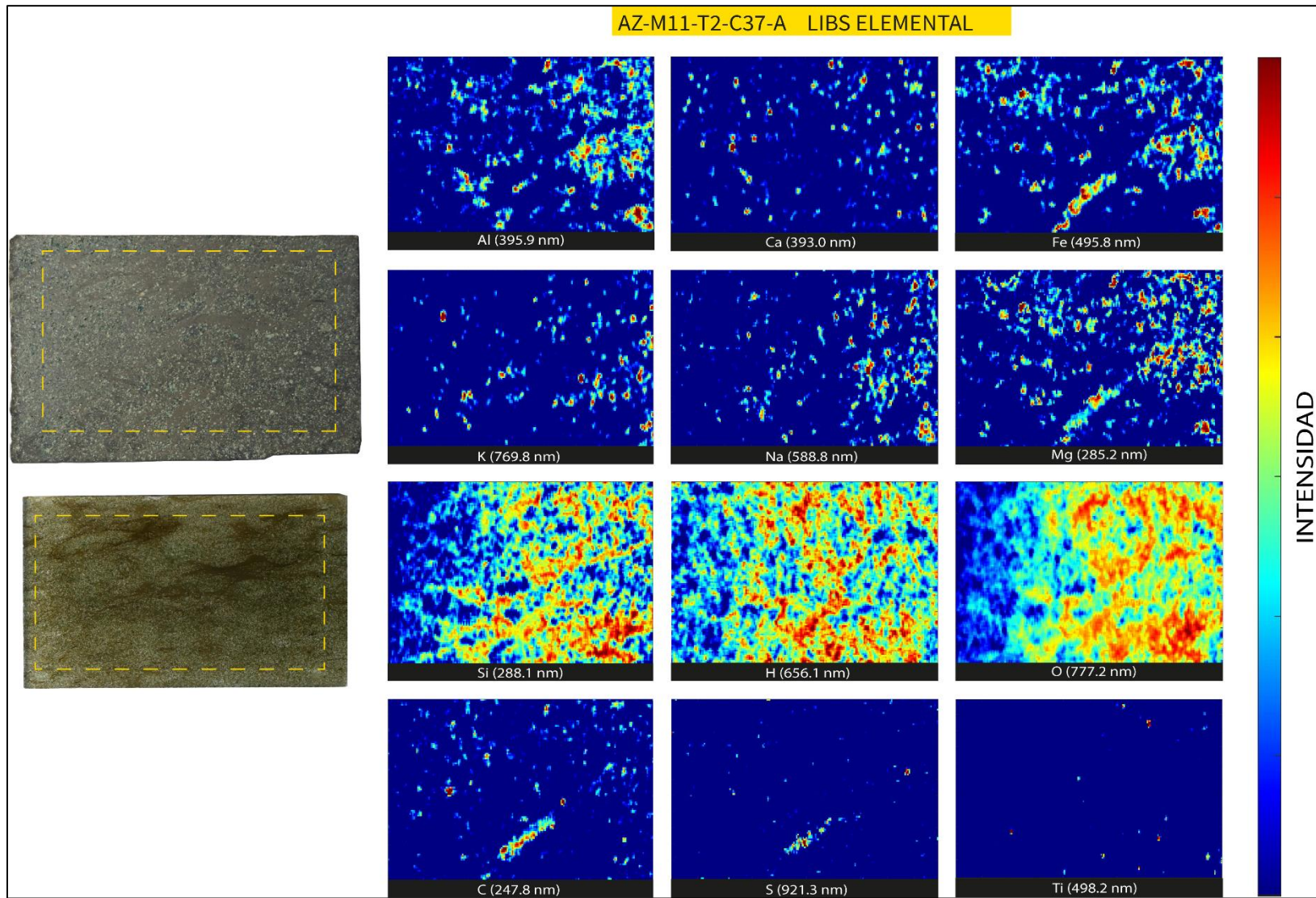
Por último, la muestra se fracturó al ser colocada en el equipo, lo que se evidencia en las imágenes de Si y C (Figura 5.17). Asimismo, debido al tratamiento de los datos, el lado izquierdo de las imágenes muestra señales poco nítidas. Otros minerales, como la titanita, se identificaron mediante imágenes de Ca y Ti, donde altas intensidades indicaron su presencia, mientras que la pirita se identificó por las distribuciones de S y Fe. Las bioturbaciones observadas bajo el microscopio se correlacionaron con las imágenes de distribución de C, donde intensidades medias a altas señalaron su presencia.



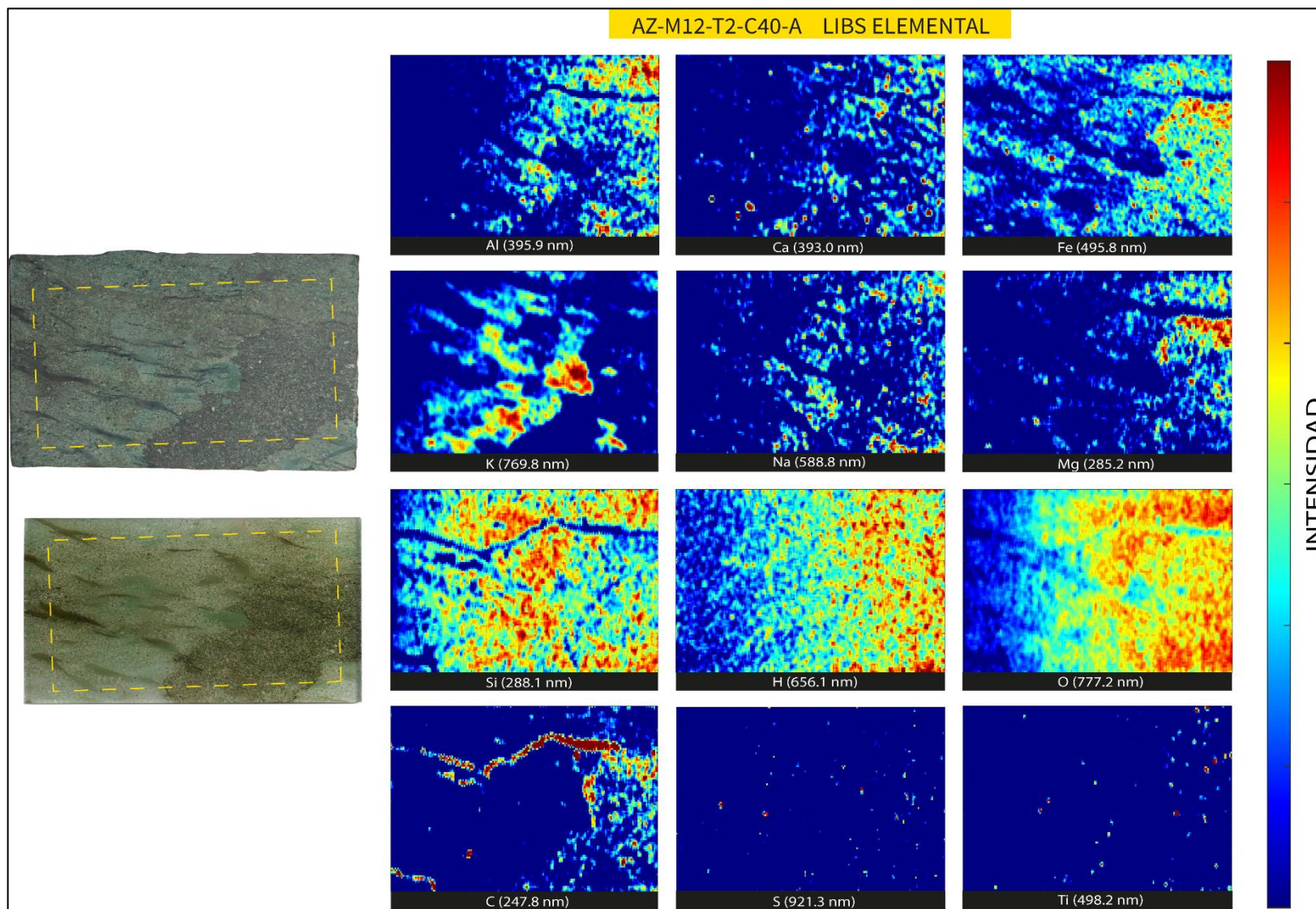
**Figura 5.14:** Imágenes de distribución elemental de todos los elementos, para el área analizada bajo LIBS en la muestra AZ-M2-T2-C13-A.



