



**HAL**  
open science

# Etude de l'évolution diagenétique de la formation de la Vaca Muerta (Argentine) à différents niveaux de maturité

Philippine Rutman

► **To cite this version:**

Philippine Rutman. Etude de l'évolution diagenétique de la formation de la Vaca Muerta (Argentine) à différents niveaux de maturité. Géochimie. Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2022. Français. NNT : 2022PAUU3052 . tel-04190139

**HAL Id: tel-04190139**

**<https://theses.hal.science/tel-04190139v1>**

Submitted on 29 Aug 2023

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THESE

UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR  
École Doctorale des Sciences Exactes et leurs Applications

Présentée et soutenue le 15 décembre 2022  
par **Philippine RUTMAN**

Pour obtenir le grade de docteur  
de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour  
**Spécialité : Sciences de la Terre**

## Etude de l'évolution diagenétique de la formation de la Vaca Muerta (Argentine) à différents niveaux de maturité

### MEMBRES DU JURY

#### RAPPORTEURS

- Emmanuelle VENNIN Professeure, Université de Bourgogne, France
- Benjamin BRIGAUD Professeur, Université Paris-Saclay, France

#### EXAMINATEURS

- Catherine LEROUGE Docteur, BRGM, France
- Pierre PELLENARD Maître de conférences, Université de Dijon, France

#### DIRECTEUR

- Charles AUBOURG Professeur, Université de Pau et des Pays de l'Adour, France

#### CO-DIRECTEUR

- Guilhem HOAREAU Maître de conférences, Université de Pau et des Pays de l'Adour, France

#### CO-ENCADREMENTS

- Alain LEJAY Docteur, TotalEnergies
- Jean-Michel KLUSKA Docteur, TotalEnergies









*« La maturité, s'aperçoit-on, est intimement liée au fait de reconnaître "qu'on ne sait pas". »*

Mark Z. Danielewski – La maison des feuilles



## Remerciements

**Aux membres du jury, Emmanuelle VENNIN, Benjamin BRIGAUD, Catherine LEROUGE et Pierre PELLENARD**, qui m'ont fait l'honneur de lire et d'examiner mon travail, hommages respectueux.

**A Charles AUBOURG, Directeur de thèse**, pour sa disponibilité, ses remarques constructives et sa prise de décisions quand il le fallait, merci.

**A Guilhem HOUAREAU, Co-directeur de thèse**, pour son aide, ses conseils, sa diligence, son soutien constant et sa disponibilité sans quoi ce travail n'aurait pas été possible, merci.

**A Alain LEJAY, Co-encadrement de thèse**, pour l'opportunité qui m'a été donnée, son expertise, sa confiance et son soutien dans ce travail, merci.

**A Jean-Michel KLUSKA, Co-encadrement de thèse**, pour son aide, expertise, et soutien constant sans quoi ce travail n'aurait pas été possible, merci.

**A l'équipe du laboratoire L1 du CSTJF, Claire FIALIPS, Isabelle JOLIVET, Mélanie VAUTHRIN, et Dimitri RICHARD**, sans qui le travail expérimental rapporté dans ce manuscrit n'aurait pas été possible, pour leur aide immense, merci.

**A Eider HERNANDEZ-BILBAO, Anthon PADIN, Salomé MIGNIARD, Jessica SAIAG, Salomé LARMIER**, collègues et amis, pour nos échanges scientifiques et moins scientifiques, votre bienveillance et soutien, merci

**A Jean-Philippe MATHIEU et Antoine BERTONCELLO**, pour votre aide sur le terrain en Argentine, nos échanges scientifiques et votre bonne humeur, merci.

**A ma famille**, pour votre amour et votre soutien indéfectible, tous les jours de ma vie, pour votre confiance dans mes choix, merci.

**A mes amis**, pour le travail de correction, votre affection et votre présence après toutes ses années, merci.

**A Florian**, pour ton affection, ton soutien et ton accompagnement et ta présence, merci.



## Résumé

La Formation Vaca Muerta (bassin de Neuquén, Argentine) est une roche mère de la fin du Jurassique et début Crétacé qui a connu un regain d'intérêt depuis 2010 où l'on a montré que l'on pouvait y extraire des hydrocarbures de façon non conventionnelle. Depuis, cette formation est étudiée grâce à ses beaux affleurements, et aux abondantes carottes sédimentaires.

L'étude réalisée dans cette thèse est basée sur une approche couplée sédimentologique, minéralogique et géochimique d'échantillons de mudstones et de cendres volcaniques de surface et de subsurface à différents degrés de maturité. L'objectif est de décrire et d'étudier les transformations diagénétiques qui ont affectées les roches de Vaca Muerta, ainsi que les conditions d'enfouissement qui ont conduit à ces transformations.

L'étude de la caractérisation pétrographique et minéralogique des faciès de la formation Vaca Muerta a révélé que ces mudstones, ou shales en anglais, étaient dominés par une association de trois lithologies dominantes : carbonaté, mixte carbonate siliceux et mixte siliceux, en fonction de la proportion variable de calcite (~15-45%), de quartz (~20-40%), d'albite (~8-20%) et de minéraux argileux (~15-25 %). Les lithologies mixtes siliceuses sont les plus riches en matière organique (2-8 % en poids).

Les observations pétrographiques de la paragenèse, couplées à la géochimie, ont permis de déterminer une séquence diagénétique pour les mudstones de Vaca Muerta. La diagenèse précoce comprend la précipitation de pyrite, de calcite, d'apatite, de quartz, de kaolinite, ainsi que les premiers stades de l'illitisation des smectites. Les processus diagénétiques tardifs (> 70°C) comprennent l'illitisation des interstratifiés I/S, l'albitisation des feldspaths plagioclases, la précipitation de calcite, de dolomite, de quartz, de pyrite et de chlorite.

L'observation et la caractérisation des cendres volcaniques présentes dans la Vaca Muerta ont permis de décrire deux faciès distincts : les CRAB (Clay Rich Ash Beds, riches en minéraux argileux) et les CCAB (Calcite Cemented Ash Beds, riches en calcite). Ces faciès résultent d'un volcanisme calco-alcalin andésitique-rhyodacitique et sont caractérisés par une paragenèse minérale et une évolution diagénétique distinctes, probablement liées aux différences texturales et au contenu distinct en verre volcanique et en microphénocristaux. La principale distinction entre les CRAB et les CCAB est la cimentation carbonatée précoce, pré-compaction, qui a préservé les textures primaires des éclats de verre dans les CCAB.

**Mots clés** : Vaca Muerta, Bassin de Neuquén, Diagenèse, Cendres volcaniques, Mudstone, Minéralogie, Pétrographie, Géochimie, Sédimentologie.



## Asbtract

The Vaca Muerta Formation (Neuquén Basin, Argentina) is a late Jurassic-early Cretaceous source rock that has received renewed interest since 2010 when it was shown that hydrocarbons could be extracted from it non-conventionally. Since then, this formation has been studied thanks to its beautiful outcrops and abundant sedimentary cores.

The study carried out in this thesis is based on a coupled sedimentological, mineralogical and geochemical approach of surface and subsurface mudstone and volcanic ash samples at different degrees of maturity. The objective is to describe and study the diagenetic transformations that affected the Vaca Muerta rocks, as well as the burial conditions that led to these transformations.

The study of the petrographic and mineralogical characterization of the facies of the Vaca Muerta formation revealed that these mudstones, or shales, were dominated by an association of three dominant lithologies: carbonate, mixed carbonate-silica and mixed silica, depending on the variable proportion of calcite (~15-45%), quartz (~20-40%), albite (~8-20%) and clay minerals (~15-25%). The mixed siliceous lithologies are the richest in organic matter (2-8 wt%).

Petrographic observations of paragenesis, coupled with geochemistry, have allowed the determination of a diagenetic sequence for the Vaca Muerta mudstones. Early diagenesis includes the precipitation of pyrite, calcite, apatite, quartz, kaolinite, and the early stages of illitisation of smectites. Late diagenetic processes (>70°C) include illitisation of I/S interlayers, albitisation of plagioclase feldspars, precipitation of calcite, dolomite, quartz, pyrite and chlorite.

The observation and characterization of the volcanic ash present in the Vaca Muerta have made it possible to describe two distinct facies: the CRAB (Clay Rich Ash Beds) and the CCAB (Calcite Cemented Ash Beds). These facies result from andesitic-rhyodacitic calc-alkaline volcanism and are characterized by distinct mineral paragenesis and diagenetic evolution, probably related to textural differences and distinct volcanic glass and microphenocrystals content. The main distinction between the CRAB and CCAB is the early carbonate cementation, pre-compaction, which preserved the primary textures of the glass chips in the CCAB.

**Keywords:** Vaca Muerta, Neuquén Basin, Diagenesis, Volcanic ash, Mudstone, Mineralogy, Petrography, Geochemistry, Sedimentology.



# Table des matières

REMERCIEMENTS .....	II
RESUME .....	IV
ASBTRACT .....	VI
TABLE DES ILLUSTRATIONS.....	XIV
TABLE DES TABLEAUX.....	XXII

## **INTRODUCTION GENERALE..... 2**

## **CHAPITRE I TERMINOLOGIE ET CARACTERISATION DES MUDSTONES... 12**

I	INTRODUCTION .....	13
II	MODELES ET TERMINOLOGIE DE CLASSIFICATION DES ROCHES SEDIMENTAIRES FINES.....	14
	<i>II.1 Introduction.....</i>	<i>14</i>
	<i>II.2 Classification texturale.....</i>	<i>16</i>
	II.2.1 Classification granulométrique .....	16
	II.2.2 Classification stratigraphique .....	18
	<i>II.3 Classification compositionnelle.....</i>	<i>19</i>
	II.3.1 Classification minéralogique .....	20
	II.3.2 Classification en fonction des assemblages de grains .....	22
	<i>II.4 Synthèse.....</i>	<i>23</i>
III	MINERALOGIE DES MUDSTONES.....	24
	<i>III.1 Les constituants détritiques.....</i>	<i>30</i>
	<i>III.2 Les constituant biogéniques.....</i>	<i>31</i>
	<i>III.3 Les produits diagénétiques.....</i>	<i>32</i>
IV	LES ENVIRONNEMENTS DE DEPOTS.....	33
	<i>IV.1 Les environnements marins.....</i>	<i>33</i>
	IV.1.1 Les environnements marins peu profonds.....	33
	IV.1.2 Les environnements marins profonds.....	34
	<i>IV.2 Les environnements lacustres.....</i>	<i>36</i>
V	CARACTERISTIQUES PETROPHYSIQUES DES MUDSTONES : POROSITE ET PERMEABILITE .....	38
	<i>V.1 La porosité.....</i>	<i>38</i>
	<i>V.2 La perméabilité.....</i>	<i>40</i>
VI	LA DIAGENESE DES MUDSTONES MARINS RICHES EN MATIERE ORGANIQUE .....	42
	<i>VI.1 Généralité.....</i>	<i>42</i>
	<i>VI.2 Diagenèse de la matière organique.....</i>	<i>44</i>
	VI.2.1 La matière organique marine.....	44
	VI.2.2 La diagenèse précoce.....	45
	VI.2.3 La diagenèse d'enfouissement.....	48
	<i>VI.3 Diagenèse des mudstones.....</i>	<i>51</i>
	VI.3.1 La diagenèse précoce.....	51
	VI.3.2 La diagenèse d'enfouissement.....	53
	VI.3.3 Exemple de séquence paragénetique.....	56
VII	SYNTHESE.....	59

## CHAPITRE II CONTEXTE GEOLOGIQUE DU BASSIN DE NEUQUEN ET DE LA FORMATION VACA MUERTA .....61

I	LE BASSIN DE NEUQUEN.....	62
I.1	<i>Contexte morpho-structural.....</i>	62
I.2	<i>Contexte tectono-sédimentaire.....</i>	64
I.2.1	L'extension et magmatisme pré-rift (Permien-Trias).....	66
I.2.2	La phase syn-rift (Trias-Sinémurien).....	66
I.2.3	La phase post rift (Jurassique moyen-Crétacé inférieur).....	67
I.2.3.a	Le groupe Cuyo (Hettangien supérieur - Callovien inférieur).....	68
I.2.3.b	Le Groupe Lotela (Callovien – Oxfordien).....	69
I.2.3.c	Le groupe Mendoza (Kimméridgien inférieur - Barrémien supérieur).....	70
I.2.4	La phase d'avant-pays (Crétacé supérieur -Oligocène).....	73
I.2.4.a	Le groupe Rayoso (Aptien inférieur-Albien moyen).....	74
I.2.4.b	Le groupe Neuquén (Cénomaniens - Campanien inférieur).....	75
I.2.4.c	Le groupe Malargüe (Campanien – Paléocène).....	76
II	LA FORMATION DE LA VACA MUERTA.....	78
II.1	<i>Définition.....</i>	78
II.2	<i>Contexte géologique.....</i>	81
II.2.1	Chronostratigraphie.....	81
II.2.2	Contexte paléogéographique.....	82
II.2.3	Les structures majeures.....	84
II.3	<i>Potentiel pétrolier.....</i>	87
II.4	<i>Description des faciès.....</i>	90
II.4.1	Introduction.....	90
II.4.1.a	Les faciès de bassin profond.....	92
II.4.1.b	Les hétérogénéités.....	95

## CHAPITRE III MATERIELS ET METHODES D'ANALYSES ..... 100

I	LOCALISATION DE LA ZONE D'ETUDE ET ECHANTILLONNAGE.....	101
I.1	<i>Localisation.....</i>	101
I.1.1	Les puits.....	101
I.1.2	L'affleurement de Mallín de los Caballos.....	103
I.2	<i>Stratigraphie de l'intervalle d'étude.....</i>	106
I.3	<i>Echantillonnage.....</i>	108
I.3.1	Etude diagénétique des faciès distaux de la Vaca Muerta.....	108
I.3.1.a	Echantillonnage puit.....	110
I.3.1.b	Echantillonnage terrain.....	115
I.3.2	Etude diagénétique des cendres volcaniques de la Vaca Muerta.....	118
II	ANALYSE PETROGRAPHIQUE.....	120
II.1	<i>Microscopie optique.....</i>	120
II.2	<i>Observation par microscopie électronique à balayage.....</i>	120
II.3	<i>Cartographies minéralogiques.....</i>	121
II.3.1	Acquisition QEMSCAN.....	121

II.3.2	Cartographie élémentaire .....	124
III	MINERALOGIE QUANTITATIVE.....	125
III.1	Analyse Bulk XRD-XRF .....	125
III.2	Analyse WS-QEMSCAN®.....	126
III.3	Analyse chimique quantitative.....	127
IV	GEOCHIMIE .....	128
IV.1	Analyse des éléments majeurs, traces et REE.....	128
IV.1.1	Analyses des éléments majeurs par ICP-OES.....	128
IV.1.2	b) Analyse des éléments traces par ICP-MS .....	128
IV.2	Analyses des isotopes du carbone et de l'oxygène .....	129

## CHAPITRE IV ETUDE DIAGENETIQUE DES FACIES DISTAUX DE LA VACA MUERTA A DIFFERENTS DEGRES DE MATURITE ..... 132

I	MINERALOGIE .....	133
I.1	Assemblage minéralogique et sédimentologie .....	133
I.1.1	La matière organique .....	136
I.1.2	La calcite.....	136
I.1.2.a	Variation minéralogique par facies .....	136
I.1.2.b	Variation minéralogique par puits .....	136
I.1.1	Le quartz.....	141
I.1.1.a	Variation minéralogique par facies .....	141
I.1.1.b	Variation minéralogique par puits .....	141
I.1.2	Les argiles .....	141
I.1.2.a	Variation minéralogique par facies .....	141
I.1.2.a	Variation minéralogique par puits .....	142
I.1.3	L'albite.....	142
I.1.3.a	Variation minéralogique par facies .....	142
I.1.3.b	Variation minéralogique par puits .....	142
I.1.4	La dolomite.....	142
I.1.4.a	Variation minéralogique par facies .....	142
I.1.4.b	Variation minéralogique par puits .....	143
I.1.5	Minéralogie et environnement sédimentaire .....	143
I.2	Observation et description des phases minérales.....	145
I.2.1	Calcite .....	145
I.2.1.a	Origine détritique.....	145
I.2.1.b	Origine authigène.....	145
I.2.2	Dolomite .....	147
I.2.1	Phyllosilicates.....	149
I.2.1.a	Illite, Illite/smectite.....	149
I.2.1.b	Kaolinite.....	151
I.2.1.c	Chlorite .....	153
I.2.2	Quartz.....	155
I.2.2.a	Origine détritique.....	155
I.2.2.b	Origine biogénique .....	155

I.2.2.c	Origine authigène .....	155
I.2.3	Pyrite .....	158
I.2.4	Apatite .....	160
I.2.4.a	Origine biogénique .....	160
I.2.4.b	Origine authigène.....	160
I.2.5	Albite.....	162
I.2.6	La matière organique .....	164
II	SEQUENCE PARAGENETIQUE ET DISCUSSION.....	166
II.1	<i>Processus diagénétiques précoces (Eogenèse)</i> .....	166
II.1.1	Pyrite .....	166
II.1.2	Calcite .....	167
II.1.3	Apatite.....	169
II.1.4	Quartz.....	170
II.1.5	Kaolinite .....	172
II.2	<i>Processus diagénétique d'enfouissement (mésogenèse)</i> .....	173
II.2.1	Albite.....	173
II.2.2	Carbonates.....	175
II.2.2.a	Calcite .....	175
II.2.2.b	Dolomite.....	176
II.2.3	Interstratifiés Illite/Smectite (I/S) .....	177
II.2.1	Pyrite .....	178
II.2.2	Chlorite .....	179
II.2.3	Quartz.....	182
II.3	<i>Paragenèse</i> .....	183

## CHAPITRE V ETUDE DIAGENETIQUE DES CENDRES VOLCANIQUES DE LA VACA MUERTA ..... 188

I	DIAGENESIS AND ALTERATION STUDIES OF SUBSURFACE VOLCANIC ASH BEDS OF THE VACA MUERTA FORMATION, ARGENTINA.....	190
I.1	<i>Abstract</i> .....	190
I.2	<i>Introduction</i> .....	190
I.1	<i>Geological Setting</i> .....	192
I.2	<i>Sampling and analytical methods</i> .....	195
I.3	<i>Results</i> .....	201
I.3.1	Petrography and mineralogy .....	203
I.3.1.a	Clay-rich ash beds .....	203
I.3.1.b	Calcite-cemented ash beds.....	206
I.3.2	Clay minerals .....	207
I.3.3	Geochemical data .....	207
I.3.3.a	Loss on Ignition (LOI).....	207
I.3.3.b	Major element geochemistry.....	207
I.3.3.c	Trace element geochemistry.....	209
I.3.3.d	REE Distribution.....	209
I.3.4	In situ stable isotopes.....	209

I.4	<i>Discussion</i> .....	210
I.4.1	Source magmas of the ash beds.....	210
I.4.2	Mechanisms of ash bed deposition.....	212
I.4.3	Paragenetic trend and conditions of diagenetic evolution.....	214
I.5	<i>Conclusion</i> .....	219
I.6	<i>Acknowledgments</i> .....	220
I.7	<i>Appendix</i> .....	221
II	ETUDE DIAGENETIQUE ET DES ALTERATIONS DES CENDRES VOLCANIQUE DE SURFACE SUR L’AFFLEUREMENT DE MALLIN DE LOS CABALLOS.....	222
II.1	<i>Description</i> .....	222
II.1.1	L’affleurement de Mallín de los Caballos.....	222
II.1.2	Observations macroscopiques.....	227
II.1.2.a	Clay-rich ash beds (CRAB).....	229
II.1.2.a	Calcite-cemented ash beds (CCAB).....	229
II.1.3	Observation pétrographique et minéralogique.....	232
II.1.3.a	Clay-rich ash beds (CRAB).....	232
II.1.3.b	Calcite-cemented ash beds (CCAB).....	234
II.2	<i>Discussion</i> .....	236
<b>CHAPITRE VI SYNTHÈSE ET DISCUSSION.....</b>		<b>243</b>
I	SYNTHÈSE DES RESULTATS.....	244
I.1	<i>Type d’échantillons (carottes, terrain, nombre)</i> .....	244
I.2	<i>Méthodes analytiques</i> .....	244
I.3	<i>Caractéristiques pétrographiques et minéralogiques des faciès de la Vaca Muerta</i> .....	245
I.4	<i>Paragénèses et conditions diagénétiques</i> .....	247
I.4.1	L’éogénèse.....	247
I.4.2	La Mesogénèse.....	248
I.5	<i>Cas des cendres volcaniques</i> .....	250
II	TRANSFORMATION DES ROCHES DE LA VACA MUERTA ET TRANSFERTS D’ELEMENTS ENTRE MUDSTONE ET CENDRE VOLCANIQUE.....	251
III	IMPACT DE LA DIAGENESE SUR LA POROSITE.....	261
IV	CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	263