**Figura 5.15:** Imágenes de distribución elemental de todos los elementos, para el área analizada bajo LIBS en la muestra AZ-M10-T2-C31-A



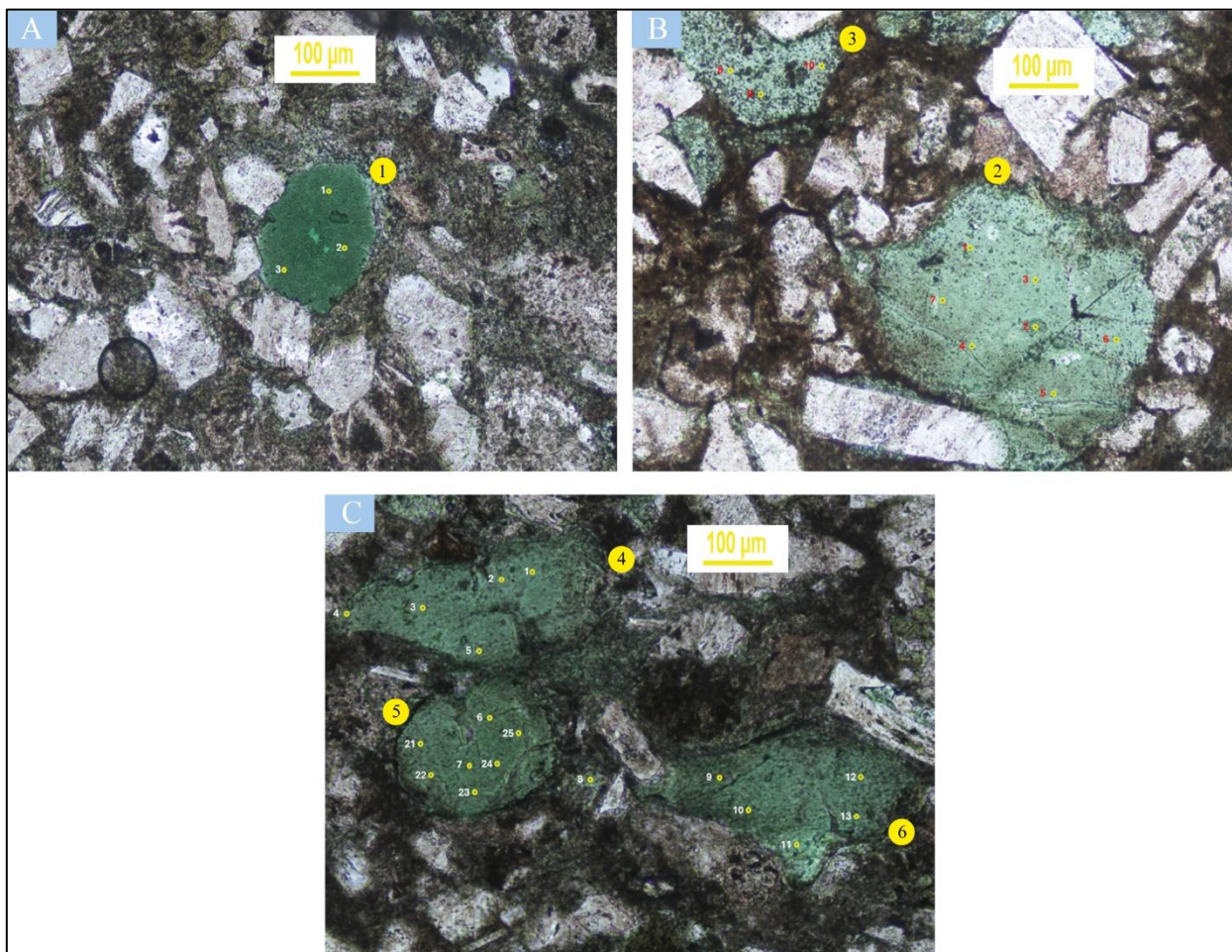
**Figura 5.16:** Imágenes de distribución elemental de todos los elementos, para el área analizada bajo LIBS en la muestra AZ-M11-T2-C37-A.



**Figura 5.17:** Imágenes de distribución elemental de todos los elementos, para el área analizada bajo LIBS en la muestra AZ-M12-T2-C40-A

## 5.4 CARACTERIZACIÓN MINERALOQUÍMICA POR MICROSONDA

Para validar los resultados obtenidos se realizó una caracterización mineraloquímica *in situ*, mediante el uso de microsonda electrónica (EPMA), la cual permite determinar la composición cuantitativa de la fase mineral en estudio. Para ello, se seleccionaron en la muestra AZ-M12-T2-C40-A, 6 granos de glauconita previamente reconocidos por la caracterización convencional, y se realizaron en cada grano de 3 a 7 análisis puntuales, detallados en la Figura 5.18.