## Table des illustrations

Figure-0-1: Tableau récapitulatif des réactions diagénétiques des mudstones en termes de profondeur et de température. Tableau modifié de Worden et Burley (2003).....	6
Figure-0-2: a) Localisation de la zone d'étude dans le bassin de Neuquen (argentine). La carte présente le contexte paléogéographique du bassin fin Tithonien pendant la mise en place de la Vaca Muerta. b) coupe NW-SE présentant le système Vaca-Muerta (noir)/ Quintuco (bleu) (fin Jurassique – début Crétacé) et localisant les 4puits utilisés dans cette étude. c) photos, présentant les carottes sédimentaires de la Vaca Muerta. d) photos de microcopies optique et électronique de mudstone riche en radiolaire à différentes échelles. ....	8
Figure I-1 : Classifications granulométrique de Wentworth (1924).....	16
Figure I-2 : Classification des roches sédimentaires fines en fonction de la taille des grains. A gauche classification proposée par Macquaker et Adams (2003) et à droite classification proposé par Lazar et al, (2010). Le domaine des mudstones définie par les classifications de ces auteurs est encadré en rouge.....	17
Figure I-3 : Terminologie descriptive de la géométrie, forme et continuité des laminations d'après Campbell 1967. Ces termes sont utiles pour la description des différents niveaux de stratification (lamine, lit, etc.).....	19
Figure I-4 : Classification des roches sédimentaires fines en fonction de leurs composition minéralogique en quartz, carbonates et argiles total. (Modifié d'après Lazar et al., 2015). ....	20
Figure I-5 : Classification des mudstones riches en matière organique en fonction de leurs composition minéralogique (Argile (clay), carbonate et QFM (Quartz, Felspar, Micas). Ce modèle présente 16 lithofaciès différents. (Gamero-Diaz et al., 2012).....	21
Figure I-6 : Classification proposée par Miliken (2014) en fonction de l'origine des grains : terrigène et volcaniques (gris) d'origine carbonatée (bleu) ou d'origine bio-siliceuse (rose).....	22
Figure I-7 : Processus sédimentaires associés à la formation des mudstones en domaine marin (Stow et al., 2001) ...	35
Figure I-8 : Classification des types de pores d'après Loucks et al. (2012). La porosité est représentée en violet. Les pores sont classés en 3 familles : pores liés aux minéraux de la matrice, liés à la matière organique et liés à la fracturation. ....	39
Figure I-9 : Schéma représentant les trois grands domaines de la diagenèse et les principaux processus associés (Worden et Burley 2003).....	42
Figure I-10: Succession des réactions de minéralisation de la matière organique dans les sédiments lors de la diagenèse précoce Succession des réactions de minéralisation de la matière organique dans les sédiments lors de la diagenèse précoce (Blanchart, 2018) .....	46
Figure I-11: Relation entre le taux de sédimentation et la teneur en matière organique de différentes roches sédimentaires marines. Un faible taux de sédimentation se caractérise par un enrichissement de la teneur en matière organique. Un fort taux de sédimentation se caractérise par une dilution de la teneur en matière organique (Ibach, 1980).....	47
Figure I-12: Diagramme de Van Krevelen illustrant, en fonction de l'évolution thermique, l'évolution des rapports atomiques H/C et O/C des quatre types de kérogène de référence (modifié de Van Krevelen, 1961).....	48
Figure I-13 : Diagramme présentant la formation et l'évolution des hydrocarbures ainsi que l'évolution de la réflectance à la vitrine en fonction de l'enfouissement (modifié cours de François Baudin "La Terre : un système global").....	50
Figure I-14 : Graphique présentant les différentes réactions (réactifs, produits et températures) aboutissant à la formation de dickite, illite et chlorite diagénétique (Newport, 2019). ....	55
Figure I-15: Diagramme ternaire montrant la variabilité de composition minéralogique pour les formations Américaines suivantes : Niobrara, Eagle Ford, Bakken, Woodford, Wolfcamp, Barnett et Vaca Muerta (modifié Mews et al., 2019) .....	57
Figure I-16: Séquence paragénetique regroupant les paragenèses des shales Nord-Américain suivant : Wolfcamp Shale (WP), Marcellus Shale (M), Woodford Shale (WD), Barnett Shale (B) et Haynesville Shale (H). En bleu figurent les phases diagénétiques affectant les constituants biogènes, en rouge celles affectant la matrice et en noir les fractures. Le chiffre devant chaque événement diagénétique correspond au nombre de formation présentant cette même phase diagénétique. (Elmore et al., 2016) .....	58
Figure II-1 : Carte de localisation du Bassin de Neuquén en Argentine (modifié d'après Howell et al., 2005).....	62

Figure II-2: Localisation des zones structurales et provinces du bassin de Neuquén. Les zones Ouest et sont fortement affectées par la tectonique compressive andine alors que la zone de l’embayment est faiblement déformée (modifié d’après Urien et Zambrano, 1994).....	64
Figure II-3: Colonne stratigraphique mésozoïque du bassin de Neuquén mettant en évidence les différents groupes sédimentaires et les processus tectoniques associés. Les principales discordances roches mères et réservoirs sont mises en évidence (Leanza et al., 2020). A droite figurent des schémas présentant le bassin de Neuquén pendant la phase synrift, postrift et d’avant-pays (modifié d’Howell et al., 2005).....	65
Figure II-4: Reconstructions paléogéographiques du bassin de lors de la mise en place du groupe Pré-Cuyo du Trias supérieur à l’Hettangien (modifié de Legarreta et Uliana, 1996).....	66
Figure II-5: Carte paléogéographique montrant l’ennoiement du bassin de Neuquén par le proto-Pacifique et la localisation de l’arc volcanique début Crétacé (modifié de Malumián et al., 1983).....	67
Figure II-6: Reconstructions paléogéographiques du bassin lors de la mise en place du groupe Cuyo de l’Hettangien au Callovien inférieur (modifié de Legarreta and Uliana, 1996).....	68
Figure II-7: Reconstructions paléogéographiques du bassin lors de la mise en place du groupe Lotela du Callovien à l’Oxfordien supérieur (modifié de Legarreta and Uliana, 1996).....	70
Figure II-8: Reconstructions paléogéographiques du bassin lors de la mise en place du groupe Mendoza du Kimméridgien inférieur au Barrémien supérieur(modifié de Legarreta and Uliana, 1996).....	72
Figure II-9: Reconstructions paléogéographiques du bassin de Neuquén lors de la mise en place du groupe Rayoso de l’Aptien inférieur à l’Albien moyen (modifié de Legarreta and Uliana, 1996).....	74
Figure II-10: Reconstructions paléogéographiques du bassin de Neuquén lors de la mise en place du groupe Neuquén au Cénomanién supérieur (modifié de Legarreta and Uliana, 1996).....	75
Figure II-11: Cartes paléogéographiques montrant : à gauche, l’ennoiement du bassin de Neuquén par l’Atlantique, la localisation de l’arc volcanique (modifié de Malumián et al., 1983) et, à droite, les environnements de dépôts lors de la mise en place du groupe Malargüe au Maastrichtien supérieur (modifié de Legarreta et Uliana, 1996). .....	76
Figure II-12: Subdivision stratigraphique des successions du Jurassique supérieur au Crétacé précoce du Bassin de Neuquén dans ; les zones d’affleurement (A gauche) et dans les zones de subsurface de l’embayment (A droite) (modifié d’après Zeller et al., 2015).....	78
Figure II-13 : Les grandes séquences sismiques et les cortèges de dépôts associés reconnus sur le profil type (ligne bleu). A. Profil sismique avec line drawing des principaux réflecteurs sismiques. B. Line drawing du profil type. C. Individualisation des séquences sismiques et découpage en cortège de dépôt (Krim, 2015).....	79
Figure II-14 : Carte d’épaisseur du système Vaca-Muerta / Quintuco, de la Vaca Muerta avec un faible TOC (wt% <2), et de l’intervalle riche en matière organique (OVM, TOC > 2 Wt %)(Rodriguez et al., 2015).....	81
Figure II-15: Charte chronostratigraphique de l’intervalle Tithonien-Valanginien illustrant le diachronisme de la Formation Vaca Muerta en fonction des secteurs d’étude (Krim, 2015).....	81
Figure II-16: Cadre paléogéographique du bassin de Neuquén lors du dépôt de la Vaca Muerta, fin Jurassique – début Crétacé. Le bassin est une large baie triangulaire périodiquement séparée du proto-océan Pacifique par les baisses du niveau marin et les up-lifts. L’arc volcanique est très actif (Modifié d’après Howell et al., 2005).....	82
Figure II-17: Carte paléogéographique présentant le bassin de Neuquén au Tithonien, Berriasien et début Valanginien. Le bassin est caractérisé par des faciès fluviaux et littoraux silicoclastiques peu profonds progradants intercalés avec les mudstones riches en matières organiques de la formation Vaca Muerta.Fin Tithonien-début Berriasien, les turbidites du membre Huncal se déposent à l’ouest et la rampe carbonatée formant la Formation Picún Leufú au sud-est. Au Berriasien-début Valanginien, la rampe carbonatée est passée à une rampe mixte carbonaté-silicoclastique (système Vaca Muerta-Quintuco) (Leanza et al., 2020). .....	84
Figure II-18 : Domaines paléo-morphostructuraux du système Vaca Muerta-Quintuco, avec les principaux éléments paléo-structuraux, axes de subsidence et provinces du bassin de Neuquén avec une coupe régionale Est-Ouest (AA’) (modifié d’après Domínguez et al., 2020).....	86
Figure II-19 : Carte de maturité de la Vaca Muerta avec localisation des puits de la zone d’étude en bleu (modifié d’après Macellari and Whaley, (2019). .....	89
Figure II-20 : Photographie de la Formation de la Vaca Muerta à l’affleurement (Mallín de los Caballos) et sur carotte (zone d’étude dans l’embayment) présentant de nombreuses hétérogénéités : concrétions, nodules (A gauche, flèche bleu), cendres volcaniques (A droite, jaune au UV) et beefs (A droite, flèche rouge) .....	91

Figure II-21 : Présentation de la minéralogie, des lames minces et de l'environnement sédimentaire des principaux faciès de la Vaca Muerta (Fa, Fb, Fc et Fd) (Lejay et al., 2017).....	92
Figure II-22 : Photographies de carottes et de lames minces des principaux faciès distaux (Fa Fb Fc et Fd) de la Vaca Muerta.....	93
Figure II-23 : Photographies de carottes et de lames minces des faciès particuliers distaux (Fe Ff et Fg) de la Vaca Muerta.....	95
Figure II-24 : Photographies de carottes et de lames minces des faciès liés aux hétérogénéités ; microbialite (Fh), nodule (Fi), beefs (Micro-BPV et Macro BPV, photos tirées de Larmier 2019) et cendres volcaniques (CRAB correspondant aux cendres argileuses et CCAB aux cendres cimentées par de la calcite), présent dans la Vaca Muerta.....	96
Figure III-1 : Carte google earth de la zone d'étude présentant la localisation des différents puits (étoile rouge) ainsi que l'affleurement étudiés (étoile verte). En dessous figure le transect sismique du système Vaca Muerta/Quintuco avec la localisation et corrélation stratigraphique des 5 carottes étudiés (modifié d'après source interne Total).....	102
Figure III-2 : Localisation de l'affleurement de Mallín de los Caballos dans le Sud-Ouest du bassin de Neuquén. La double flèche blanche présente les faciès distaux et la double flèche bleu les faciès de pente. ....	103
Figure III-3 : Photo de l'affleurement de Mallín de los Caballos et coupe lithologique simplifiée qui présente une vue globale de l'affleurement. La formation Vaca Muerta présente environ 100 m entre le top du Tordillo et la base du système Los Catutos/Quintuco. D'abondantes concrétions (flèche bleu) et intercalations pyroclastiques (flèche orange) transitionnent progressivement avec le membre de Los Catutos, dominé par des bancs carbonatés.....	105
Figure III-4 : découpage stratigraphique de la base de la Vaca Muerta composé de 3 séquences du 3ème ordre (triangles rouges) comprenant les séquences 25, 22 et 20 décrites sur les carottes 2,3 et 4. On peut les diviser en para séquences du 4ème et 5ème ordre (triangle noirs), d'après Lejay, rapport interne Total 2019 et Lejay et al., 2018. Les photographies de droite à gauche, présentent quelques faciès rencontrés dans les différentes séquences.....	107
Figure III-5 : Représentation des carottes des puits 1,2,3 et 4 de la Vaca Muerta avec à gauche leurs teneurs en argile (vert), quartz (jaune) et carbonate (bleu) (source interne Total). Les carottes sont corrélées stratigraphiquement et présentent les séquences d'études (25, 22 et 20). Les valeurs des côtes des tops de séquence ainsi que l'échantillonnage des faciès, liés à la matrice et aux hétérogénéités, prélevé dans ces intervalles sont présentés. Le gradient de maturité (vert fenêtre à huile/rouge fenêtre à gaz) entre les différents puits figure également. ....	109
Figure III-6 : Section de Mallín de los Caballos dans la Sierra de la Vaca Muerta avec les photographies des différents points de l'affleurement. Log stratigraphique présentant les différentes lithologies (passée gréseuse/siltstone en jaune, cendres volcaniques en orange, banc carbonaté et nodules en bleu et mudstones en gris) ainsi que les échantillonnages (ronds rouges). Photo 1 : cendres volcaniques typiques de la base de la Vaca Muerta ; photo 2 : niveaux détritiques intercales dans les mudstones ; photo 3 : vue sur la falaise de l'ensemble Vaca Muerta – Quintuco.....	115
Figure III-7 : Photographie du FEI QEMSCAN 650F .....	121
Figure III-8 : Représentation schématique de l'acquisition QEMSCAN permettant d'obtenir les cartes minéralogiques. ....	123
Figure III-9 : Présentation de l'acquisition des cartes élémentaires via le SEM-FEG Quanta 50 et de la combinaison de ces dernières pour produire des cartes minéralogiques.....	124
Figure III-10 : Graphique montrant la qualité de l'étalonnage du système WS-QEMSCAN®. Les flèches rouges montrent les échantillons présentant une dérive par rapport à l'étalonnage. ....	126
Figure III-11 : Photographie et schéma ( <a href="http://www.unil.ch/central">www.unil.ch/central</a> ) de la microsonde ionique CAMECA IMS 1270 au CRPG-CNRS.....	130
Figure IV-1 : Diagramme ternaire couplé à la classification des mudstones riches en matière organique de Gamero-Diaz et al. (2012), présentant la distribution de la composition minéralogique des échantillons issus des différents puits et du terrain (MDLC). ....	134
Figure IV-2 : Diagrammes ternaires présentant la répartition minéralogique des différents faciès d'étude (A) et la répartition des échantillons riches en matière organique (TOC, Wt. %) (B) le long des différents pôles carbonatés (bleu), siliceux (jaune), argileux (vert), et mixtes (blanc).....	135

Figure IV-3 : Diagrammes présentant les minéralogies et la minéralogie moyenne pour les faciès Fa, Fb et Fc issues des carottes sédimentaires du puit 1.....	137
Figure IV-4 : Diagrammes présentant les minéralogies et la minéralogie moyenne pour les faciès Fa, Fb et Fc issues des carottes sédimentaires du puit 2.....	138
Figure IV-5 : Diagrammes présentant les minéralogies et la minéralogie moyenne pour les faciès Fa, Fb et Fc issus des carottes sédimentaires du puit 4.....	139
Figure IV-6 : Diagrammes présentant les minéralogies et la minéralogie moyenne pour les faciès Fa, Fb et Fc issus des échantillons terrain de MDLC.....	140
Figure IV-7 : Graphiques présentant les rapports ; carbonates vs silicates, silicates vs minéraux argileux et carbonate vs matière organique (TOC), pour les différents faciès (Fa1 jaune, Fa2 orange, Fb vert et Fc bleu) issus des échantillons de forage et de terrain.....	144
Figure IV-8 : Images BSE (gauche) et Qemscan (droite) de calcites. Images (a) et (b) du faciès Fa1/a2 montrant des pellets partiellement et complètement recristallisés ou partiellement dissous puis reprécipités (ligne pointillée) associés à des débris de coccolithes dispersés dans la matrice. Images (c) et (d) d'un radiolaire calcifié par deux phases de calcite (ligne pointillée). Images (e) et (f) de bioclaste calcifié avec deux phases de calcification et remplissage par de la matière organique. Images (g) et (h) de la porosité de la matrice remplie de cristaux de calcite rhomboédriques. Cal (calcite), Qtz (quartz), Alb (albite), I/S (Illite/Smectite), OM (matière organique). .....	146
Figure IV-9 : Images BSE (gauche) et Qemscan (droite) de calcites englobant un grain d'albite présentant des contours irréguliers possiblement liés à un processus de dissolution. De petits cristaux de calcite arrondis (< 5 µm) sont également mis en évidence dans la matrice (flèche blanche). .....	147
Figure IV-10 : Images BSE (gauche) et Qemscan (droite) de dolomite. Images (a) et (b) d'une albite partiellement dissoute et remplacée par des cristaux rhomboédriques de dolomite. Images (c) et (d) d'un radiolaire présentant une dolomitisation partielle de la calcite en périphérie (flèches blanches). Images (e) et (f) de calcites et de chlorites authigènes zonées par de la dolomite. Dol (Dolomite), Cal (Calcite), Alb (Albite), I/S (Illite/Smectite), Chl (Chlorite). .....	148
Figure IV-11 : Images BSE (gauche) et Qemscan (droite) d'interstratifiés I/S. Images (a) et (b) d'un peloïde constitué d'interstratifiés I/S. De fin cristaux d'illite avec une texture en cheveux remplissent la microporosité de la matrice (flèche). Images (c) et (d) d'un mica illitisé (ligne pointillée) et d'un grain d'albite partiellement illitisé. Images (e) et (f) de ciments fins d'I/S constituant la matrice (ligne pointillée). Remplissage (g) et (h) (de porosité secondaire par de l'I/S par pseudomorphose d'un grain de feldspath. I/S (Illite/Smectite), Cal (Calcite), Alb (Albite), Qtz (Quartz), OM (matière organique).....	150
Figure IV-12 : : Images BSE (gauche) et Qemscan (droite) de kaolinite. Images (a) et (b) d'une albite altérée par des interstratifiés I/S associés à de la kaolinite. Images (c) et (d) d'un radiolaire partiellement calcifié rempli de la kaolinite associée à de la chlorite. Image (e) d'un fantôme de bioclaste rempli par de la kaolinite. Image (f) BSE d'un ciment de quartz associé à de la kaolinite en remplissage de porosité. Kao (Kaolinite), Qrz (Quartz), Cal (Calcite), Alb (Albite), I/S (Illite/Smectite), Chl (Chlorite). .....	152
Figure IV-13 : Images BSE (gauche) et Qemscan (droite) de Chlorite. Images (a) et (b) d'un fantôme de bioclaste remplis de chlorite et de cristaux rhomboédriques de calcite. Images (c) et (d) d'un ciment de chlorite associé à un mica chloritisée (ligne pointillée) et de chlorites remplissant la porosité secondaire d'une albite. Images (e) et (f) d'un pellet (ligne pointillée) partiellement chloritisé formant des feuillettes de 2 à 10 µm d'épaisseur et pouvant atteindre 10 à 50 µm de longueur. Images (g) et (h) de feuillettes de chlorite associées à de la dolomite et de la calcite. Chl (Chlorite), Dol (Dolomite), Cal (Calcite), Alb (Albite), I/S (Illite/Smectite). .....	154
Figure IV-14 : Images BSE (gauche) et Qemscan (droite) de quartz. Images (a) et (b) de deux grains détritiques de quartz dont un présente une surcroissance de quartz (flèche blanche). Images (c) et (d) d'un pellet (ligne pointillée) présentant des micro-quartz remplissant les porosités intergranulaires entre les débris de coccolithes. Images (e) et (f) d'un radiolaire présentant un remplissage par des microquartz automorphes, de la calcite rhomboédrique et de la matière organique. Images (g) et (h) BSE d'un regroupement de micro-quartz automorphes formant un alignement parallèle aux plans de stratification (pointillés blancs) et associé à de la matière organique. Qtz (Quartz), Cal (Calcite), Alb (Albite), I/S (Illite/Smectite), OM (matière organique). ..	156
Figure IV-15 : Images BSE (gauche) et Qemscan (droite) de quartz. Images (a) et (b) de micro-quartz qui présentent des surcroissances de calcite (pointillés blanc). Images (c) et (d) micro-quartz qui présentent des remplacements par pseudomorphose d'albite (pointillés blanc). Image (e) BSE de micro-quartz associés aux	

interstratifiés I/S (flèches blanches).Qtz (Quartz), Cal (Calcite), Alb (Albite), I/S (Illite/Smectite), OM (matière organique).....	157
Figure IV-16 : Images BSE (gauche) et Qemscan (droite) de pyrite. Images (a) et (b) de pyrites framboïdales remplissant la porosité. Images (c) et (d) d'un remplacement en pseudomorphose par la pyrite des fragments de coccolithes dans un pellet. Images (e) et (f) d'un grain d'albite présentant des remplacements par de la pyrite de forme cubique en son centre et de pyrite xénomorphe sur sa périphérie. Image (g) et (h) d'un plagioclase presque totalement pyritisé présentant des surcroissances d'albite (flèche rouge). On observe également des pyrites automorphes en remplissage de la porosité (flèches blanche). Pyr (Pyrite), Qtz (Quartz), Cal (Calcite), Alb (Albite), I/S (Illite/Smectite). ....	159
Figure IV-17 : Image (a) BSE d'une écaille de poisson en apatite. Cette dernière est altérée et partiellement remplacée par de la calcite. (b) Cartographie élémentaire Quantax de (a). Image (c) Qemscan d'un grain d'albite présentant des cristaux automorphes d'apatite remplissant la porosité intra-granulaire du grain. (d) Image Qemscan de cristaux xénomorphes d'apatite remplissant les microporosités associées à la calcite. Les bords discontinus de ces apatites montrent une dissolution partielle de ces dernières. Images (e) et (f) BSE de micronodules présentant des zonations et une dissolution partielle. Apt (Apatite), Qtz (Quartz), Cal (Calcite), Alb (Albite), I/S (Illite/Smectite).....	161
Figure IV-18 : : Images BSE (gauche) et Qemscan (droite) d'albite. a,b) Image d'un microcline commençant à s'albitiser et d'un patch d'albite constitué de plusieurs microcristaux d'albites et présentant de l'apatite et de la matière organique (flèches banches) dans sa porosité secondaire. c, d) Image de grains d'albite présentant des marques d'altérations (illitisation, pyritisation, porosité secondaire) notamment au niveau des macles du minéral et en périphérie du minéral d'origine. e,f) Image d'un grain d'albite (pointillés) présentant des marques d'altération (illitisation/kaolinisation) et une surcroissance d'albite sur sa périphérie. g, h) Image de radiolaires présentant des cristaux automorphes d'albite remplissant la porosité intra granulaire. Ces cristaux se développent en remplaçant partiellement la calcite et le quartz (flèche blanche). Alb (Albite), K-fd (microcline), Pyr (Pyrite), Qtz (Quartz), Cal (Calcite), I/S (Illite/Smectite). ....	163
Figure IV-19 : Images BSE de matière organique (OM) : (a) laminations d'OM compactées (flèche rouge) et OM entre les feuillet d'un mica illitilisé (flèche jaune). (b) Particules d'OM présentant une surface homogène (flèche jaune) et OM migrée dans des pores entre des grains détritiques de calcite, quartz et d'I/S authigènes (flèche rouge). (c) OM migrée entre les débris de coccolithes, quartz et albite authigènes (flèche rouge) et particule d'OM de forme irrégulière avec une surface homogène (flèche jaune). (d) OM migrée entre des feuillet I/S (Flèche rouge) et OM spongieuse remplissant une porosité moldique (flèche jaune). OM remplissant la porosité primaire d'un radiolaire et l'espace entre le radiolaire et la matrice (flèche rouge). (f) OM présentant des organopores et remplissant la porosité liée à la dissolution d'un grain de calcite. (g) OM spongieuse (flèche rouge) remplissant la porosité de secondaire d'un grain d'albite (flèche jaune). (h) OM associés à des feuillet d'I/S. Alb (Albite), Qtz (Quartz), Cal (Calcite), I/S (Illite/Smectite).....	165
Figure IV-20 : (a) Images BSE de coccolithes préservé dans les pellets Fb et Fa1/a2 et présentant de la matière organique dans les microporosités. (b) Images BSE de pellet avec des fragments de coccolithes et contenant des petits cristaux de calcite dans la porosité intragranulaire (agrandissement rectangle noir). Qtz (Quartz), Cal (Calcite), OM (Matière organique). ....	168
Figure IV-21 : Graphique issu de Rosario Lanz et al., (2021) présentant les résultats isotopiques de l'oxygène et du carbone sur les ciments de calcite de la Vaca Muerta. C1 Correspond au ciment précoce, Cb à la calcite des micro-beef et C3 à la calcite contenue dans les fractures. Les ronds bleus correspondent aux mesures SIMS que nous avons effectuées sur le ciment calcitique de 5 radiolaires, les ronds rouges correspondent aux mesures effectuées sur le ciment calcitique de cendres cimentés (Rutman et al. 2021). ....	169
Figure IV-22 Image BSE (a) d'un regroupement de micro-quartz dispersés dans la matrice (ligne pointillée). (b) carte de cathodoluminescence associée présentant une faible luminescence pour le regroupement de micro-quartz. Certains grains présentent une luminescence dans l'orange (flèche orange) correspondant à des quartz authigènes formé à plus haute température (Images issues du travail interne de Eider Hernandez Bilbao). ....	172
Figure IV-23 : Carte paléogéographique isopaque présentant le bassin de Neuquén au début du Tithonien, les hauts paléogéographiques (Ride de Huincul et Chihuidos high (Ch)) et les trois dépôts centres (dépôt centre Est (ED), Ouest (WD) et Sud (SD)). Les flèches bleues présentent les principales tendances des paléo-courants fluviaux. Les flèches rouges présentent les apports volcaniques ainsi que des épisodes turbiditic (d'après Legarreta et Uliana, 1996 et Krim, 2015) .....	179

Figure IV-24 : Diagramme présentant la gamme de réactions pouvant conduire à la formation de la chlorite authigène (Worden et al., 2020).....	180
Figure IV-25 : (a) Image BSE d'un alignement de micro-quartz et d'un grain de quartz détritique présentant une surcroissance siliceuse. (b) carte de cathodoluminescence associée présentant une forte luminescence orangée (flèches) pour l'alignement de micro-quartz ainsi que pour la surcroissance siliceuse. (Image issu du Travail interne de Eider Hernandez Bilbao).....	182
Figure IV-26 : Séquence paragéométrique de la Vaca Muerta reconstituée à partir des observations pétrographiques. Les barres grise localisent les échantillons terrain de MDLC (Mallín de los Caballos) et les puits 1-2-3 et 4 par rapport à leurs valeurs de réflectance de la vitrine. Le rectangle bleu présente les processus diagénétiques précoces. Le rectangle rouge présente les processus diagénétiques tardifs. ....	183
Figure V-1 : (A) Location of the Neuquén basin in Argentina. (B) Thermal maturity map of the Vaca Muerta Formation in the embayment area of the Neuquén Basin displaying oil, gas & condensate and dry gas windows (Total, internal report). The location of the studied wells is highlighted by black stars. (C) Lithostratigraphy of the Vaca Muerta Formation (Kietzmann et al., 2014). (D) Late Jurassic early Cretaceous setting of the Neuquén Basin, consisting in a wide triangular bay periodically separated from the proto-Pacific Ocean by sea level drops and active volcanic arc uplifts (modified from Howell et al., 2005). ....	192
Figure V-2 : (A) Continuous ash beds observable on outcrop (arrows) with orangey alteration for the clay-rich ash beds (green arrow) and more indurated and paler ash beds for the cemented one (red arrow). (B) Distribution of ash beds in the Vaca Muerta. The frequency of ash beds is derived from a detailed 1/40 core description. ....	194
Figure V-3 : (A) Macroscopic views of ash beds in cores. The green and red arrows point to clay-rich (CRAB) and Calcite cemented (CCAB) ash beds, respectively. (B) CRAB showing fining upward pattern, with a high concentration of plagioclase grains located above the planar lower base, overlaid by fine plane-parallel laminations. The clay content increases upward. (C) CRAB with an erosive basal surface overlaid by ripples. Normal (yellow arrow) and reverse (orange arrow) gradings can be observed. ....	202
Figure V-4 : Two examples of plane polarized photomicrographs of (A) clay-rich ash bed (CRAB) and a (B) calcite-cemented ash bed (CCAB). (C) Mineralogical composition of the 34 studied samples. CRAB (green) are characterized by a high content of phyllosilicates and albite. CCAB (red) are characterized mainly by high carbonate content. ....	203
Figure V-5 : Qemscan mineralogical mapping of CCAB and CRAB samples from well 3. (A, B) CCAB samples showing illitized pumice fragments and glass shards (green) in calcite cement (light blue). Albite and albitized pumice fragments (turquoise) and pyrite (yellow) replacive grains are also visible. (C, D) CRAB samples characterized by an illite/smectite matrix (green) with variable albite content (turquoise). Calcite, pyrite replacement and Fe-Ti assemblage can also be observed.....	204
Figure V-6 : Images depicting the petrographic characteristics of alteration within clay-rich (Left) and calcite cemented (Right) ash bed facies. (A) Plane polarized light (PPL) (left) SEM-Quantax (right) images showing deformed chloritized grain related to compaction and volcanic quartz. (B) PPL (left) and SEM-Quantax (right) image of euhedral pyrites engulfing partly illitized albite grains. (C) PPL (left) and SEM-Quantax (right) image of albite grains partly replaced by calcite, pyrite and illite. (D-E-F) Plane polarized light (PPL) (left) SEM-Quantax (right) images depicting alterations and morphologies of illitized pumice fragments (D), glass shards of vesicle (E), and Y-shaped glass shards (F). ....	205
Figure V-7 : (A) LOI vs SiO <sub>2</sub> for clay-rich (CRAB), and calcite cemented (CCAB), ash bed samples (green for CRAB and red for CCAB). (B). Chondrite-normalized (Haskin et al., 1966 "composite") rare-earth plot of ash bed samples (green for CRAB and red for CCAB). (C) SIMS δ <sup>18</sup> O and δ <sup>13</sup> C values of poikilotopic calcite cement from CCAB sample 2542.55 of Well 2. Blue box presents isotopic composition of pristine Cretaceous marine carbonate (Prokoph et al., 2008) and grey box corresponds to isotopic composition of andesitic lava (Troll et al., 2013).....	208
Figure V-8 : (A) (Zr/TiO <sub>2</sub> ) x 0.0001 vs Nb/Y diagram showing distribution of ash beds samples (Winchester and Floyd, 1977). (B) Ash beds samples plotted on volcanotectonic setting discrimination diagram TiO <sub>2</sub> vs Zr (Leat et al, 1986). The analyses have been normalized to 15 wt.% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . (C) Ash beds samples plotted on volcanotectonic setting discrimination diagram Hf/3 - Th - Ta (Wood, 1980). ....	210
Figure V-9 : N-MORB normalized trace elements plot of ash beds samples (left) and representative andesites and dacites from arc islands from various calc-alkaline series (right) (after (1) Kimura et al., (2002); (2) Calanchi et	

al., (2002) and (3)Beccaluva et al., (2013)). Upper (UCC) and Lower (LCC) continental crust composition after Rudnick and Gao (2003). .....	211
Figure V-10 : Eolian and water fractional transport processes (1) and turbidite reworking (2) affecting volcanic deposits. The box shows the textural evolution that the ashes can have in the same volcanic event. The morphologies can be more or less vesiculated with variable microlite content. ....	212
Figure V-11 : Alteration box plot diagram (Large et al., 2001) with the Chlorite-Carbonate-Pyrite Index (CCPI = $100 \times [\text{MgO} + \text{FeO}] / [\text{MgO} + \text{FeO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}]$ ) versus the Alteration Index (AI = $100 \times [\text{MgO} + \text{K}_2\text{O}] / [\text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}]$ ) of CCAB and CRAB samples showing relative degree of alteration and general alteration mineralogy. All major elements used to calculate AI and CCPI are expressed as wt.%. Mineralogical compositions of representative samples are displayed on the diagram. Typical analyses of fresh andesite and dacite samples from calc-alkaline series (after(1) Kimura et al., 2002; (2) Calanchi et al., (2002) and (3) Beccaluva et al., (2013)) were plotted associated with calcite cemented (red) and clay rich (green) ash beds. .	218
Figure V-12 : Diagram showing major primary minerals occurring in andesitic and dacitic rocks (left) and authigenic minerals identified in ash beds (right). Green arrows show different alterations observed and supposed to have affected primary minerals and resulting in observed authigenic minerals. Yellow arrows show alterations observed on authigenic minerals. ....	221
Figure V-13 : diffractograms of sample 2553.4 from well 2, performed on XRD powders (green curve), oriented <5 $\mu\text{m}$ fraction, air dried (blue curve) and oriented <5 $\mu\text{m}$ fraction, treated with ethylene glycol (red curve). ISR1: illite/smectite R1, Chlo: chlorite, Sm: smectite, Cal: calcite, Qz: quartz, Alb: albite and Py: pyrite. ....	221
Figure V-14 : localisation de l'échantillonnage sur l'affleurement de Mallín de los Caballos .....	222
Figure V-15 : log lithologique de Mallín de los Caballos (Orange : cendres volcaniques, jaune : dépôts détritiques) .....	223
Figure V-16 : illustrations de quelques faciès remarquables de la base la Vaca Muerta. Photo 1 : cendres volcaniques (échantillons MC02 et 10, voir tableau III-5) et 2 : dépôts clastiques. ....	224
Figure V-17 : illustrations de quelques faciès remarquables de la partie médiane de la Vaca Muerta. Photo 1 : bancs carbonatés avec figures gravitaires (bases érosives ondulées, granoclassements, laminations parallèle) ; photo 2 : exemple de concrétions dans les mudstones.....	225
Figure V-18 : Sommet de la falaise caractérisé par le développement des faciès typiques du Quintuco.....	226
Figure V-19 : Faciès observés sur le log de Mallín de los Caballos. (A) Echantillon MC05 : mudstone à siltstone laminé riche en matière organique équivalent du faciès Fa2. (B) Echantillon MC20 : mudstone à claystone équivalent du faciès Fa1. (C) Echantillon MC13 : mudstone avec radiolaires et écailles de poissons équivalent du faciès Fb. (D) Echantillon MC10 : wackestone riche en radiolaires équivalent du faciès Fc. (E) Echantillon MC22 : mudstone bioclastique riche en matière organique équivalent du faciès Fd. (F) Echantillon MC14 : wackstone riche en crinoïdes équivalent du faciès Ff. (G) Echantillon MC08 : nodule (Fi). (H) Echantillon MC17 : cendres volcaniques argileuses (CRAB). ....	227
Figure V-20 : A) photo de lame mince de MC05, faciès Fa2, présentant des laminations de cendre volcanique (flèche blanche). B) Agrandissement d'une lamination de la photo A. C) Image Qemscan de MC32, faciès Fa1, mettant en évidence des laminations de cendre riche en albite (flèche blanche). ....	228
Figure V-21 : Photo l'affleurement de Mallín de los Caballos : A) cendre argileuse (CRAB) très abondantes à la base de l'affleurement présentant une altération orangée. C) Agrandissement de la photo A. C) cendre cimentée (CCAB) (flèche rouge) présentant une évolution latérale d'épaisseur et une évolution en CRAB (flèche verte). D) cendre argileuse (CRAB)(Flèche verte) sous une cendre cimentée (CCAB)(Flèche rouge). ....	230
Figure V-22 : Photo l'affleurement de Mallín de los Caballos : A) Cendre cimentée (CCAB) associée à une concrétion. B) Cendre cimentée (CCAB) latéralement continue de couleurs gris clair présentant que localement de petites laminations parallèles à légèrement ondulées.....	231
Figure V-23 : Composition minéralogique des 10 échantillons de terrain. CRAB (vert) sont caractérisés par une forte teneur en phyllosilicates, albite et quartz. CCAB (rouge) sont caractérisés principalement par une forte teneur en carbonate.....	232
Figure V-24 : a) Image BSE d'un microcline commençant à s'albitiser, b) Image BSE de grains d'albite associés à une écaille de poisson phosphatée (pointillés). c) Image BSE d'un quartz volcanique présentant un golfe de corrosion. d) Image Qemscan d'un assemblage d'oxydes Fe-Ti-S associé à des albites partiellement kaolinisés. Alb (Albite), Rut (Rutile), Ap (Apatite), G (Gypse), Sid (Siderite), Kao (Kaolinite), I/S (Illite/Smectite). Alb (Albite), K-fd (microcline), Cal (Calcite), P (Phosphate).....	234