**Figura 5.18:** Granos de glauconita analizados por EPMA. A) En el grano de glauconita 1 se analizaron 3 puntos. B) En el grano 2 se analizaron 7 puntos, mientras que en el grano 3 se estudiaron 3 puntos. C) En el grano 4 se analizaron 5 puntos, en el grano 5 realizaron 7 análisis, y finalmente, en el grano 6 se estudiaron 5 puntos.

Los resultados obtenidos mediante EPMA de los granos de glauconita se presentan en la Tabla 9. En promedio, las composiciones químicas de todos los granos analizados corresponden a 51.2% en peso de  $\text{SiO}_2$ , 12.5% en peso de  $\text{AlO}_3$ , 14.5% en peso de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 3.2% en peso de  $\text{MgO}$  y 6.9% en peso de  $\text{K}_2\text{O}$ . Los contenidos menores pertenecen a  $\text{CaO}$  (0.5% en peso),  $\text{Na}_2\text{O}$  (0.2% en

peso), F (0.2% en peso) y TiO<sub>2</sub> (0.2%). Las concentraciones de MnO y Cl se encuentran por debajo del límite de detección (<LoD).

**Tabla 9: Composición química (% en peso) de los granos de glauconita medidos por análisis de microsonda electrónica (EPMA).**

	% en peso (%wt)										
	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	MgO	Cl	TiO <sub>2</sub>
G1	0.1	50.9	8.3	7.6	0.6	<LoD	19.0	0.2	3.2	<LoD	0.1
G2	0.1	50.8	13.4	6.7	0.5	<LoD	13.0	0.3	3.1	0.1	0.2
G3	0.2	50.5	14.1	6.4	0.4	<LoD	11.2	0.3	3.2	<LoD	0.2
G4	0.2	51.4	13.6	6.8	0.5	<LoD	13.8	0.3	3.4	<LoD	0.2
G5	0.2	51.7	12.6	6.9	0.6	0.1	15.2	0.1	3.2	<LoD	0.1
G6	0.2	51.6	13.0	7.0	0.6	<LoD	14.7	0.2	3.2	0.1	0.1

A partir de estos resultados, se puede observar que los granos de glauconita analizados son enriquecidos en K en comparación con el Na, además de ser ricos en Fe (14.5% en peso). Tanto el TiO<sub>2</sub> como el MnO se atribuyen a impurezas minerales distintivas.

## 6. DISCUSIÓN

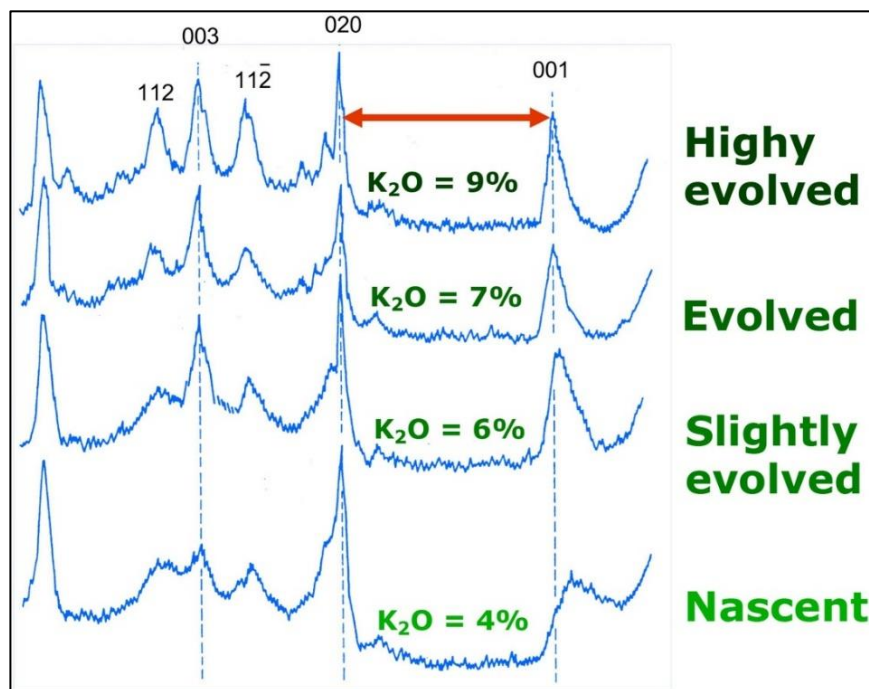
Se aplicó una hoja de ruta de caracterización mineral convencional detallada y avanzada aplicando microscopía óptica, XRD, SEM-EDS, EPMA y complementada mediante LIBS. Todo este trabajo se hizo con el propósito de: (i) caracterizar los granos verdes y su modo de ocurrencia, diferenciando glauconita, clorita, illita y esmectita (ii) describir las características de la glauconita identificadas en la muestra de testigo de corona del pozo RCG ZG-1M del bloque Arenal.

### 6.1 NOMENCLATURA, COMPOSICIÓN Y RECONOCIMIENTO DE LA GLAUCONITA

El término “glauconita” ha sido motivo de discusión, utilizado comúnmente para designar los granos verdes, pero también como nombre de una especie mineral. Odin & Fullagar (1988) proponen una distinción entre estos usos, sugiriendo el término “glauconia” para referirse a las facies glauconíticas (granos verdes) y el término “minerales glauconíticos” para hacer referencia a los minerales que lo componen y su grado de su evolución. En muchos casos, la interpretación de los resultados analíticos en dataciones radiométricas depende del tipo de glauconita analizada. Finalmente, el término “mica glauconítica” para hacer mención del miembro final de esta mica (Odin & Fullagar, 1988). En este trabajo, se ha optado por utilizar la denominación “granos verdes” en la caracterización petrográfica, cuando no se puede confirmar si la ocurrencia en forma de grano corresponde a glauconita o clorita, en lugar de emplear el término “glauconia”. Asimismo, se ha utilizado el término “glauconita” para englobar tanto a la mica glauconítica como a los minerales que la componen, después de confirmarse su presencia por un análisis de química elemental.

La glauconita es generalmente considerada un producto de la autogénesis marina, asociada comúnmente a depósitos transgresivos, típicamente en formas de agregados de arcilla verde, en rocas sedimentarias, que varían en edad desde el Paleoproterozoico tardío hasta el Holoceno. No obstante, el fuerte aumento de registros de glauconita desde el Cretácico en adelante está posiblemente relacionada con la disponibilidad de sustrato adecuado que, dependiendo de sus características de porosidad y permeabilidad, el contenido de Fe y K puede variar. Según los resultados obtenidos por EPMA para los granos de glauconita un 14.5% en peso total de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 6.9% en peso de  $\text{K}_2\text{O}$  y 12.5% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , difieren del contenido esperado para las glauconitas del Cenozoico que contienen en su mayoría más del 20% de total de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , un alto contenido de  $\text{K}_2\text{O} > 8\%$  en peso y un menor contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (~7% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). En general, se reporta una relación inversa entre el contenido total del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , pero en este caso no se observa.