Figure V-25 : a) Photo lame mince en lumière analysée polarisée (LPA) d'une CCAB mettant en évidence texture poikilotopique de la calcite ainsi que la morphologie des échardes de verre. c) Image Qemscan d'une CCAB. Les flèches blanches montrent des micro-ponces et vésicules, les flèches noires des quartz volcaniques et les flèches rouges des microlithes et fragments d'albite. ....	235
Figure V-26 : Compositions minéralogiques des 6 échantillons de CRAB de terrain (courbes vertes) comparées aux compositions minéralogiques de CRAB des puits (courbe grise). La courbe bleue présente la composition moyenne pour les CRAB de MDLC et la courbe rouge la composition moyenne pour les CRAB des puits. ....	237
Figure V-27 : SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Vs TiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pour les CRAB (Vert) et les CCAB (rouge) issues des carottes des puits (rond) et du terrain MDLC (carré).....	238
Figure V-28 ; Compositions minéralogiques des 4 échantillons de CCAB de terrains (courbes rouges) comparées aux compositions minéralogiques de CCAB des puits (courbes grises). La courbe bleue présente la composition moyenne pour les CCAB de MDLC et la courbe noire la composition moyenne pour les CCAB des puits. ....	239
Figure V-29 : Diagramme d'altération (Large et al., 2001) avec l'indice de chlorite-carbonate-pyrite en fonction de l'indice d'altération des échantillons CCAB et CRAB de terrain (MDLC) et de puits (Well). ....	240
Figure V-30 LOI vs SiO <sub>2</sub> pour les CRAB (points verts), et les CCAB (points rouge).....	240
Figure V-31 : Séquence paragenétique des cendres volcaniques de la Vaca Muerta reconstituée à partir des observations pétrographiques. Les barres grises localisent les échantillons terrain de MDLC (Mallín de los Caballos) et les puits 1-2-3 et 4 par rapport à leurs valeurs de réflectance à de la vitrinite. La première phase de calcite (barre rouge) est spécifique aux cendres cimentées (CCAB). ....	241
Figure VI-1 : Graphique présentant SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en fonction de TiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pour les échantillons de mudstones et de cendres des puits (1,2,3 et 4) et de terrain (MDLC). ....	252
Figure VI-2 : Graphique de Log (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /K <sub>2</sub> O) en fonction de Log (SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) associé à la classification d'Herron (1988) pour les échantillons de mudstone et de cendre de puits (1,2,3 et 4) et de terrain (MDLC). ....	253
Figure VI-3 : Graphique de K <sub>2</sub> O en fonction de Na <sub>2</sub> O avec la classification de Middlemost, (1975) pour les échantillons de mudstone et de cendre de puits (1,2,3 et 4) et de terrain (MDLC). ....	254
Figure VI-4 : Graphiques de Na <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> O, CaO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO et les pertes au feu en fonction de SiO <sub>2</sub> pour les échantillons de mudstone et de cendre de puits (1,2,3 et 4) et de terrain (MDLC). ....	255
Figure VI-5 : Graphiques des pertes aux feu en fonction de, K <sub>2</sub> O, CaO, Na <sub>2</sub> O, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO et Si <sub>2</sub> O pour les échantillons de mudstone et de cendre de puits (1,2,3 et 4) et de terrain (MDLC). ....	256
Figure VI-6 : Graphique de Ti <sub>2</sub> O en fonction de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pour les échantillons de mudstone et de cendre de puits (1,2,3 et 4) et de terrain (MDLC).....	257
Figure VI-7 : Graphique de Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O, CaO, Si <sub>2</sub> O, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO et des pertes au feu en fonction de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pour les échantillons de mudstone et de cendre de puits (1,2,3 et 4) et de terrain (MDLC) ....	258
Figure VI-8 : Diagramme d'altération (Large et al., 2001) avec l'indice de chlorite-carbonate-pyrite en fonction de l'indice d'altération des échantillons de mudstone, CCAB et CRAB de terrain (MDLC) et de puits (Well).....	259
Figure VI-9 : Séquence paragenétique de la Vaca Muerta reconstituée à partir des observations pétrographiques et les impacts de ces phases sur les qualités réservoir de la roche. Les barres grises localisent les échantillons terrain de MDLC (Mallín de los Caballos) et les puits 1-2-3 et 4 par rapport à leur valeur de réflectance de la vitrinite. ....	262
Figure VI-10 : Séquence paragenétique de la Vaca Muerta reconstituée à partir des observations pétrographiques. Les barres grises localisent les échantillons terrain de MDLC (Mallín de los Caballos) et les puits 1-2-3 et 4 par rapport à leur valeur de réflectance de la vitrinite.....	264

## Table des tableaux

Tableau I-1 : Synthèse exhaustive de la minéralogie possible des mudstones, d'après les études de Potter et al., (1980) et Milliken, (2014) ; synthèse de Ohiara, (2019) (modifié).....	29
Tableau III-2 : Tableau présentant les résultats de réflectance optique sur les échantillons terrain de MDLC prélevé en 2017 (rapport interne).....	104
Tableau III-1 : Tableau présentant les résultats rock-eval sur les échantillons terrain de MDLC prélevé en 2017 (rapport interne). .....	104
Tableau III-3 : Echantillonnage et programme analytique des faciès distaux de la Vaca Muerta dans le puits 1 et localisés dans la fenêtre à huile (0.7% VRo eq). .....	111
Tableau III-4 : Echantillonnage et programme analytique des faciès distaux de la Vaca Muerta dans le puits 2 et localisés dans la fenêtre à huile (1.1% VRo eq). .....	112
Tableau III-5 : Echantillonnage et programme analytique des faciès distaux de la Vaca Muerta dans le puits 3 et localisés dans la fenêtre à gaz humide (1.4% VRo eq).....	113
Tableau III-6 : Echantillonnage et programme analytique des faciès distaux de la Vaca Muerta dans le puits 4 et localisés dans la fenêtre à gaz (1.6% VRo eq) .....	114
Tableau III-7 : Echantillonnage et programme analytique des faciès distaux de la section Mallín de los Caballos (0.6% VRo eq). .....	117
Tableau III-10 : Echantillonnage et programme analytique des cendres argileuses (CRAB) et cimentées (CCAB) de la Vaca Muerta, issus des puits 1, 2, 3, 4 et 5. ....	118
Tableau V-1 : Mineralogical compositions of 34 samples from the Vaca Muerta obtained by the SEM-QEMSCAN® instrument which consist of minerals surface mapping acquisition (resolution 2.5 µm; post-treatment using NanoMinV5 software).....	196
Tableau V-2 : X-Ray Fluorescence analyses of major elements & Loss on ignition analyses results.....	199
Tableau V-3 : Trace elements compositions of 9 bulk rock samples determined at the Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM) of CRPG-CNRS (Nancy, France). .....	200



# Introduction générale

Les roches de la surface de la Terre sont soumises à un recyclage constant. Leur altération par érosion mécanique et chimique contribue au processus de sédimentation dans les bassins sédimentaires. Ces bassins permettent l'accumulation de milliers de mètres de sédiments provenant du continent mais aussi de la production biologique marine permettant la formation de roches sédimentaires fines. La nature de ces roches est déterminée par : (i) la source des sédiments détritiques liés aux processus d'altération et d'érosion qui dépendent principalement des interactions entre la nature du substratum rocheux, la tectonique et le climat, (ii) le transport des sédiments qui a un impact sur la texture et la composition des matériaux altérés en fonction de la distance entre la source et le bassin (exemple le tri granulométrique), (iii) le type de bassin qui dicte les processus physico-chimiques et biologiques qui contrôlent l'accumulation et la modification des sédiments dans les premiers mètres d'enfouissement ; (iv) les conditions d'enfouissement, où les processus diagenétiques ont un impact sur la texture et la composition minéralogique des roches.

Dans la littérature on retrouve de nombreuses terminologies pour caractériser les roches à grains fins : « mudstone », « mudrock », « clay », « claystone » ou encore « shale ». « Mudstone » est le nom générique des roches sédimentaires fines riche en matière organique employé dans cette étude (terminologie discutée dans le Chapitre I (p.12)). Les mudstones constituent environ deux tiers de la masse des roches sédimentaires (Blatt, 1982), et sont en général partie intégrante d'un système pétrolier conventionnel (roche mère, couverture) ou non conventionnel, et plus généralement un élément constitutif d'un réservoir géologique. Par ailleurs, les capacités « autocicatrisantes » font de ces roches des zones de stockage géologique stable. Les mudstones jouent ainsi un rôle majeur dans trois grands domaines technologiques et énergétiques : la géologie pétrolière, la séquestration géologique du carbone et la gestion des déchets radioactifs. Prédire les propriétés pétrophysiques des roches à grains fins est un défi fondamental qui nécessite une compréhension des propriétés des milieux poreux naturels complexes sur plusieurs échelles de longueur.

Dans le domaine de la gestion des déchets radioactifs, le stockage de radio-isotopes à longue demi-vie et de moyenne à haute activité est effectué dans des formations géologiques profondes (moins de 500 m) dans des contextes géologiques soigneusement sélectionnés. Afin d'assurer un stockage sûr et permanent des déchets nucléaires, le complexe de stockage doit présenter une faible perméabilité à l'eau, un environnement réducteur, une conductivité thermique élevée et des propriétés d'auto-étanchéité pour atténuer le transport des solutés et des gaz (Andra, 2005). Ainsi, de nombreuses roches sédimentaires fines sont étudiées pour répondre à ce besoin, comme l'argile du Callovo-Oxfordien (" COx ", France) (Gaucher et al., 2006), l'argile plastique de Boom (Belgique

et Pays-Bas) (Horseman et al., 1987), l'argile d'Opalinus (Suisse) (Marschall et al., 2005), le mudstone à diatomées d'Horonobe (Japon) (Ishii et al., 2011), ou encore le calcaire argileux ordovicien de Cobourg (Canada) (Hu et al., 2020).

Le stockage géologique du carbone (SGC) est considéré par le GIEC comme une approche nécessaire et urgente pour réduire les émissions anthropiques de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère (Pörtner et al., 2022). L'enjeu est de valoriser le CO<sub>2</sub> issu des sources industrielles et énergétiques afin de l'isoler de l'atmosphère sur le long terme. Le stockage géologique du CO<sub>2</sub> peut être réalisé dans d'anciens champs pétroliers ou gaziers, ou dans des aquifères salins à haute perméabilité recouverts d'une strate géologique imperméable de faible perméabilité appelée roche couverture. Les roches sédimentaires fines sont de bons candidats pour servir de roche couverture, surtout si elles sont riches en argiles. Les roches argileuses peuvent bloquer le CO<sub>2</sub> en empêchant la propagation de nouvelles fractures, ou la réactivation de fractures préexistantes lorsque le CO<sub>2</sub> est injecté sous haute pression (Song and Zhang, 2013).

En géologie pétrolière, les roches sédimentaires fines riches en matières organiques sont appelées *roches mères* lorsqu'elles contiennent de la matière organique en concentration supérieure à quelques pourcents. Dans les systèmes conventionnels, les hydrocarbures qui sont moins denses que l'eau, peuvent migrer hors de la roche mère et s'accumuler dans des roches poreuses, appelées roches réservoirs. Le système pétrolier est efficace si une roche imperméable se trouve au-dessus du réservoir géologique, et forme ainsi un piège géologique. L'exploration pétrolière vise donc principalement ces pièges géologiques, qui constituent des gisements ponctuels avec un volume relativement concentré d'hydrocarbures. Dans les systèmes non conventionnels, les roches mères sont à la fois la source et le réservoir contenant les hydrocarbures piégés. Compte tenu de la très faible perméabilité de ces roches (nDarcy au  $\mu$ Darcy), leur grande étendue géographique, leur variabilité en épaisseur et en qualité au sein d'un même bassin, et du coût économique des techniques d'exploitation, l'exploitation des hydrocarbures non conventionnel n'a été envisagée que tardivement par les grandes compagnies pétrolières. La fracturation hydraulique couplée au forage horizontal sont utilisés pour exploiter ce type de gisement. La technique de la fracturation hydraulique remonte aux années 1950 et était utilisée sur des gisements conventionnels pour augmenter la production des puits. Appliquée aux systèmes non conventionnels, cette technique de stimulation des puits consiste à envoyer un mélange d'eau et de sable à un débit élevé et sous haute pression, permettant la propagation et l'élargissement des fractures naturelles et/ou la formation de nouvelles fractures dans la roche. Les grains de sable s'insèrent dans les fractures ainsi créées et empêchent leur fermeture.

Les roches mères étant plus ou moins horizontales et relativement peu épaisse, l'utilisation d'un forage vertical est peu intéressante, d'où l'utilisation d'un forage horizontal (Fritz et al., 1991). La courbure du forage permet de pénétrer horizontalement la roche mère, ce qui augmente considérablement la longueur de contact avec cette dernière.

La caractérisation précise des paramètres influençant la propagation de fractures induites dans les systèmes non conventionnels est un enjeu majeur pour améliorer la production, mais également guider l'exploration dans ce contexte. L'étude des mudstones, riches en matières organiques, apparaît ainsi comme essentielle tant d'un point de vue industriel qu'académique. Plusieurs paramètres peuvent être utilisés pour identifier et caractériser ces roches tels que le type de kérogène, le contenu en matière organique (TOC), la maturité, la perméabilité, la porosité, ou encore la composition minéralogique. Ces paramètres sont contrôlés par : i) le contexte sédimentaire, lors de la mise en place des séries riches en matières organiques, qui influence directement le taux d'accumulation des sédiments, les apports et le type de matières organiques, ainsi que l'assemblage des grains détritiques ; et ii) l'évolution diagénétique, qui génère des transformations minéralogiques (précipitations, dissolutions) intervenant lors du dépôt et au cours de l'enfouissement de la roche mère qui induisent des évolutions des caractéristiques pétrophysiques (porosité, perméabilité), mais également géomécaniques tels que l'aptitude à se casser (le Brittleness Index). Ces transformations varient selon la lithologie initiale, le degré et la vitesse d'enfouissement (pression, température) et la composition des fluides interstitiels. La diagenèse constitue l'ensemble des processus qui lithifient les sédiments meubles et peut être subdivisée en trois domaines : la diagenèse précoce, la diagenèse d'enfouissement et la diagenèse tardive, liée généralement aux phénomènes d'uplift et d'exhumation qui mettent les roches au contact de fluides. L'analyse de grand ensemble de données provenant de roches sédimentaires comme les grès ou les mudstones à des degrés variables de température et d'enfouissement, a permis de synthétiser de nombreuses réactions diagenétiques (Figure-0-I-2.a).

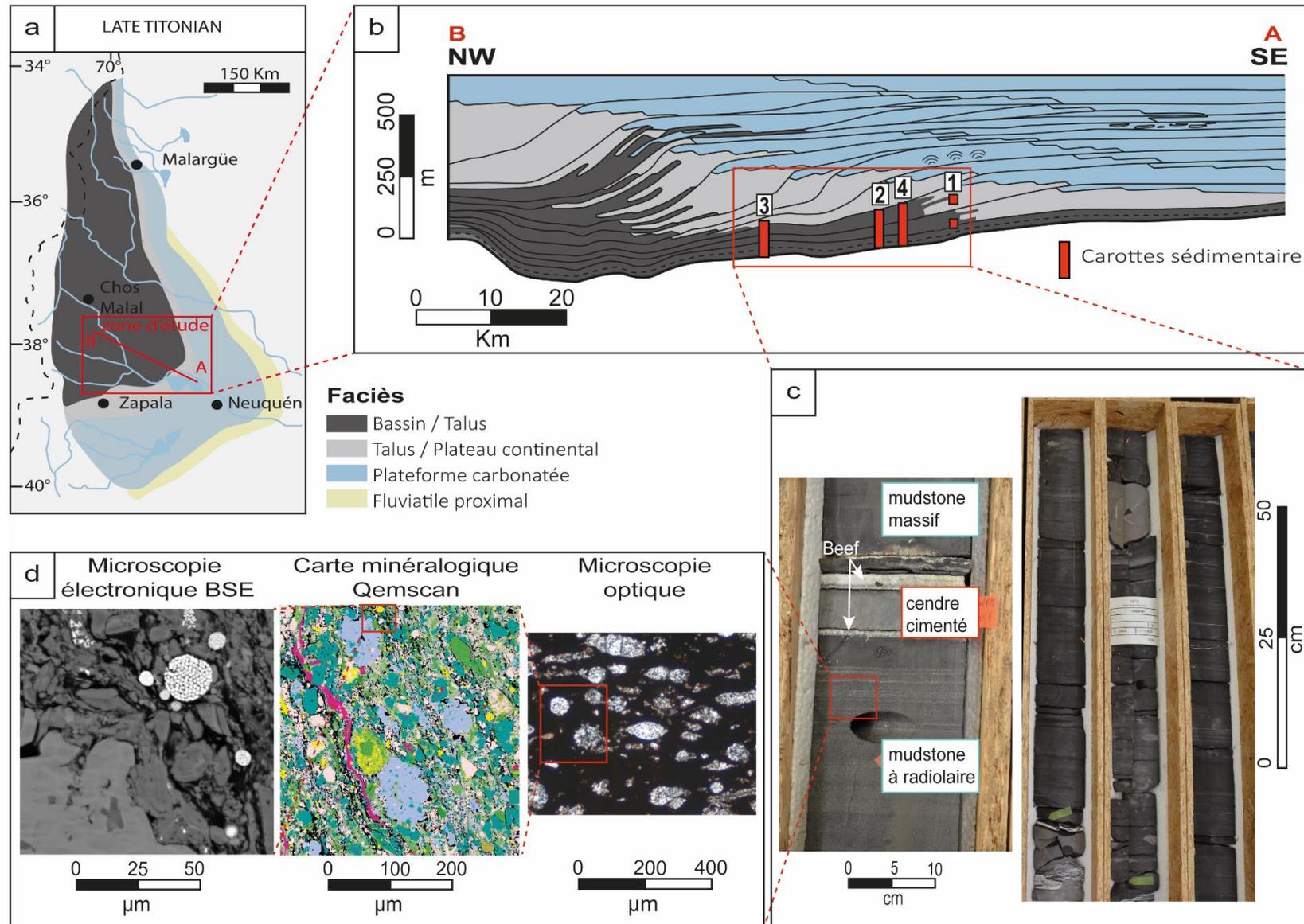
Par exemple la smectite dioctaédrique subit un remplacement progressif en illite lorsque les températures sont supérieures à 70-90°C (McKinley et al., 1999; Peltonen et al., 2009), les feldspath potassique se dissolvent à partir de 1.5 à 4.5 km de profondeur et de 50 à 150°C (Kitty L. Milliken, 1992; Morad et al., 2000), ou encore l'augmentation de la température au cours de la diagenèse favorise la recristallisation de ciments carbonatés, en particulier la calcite, en ciment de taille cristalline croissante (Curtis and Coleman, 1986; Worden and Burley, 2003).

Réactions diagénétiques dans les mudstones						
	modification des minéraux argileux	Minéraux altérés	Matière organique	Eau de porosité	Courbe d'expulsion de l'eau interstitielle	
Température (°C)	10	réactions d'échange d'ions	matériaux amorphes	microbien O <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	~70-80% porosité	<p><b>saturé en carbonate: calcite, dolomite, siderite cements</b></p> <p><b>fluides agressifs carbonatés : ACIDE Ca<sup>2+</sup> Mg<sup>2+</sup> Fe<sup>2+</sup> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SiO<sub>2</sub></b></p> <p><b>migration de l'huile</b></p> <p><b>Silicate et bicarbonate en solution</b></p>
	65	smectite → I/S	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nH <sub>2</sub> O Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nH <sub>2</sub> O SiO <sub>2</sub> silicates instables dans les eaux interstitielles initiales	fermentation microbienne CH <sub>4</sub> acides organiques CO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> S	élimination via la compaction mécanique	
	80	I/S → 80% illite	K-feldspar calcite kaolinite grains fin d'argile	huile	ajout majeur d'eau à la suite de la déshydratation initiale des argiles	
	95	chlorite				
120	cristallinité accrue de l'argile	Fraction de grains la plus fine	huile et gaz gaz et huile	eau additionnel lié à poursuite de l'altération des argiles		
160	illite + chlorite + fengite	dolomie, Fe carbonates	gaz sec, CH <sub>4</sub> CO <sub>2</sub>	seconde déshydratation des argiles	<p><b>eau structurellement retenue</b></p>	
220	début du métamorphisme, bas grade, faciès schiste vert phyllite avec un assemblage muscovite-chlorite-albite-quartz					

Figure-0-I-1: Tableau récapitulatif des réactions diagénétiques des mudstones en termes de profondeur et de température. Tableau modifié de Worden et Burley (2003).

Des recherches précédentes ont montré que les mudstones présentent une variabilité importante dans leur composition minéralogique, dans leur concentration en matières organiques, dans leur texture ainsi que dans leur transformation diagenétique (Macquaker, 1994; Jarvie, 2012; Loucks et al., 2012; Hart et al., 2013; Macquaker et al., 2014; Milliken, 2014; Taylor and Macquaker, 2014; Lazar, Bohacs, Macquaker, et al., 2015). Les études diagenétiques dans les systèmes non conventionnels sont plus complexes du fait de la taille réduite des minéraux qui nécessitent à minima l'emploi de techniques analytiques avancées comme la microscopie électronique. Pourtant, ces études semblent avoir un rôle majeur pour permettre une vision prédictive sur les modalités de fracturation, et donc l'efficacité de la production, comme cela a déjà été montré pour la formation d'Eagle Ford shales (US) (Calvin et al., 2015; Xu et al., 2016).

Cette thèse s'inscrit dans l'étude diagenétique des mudstones et notamment sur l'étude de la formation de la Vaca Muerta dans le bassin de Neuquén (Argentine) (Figure-0-I-2.a). Parmi les roches mères d'intérêts économiques important, la Vaca Muerta d'âge Tithonien-Valanginien est à l'origine de systèmes pétroliers prolifiques, exploités depuis le début du 20ème siècle (Leanza, 2012) et particulièrement en non conventionnel depuis 2011. Reconnue pour ses qualités de roche mère, elle l'est également pour ses nombreuses hétérogénéités telles les des fractures naturelles remplies de calcite fibreuse (« *beef* »), les concrétions et des lits de cendres (Figure-0-I-2. c). Les cendres volcaniques sont souvent associées aux roches mères, comme la formation de Green River, Eagle Ford ou encore Utica (Zimmerle, 1985; Calvin et al., 2015; Berg and Birgenheier, 2016), mais très peu d'études ont été réalisées sur leur altération diagenétique et l'impact qu'elles peuvent avoir au sein de la formation. La Vaca Muerta offre un cadre d'étude exceptionnel du fait de l'accessibilité aux multiples affleurements mais également grâce à l'implication de TotalEnergie dans l'exploitation de cette formation qui a permis l'accumulation, en interne, d'un corpus important de données sédimentologiques, pétrophysiques, géomécaniques et de géochimie organique, principalement à partir des nombreuses carottes sédimentaires (Figure-0-I-2.b et c). Les données de puits et d'affleurement rendent possible une étude diagenétique à différents degrés de maturité allant de  $V_{Ro} = 0.6 \%$  (début fenêtre à huile) à  $V_{Ro} = 1.8 \%$  (fenêtre à gaz). Cette thèse est complémentaire de la thèse UPPA / TotalEnergies de Nesma Krim, soutenue en 2015 (direction C. Bonnel, C. Aubourg, P. Imbert). Dans cette dernière, les aspects séquentiels, stratigraphiques et sédimentologiques de la Vaca Muerta y sont abordées.



*Figure-0-1-2: a) Localisation de la zone d'étude dans le bassin de Neuquén (argentine). La carte présente le contexte paléogéographique du bassin fin Tithonien pendant la mise en place de la Vaca Muerta. b) coupe NW-SE présentant le système Vaca-Muerta (noir)/ Quintuco (bleu) (fin Jurassique – début Crétacé) et localisant les 4 puits utilisés dans cette étude. c) photos, présentant les carottes sédimentaires de la Vaca Muerta. d) photos de microcopies optique et électronique de mudstone riche en radiolaire à différentes échelles.*

L'objectif globale de la thèse est de quantifier les évolutions diagenétiques sur l'ensemble de la Formation Vaca Muerta via une approche multi-échelles, allant de la carotte sédimentaire à l'observation au microscopique électronique de haute définition (**Figure-0-I-2**) (méthodes détaillées dans le **Chapitre 3**). Ces observations peuvent permettre d'approfondir les connaissances liées aux transformations minéralogiques ayant affecté cette formation au cours de son enfouissement ; en particulier pour évaluer leurs impacts potentiels sur les caractéristiques pétrophysiques et géomécaniques en fonction du degré de maturité et de la localisation, dans une logique prédictive. Ce travail a été guidés par plusieurs questions spécifiques, comme :

- quels sont les processus diagenétiques ayant affecté les faciès de bassin profond de la Vaca Muerta ?
- quels sont les processus d'altération ayant affecté les cendres volcaniques dans la Vaca Muerta ?

### **Organisation du mémoire**

Afin de présenter les différents aspects de ce travail de recherche, ce manuscrit est organisé en six chapitres.

Le **Chapitre I** comprend une synthèse bibliographique ciblée sur la terminologie et caractérisation des Mudstone présentant : les modèles de terminologie et de classification, la minéralogie, les environnements de dépôts, les caractéristiques pétrophysiques ainsi que les différents processus diagenétiques mis en évidence.

Le **Chapitre II** est consacré dans une première partie au contexte morpho-structural et tectono-sédimentaire du bassin de Neuquén. La seconde partie traite du contexte géologique et pétrolier de la formation de la Vaca Muerta et présente les principaux faciès de cette formation.

Le **Chapitre III** localise et présente, dans une première partie, la zone d'étude et les données utilisées. La seconde partie met en avant les différentes méthodes d'analyses pétrophysiques, de minéralogie quantitative et géochimique.

Le **Chapitre IV** est une étude diagenétique des faciès de bassin profond issue des carottes de forages et de l'affleurement de Mallín de los Caballos. Il comprend une description minéralogique des échantillons, une séquence paragenétique, ainsi qu'une discussion de l'impact de la diagenèse sur la porosité.

Le **Chapitre V** est une étude diagenétique sur l'altération des cendres volcaniques associées à la formation de la Vaca Muerta. La première partie est écrite sous forme d'un article publié en juillet 2021 dans *Marine and Petroleum Geology* et met en avant l'origine magmatique, les mécanismes de déposition ainsi que la paragenèse des cendres volcaniques issues des carottes sédimentaire. La seconde partie présente l'étude diagenétique des cendres volcaniques de surface.

Le Erreur ! Source du renvoi introuvable. constitue une synthèse des résultats et interprétations présentés dans les chapitres précédents. Cette synthèse permet la discussion du transfert d'élément entre les mudstones et les cendres ainsi que de l'impact de la diagenèse sur la porosité. Il comprend les conclusions majeures de ce travail et les perspectives qui en découlent.



# Chapitre I Terminologie et Caractérisation des Mudstones

## *I Introduction*

La Vaca Muerta est une roche sédimentaire fine riche en matière organique qu'on qualifie de roche mère en géologie pétrolière. Ces roches au cours de l'enfouissement, avec l'augmentation de la pression et de la température, ont permis la formation d'hydrocarbure. Les roches sédimentaires fines (granulométrie  $<62.5 \mu\text{m}$ ) représentent environ 70% des roches sédimentaires (Schieber, 2003). Elles sont principalement constituées de grains silicatés et de débris carbonatés et d'argile. Dans la littérature on retrouve de nombreuses terminologies pour caractériser ce type de roche : « mudstone », « mudrock », « claystone » ou encore « shale ». Cette désignation a été introduite pour la première fois par Hooson (1747), pour décrire une roche argileuse stratifiée indurée ; qu'elle soit laminée ou non. A l'origine, shale désignait une roche sédimentaire avec un réarrangement préférentiel des minéraux phyllosilicatés. Désormais, il englobe toute la classe des roches sédimentaires argileuses à grains fins ( $<62.5 \mu\text{m}$ ), en particulier dans le milieu pétrolier (Lazar, Bohacs, Macquaker, et al., 2015; Hackley and Cardott, 2016). La classification des roches sédimentaires fines n'a bénéficié, à ce jour, d'aucun consensus scientifique contrairement aux classifications largement appliquées aux grès et calcaires. L'ambiguïté de cette nomenclature a été débattue par de nombreux auteurs (Stow, 1981; Aplin et al., 1999; Macquaker and Adams, 2003; Lazar et al., 2010; Milliken, 2014; Bourg, 2015; Lazar, Bohacs, Macquaker, et al., 2015) et sera examinée en détails dans le paragraphe II Modèles et terminologie de classification des roches sédimentaires fines.

En raison de leurs granulométries, de leurs teneurs en matière organique et de leurs caractéristiques pétrophysiques associées, essentiellement leur très faible perméabilité, les mudstones peuvent jouer le rôle de roche mère et de couvertures étanches pour les hydrocarbures conventionnels et aussi constituer des réservoirs à hydrocarbures non conventionnels. Les mudstones sont également étudiés dans le cadre du stockage géologique du CO<sub>2</sub> et des déchets nucléaires. En revanche, les caractéristiques intrinsèques des roches mères, vont varier en fonction de leur origine sédimentaire et en fonction de leur évolution diagenétique qui influence les cimentations secondaires, l'origine et la distribution de la porosité et les chemins de circulation des fluides (Jarvie, 2012; Milliken et al., 2012; Hackley and Cardott, 2016). La variabilité diagenétique est fortement contrôlée par la texture et la composition initiale des sédiments au moment du dépôt, influençant ainsi la composition finale de la roche ainsi que ses propriétés. De nombreuses études

diagénétiques sur les mudstones ont été menées notamment sur les roches mères américaines comme par exemple le Barnett (Dennie et al., 2012; Milliken et al., 2012), le Marcellus (Steullet and Elmore, 2014; Manning and Elmore, 2015) et le Wolfcamp (Wickard et al., 2016) afin de caractériser leurs processus diagénétiques mais également leurs modes de dépôt et leurs comportements mécaniques et pétrophysiques. Ces études diagénétiques sont également nécessaires pour élargir notre compréhension de l'évolution des shales au cours du temps géologique avec l'influence de la minéralogie, de la tectonique et des autres facteurs impactant leurs caractéristiques.

## ***II Modèles et terminologie de classification des roches sédimentaires fines***

### **II.1 Introduction**

Dans la littérature scientifique française, il existe une multitude de terminologie possible, pour décrire les roches sédimentaires fines : argilite, argile, claystone, limon, marnes, micrite, boue, mudrock, mudstone, pélite, silt, siltite, siltstone, ardoise, les fameux « schistes » en canado-français, et bien sûr le terme générique shale.

L'ambiguïté du mot shale est liée à sa large utilisation comme nom de classe pour toutes les roches sédimentaires à grains fins. Il a été également utilisé comme terme de terrain pour définir toutes roches sédimentaires fissibles à grains fins. Le terme « fissilité » est également ambigu car parfois utilisé à la place du terme « lamination » alors qu'ils n'ont pas la même signification. La lamination est propre aux roches sédimentaires fines qui se déposent par décantation. La fissilité est une caractéristique de l'altération, de la compaction, de la diagenèse voir du métamorphisme et non une propriété intrinsèque de la roche (Ingram, 1953). L'ardoise, qui est un shale métamorphisé (schiste) en est un bel exemple. Par ailleurs, le terme shale est parfois assimilé à celui de claystone ou roche argileuse qui se définit comme (i) une roche sédimentaire fine, riche majoritairement en minéraux argileux, ou comme (ii) une roche à grains fins dominée par des grains à la granulométrie d'argile ( $< 40 \mu\text{m}$ ). Il est probable que shale restera un terme utilisé comme nom de classe pour toutes les roches sédimentaires à grains fins plus ou moins riches en carbonate et minéraux silicoclastiques. Pour autant, il serait préférable de l'utiliser comme terme de terrain pour définir les roches sédimentaires à grain fin indurées et fissiles uniquement.

A la fin du XIXe siècle, plusieurs modèles de classification ont été proposés. Ils ont été définis en suivant différents paramètres : la texture, la taille des grains, la composition minéralogique, la

couleur, la stratification, la structure primaire et diagénétique, le contenu fossile et la fissilité (Potter et al., 1980; Stow, 1981; Dean et al., 1985; Quine and Bosence, 1991; Flemming, 2000; Macquaker and Adams, 2003; Macquaker and Bohacs, 2007; Lazar et al., 2010; Milliken, 2014; Lazar, Bohacs, Macquaker, et al., 2015). A noter que certaines de ces propriétés ont un intérêt plus ou moins grand selon les domaines de recherche ou d'application industrielle, et que ceci peut altérer la pertinence des dits modèles de classification en fonction du champ d'étude. Les modèles de classification visent à fournir des terminologies facilement utilisables et applicables à la description et à l'analyse de faciès afin de reconstruire les environnements et les modèles de déposition des sédiments à l'échelle du bassin.

## II.2 Classification texturale

### II.2.1 Classification granulométrique

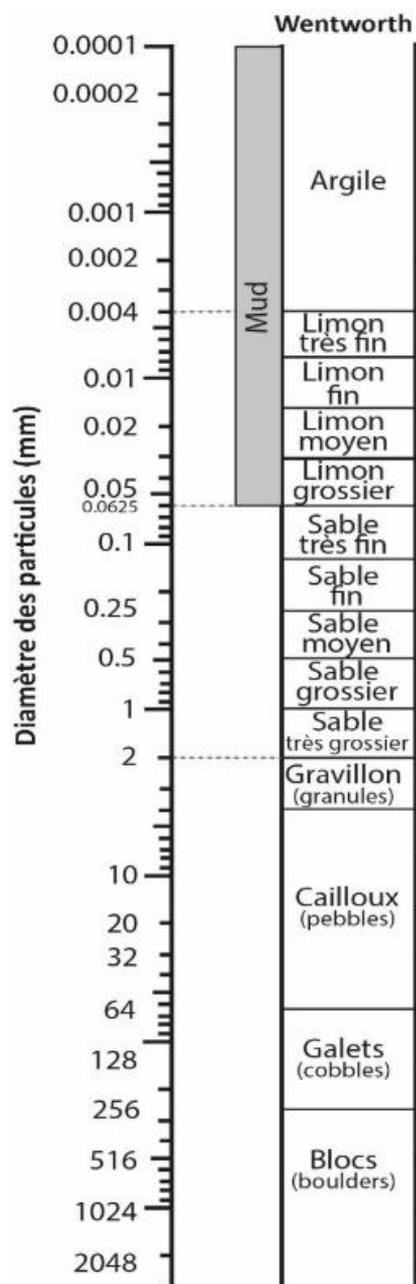


Figure I-1 : Classifications granulométrique de Wentworth (1924)

La granulométrie a été un paramètre couramment utilisé dans les classifications des roches sédimentaires à grain fin (Stow, 1981; Flemming, 2000; Macquaker and Adams, 2003; Potter et al., 2005; Lazar et al., 2010; Lazar, Bohacs, Macquaker, et al., 2015). Ce paramètre est important pour interpréter la provenance des sédiments, les niveaux d'énergie de fond et les transformations diagénétiques. Cependant quantifier et interpréter la taille des shales sur les carottes et l'affleurement peut être difficile, les grains étant généralement modifiés après le dépôt par l'altération physique, l'activité biologique ou les processus diagénétiques. Wentworth (1922) a proposé une classification se basant sur la taille des grains (Figure I-1). Cette classification a été reprise par Compton (1977) et Potter et al., (1980) qui utilisaient le terme mud pour les limons (silts) et argiles (<6.25  $\mu\text{m}$ ) et shale pour les siltstones ou claystones présentant des laminations. Cette classification simple ne reflète pas suffisamment l'hétérogénéité et la complexité de ces roches, c'est pourquoi d'autres classifications se basent sur un diagramme ternaire en fonction du pourcentage de grains ayant une granulométrie de sable (62.5  $\mu\text{m}$ ), de silt (62.5-40  $\mu\text{m}$ ) et d'argile (<40 $\mu\text{m}$ ) (Flemming, 2000; Macquaker and Adams, 2003; Stow, 2005; Lazar et al., 2010; Lazar, Bohacs, Macquaker, et al., 2015). Dans ces classifications, c'est la granulométrie des grains composant majoritairement le sédiment qui forme la racine du nom des terminologies (clay, silt et sand).

Le terme mudstone a été largement employé par les géologues carbonatistes comme nom de classe et décrit une roche carbonatée composée principalement de boue (« mud » < 20 µm) et de moins de 10 % de grains de composition variable de plus de 20 µm (Dunham, 1962; Folk, 1968). Macquaker and Adams, (2003) ainsi que Lazar et al., (2010), considèrent que toutes les roches sédimentaires fines avec plus de 50 % de grains d'une taille inférieure ou égale à 63 µm et qui contiennent un mélange d'argile, de silt et de sable, sont des mudstones. Macquaker and Adams, (2003) proposent eux une classification en utilisant des suffixes indiquant le pourcentage d'abondance des différents composants « -dominated » (90%), « -rich » (50-90%), « -bearing » (10-50%) à rattacher aux terminologies. Ainsi la taille des deux autres composants peut être utilisée comme modulateur pour affiner la description. Par exemple, selon cette classification, un shale pourra être décrit comme : « silt-bearing clay-rich mudstone » ou encore « clay-bearing silt-rich mudstone » (Figure I-2).

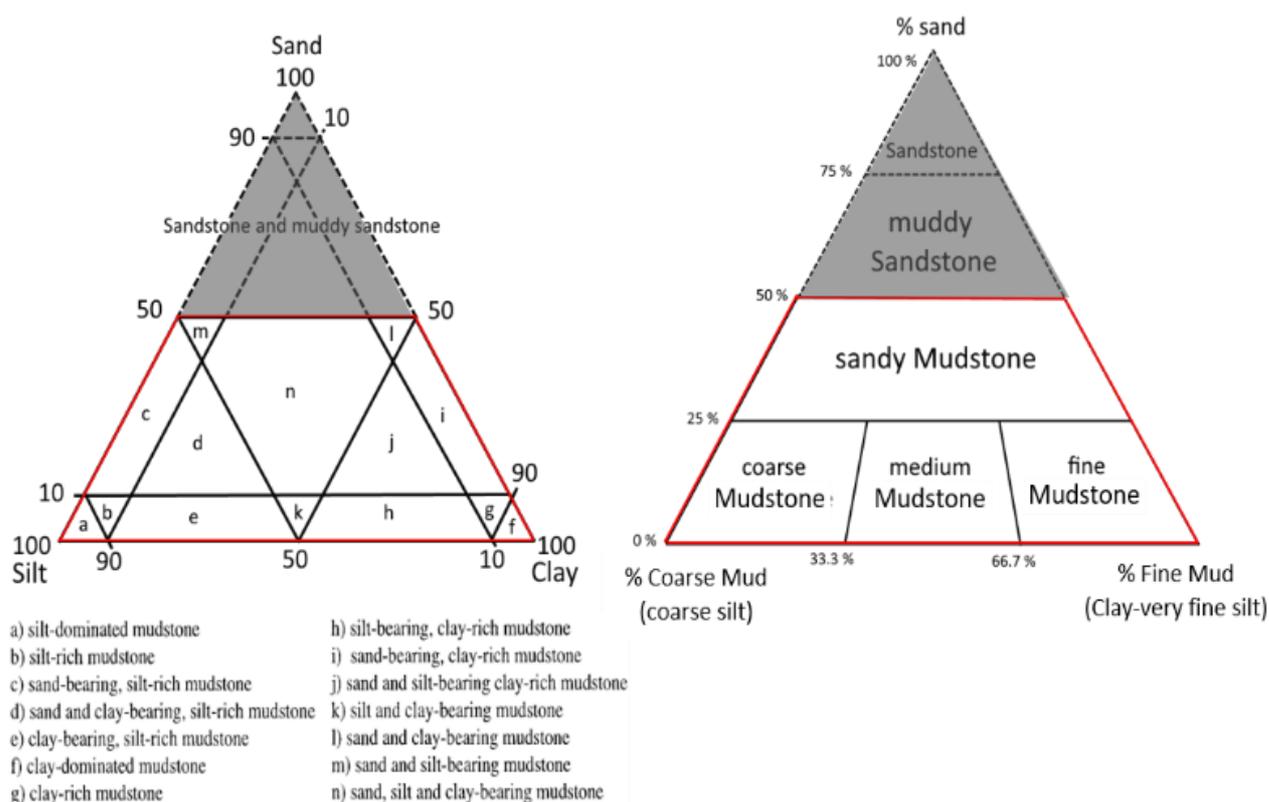


Figure I-2 : Classification des roches sédimentaires fines en fonction de la taille des grains. À gauche classification proposée par Macquaker et Adams (2003) et à droite classification proposée par Lazar et al., (2010). Le domaine des mudstones définie par les classifications de ces auteurs est encadré en rouge.

Lazar et al (2010, 2015) proposent une approche analogue utilisée dans la caractérisation de la taille des grains dans les grès pour décrire et différencier les mudstones comprenant moins de 25% de grains de la taille de sable. Les suffixes « coarse », « medium » et « fine » sont ainsi rattachés au terme mudstone (Figure I-2). Dans cette classification, les auteurs utilisent, « coarse mudstone » (32 - 62.5  $\mu\text{m}$ ) ou siltstone, medium mudstone ou mudstone et « fine mudstone » (< 8  $\mu\text{m}$ ) ou claystone comme pôles dans leur diagramme ternaire. Le terme « fine mud » permet de regrouper les fractions argileuses et silteuses les plus fines qui sont généralement indissociables sans l'utilisation de méthodes d'analyse spéciale.