Por otro lado, el contenido de  $K_2O$  en los granos de glauconita es una medida del grado de evolución, que también se puede observar en XRD (Figura 6.1). Según los resultados obtenidos, los granos de glauconita analizados se pueden clasificar como evolucionados (6-8% en peso  $K_2O$ ) según el proceso de glauconitización propuesto por Odin (1988), en esta etapa el crecimiento de la arcilla se produce principalmente a un ritmo más rápido en la región central de los granos, lo que da como resultado un agrandamiento del volumen inicial y el desarrollo de grietas en la región externa. El grado de madurez alcanzado por el mineral está relacionado con el tiempo de residencia de los granos cerca de la interfaz sedimento-agua, en este contexto la velocidad de sedimentación es importante. Un grano altamente evolucionado se estima un tiempo de residencia de  $10^5$ - $10^6$  años y, por lo tanto, generalmente se consideran como un indicador de rupturas significativas en la depositación (Banerjee *et al.*, 2016). La glauconitización, controlada por difusión química, sólo se completa en entornos con baja tasa de sedimentación (Meunier & El Albani, 2007). Si bien, el análisis por microsonda electrónica se realizó en más de 150 granos verdes entre las muestras AZ-M10-T2-C31-A y AZ-M12-T2-C40-A, sólo se utilizaron 6 granos de esta última, ya que el objetivo era complementar los resultados obtenidos por SEM-EDS.



**Figura 6.1:** Difractogramas XRD que muestran el aumento progresivo del contenido de K en el proceso de glauconitización combinado con la disminución de la distancia entre los picos 020 y 001. Extraído de: Rubio & López-Pérez (2024).

No obstante, si se quiere realizar un análisis más detallado, es importante considerar que las propiedades cristaloquímicas de la glauconita son sensibles a las condiciones fisicoquímicas locales de su entorno deposicional. Esto se refleja en su capacidad para incorporar diversos iones (K, Al, Fe y Mg) en su estructura, lo que, como observamos por SEM-EDS y petrografía, se traduce en variaciones de tonalidades. Dentro de estos elementos, el K y Fe son elementos cruciales. El Fe llega al mar desde ambientes fluviales como Fe detrítico, y desde volcanes y zonas de rift como Fe juvenil. Una fracción significativa de Fe continental queda inmovilizada cerca de las desembocaduras de los ríos, debido a las altas tasas de sedimentación. En presencia de materia orgánica o H<sub>2</sub>S, el hierro sufre una reducción y se convierte en Fe<sup>2+</sup> soluble. En estas circunstancias puede precipitar como pirita o migrar al agua de mar (Rubio & López-Pérez, 2024; Scheibelhofer *et al.*, 2022). Por otro lado, el aporte de agua dulce disminuye la actividad del ion K y hace la glauconita autóctona sea pobre en K, pobre en Fe y rica en Al, formándose en profundidades de 0 a 10 m (Banerjee *et al.*, 2016).

La glauconita puede proporcionar información sobre el ambiente de depositación, pero su correcta identificación es importante antes de extraer conclusiones. Según los resultados obtenidos, la morfología de la glauconita puede variar y no necesariamente presentar un hábito peloidal. En luz polarizada plana, se observaron diferentes tonos de verde, que varían desde verde claro y verde oliva hasta verde oscuro con matices azulados, con un leve pleocroísmo. Bajo nicoles cruzados, los granos son criptocristalinos y la birrefringencia es difícil de estimar, ya que los colores naturales tienden a enmascarar los colores de interferencia (ver Figura 5.8).

## **6.2 RECONOCIMIENTO DE GRANOS VERDES A ESCALA DE TESTIGO**

A nivel de corona identificar los granos verdes, dentro de ellos la glauconita, requiere una combinación de técnicas que permitan validar su presencia y evaluar sus características mineralógicas. A continuación, se discuten las ventajas y limitaciones de las técnicas utilizadas en este estudio:

La microscopía óptica ofrece una identificación preliminar de los granos verdes, permitiendo observar su modo de ocurrencia y distribución mediante las diferentes propiedades ópticas que se generan por la interacción luz-muestra. No obstante, como se mencionó previamente, la identificación visual de la glauconita sigue siendo tentativa. Asimismo, arcillas como illita o illita-

esmeclita no pueden diferenciarse con este método. En consecuencia, esta técnica solo permite una semi-cuantificación de los minerales presentes.

XRD permite la identificación de minerales mediante el análisis de su estructura cristalina, complementando los resultados obtenidos por microscopía óptica, al detallar incluso las arcillas presentes. Sin embargo, su interpretación depende en gran medida de la experiencia del profesional responsable. En este estudio, la glauconita se identificó sólo en el análisis de roca total, ya que en el método de separación de arcillas se favorece la identificación de illita. Este método pierde la variable de distribución y modo de ocurrencia del mineral, al mismo tiempo que extiende los tiempos de análisis con una preparación de muestra irreversible. El resultado obtenido por esta técnica es una semicuantificación de los minerales presentes, que al poseer un límite de detección de ~1% (% en peso), impide detectar impurezas, como las presentes en los granos de glauconita. Asimismo, al no estar calibrada con un estándar, no puede considerarse como un método completamente cuantitativo, pero sí como en una herramienta confiable en términos cualitativos.

SEM-EDS fue fundamental para diferenciar glauconita de clorita a través de la química elemental puntual. No obstante, al igual que XRD, el proceso de preparación de muestra es extenso y los resultados obtenidos son una semicuantificación de los elementos presentes en el mineral.

La técnica LIBS permitió reconocer la distribución de los granos verdes mediante marcadores químicos como K, Al, Fe, Mg, Ca y Na. En el contexto de sondaje, LIBS se destaca como una técnica mineraloquímica *in situ* y no destructiva. Para el caso de estudio, la identificación de clorita y glauconita fue compleja, especialmente cuando se encontraban dispersos, o en tamaños muy pequeños. En el caso de las arcillas, su distribución se identificaba de manera más clara cuando se encontraban en agregados, no así, cuando se encontraban diseminadas o en asociación con otras arcillas.