En raison de la complexité et de l'hétérogénéité des roches sédimentaires fines liées à la composition et à la distribution de la taille des grains, et compte tenu des délimitations définies pour les limites de classe, les modèles varient légèrement les uns par rapport aux autres. L'utilisation de diagrammes ternaires pour les classifications granulométriques peut s'avérer limitée pour décrire au mieux les shales car la représentation des fractions de taille de grain y est incomplète. Malgré ces limitations, l'utilisation de ces diagrammes permet de faire des regroupements et de comparer des shales avec des distributions de tailles de grains différentes. Il est essentiel que la description de la roche soit la plus précise possible afin que tout géologue puisse comprendre ce qui a été observé, et cela quel que soit le modèle de classification choisi (Lazar, Bohacs, Macquaker, et al., 2015).

## II.2.2 Classification stratigraphique

Toutes les roches sédimentaires constituées de particules déposées par voie hydraulique ou aérienne sont stratifiées. L'étude de la stratification des sédiments permet l'analyse de la géométrie et de la continuité des dépôts sédimentaires (laminations et lits). C'est une caractéristique clé pour détailler les roches sédimentaires fines qui enregistrent les variations de l'apport sédimentaire, le milieu d'énergie, ainsi que la bioturbation des sédiments par les organismes vivants (Könitzer et al. 2014). Les principaux termes usités dans la description stratigraphique sont issus de la classification faite par Campbell (1967) (Figure I-3). Leur utilisation permet de compléter et de préciser la description de ces roches. Ainsi l'ajout de préfixes structuraux peut compléter les nomenclatures précédentes. Par exemple: « cross-bedded clay bearing mudstone » ou encore « Parallel-laminated fine mudstone ».

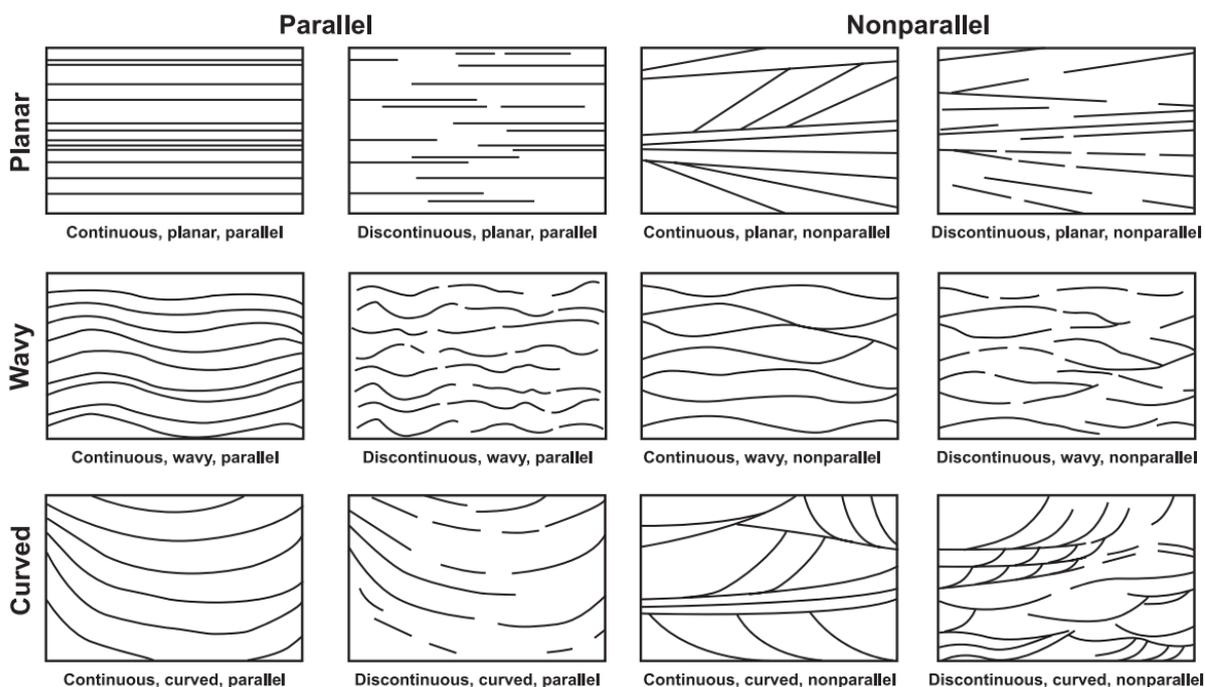


Figure 1-3 : Terminologie descriptive de la géométrie, forme et continuité des laminations d'après Campbell 1967. Ces termes sont utiles pour la description des différents niveaux de stratification (lamine, lit, etc.)

### **II.3 Classification compositionnelle**

Les constituants des roches sédimentaires fines sont issus d'un premier mélange de produits terrigènes (minéraux argileux, quartz fins, feldspaths, minéraux lourds et débris de végétaux supérieurs) et d'un second mélange issu de la production biologique (matière organique, test minéralisé carbonaté, siliceux ou phosphaté). Étant donné que la composition est fortement contrôlée par les interactions physico-chimiques, les processus biologiques pendant et après le dépôt ainsi que la diagénèse, les géologues associent la variabilité de la composition des grains et leur origine pour distinguer les shales (Blatt et al., 1972; Stow, 1981; Dean et al., 1985; Passey et al., 2010; Milliken, 2014; Lazar, Bohacs, Macquaker, et al., 2015).

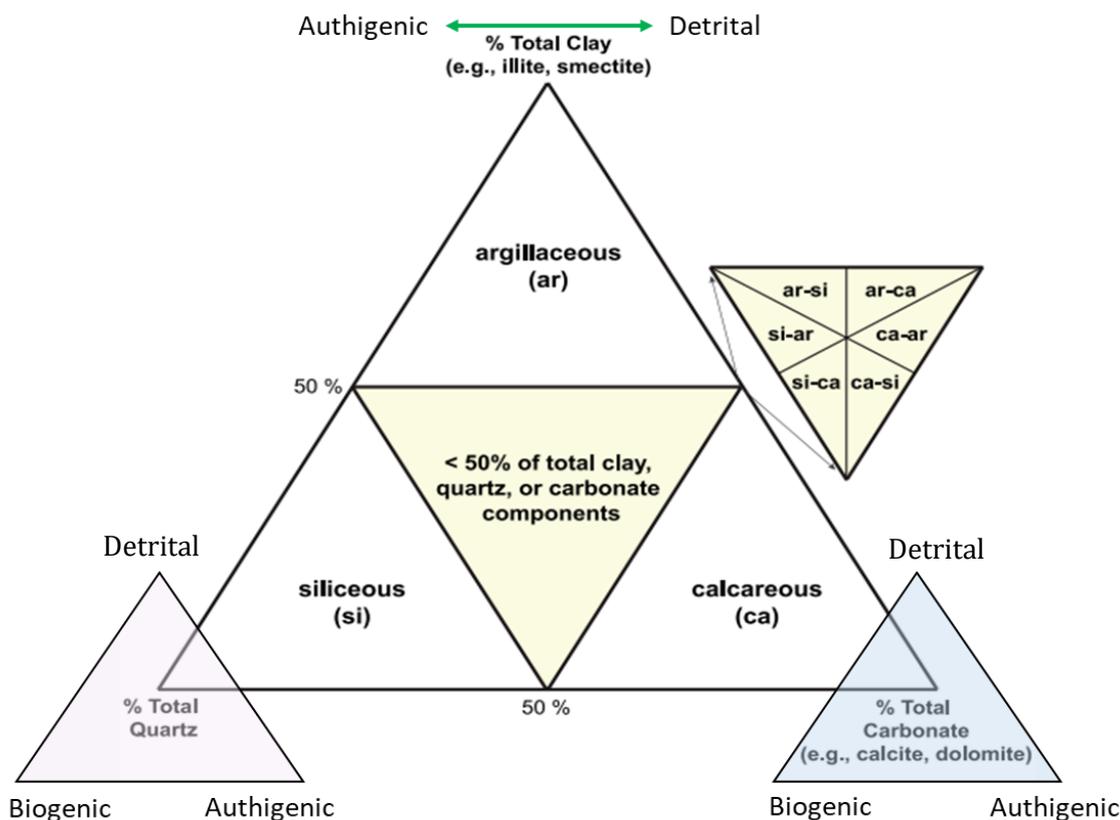
II.3.1 Classification minéralogique

Figure I-4 : Classification des roches sédimentaires fines en fonction de leurs composition minéralogique en quartz, carbonates et argiles total. (Modifié d'après Lazar et al., 2015).

Plusieurs auteurs ont proposé de représenter la composition minéralogique sur un diagramme ternaire en fonction des pourcentages de quartz, de carbonate et d'argiles totaux. La classification de Lazar et al., (2015) se base sur le terme « mudstone » avec le nom du composant majoritaire (>50%) ou des deux composants majoritaires si aucun des trois ne représente plus de 50% de la roche. Ainsi une roche fine composée à 60% de minéraux carbonatés est un « calcareous mudstone », alors qu'une roche fine composée à 45% de minéraux carbonatés et 40% d'argile est un « calcareous argillaceous mudstones » (Figure I-4). Les auteurs proposent également une distinction sur l'origine des composants, qu'elle soit biogénique, antigénique ou détritique.

Gamero-Diaz et al., (2012) proposent également un système de classification basé sur un diagramme ternaire créé spécifiquement pour les mudstones riches en matières organiques et qui est largement repris par de nombreux auteurs (par exemple : Nicolás-López and Valdiviezo-Mijangos, 2016; Doney and Taylor, 2019; de Jonge-Anderson et al., 2022). Celui-ci se distingue par un pôle de tectosilicates (Quartz, Micas et Feldspaths) en plus des pôles classiques argiles et carbonates. Les auteurs distinguent ainsi 16 différents litho-faciès en fonction des quantités relatives des divers

composants (Figure I-5). Dans cette classification « Siliceous mudstone », « Argillaceous mudstone » et « Carbonate mudstone » dépeignent des mudstones riches en matière organique présentant respectivement entre 50 et 80% de tectosilicates, entre 50 et 80% d'argile, et entre 50 et 80% de carbonate. Enfin « Dominated » et « Rich » sont utilisés pour décrire respectivement un mudstone contenant plus de 80%, et entre 20 et 50% d'un des autres composants.

Les compositions bulk représentées dans ces classifications sont importantes pour appréhender le comportement et la réponse de ces roches à la fracturation. Cependant avec cette représentation, les informations relatives à l'origine des sédiments (détritique, biogénique, authigène) et aux conditions de dépôt sont absentes, rendant complexes la compréhension et l'analyse de ces roches. En effet, le quartz présent dans ces roches peut résulter d'apports détritiques (sable), d'apports biogéniques (test de radiolaire, spicule d'éponge, diatomées, etc.) ou encore de transformations diagenétiques (ciment, dissolution/recristallisation), tout comme les carbonates (Figure I-5). Ainsi faut-il procéder à des observations complémentaires pour déterminer l'origine des différents constituants.

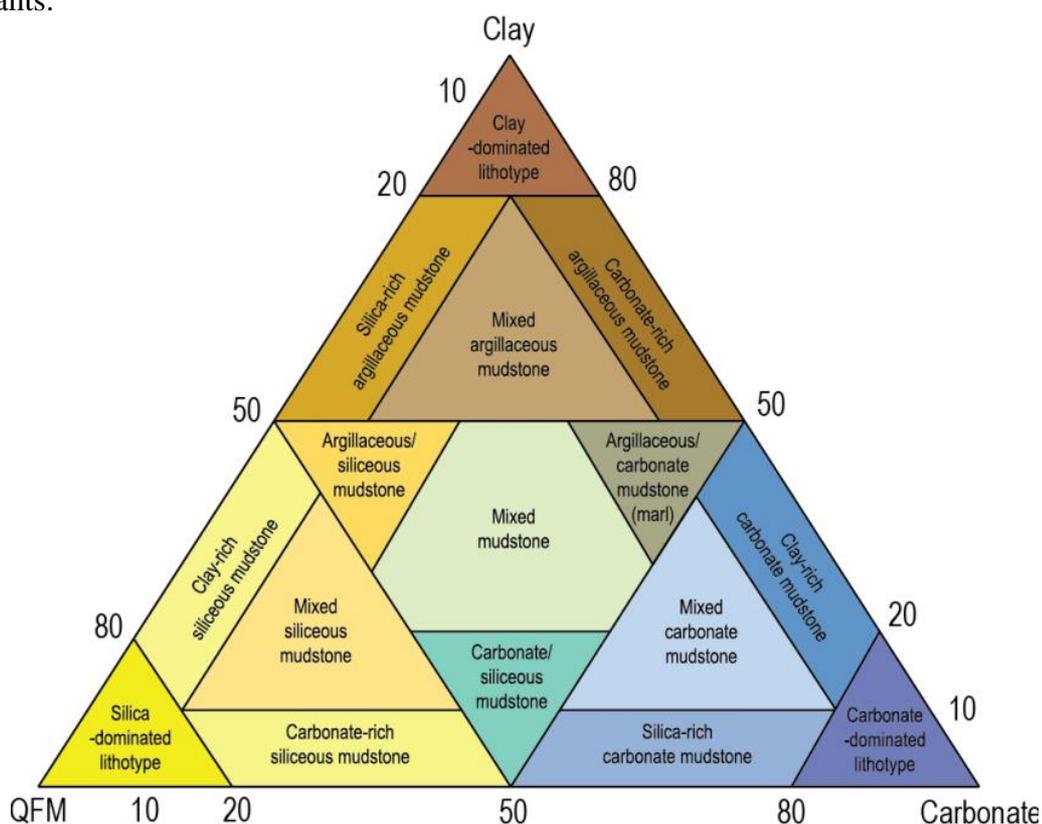


Figure I-5 : Classification des mudstones riches en matière organique en fonction de leurs composition minéralogique (Argile (clay), carbonate et QFM (Quartz, Felspar, Micas). Ce modèle présente 16 lithofaciès différents. (Gamero-Diaz et al., 2012).

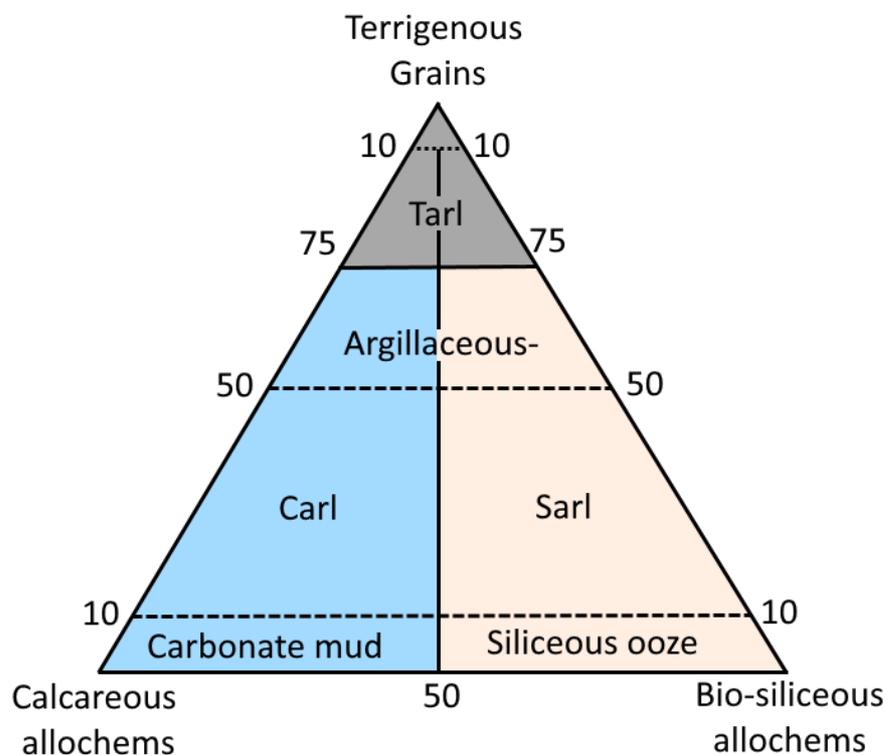


Figure I-6 : Classification proposée par Miliken (2014) en fonction de l'origine des grains : terrigène et volcaniques (gris) d'origine carbonatée (bleu) ou d'origine bio-siliceuse (rose).

### II.3.2 Classification en fonction des assemblages de grains

Contrairement aux classifications minéralogiques, d'autres classifications prennent en compte l'origine, la disposition et la nature des différents constituants de la roche. La classification de Dunham, (1962) est majoritairement utilisée pour décrire les roches carbonatées. L'avantage de cette dernière c'est qu'elle permet de détailler la nature et la disposition des composants de la roche, reflétant ainsi l'arrangement de ces derniers lors du dépôt et donnant ainsi des informations sur l'énergie du milieu de dépôt. Cette classification se base sur trois critères : i) présence ou absence de boue carbonatée (< 20  $\mu\text{m}$ ), ii) proportion de grains (>20 $\mu\text{m}$ ) présents dans la roche, iii) caractère jointif ou non-jointif des grains. Dunham, (1962) distingue ainsi quatre catégories principales qui sont les mudstones (<10 % de grains) et wackestones (>10 % de grains) pour les roches matrice supportées, et les packstones et grainstones pour les roches grain supportées.

Dean et al., (1985) proposent une classification pour les roches sédimentaires fines basée sur la variabilité en composants biogéniques et détritiques, reprise aussi par Milliken, (2014) (Figure I-6). Dans ce modèle, le terme « argillaceous » est préféré, il caractérise alors un mudstone possédant entre 50 et 75% de composants détritiques. Lorsque ceux-ci dépassent la valeur de 75%, le terme «

Terrigenous argillaceous (Tarl) » est employé, ou encore « Volcanogenic argillaceous (Varl) » si les composants détritiques sont d'origine volcanique. Cette méthode intègre également la nature des composants biogéniques (calcaires et siliceux). Un mudstone avec plus de 50% de constituants biogéniques est qualifié de « calcareous argillaceous (Carl) » si ses constituants biogéniques sont majoritairement calcaires (>50%), ou de « siliceous argillaceous (Sarl) » s'ils sont principalement siliceux. Par ailleurs, cette classification reprend celle de [Dunham \(1962\)](#) et [Folk \(1968\)](#) pour les roches carbonatées (mudstone / wackestone) et celle de [Dean et al., \(1985\)](#) pour les roches siliceuses (Ooze, Chert) dès que les composants détritiques représentent moins de 10% et les composants biogéniques plus de 90%.

Ce type de nomenclature permet de mettre en avant les informations sur la nature et l'origine des constituants de la roche, mais ces modèles présentent certaines limites qui sont susceptibles d'entraîner des ambiguïtés. En effet, l'identification des origines des particules fines requiert l'usage de microscopie électronique de balayage, ou de techniques d'imagerie équivalentes. À cela s'ajoute aussi la difficulté d'avoir une idée de la composition minéralogique d'origine sans étude au préalable du fait de l'impact de la diagenèse sur ce type de roche.

## **II.4 Synthèse**

La description des roches sédimentaires fines en termes de taille et d'origine des grains, ainsi que de composition et la lithologie, a une valeur prédictive importante. Le choix du système de classification doit donc être minutieusement pensé pour garantir une application correcte de manière à répondre précisément aux divers objectifs d'une étude. Par conséquent il est possible que plus d'un système de classification soit choisi pour répondre aux différents objectifs. Fondamentalement, toute classification solide commence par un examen rigoureux des carottes sédimentaires ou de l'affleurement, avant que des observations sur lames minces ne viennent le compléter.

La classification utilisée dans cette thèse se base sur la nomenclature définie par TotalEnergies. Cette dernière permet de réconcilier les données faciologiques, microscopiques, macroscopiques et minéralogiques. L'intégration de ces données via l'analyse de lame mince, carotte, composition minéralogique et teneur en TOC (Total Organic Carbone) a permis la mise en place d'une nomenclature de faciès qui sera présentée dans le Chapitre III. La classification de [Dunham, \(1962\)](#), a été un des éléments fondateurs de cette nouvelle nomenclature. Cependant, elle intègre également des paramètres tels que le contenu minéralogique, faunistique et biogénique, les caractéristiques texturales, la matière organique et la diagenèse, notamment dans les dépôts homogènes à

granulométrie très fine où il est parfois difficile de trouver des subtilités dans les faciès. C'est pourquoi, l'information géochimique apportée par le diagramme ternaire argile/quartz/carbonate, le contenu en TOC et les tableaux de composition minéralogique sont considérés comme primordiaux.