Al interpretar los resultados de las imágenes de distribución elemental, se observaron señales altas y moderadas de K, Fe, Mg, Al, Ca y Na, que fueron atribuidas a la presencia de interestratificados illita-esmeclita (I/S), junto con clorita e illita. Según Drief & Nieto (2000), para que se produzca la transformación de esmeclita en illita durante la diagénesis, es necesario que previamente la esmeclita de Ca-Na se transforme en esmeclita K. En este proceso, el enriquecimiento de K de la esmeclita es mayor que el necesario para la formación de la illita posteriormente. Durante la diagénesis, además de la transformación esmeclita-illita ocurre una pérdida sustancial concomitante de Si junto con Ca y Na. De acuerdo con lo anterior, se intentó

correlacionar la distribución de estos minerales: albita (Na, Al, Si y O) y cuarzo (Si, O). Sin embargo, fue difícil de realizar, posiblemente están en conjunto con los interstratificados illita-esmectita.

Por otro lado, no se descarta la posibilidad de la presencia de illita férrica y esmectita glauconítica, mientras que la variedad esmectita Fe, aunque forma parte de este dominio composicional contiguo, es poco probable que esté presente según los resultados DRX. En consecuencia, es difícil distinguir estos minerales sólo sobre la base de la composición de los elementos principales (Banerjee *et al.* 2016).

En este contexto, se comprende la complejidad de la matriz mineral, y que se dificulta de resolver aplicando LIBS, considerado el tamaño del spot (~200  $\mu\text{m}$ ) utilizado. Esta limitación podría ser superada con el uso de micro-LIBS (10-20  $\mu\text{m}$  tamaño de spot), ya que su mayor resolución espacial permitiría un análisis más preciso y selectivo de áreas específicas, minimizando la interferencia de señales por elementos cercano del entorno mineralógico. Asimismo, con un spot más pequeño, se tendría un mayor control sobre el análisis, lo que facilitaría la reducción del potencial del láser, lo suficiente para que los metales, semimetales y no metales se puedan ionizar, al mismo tiempo que las señales de los elementos alcalinos y alcalinotérreos se atenúen.

EPMA por su parte, permitió un análisis cuantitativo detallado in situ de la composición de la glauconita, permitiendo determinar el contenido de los elementos mayoritarios constituyentes e incluso impurezas (trazas) de MnO y TiO<sub>2</sub> en los granos de glauconita. Sin embargo, su análisis está limitado por las condiciones operacionales de alto vacío, muestra reducida (cortes transparentes) y la complejidad para determinar elementos ligeros, dificultando el análisis directo en una campaña de sondaje.

Los resultados obtenidos demuestran una correcta caracterización de los granos verdes, y remarcan la necesidad de utilizar múltiples técnicas analíticas para una caracterización avanzada. Inicialmente, se recurrió a la microscopía óptica para distinguir glauconita de clorita, aunque su identificación fue tentativa. Por lo cual, para confirmar la presencia de cada mineral, se utilizó XRD, que logró detectar la variedad clorita chamosita. Sin embargo, no se descartó la presencia de clinocloro debido a la superposición de los espectros. Los análisis de difracción detectaron la variedad de chamosita. Asimismo, se confirmó la presencia de glauconita. Una vez reconocida la presencia de estos minerales, fue necesario identificar su modo de ocurrencia y distribución. Es por esto, que se empleó SEM-EDS lo que permitió correlacionar las observaciones microscópicas con

la química mineral, obteniendo abundancias relativas de los elementos, que fueron complementados con los resultados de microsonda en el caso de la glauconita.

Finalmente, el análisis mediante LIBS permitió reconocer distribuciones elementales, sugiriendo posibles distribuciones de los minerales. Aunque los resultados obtenidos no resolvieron completamente la presencia de arcillas con intensidades medias-altas de Al, Fe, Mg, Na, una solución factible sería el uso combinado y simultáneo de EPMA con LIBS, lo que permitiría mejorar la caracterización de los granos verdes.

En la actualidad, una herramienta alternativa que podría ser útil para la caracterización mineral de arcillas, in situ en campañas de sondaje, sería el uso de las cámaras hiperspectrales (espectroscopía IR). Este método no destructivo, rápido y libre de contaminación permitiría optimizar los tiempos operacionales de caracterización y suplir algunas de las brechas identificadas por los métodos convencionales estudiados en esta memoria, lo que permitiría el reconocimiento indirecto de los minerales arcillosos, además de entregar una distribución mineral de la superficie de la muestra.

### **6.3 IMPLICANCIAS DE LOS GRANOS VERDES EN LA EXPLORACIÓN DE HIDROCARBUROS**

La identificación de la glauconita en el subsuelo es importante para interpretar el ambiente deposicional, realizar correlaciones estratigráficas, dataciones, rastreo de discordancias y explorar la química tanto de las rocas fuentes como del yacimiento. Existen varios yacimientos de hidrocarburos donde la litología son areniscas glauconíticas, como Colombia, Ecuador, Perú, Venezuela, Australia, China oriental, el Mar del Norte, Estados Unidos, Canadá, Arabia Saudita e Irlanda. (Díaz *et al.*, 2003).

Díaz *et al.* (2003) estudia cinco litologías de la Formación Caballos, Colombia (Aptiano-Albiano) que contienen cantidades variables de glauconita. Su objetivo es determinar la calidad del reservorio a través de la porosidad y permeabilidad, adicionando la variable impedancia, de esta manera concluye que las wackestone glauconíticas y limolitas cuarzosas son malas rocas reservorios. Por otro lado, las areniscas cuarzosas presentan las mejores propiedades de reservorio, con alta porosidad y permeabilidad. Sin embargo, la presencia de glauconita en estas areniscas cuarzosas reduce la permeabilidad en muestras de porosidad similar, lo que afecta negativamente

la calidad del reservorio. Adicionalmente, la presencia de carbonatos con glauconita reduce aún más la permeabilidad y también disminuye la porosidad.

Desde el punto de vista paleoambiental la glauconita se asocia con ambientes marinos abiertos (hemi) pelágicos con bajas tasas de sedimentación, comúnmente vinculados a secuencias transgresivas. Los cambios eustáticos en el nivel del mar favorecen la formación de glauconita en condiciones transgresivas, ya que un rápido aumento del nivel relativo del mar disminuye el aporte terrígeno y promueve bajas de sedimentación, lo que lleva a un proceso de soterramiento más lento. El ambiente más favorable para el proceso de glauconitización es ligeramente alcalino (pH: 7-8) y condiciones débilmente reductoras ( $E_h = 0-200$ ). Sin embargo, este proceso puede verse interrumpido por variaciones en el nivel del mar y el soterramiento. En una fase regresiva, los granos pueden exponerse a un ambiente más oxidante, lo que favorece la goethización. Por el contrario, en una fase transgresiva se puede propiciar la fosfatación dada por las condiciones de poco oxígeno y abundante materia orgánica. En cuanto, a la temperatura de formación, la glauconita se produce a temperaturas inferiores a  $15^{\circ}\text{C}$  e incluso a  $7$  o  $4^{\circ}\text{C}$ . Según Baldermann et al. (2013), las bajas temperaturas en ambientes marinos profundos desaceleran la tasa de conversión de esmectita a glauconita, haciendo que la formación de glauconita en aguas someras sea significativamente más rápida (aproximadamente 5 veces más rápida) (Rubio & López-Pérez, 2024; Baïoumy *et al.*, 2020).