« Mudstone » sera donc employé comme nom générique des roches sédimentaires fines dans cette étude car il est fréquemment utilisé et recommandé dans la nomenclature définie par TotalEnergies mais également dans les dernières publications spécialisées (Macquaker and Adams, 2003; Potter et al., 2005; Lazar et al., 2010; Kietzmann, Palma, et al., 2014; Lazar, Bohacs, Macquaker, et al., 2015; Camp et al., 2016).

### ***III Minéralogie des mudstones***

Les mudstones sont formés de trois principaux types de constituants, ceux-ci étant présents à des degrés variables d'une formation à une autre : (i) les constituants terrigènes, (ii) les constituants biogéniques, (iii) les produits diagenétiques (Tableau I-1).

Les minéraux argileux ne sont en général pas dominants dans la plupart de ces roches. En effet les dernières études, avec des observations pétrographiques à haute résolution, ont montré que les minéraux silicatés, comme le quartz et les feldspaths, et la calcite dominant (>50%) dans de nombreux mudstones (Hart et al., 2013). Caractériser les différentes proportions des minéraux et leurs origines est la clef pour parvenir à une compréhension des mudstones à petite et grande échelle.

## MINÉRALOGIE DES MUDSTONES

	Minéraux	Exemples	INDICATION ENVIRONNEMENTALE	OCCURRENCE	DIAGÉNÈSE
<b>TECTOSILICATES</b>	<b>Quartz (Allochtone/Authigène)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Silice détritique (SiO<sub>2</sub>)</li> </ul>	Source terrigène.	La silice est l'une des 3 phases majoritaires dans les mudstones (20%-50%)	Minéral relativement non altéré.
		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ciment de silice microcristalline</li> <li>• Grain de remplacement</li> </ul>	Quartz diagénétique reflétant la géochimie, l'enfouissement et la température des eaux porales.	Petits cristaux de quartz et/ou de calcédoine.	Surcroissance de quartz autour des grains.
	<b>Feldspaths</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Plagioclase (Na/Ca)</li> <li>• Orthoclase (Feldspaths-K)</li> </ul>	Marqueur proximal des dépôts sédimentaires.	Généralement moins abondant que le quartz.	Remplacé par des minéraux argileux.
	<b>Zéolites</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Phillipsite</li> <li>• Clinoptilolite</li> </ul>	Marqueur du métamorphisme de bas grade.	Produit d'altération des verres volcaniques.  Présent dans les lacs hypersalins.	Minéraux instables s'altérant au cours de la diagenèse.
<b>PHYLLOSILICATES (Minéraux argileux)</b>	<b>Groupe des Kaolinites</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Kaolinite</li> <li>• Dickite</li> <li>• Halloysite</li> </ul>	<p>Marqueur de l'altération tropicale et subtropicale.</p> <p>Marqueur paléogéographique de proximité à la côte.</p>	Dans les sols associés à des précipitations, drainage importants et/ou des eaux acides.	Minéral relativement non altéré. Minéraux authigènes réduisant la porosité présentant une morphologie en livrets vermiculaires.
	<b>Groupe des Smectites</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Smectite (montmorillonite et bentonite)</li> </ul>	Marqueur de la proximité de la source sédimentaire	<p>Minéraux extensibles hydratés présents dans de nombreux sols alcalins.</p> <p>Minéraux pouvant dériver de l'altération volcanique (Bentonite).</p>	Illitisation de la smectite.

	<b>Groupe des Micas</b>	• Illite	Marqueur de la proximité de la source sédimentaire. Marqueur thermique suite à l'illitisation.	Les illites et les interstratifiés I/S sont l'une des 3 phases minérales les plus abondantes dans les mudstones à maturité élevée (jusqu'à 50 % en moyenne)	Se transforme en muscovite avec une diagenèse importante.
		• Muscovite		Grain argileux grossier qui s'aligne sur le plan de stratification.	Les grains détritiques de la muscovite restent relativement non-altérés.
		• Glauconite		Minéral très riche en fer qui se forme dans un environnement marin à faible sédimentation.	Se forme à partir de la substitution de $Al^{3+}$ en $Fe^{3+}$ dans les feuillets d'illite.
		• Vermiculite		Produit d'altération atmosphérique ou hydrothermal de la Biotite riche en Fer et Magnésium.	Se transforme en corrensite.
	<b>Groupe des Chlorites</b>	• Chlorite	Rare dans les sols tropicaux et subtropicaux car sujets à l'altération. Marqueur chronologique.	Produit d'altération des minéraux argileux diagenétiques ou détritiques	Minéraux relativement non affectés.
		• Corrensite		Se forme pendant la diagenèse lors de l'enfouissement avec des eaux porales riches en Magnésium.	
		• Chamosite		Se trouve principalement dans les minerais de Fer oolithiques.	
	<b>Aluminosilicates riches en Magnésium</b>	• Sépiolite • Attapulgite • Palygorskite	Exclusifs aux lacs salins et dépôts marins récents en association avec une activité volcanique.	Se forme avec des eaux porales riches en Magnésium.	Stables.

<b>OXYDES ET HYDROXYDES</b>	<b>Oxydes et Hydroxydes de Fer</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hématite (oxyde)</li> <li>• Magnétite (oxyde)</li> <li>• Goethite (hydroxyde)</li> <li>• Limonite (hydroxyde)</li> </ul>	Marqueur des environnements oxydants et réducteurs.	<p>L'hématite</p> <p>La goethite et la limonite se présentent majoritairement sous forme d'hydroxydes.</p> <p>On les retrouve sous formes de « coating » avec les minéraux argileux.</p>	Dans un environnement réducteur ils sont remplacés par des sulfures (pyrite) et des carbonates riches en fer (sidérite).
	<b>Gibbsite</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gibbsite</li> </ul>	Altération extrême d'environnement tropicaux et lessivage acide.	Produit d'altération associé à la Kaolinite dans les mudstones.	Minéral relativement stable.
	<b>Hydroxydes d'Aluminium</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bauxites</li> </ul>		Se présente sous forme de Bauxite avec une altération intense.	Minéral relativement stable.
<b>CARBONATES</b>	<b>Calcite</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Calcite biogène</li> </ul>	Déposé au-dessus de la CCD (Profondeur de compensation des carbonates). Peut être déposé au-delà de la CCD par des écoulement, gravitaire (turbidites).	L'un des 3 principaux composants des mudstones (30-70%)	Dissolution. Formation de ciment
	<b>Dolomite</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dolomite</li> </ul>	Carbonates avec substitution du Ca <sup>2+</sup> par du Mg <sup>2+</sup>	Fréquents dans les mudstones.	Dissolution Formation de ciment
	<b>Carbonates de fer</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sidérite</li> <li>• Ankérite</li> </ul>	Proxy pour la reconstruction paléographique dans un environnement fortement réducteur.	Se retrouve surtout principalement dans les concrétions et dans les ciments.	La sidérite se transforme en ankérite pendant la diagenèse.

<b>MINÉRAUX SOUFRÉS</b>	<b>Sulfates</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gypse</li> <li>• Anhydrite</li> <li>• Barite</li> </ul>	Marqueur d'un environnement hypersalin.	Se retrouve sous forme de concrétions.	Produit diagenétique.
	<b>Sulfides</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pyrite</li> </ul>	Marqueur de conditions réductrices importantes.	Abondant sous sa forme cristalline FeS <sub>2</sub>	Peut-être altéré en limonite dans des conditions oxydantes.
<b>LES MATIÈRES ORGANIQUES</b>	<b>Matière Organique Terrigène</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Palynomorphes</li> <li>• Petits fragments de charbon</li> </ul>	<p>Marqueur de la proximité de la ligne côtière.</p> <p>Marqueur de la maturité.</p>	Sédiments d'origine continentale.	Altération thermique des composés organiques.
	<b>Matière Organique</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Kérogène Type I - Sapropélique</li> </ul>	<p>Marqueur des environnements de dépôt.</p> <p>Marqueur chronologique.</p> <p>Marqueur de maturité.</p> <p>Marqueur de la nature des apports organiques.</p>	Mélange d'algues planctonique, de matière organique amorphes et de bactéries photosynthétiques que l'on trouve dans les domaines lacustres.	Transformation diagenétique complexe (catagenèse et métagénèse).
		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Kérogène Type II - riche en lipide</li> </ul>		Riche en lipide et résulte du mélange de phyto et zoo planctons ainsi que de microorganismes sédimentés dans un environnement marin réducteur.	
		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Kérogène Type III - humique</li> </ul>		Dérive exclusivement de la matière ligneuse terrestre.	
		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Matière organique allochème</li> </ul>		Graptolites, spores d'algue marine.	
<b>Carbonates Biogènes</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Organismes benthiques</li> </ul>		Mollusques, foraminifères, échinodermes, brachiopodes, bryozoaires, algues calcaires.	Tests calciques sujets à la compaction et dissolution.	

		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Organismes planctoniques</li> </ul>		Nannoplanctons (coccolithes), foraminifères, crinoïdes, céphalopodes.		
	<b>Silices Biogènes</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Organismes benthiques</li> </ul>		Spicules d'éponge.	Test siliceux sujets à la compaction et dissolution.	
		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Organismes planctoniques</li> </ul>		Radiolaires, Diatomées et Dictyochales.		
	<b>Agrégats Sédimentaires</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Organismes benthiques</li> </ul>	Floculation organique et inorganique.		Pellets, fragments de biofilms, squelettes agglutinés.	Compaction et cimentation des grains.
		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Organismes planctoniques</li> </ul>			Coprolithes, pellets et agrégats organo-minéral (neige marine).	
<b>Phosphates</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Apatite</li> <li>• Vivianite</li> </ul>	Marqueur d'un environnement réducteur riche en phosphore.		Provient d'allochèmes phosphatiques (conodontes, os, dents de vertébrés)	Relativement stable.	
<b>AUTRES CONSTITUANTS</b>	<b>Fragments Lithiques</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fragments fins de roche.</li> </ul>	Marqueur de proximité de la source des roches altérées.	Issu de roches métamorphiques, roches volcaniques, roches sédimentaires (Calcaire).	Relativement non altéré.	
	<b>Verres Volcaniques</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cendres volcaniques</li> </ul>	Marqueur du type de volcanisme.	Silice non cristalline. Souvent associées aux mudstones sédimentés en contexte arrière arc.	Transformées en zéolite et/ou smectites au cours de l'enfouissement.	
	<b>Minéraux Lourds</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Zircon</li> <li>• Rutile</li> <li>• Oxyde d'Etain</li> </ul>			Peut se retrouver n'importe où mais majoritairement par l'altération de roches ignées.	Non altéré.

Tableau I-1 : Synthèse exhaustive de la minéralogie possible des mudstones, d'après les études de Potter et al., (1980) et Milliken, (2014) ; synthèse de Ohiara, (2019) (modifié)

### **III.1 Les constituants détritiques**

Les constituants détritiques non carbonates peuvent être des matériaux terrigènes, également dénommés « composants détritiques », d'origine dite « allochtones », ou encore « constituants extra-bassinaux ». Ils sont généralement dans les mudstones des composants à grains fins (granulométrie de la taille d'argile ou de silt) constitués majoritairement de minéraux silicoclastiques et de matière organique terrigène (type III) transportés dans le bassin.

Les constituants détritiques, notamment les minéraux argileux, les quartz, feldspaths et les fragments lithiques, sont des produits issus de l'altération physico-chimique des sols. Les minéraux argileux forment généralement la fraction la plus fine ( $< 2.5 \mu\text{m}$ ) des particules détritiques et dérivent de l'altération chimique de minéraux relativement instables comme des feldspaths, de l'olivine ou encore les pyroxènes (Hillier, 1995). La fraction silteuse ( $2 \mu\text{m} - 62,5 \mu\text{m}$ ), composée principalement de quartz, est la plus résistante à l'altération chimique. Cette dernière est le résultat de l'altération physique de grains de plus grandes tailles dans les environnements fluviaux, glaciaires et éoliens (Wright, 2001; Potter et al., 2005). La matière organique détritique peut également être transportée dans le bassin. Elle résulte en générale de la dégradation de matériaux ligneux issue de végétaux supérieurs et peut se présenter sous forme de fragments de charbon ou encore de palynomorphes.

L'altération météorique impacte grandement la production et le transport des apports détritiques. De ce fait, il existe de fortes variations latitudinales, induites par le climat, sur la composition de ces apports transférés des sols au bassin. Ces changements sont visibles aujourd'hui sur certains profils de sol, sur les particules fluviales en suspensions et sur les sédiments océaniques de surface (Aplin and Macquaker, 2011). La variabilité minéralogique qui peut être ainsi observée dans différents mudstones, reflète l'évolution temporelle des conditions climatiques et du type d'altération (Thiry, 2000; Weedon, 2003). Les fluctuations du climat et du ruissellement influencent également le type et la quantité de matière organique terrigène apportée dans le bassin (Tyson, 1995; Tyson and Follows, 2000).

Les particules terrigènes peuvent être transportées vers les océans par les rivières (Potter et al., 2005; Wright and Friedrichs, 2006) ou par le vent y compris les cendres volcaniques ou le loess d'origine glaciaire (Potter et al., 2005). Les courants hyperpycniaux issus de rivières extrêmement chargées en sédiments (Mulder and Syvitski, 1995) ou encore les sédiments déposés à l'origine par des rivières en domaine peu profond puis remis en suspension et déplacés au large par les tempêtes

(Wright and Friedrichs, 2006; Macquaker et al., 2010a) ont la capacité de transporter les sédiments sur de très grandes distances en milieu océanique.

### **III.2 Les constituants biogéniques**

Les constituants biogéniques, également appelés « dérivés de la production biologique », « composants autochtones » ou encore « constituants intra-bassinaux », présentent deux fractions : une première fraction de particules fines et une seconde, plus grossière, constituée de matières minérales (calcite, aragonite, silice, opale, phosphate) et non-minérales (matière organique).

La fraction fine des constituants biogéniques est produite dans la colonne d'eau, au niveau de la zone photique, par des organismes planctoniques tels que les diatomées, les radiolaires, les foraminifères planctoniques et les coccolithophores. A l'interface eau-sédiment, on retrouvera des organismes benthiques tels que les foraminifères benthiques ou les ostracodes. Cette fraction fine est donc principalement constituée de tests minéralisés d'organismes mais également de matière organique de type I ou II, présente sous forme d'agrégats organo-minéraux et de pellets (Macquaker et al., 2010).

La fraction plus grossière des constituants biogéniques est issue de matériaux dérivés de macro-organismes, tels que les mollusques, les arthropodes, les brachiopodes, les échinodermes, les coraux et les vertébrés, vivant dans la colonne d'eau et à l'interface eau/sédiment. Elle est principalement faite de coquilles et de restes minéralisés (arêtes, écailles, os, etc.) qui peuvent également être présents, ou même dominants, dans certaines formations (Aplin and Macquaker, 2011).

Les tests, coquilles et restes minéralisés peuvent être conservés entièrement ou sous forme de fragments plus ou moins fins selon le degré de remaniements physique et biologique qu'ils subissent pendant leurs dépositions et enfouissements (Macquaker and Howell, 1999).

La matière organique quant à elle, subit deux phases de dégradation avant d'être éventuellement préservée dans le sédiment.

La première phase a lieu lors de sa décantation dans la colonne d'eau.

La seconde une fois enfouie dans les premiers centimètres de sédiments au cours de la diagenèse précoce (processus détaillés dans la partie VI, p.42). Romankevich et al., (2009) ont estimé que 3% de la matière organique atteindraient les fonds marins, et seulement 0.3% se retrouveraient enfouis dans le sédiment.

Les propriétés pétrophysiques et géochimiques des mudstones sont affectées par leurs concentrations variables, mais généralement significatives, en silice biogène et/ou carbonate

(Loucks and Ruppel, 2007; Passey et al., 2010). La composition des mudstones varie latéralement et verticalement à différentes échelles du bassin car les sources des sédiments et les processus de dépôt changent au cours des temps géologiques. Les apports issus de la production biologique peuvent ainsi dominer les apports détritiques lors de la formation des mudstones dans certains contextes. Contextes liés, notamment : (i) à une zone du bassin bypassée par les principaux apports clastiques sédimentaires, (ii) aux zones les plus distales dans le bassin par rapport à la voie de transport des sédiments (sections condensées), (iii) à une zone en dessous des régions où la production primaire est favorisée par des apports de nutriments (azote, phosphore ou fer) dans la zone photique dans les secteurs d'upwelling, ou encore près des arcs volcaniques (Aplin and Macquaker, 2011).

### **III.3 Les produits diagenétiques**

Les produits diagenétiques comprennent une variété de minéraux présents sous diverses formes comme :

- les ciments carbonatés remplissant la porosité et pouvant également former des concrétions ;
- les ciments siliceux constituant des surcroissances sur les grains détritiques et remplissant la porosité ;
- les pyrites framboïdales ;
- les minéraux argileux.

Le type et l'étendue des produits diagenétiques dépendent de la composition initiale, de la teneur en matière organique, du taux d'enfouissement des sédiments, de la température et de la pression (Hart et al., 2013). Les différents produits diagenétiques et leurs processus de formations associés seront détaillés dans la partie VI La diagenèse des mudstones marins riches en matière organique.

Les analyses par diffraction X (XRD) ne font pas de distinction entre les phases diagenétiques et les phases détritiques/biogéniques. C'est pourquoi des observations pétrographiques viennent compléter ces études pour déterminer l'origine des différents constituants de la roche et ainsi mettre en évidence les multiples phases diagenétiques.

## ***IV Les environnements de dépôts***

Les mudstones se forment généralement par décantation des particules sédimentaires fines dans des milieux a priori relativement calmes de faible énergie comme les lacs, les marécages, les plaines d'inondation, les lagunes, les environnements de rampes distales ou encore les plaines abyssales (Stow et al., 2001; Bridge and Demicco, 2008; Aplin and Macquaker, 2011). Dans cette partie nous verrons plus en détails les environnements lacustres et marins qui sont propices à l'accumulation et à la préservation de la matière organique.

### **IV.1 Les environnements marins**

Les parties les plus distales des bassins sédimentaires sont les meilleurs lieux de sédimentation, d'accumulation et de préservation des mudstones riches en matières organiques. L'accumulation peut se faire aux niveaux de la plateforme (domaine marin peu profond) et de la plaine abyssale (domaine marin profond). Les processus sédimentaires dominant dans ces environnements sont généralement liés à la sédimentation gravitaire. Trois type de processus sédimentaires sont associées à la formation de mudstones (Stow et al., 2001) : (i) la sédimentations pélagique et hémipélagique, (ii) les processus liés aux déstabilisations gravitaires (courants turbiditiques, slumps, etc.), et (iii) ceux liés aux courants unidirectionnels (courants contouritiques ou hyperpycnaux).

#### **IV.1.1 Les environnements marins peu profonds**

Le domaine marin peu profond se localise sur les plateformes péricontinentales et épicontinentales. Leur morphologie, relativement plane ( $<1^\circ$ ) et pouvant atteindre 200 m de profondeur (Wright and Burchette, 1996), impacte grandement l'alimentation en sédiments des systèmes marins peu profonds et profonds. En effet, un plateau étroit ou absent favorise le transfert des sédiments vers les systèmes marins profonds, là où un plateau plus large et immergé en période de haut niveau marin piège et stocke les sédiments sur la marge jusqu'à la prochaine chute du niveau marin. La sédimentation et la distribution des faciès en domaine marin peu profond sont contrôlées par : la nature et l'origine des apports sédimentaires ; les fluctuations relatives du niveau marin et du taux de subsidence du bassin ; les compositions biologique et chimique à l'interface eau-sédiments ; les conditions climatiques ; et la fréquence / intensité des divers courants (Friedrichs and Wright, 2004; Bridge and Demicco, 2008). Par ailleurs, la fréquence et intensité des courants sont liées aux tempêtes, aux marées ou encore aux courants littoraux qui peuvent remobiliser les sédiments apportés par les fleuves (entre 25 et 50 g/cm<sup>2</sup>/ka) (Stow et al., 2001).