Por otro lado, los resultados obtenidos indican que las cloritas analizadas corresponden a la variedad chamosita, identificada inicialmente mediante XRD y corroborado posteriormente por SEM-EDS, que mostró altos contenidos de Fe en los granos. Estos elevados niveles de Fe, junto con concentraciones medias-altas de Mg, son característicos de cloritas formadas en ambientes marinos con poco oxígeno. Asimismo, el modo de ocurrencia de este mineral era variable, encontrándose, alterando líticas volcánicas y minerales como plagioclasa. En la muestra AZ-M11-T2-C37-A, los análisis por SEM-EDS corroboraron que la clorita se encontraba como cemento entre granos, formando parte de la matriz de manera diseminada y también como componente detrítico, es decir, en forma de grano mineral. Como se mencionó anteriormente, sólo la clorita que recubre granos es buena para la calidad del reservorio, ya que detiene el crecimiento de cemento de cuarzo, inhibiendo la pérdida de porosidad. En cambio, la clorita que rellena poros y los líticas ricos en clorita reducen tanto la porosidad como la permeabilidad, afectando de manera negativa la calidad del reservorio (Worden *et al.* 2020).

Las esmectitas, un grupo complejo de minerales arcillosos constituye cerca del 25% del cemento arcilloso, lo que representa un problema para la calidad del yacimiento. Estos minerales suministran material para otros procesos diagenéticos como la illitización, la cementación de cuarzo y el crecimiento de zeolitas. La presencia de esmectita en la red de poros del yacimiento puede ser muy perjudicial en la calidad del yacimiento, porque suelen contener mucha microporosidad ineficaz. Estas arcillas generalmente no se depositan junto a sedimentos no marinos o marinos someros, pero pueden incorporarse al sedimento por bioturbación, deformación de sedimentos blandos e infiltración de partículas finas. También pueden desarrollarse como minerales autógenos debido a la descomposición continua de granos líticos inestables (Mckinley *et al.*, 2003).

Finalmente, la presencia de illita autógena, que se desarrolla generalmente recubriendo granos y formando puentes en los poros intergranulares, provoca una disminución en la permeabilidad al obstruir los espacios porosos (Lemon & Cubitt, 2003).

## 7 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

1. Se logró caracterizar correctamente la mineralogía de la Zona Glauconítica en el pozo RCG ZG-1M e identificar los minerales constituyentes de los granos verdes: clorita, illita, esmectita y glauconita, mediante microscopía óptica, XRD, SEM-EDS y técnicas complementarias como la microsonda electrónica. La caracterización mineralógica y mineraloquímica de la glauconita, permitió clasificar los granos como evolucionados (6-8% en peso de  $K_2O$ ). Asimismo, el cambio en las propiedades de la glauconita está influenciada por la disponibilidad de elementos (K, Fe, Al, Mg) para el proceso de glauconitización, que se incorporan fácilmente en su estructura, lo que se traduce en su variabilidad de tonalidades bajo el microscopio petrográfico.

2. Se logró establecer de manera indirecta, la distribución de ciertas fases minerales mediante imágenes de distribución elemental generadas por LIBS. Esta técnica, combinada con la caracterización convencional previa, permitió reconocer posibles zonas de distribución de illita, glauconita, clorita y illita-esmectita. No obstante, debido a la complejidad mineralógica de la matriz, se determinó que la agrupación de los minerales arcillosos en cúmulos, como en el caso de la clorita y glauconita, o en agregados, como la illita e illita-esmectita, permitió una aproximación más precisa de su distribución, en comparación con un modo de ocurrencia diseminado.

3. LIBS destaca como una técnica complementaria prometedora en la caracterización de las arcillas. No obstante, para estudios futuros, se recomendaría la utilización de micro-LIBS (~10-20  $\mu m$  tamaño de spot), lo que permitiría obtener una mejor resolución espacial, mayor precisión y selectividad en las áreas a estudio, minimizando la interferencia de señales de elementos cercanos en el entorno mineralógico. Además, la combinación de esta técnica con microsonda electrónica permitiría un reconocimiento cuantitativo preciso de pequeñas variaciones composicional, lo que facilitaría extrapolar con mayor exactitud la distribución mineral en las muestras.

## 8. REFERENCIAS

- Aedo, M. (2017). Interpretación geológica de los parámetros elásticos de la formación Zona Glauconítica obtenidos a partir de registros sísmicos de reflexión, bloque arenal, Tierra del Fuego. Memoria para optar al Título de Geólogo. Universidad de Chile, Departamento de Geología (Inédito): 160 pp. Santiago.
- Anzano, J.; Gornushkin, I.; Smith, B. & Winefordner, J. (2000). Laser-induced plasma spectroscopy for plastic identification. *Polymer engineering & science*. Vol. **40** (11): 2423-2429.
- Ayuba, S. & Saleh, R. (2024). Determination of Trace Metals in Petroleum Products Using Atomic Absorption Spectroscopy (AAS): A Case Study of Kaduna Refining and Petrochemical Company Nigeria. *Nile Journal of Engineering and Applied Science*, Vol. **2**(1): 0-0.
- Bacsik, Z.; Mink, J. & Keresztury, G. (2004). FTIR Spectroscopy of the Atmosphere. I. Principles and Methods. *Applied Spectroscopy Reviews*, Vol. **39**(3): 295–363.
- Baioumy, H.; Farouk, S. & Al-Kahtany, K. (2020). Paleogeographic, paleoclimatic and sea-level implications of glauconite deposits in Egypt: A review. *Journal of African Earth Sciences*, Vol. **171**,103944.
- Baldermann, A.; Warr, L.; Grathoff, G. & Dietzel, M. (2013). The rate and mechanism of deep-sea glauconite formation at the Ivory Coast–Ghana Marginal Ridge. *Clays and Clay Minerals*. Vol. **61**(3): 258-276.
- Banerjee, S.; Bansal, U. & Thorat, A. (2016). A review on palaeogeographic implications and temporal variation in glaucony composition. *Journal of Palaeogeography*. Vol **5**(1): 43-71.
- Bunaciu, A.; Udristoiu, E. & Aboul-Enein, H. (2015). X- Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. Vol. **45**(4): 289-299
- Biddle, K.; Uliana, M.; Mitchum JR; Fitzgerald, M.; Wright, R. (1986). Foreland Basins. Allen, P.; Homewood, P. editores. Exxon Production Research Company: 41-61.USA.
- Bjorlykke, K. (2010). Petroleum geoscience: From sedimentary environments to rock physics. Springer Science & Business Media: 501 pp. Oslo.
- Bulska, E. & Ruszczyńska, A. (2017). Analytical Techniques for Trace Element Determination. *Physical Sciences Reviews*. Vol. **2**(5),20178002.
- Castellanos, O. & Ríos, C. (2005). EPMA: Microsonda Electrónica; Principios de funcionamiento. *Revista Colombiana de Tecnologías de Avanzada*. Vol. **2** (6): 1-6
- Charles, B. & Fredeen, K. (1997). Concepts, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry. Perkin Elmer Corp: 1-33 pp. USA.
- Contreras, I. C.; Khodadadzadeh, M. & Gloaguen, R. (2021). Resolution enhancement for drill-core hyperspectral mineral mapping. *Remote Sensing*, Vol. **13**(12),2296.
- Davidson, M. W., & Abramowitz, M. (2002). Optical microscopy. *Encyclopedia of imaging science and technology*. Vol. **2**: 1106-1141.
- Desbois, G.; Urai, J.; Kukla, P.; Konstanty, J. & Baerle, C. (2011). High-resolution 3D fabric and porosity model in a tight gas sandstone reservoir: A new approach to investigate microstructures from mm- to nm-scale combining argon beam cross-sectioning and SEM imaging. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. Vol. **78** (2): 243-257.
- Diaz, E.; Prasad, M.; Mavko, G. & Dvorkin, J. (2003). Effect of glauconite on the elastic properties, porosity, and permeability of reservoir rocks. *The Leading Edge*. Vol. **22**(1): 42-45.
- Dott, R. (1964). Wacke, graywacke and matrix; what approach to immature sandstone classification?. *Journal of Sedimentary Research*. Vol.**34**(3): 625-632.

- Drief, A., & Nieto, F. (2000). Chemical composition of smectites formed in clastic sediments. Implications for the smectite-illite transformation. *Clay Minerals*. Vol. **35**(4): 665-678.
- Folk, R.L. (1968) *Petrology of Sedimentary Rocks*. Hemphill Publishing Co.: 179 pp. Austin.
- Folk, R.L. (1980). *Petrology of sedimentary rocks*. Hemphill Publishing Co.: 179 pp. Austin.
- Gallardo, R. (2014). Seismic Sequence Stratigraphy of a foreland unit in the Magallanes-Austral Basin, Dorado Riquelme block, Chile: Implications for deep-marine reservoirs. *Latin American Journal of Sedimentology and basin analysis*. Vol. **21**, (1): 49-64.
- Gauglitz G. & Vo-Dinh, T. (Ed.). (2003). *Handbook of spectroscopy*. John Wiley & Sons: 1156pp. Weinheim.
- Golab, A.; Knackstedt, M.; Averdunk, H.; Senden, T., Butcher, A. & Jaime, P. (2010). 3D porosity and mineralogy characterization in tight gas sandstones. *The leading edge*. Vol.**29**(12): 1476-1483.
- González, A.; Valderrama, J.; Gschaider, C.; Adaros, R.; Verdugo, M.; Canessa, N.; Pérez, A.; Velásquez, A.; Sánchez, J.; Ahumada, M. & González, M. (2018). Desarrollo del Play Tight gas Zona Glauconítica, bloque Arenal, Cuenca de Magallanes – Chile: Caso estudio. Desarrollo del play tight gas zona glauconítica, bloque Arenal, Cuenca de Magallanes – Chile: Caso estudio. Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos N°10, Mendoza.
- Gondim, T.; Guedes, J.; Ribeiro, L.; Lopes, G. & Matos, W. (2017). Optimization of a cloud point extraction procedure with response surface methodology for the quantification of dissolved iron in produced water from the petroleum industry using FAAS. *Marine pollution bulletin*. Vol. **114**(2): 786-791.
- Harmon, R. S. & Senesi, G. S. (2021). Laser-induced breakdown spectroscopy—a geochemical tool for the 21st century. *Applied Geochemistry*. Vol. **128**, 104929.
- Hörig, B.; Kühn, F.; Oschütz, F. & Lehmann, F. (2001). HyMap hyperspectral remote sensing to detect hydrocarbons. *International Journal of Remote Sensing*. Vol. **22**(8): 1413–1422.
- Ismail, A.; van de Voort, F. & Sedman, J. (1997). Chapter 4 Fourier transform infrared spectroscopy: Principles and applications. *Techniques and instrumentation in analytical chemistry*. Vol. **18**: 93-139.
- Ipohorski, M. & Bozzano, P. (2013). Microscopía electrónica de barrido en la caracterización de materiales. *Ciencia e investigación*. Vol. **63**(3): 43-53.
- Justo, Á. & Morillo, E. (1999). Técnicas de difracción de rayos X para la identificación cualitativa y cuantitativa de minerales de la arcilla. *Ciencia y Tecnología de Materiales*. Vol. **2**(1): 75-85.
- Lasue, J.; Wiens, R.; Clegg, S.; Vaniman, D.; Joy, K.; Humphries, S.; Mezzacappa, A.; Melikechi, N.; McInroy, R. & Bender, S. (2012). Remote laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for lunar exploration. *Journal of Geophysical Research: Planets*. Vol. **117**(E1).
- Lemon, N. & Cubitt, C. (2003). Illite fluorescence microscopy: a new technique in the study of illite in the Merrimelia Formation, Cooper Basin, Australia. *International Association of Sedimentology*. Vol. **34**: 411-424.
- Li, S., Song, W.; Fang, L.; Chen, Y.; Ghamisi, P. & Benediktsson, J. A. (2019). Deep learning for hyperspectral image classification: An overview. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*. Vol. **57**(9): 6690-6709.
- Lopez-Moreno, C.; Palanco, S. & Laserna, J. (2004). Remote laser-induced plasma spectrometry for elemental analysis of samples of environmental interest. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. Vol. **19**(11): 1479-1484.
- Krinsley, D.; Pye, K.; Boggs, S. & Tovey, N. (1998). Backscattered scanning electron microscopy and image analysis of sediments and sedimentary rocks. Cambridge University Press: 203 pp.

- Madejová, J. (2003). FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational spectroscopy*. Vol. **31**(1): 1-10.
- McKinley, J.; Worden, R. & Ruffell, A. (1999). Smectite in sandstones: a review of the controls on occurrence and behaviour during diagenesis. *International Association of Sedimentology*. Vol. **34**: 109-128.
- Melgarejo, J.; Proenza, J.; Galí, S. & Llovet, X. (2010). Técnicas de caracterización mineral y su aplicación en exploración y explotación minera. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*. Vol. **62**(1): 1-23.
- Mónaco, S.; López, L.; Rojas, H.; Lugo, P.; García, D. & Gastiel, J. (2003, September). Aplicaciones de la técnica de microsonda electrónica de rayos-x (EPMA) al estudio de rocas madres. *Simposio Bolivariano-Exploración Petrolera en las Cuencas Subandinas N°8* (pp. cp-33). European Association of Geoscientists & Engineers.: 33 pp.
- Moore, D. & Reynolds, R. (1997). *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford University Press: 376 pp. New York.
- Mpodozis, C.; Mella, P. & Padva, D. (2011). "Estratigrafía y megasecuencias sedimentarias en la cuenca Austral-Magallanes, Argentina y Chile". Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos N° 8. Instituto Argentino del Petróleo y el Gas. Actas **35**: 97-137. Mar del Plata.
- Natland, M.; González, E.; Cañon, A. & Ernst, M. (1974). A system of stages for correlation of Magallanes Basin sediments. *Geological Society of America, Memoir*. Vol. **139**: 126.
- Odin, G. (Editor.). (1988). Green marine clays: oolitic ironstone facies, verdine facies, glaucony facies and celadonite-bearing rock facies-a comparative study. Elsevier: 445 pp, Amsterdam.
- Odin, G. & Fullagar, P. (1988). Chapter C4 Geological Significance of the Glaucony facies. *Developments in sedimentology*. Vol. **45**: 295-332.
- Odom, I. E. (1984). Smectite clay minerals: properties and uses. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*. Vol. **311**: 391-409.
- Olsen, S.; Filby, R.; Brekke, T. & Isaksen, G. (1995). Determination of trace elements in petroleum exploration samples by inductively coupled plasma mass spectrometry and instrumental neutron activation analysis. *Analyst*. Vol. **120**(5): 1379-1390.
- Pettijohn, F.J.; Potter, P.E. & Siever, R. (1973) *Sand and Sandstones*. Springer Verlag, New York.
- Pinto, A.H. (2018). Portable X-ray fluorescence spectrometry: Principles and applications for analysis of mineralogical and environmental materials. *Aspects Min Miner Sci*. Vol. **1**(2).
- Pinto, J.; Vallejos, D.; González, A. (2022). Geología Sedimentaria y Diagénesis del reservorio gasífero no convencional paleoceno de la "Zona Glauconítica", Bloque Arenal, Tierra del Fuego, Chile. Congreso de exploración y desarrollo de hidrocarburos: Estratigrafía y Análisis de cuencas, N° 11. 315-337. Mendoza.
- Poirier, L.; Nelson, J.; Leong, D.; Berhane, L.; Hajdu, P. & Lopez-Linares, F. (2016). Application of ICP-MS and ICP-OES on the determination of nickel, vanadium, iron, and calcium in petroleum crude oils via direct dilution. *Energy & Fuels*. Vol. **30**(5): 3783-3790.
- Renau-Piqueras, J. & Faura, M. (1994). Principios básicos del microscopio electrónico de barrido. Técnicas de microscopía, micromanipulación y análisis de imagen (Méndez, J., Villanueva, E. & Rodríguez, A. editor.) Universidad de Coruña, Servicio de Publicaciones: 73-92. Valencia.
- Roman-Gonzalez, A. & Vargas-Cuentas, N. (2013). Análisis de imágenes hiperespectrales. *Revista ingeniería & Desarrollo*. Vol. **9**(35): 14-17.
- Ruan, F.; Zhang, T. & Li, H. (2019). Laser-induced breakdown spectroscopy in archeological science: a review of its application and future perspectives. *Applied Spectroscopy Reviews*. Vol. **54**(7): 573-601.

- Rubio, B. & López-Pérez, A. E. (2024). Exploring the genesis of glaucony and verdine facies for paleoenvironmental interpretation: A review. *Sedimentary Geology*. Vol. **461**,106579.
- Ruiz, J. L. (1981). La microsonda electrónica. Fundamentos, características y aplicaciones. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr*. Vol. **20**(3).
- Sanghapi, H.; Jain, J.; Bol'shakov, A.; Lopano, C.; McIntyre, D. & Russo, R. (2016). Determination of elemental composition of shale rocks by laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. Vol. **122**: 9-14.
- Schlumberger. (1989). *Principios/Aplicaciones de la Interpretación de Registros*. Schlumberger Limited: 207 pp.
- Środoń, J. (2006). Identification and Quantitative Analysis of Clay Minerals. *Developments in clay science*, Vol. **1**: 765-787.
- Triplehorn, D. (1965). Origin and significance of glauconite in the geologic sequence. *Tulsa Geological Society Digest*. Vol. **33**: 282-283.
- Van Loon, J. & Barefoot, R. (2013). Analytical methods for geochemical exploration. Academia Press Inc: 173 pp. London.
- Velde, B. (1995). Origin and mineralogy of clays: clays and the environment. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 334 pp. Berlín.
- Worden, R.; Griffiths, J.; Wooldridge, L.; Utley, J.; Lawan, A.; Muhammed, D.; Simon, N. & Armitage, P. J. (2020). Chlorite in sandstones. *Earth-Science Reviews*. Vol. **204**,103105.
- Yamashita, Y.; Nagase, S.; Kuroda, S. & Ashida, T. (2021). Reservoir characterization by X-ray fluorescence (XRF) analysis and machine learning in tight reservoir. *Journal of the Japanese Association for Petroleum Technology*. Vol. **86**(3):181.
- Ybáñez, A. & Hohl, T. (2014). Tight Gas. *Petrotecnia*. Vol. **56**(3):14-24.
- Washburn, K. E. (2015). Rapid geochemical and mineralogical characterization of shale by laser-induced breakdown spectroscopy. *Organic Geochemistry*. Vol. **83**: 114-117.
- Wentworth, C. K. (1922). A scale of grade and class terms for clastic sediments. *The journal of geology*. Vol. **30**(5): 377-392.
- Whittaker, E. (1923). On a New Method of Graduation. *Proceedings of the Edinburgh Mathematical Society*. Vol. **41**: 63-75.
- Zhang, R.; Qin, G. & Nie, M. (2022). Study on the Relationship between Chlorite Clay Film Diagenesis and Sedimentary Facies in Reservoir Sandstones. *Geofluids*. (1),5688817.