Sur la plupart des plateformes modernes, la préservation des mudstones est un phénomène relativement dépendant de la bioturbation par les organismes fousseurs (Aplin and Macquaker, 2011). Ce phénomène a pu être observée dans les enregistrements sédimentaires anciens, indiquant ainsi la disponibilité de l'oxygène pour les organismes fousseurs. L'enregistrement fossile de ces bioturbations permet ainsi de construire des chartes d'indice de bioturbations représentant les taux d'accumulation des sédiments et les conditions d'oxygénation (Aplin and Macquaker, 2011).

#### IV.1.2 Les environnements marins profonds

La plupart des sédiments fins apportés par les rivières dans les océans ne sont pas retenus sur les plateformes continentales, mais sont déposés en grands volumes sur les pentes et dans le bassin. La plupart de la sédimentation résulte de la déstabilisation gravitaire des dépôts sur des pentes instables (Stow et al., 2001; Talling et al., 2004). Différents processus gravitaires existent et se distinguent via leurs propriétés physiques de l'écoulement (Figure I-7) :

- les glissements en masse (slide, slump et creeping) qui s'initient uniquement sous l'effet de la gravité suite à une forte accumulation sédimentaire sur une pente importante. Ce processus a lieu principalement sur les hauts de pente continentale ou au niveau des flancs raides de chenaux et cayons (Bouma, 1962; Bouma and Stone, 2000; Stow et al., 2001).
- les écoulements gravitaires s'initient via la gravité et la présence d'un fluide dans les sédiments. Ils peuvent présenter des écoulements en régime laminaire ou en régime turbulent. Les écoulements laminaires, qui se caractérisent par une forte concentration en grains et une viscosité très élevée, comprennent les coulées de débris (debris flow), les coulées de grains (grain flow) et les écoulements fluidisés (fluidized flow). Les écoulements turbulents se caractérisent par des écoulements fluides, <9% de viscosité, présentant une agitation aléatoire des particules, maintenu en suspension par des phénomènes de turbulence, en plus du mouvement moyen de l'écoulement. Trois types d'écoulements turbulents peuvent être distingués : (i) les bouffées turbides (ii) les courants de turbidité, et (iii) les courants hyperpycnaux. (Bouma, 1962; Bouma and Stone, 2000; Mignard, 2017)

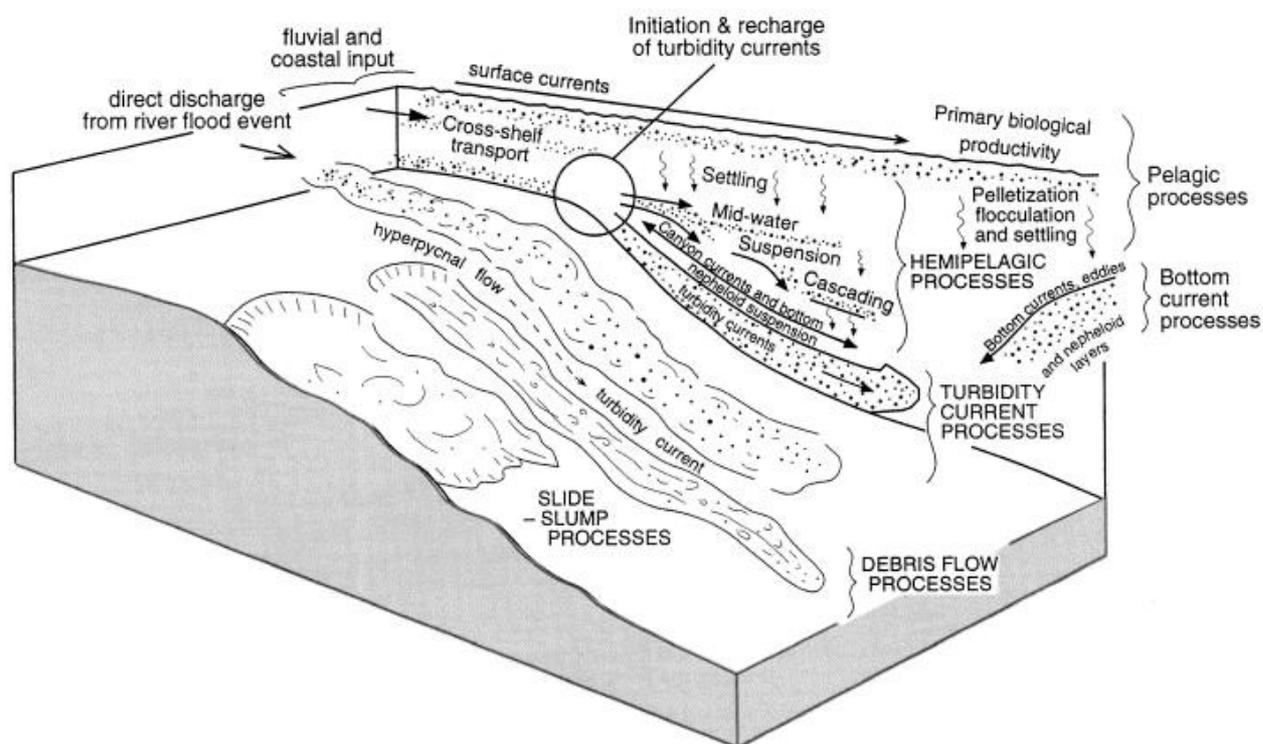


Figure I-7 : Processus sédimentaires associés à la formation des mudstones en domaine marin (Stow et al., 2001)

La plupart des roches sédimentaire fines se mettent en place dans la plaine abyssale, les lobes sédimentaires et les levées (associées aux systèmes de chenaux) dans (Bridge and Demicco, 2008).

La plaine abyssale se caractérise par des sédiments pélagiques et hémipélagiques généralement fins, avec une granulométrie comprise entre 5 et 35  $\mu\text{m}$ , se déposant à des bathymétries allant de 100 à 5000 m de profondeur, dans un rayon de 300 km autour des terres émergées (Figure I-7) (Stow et al., 2001; Bridge and Demicco, 2008; Mignard, 2017). La sédimentation pélagique est un processus lent, lié à la décantation des particules biogéniques en suspension dans la colonne d'eau. Cette décantation peut être relativement accélérée par la floculation de la matière organique dans les zones à forte production primaire (entre 2.5 à 20  $\text{g}/\text{cm}^2/\text{ka}$ ) (Stow et al., 2001). La décantation hémipélagique résulte de la décantation verticale et de l'advection latérale de composants détritiques (> 25%) (particules terrigènes provenant de décharges fluviales, de panaches dilués de turbidites, de panaches volcaniques, etc.). Les taux d'accumulation sont supérieurs à ceux du processus précédent et dépendent des apports terrigènes (5 à 50  $\text{g}/\text{cm}^2/\text{ka}$ ; Stow et al., 2001). Même si l'influence sédimentaire latérale des écoulements gravitaires est faible, la sédimentation hémiturbiditique peut influencer la sédimentation dans ce contexte mais les taux d'accumulation moyen ne sont pas estimés avec précision (Stow et al., 2001).

Les lobes sont des dépôts sédimentaires de forme lobée non chenalisés présents dans la partie distale d'une zone d'apport sédimentaire, contrairement aux complexes chenaux-levées ou encore

à la vallée sous-marine. Dans ce contexte, la lithologie des dépôts est donc influencée par le mélange entre la sédimentation initiale (dite « verticale ») et les sédiments transportés (ou « latérale »). Des alternances entre sédiments fins et sédiments plus grossiers peuvent être ainsi mises en évidence. Les apports sont liés aux sédiments enrichis en sable résultant de l'appauvrissement continu des écoulements turbiditiques et des coulées de débris en particules fines déposées le long des levées. Toutefois les lobes distaux peuvent être riches en sédiments très fins et en matière organique, (Baudin et al., 2017; Mignard, 2017).

## **IV.2 Les environnements lacustres**

Les lacs sont des milieux de faible énergie favorables aux dépôts des mudstones et à l'accumulation de matière organique. Les constituants des sédiments lacustres sont habituellement dissociés en deux fractions : la fraction autochtone (biogénique), qui est dépendante du fonctionnement interne du lac, et la fraction allochtone (détritique) qui est fonction des conditions environnementales externes (Last and Smol, 2002). La fraction sédimentaire détritique est généralement constituée de grains silicoclastiques et de matière organique détritique issue de la dégradation de végétaux supérieurs. Celle biogénique se caractérise par les carbonates et la silice biogène ainsi que la matière organique issue de la productivité primaire (Huc, 1995; Last and Smol, 2002). Leur contribution relative est variable au cours du temps, reflétant ainsi des fluctuations dans la prédominance des processus internes ou externes impliqués dans le fonctionnement du lac. Ainsi les apports sédimentaires sont fortement influencés par les apports des rivières, la lithologie des roches environnantes et le climat régional (Littke and Zieger, 2020). La sédimentation dans les lacs dépend donc des propriétés de ses eaux (densité, température ou salinité), de sa morphologie et des changements et abondances relatives en apports détritiques et biogéniques (Bridge and Demicco, 2008).

La productivité primaire est directement liée à l'apport de nutriments (phosphate et nitrate) et à l'intensité lumineuse permettant la photosynthèse (Brylinsky and Mann, 1973). Le rayonnement solaire sur terre dépend en grande partie de de la latitude. Ainsi, les lacs de hautes latitudes (latitude comprise entre le cercle polaire et le pôle correspondant) présentent une période de production plutôt courte contrairement aux lacs de basses latitudes (zones tempérées et tropicale) (Huc, 1995). La turbidité des eaux lié aux apport sédimentaires des rivières et/ou à l'hyper productivité peut réduire considérablement l'épaisseur de la zone photique (Talling, 1960; Last and Smol, 2002). Les lacs peuvent ainsi être séparés en deux catégories selon leur productivité primaire : celle des lacs

eutrophes (généralement peu profonds) présentant une forte productivité primaire liée aux blooms algaux ainsi qu'à une concentration importante en nutriments ; et celle des lacs oligotrophes (généralement profonds et pauvres en éléments nutritifs) présentant une faible productivité primaire (Cohen, 2003). Les eaux peuvent présenter une stratification, notamment dans les lacs tempérés, liée à la variation de la température ou de la salinité pendant les changements saisonniers (Cohen, 2003). Cette stratification empêche le brassage, et donc l'oxygénation des eaux, entraînant des conditions, allant de suboxiques à anoxiques au fond du lac. Ces conditions sont favorables au dépôt et la préservation de la matière organique. Les changements de sédimentation liés aux variations saisonnières peuvent être enregistrés dans les sédiments. On nomme « varves » les sédiments lacustres laminés à rythmicité saisonnière (De Geer, 1912). Selon le contexte géologique, la nature de ces dépôts est différente (biochimique, clastique, évaporitique).

Les mudstones lacustres riches en matière organique sont très diversifiés mais présentent pour la plupart une excellente préservation de celle-ci, contrairement aux mudstones marins (Littke and Zieger, 2020). Cette conservation de la matière organique est en partie due à l'absence totale d'oxygène dans les eaux de fond des lacs, alors que de nombreux milieux marins sont caractérisés par des conditions pauvres en oxygène mais pas complètement anoxique du fait notamment de la présence de courants océaniques. Par ailleurs, la concentration en sulfate, favorisant la dégradation de la matière organique par des organismes sulfato-réducteurs, est en moyenne cinq fois plus importante dans l'eau de mer (Littke and Zieger, 2020). La concentration en matière organique dans les sédiments lacustres est ainsi supérieure, allant de 1 à 5 % jusqu'à 40 à 50 % lorsque les conditions sont exceptionnelles (Talbot et al., 1996). Les mudstones riches en matière organique déposés en domaine lacustre présentent donc un fort intérêt économique, notamment pour l'excellente qualité du kérogène (de type I principalement) puisque 70 à 80 % du poids de la matière organique préservée dans les sédiments est susceptible de se transformer en hydrocarbures (huile majoritairement).

## ***V Caractéristiques pétrophysiques des mudstones : porosité et perméabilité***

Les roches sédimentaires fines présentent une structure complexe à l'échelle du bassin mais également à l'échelle moléculaire. Par conséquent et afin de comprendre au mieux les processus de diffusion de ces roches, il est nécessaire d'avoir une connaissance multi-niveau de leurs structures et de leur organisation spéciale (Robinet et al., 2012). La visualisation et l'appréhension des distributions, des pores, des minéraux, de la matière organique et des fractures restent délicates en raison de la faible granulométrie des grains et des pores qui sont de l'ordre du micromètre au nanomètre (Bowker, 2007; Loucks et al., 2012). Elles permettent de développer de meilleurs modèles de transport et de caractériser les propriétés géochimiques et mécaniques de ces roches.

### **V.1 La porosité**

Le volume poral des mudstones est généralement compris entre 10 et 30 % et est réparti entre les différentes phases (minérales et organiques) et leurs interfaces. Les pores mis en évidence sont le résultat de la large variété des constituants de la roche (Slatt and O'Brien, 2011). Ces derniers fluctuent considérablement en termes d'origine, de morphologie et de taille, résultant à la fois de processus diagénétiques et de dépôts. Le réseau poral est donc la somme de phases multiples liées à la déposition, à la compaction, à la cimentation et à la dissolution des différents constituants des mudstones. Une fine granulométrie et une prédominance de méso (entre 2 et 50  $\mu\text{m}$ ) et micropores ( $< 2 \mu\text{m}$ ) posent un défi majeur pour la détermination de la nature des pores, leurs distributions de tailles et leurs connectivités. La porosité des échantillons étudiés au CSTJF (TotalEnergies) peut être mesurée par trois méthodes : la « mass balance equation », la détermination par résonance magnétique nucléaire (NMR) et par pycnométrie. La mesure par pycnométrie à hélium est la méthode la plus précise pour déterminer la porosité en laboratoire. Les isothermes d'adsorption de gaz ( $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , etc.) et les mesures par injection de mercure fournissent également des résultats complémentaires des distributions de tailles des pores et des surfaces spécifiques (Tournassat et al., 2003). L'utilisation de la microscopie électronique à balayage (MEB) ou d'émission de champ (FE-SEM) en modes secondaire (SE) et rétrodiffusé (BS) ; la microscopie à ions d'hélium (HIM) ; ainsi que la tomographie (X-ray CT-scan, CT : Computerized Tomography) ont permis de visualiser la morphologie, l'interconnectivité et la distribution des pores en 2D et 3D.

Les pores visualisés par SEM et FESEM peuvent en réalité être des dépressions résiduelles de grains qui ont été arrachés artificiellement pendant la préparation et le polissage de l'échantillon. Bien qu'une prudence dans l'identification des pores soit effectivement nécessaire, Loucks et al., (2012) proposent un système de classification simple pour caractériser les pores dans les mudstones (Figure I-8). Cette classification reprend notamment les nomenclatures descriptives et interprétatives de Slatt and O'Brien, (2011). La taille des pores est de l'ordre du nanomètre (nm) au micromètre (µm) et peut être classée en trois familles : les pores liés à la composante minérale contenue dans la matrice (mineral matrix Pore), ceux liés à la matière organique (organo-pores), et ceux liés à la fracturation (fracture pore).

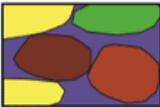
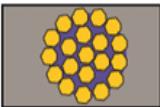
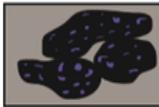
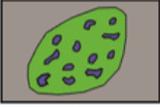
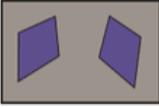
Mineral Matrix Pores Pores between or within mineral particles		Organic-Matter Pores Pores within organic matter	Fracture Pores Pores not controlled by individual particles
<p>Interparticle Pores</p>  <p>Pores between grains</p>	<p>Intraparticle Pores</p>  <p>Intercrystalline pores within pyrite framboids</p>  <p>Intraplatelet pores within clay aggregates</p>	<p>Organic-Matter Pores</p> 	<p>Fracture Pores</p> 
 <p>Pores between crystals</p>	 <p>Pores within peloids or pellets</p>  <p>Dissolution-rim pores</p>		
 <p>Pores between clay platelets</p>	 <p>Pores within fossil bodies</p>  <p>Moldic pores after a crystal</p>		
 <p>Pores at the edge of rigid grains</p>	 <p>Moldic pores after a fossil</p>		

Figure I-8 : Classification des types de pores d'après Loucks et al. (2012). La porosité est représentée en violet. Les pores sont classés en 3 familles : pores liés aux minéraux de la matrice, liés à la matière organique et liés à la fracturation.

- La porosité liée à la composante minérale (mineral matrix pore) se décompose en deux types : la porosité inter-particulaire et intra-particulaire. Les pores inter-particulaires se présentent généralement entre les particules argileuses et les grains minéraux contenus dans la matrice. Ce type de porosité est abondant dans les sédiments peu profonds, légèrement compactés, et a une plus grande probabilité d'interconnectivité comparé aux autres types de pores (Loucks et al., 2012). Les pores intra-particulaires sont à l'intérieur des grains ou des particules, comme entre les cristaux des pyrites romboïdales, ou encore entre les particules formant les pellets et les agrégats. En général, ce genre de porosité est d'origine diagénétique bien qu'il existe des pores intra-particulaires primaires.
- La porosité liée à la matière organique (organo-pores) est intra-particulaire et découle de la transformation du kérogène en huile, puis en gaz. Dans ce cas de figure les pores ont une taille entre 5 et 750 nm, et semblent bien interconnectés en vue tridimensionnelle (Loucks et al., 2012).
- La porosité liée à la fracturation résulte des processus diagénétiques profonds de surpressions de fluides. Ce type de porosité contribue au réseau poral de la roche et améliore les interconnectivités, permettant ainsi l'écoulement des fluides via des chemins d'écoulement (flow pathways) (Loucks et al., 2012).

De nombreux travaux tendent à démontrer que la porosité, détectable par la plupart des études d'imagerie, est en fait mal connectée, ou non connectée, à plus grandes échelles. Par exemple Song et al., (2019) ont visualisé, grâce à des techniques d'imagerie, le réseau poral du shale Callovo-Oxfordian (Cox). Les pores entre 50 et 90 nm forment des réseaux percolant à travers les volumes imagés, mais ces derniers ne sont probablement pas connectés à plus grande échelle. Ainsi, dans les roches sédimentaires à grains fins, le transport à longue distance serait contraint par la porosité plus fine associée aux régions riches en matière organique et en argile. Une corrélation s'observe entre le carbone organique total (TOC) et la porosité totale dans de nombreux mudstones riches en matière organique (Ross and Bustin, 2009; Milliken et al., 2013). De plus, des mesures de sorption faites sur des mudstones exploités pour la production d'hydrocarbures montrent que la majorité de la porosité résiderait dans la matière organique (Loucks et al., 2009; Nelson, 2009).

## **V.2 La perméabilité**

La perméabilité,  $K$  ( $m^2$  ou en Darcy), est une propriété essentielle d'un système poreux, définissant la capacité de ce dernier à se laisser traverser par un fluide. Elle dépend uniquement de

la structure et de la connectivité des pores. Une faible perméabilité (de l'ordre de  $10^{-20}$  m<sup>2</sup> ou  $< 1^{-15}$  mD) est corrélée à une faible porosité du mudstone (Neuzil, 1994; Yang and Aplin, 2007, 2010). Par ailleurs, la perméabilité des argiles est nettement plus importante que celle des autres minéraux de même porosité. Cela découle de la petite taille des particules d'argile et de leurs porosités interstitielles associés, mais également de l'affinité de l'eau pour les surfaces de ce type. Ainsi pour une porosité donnée, des différences mineures dans la teneur en argile sont susceptibles d'entraîner un changement spectaculaire de la perméabilité, et ce à différentes échelles (Yang and Aplin, 2010). D'autres facteurs comme les fractures naturelles ou induites, peuvent influencer la perméabilité des mudstones.

L'anisotropie, induite par l'organisation des argiles selon le plan de stratification, amène une plus grande perméabilité parallèlement plutôt que perpendiculairement à la stratification dans les mudstones (Neuzil, 1994; Yang and Aplin, 2010). Par ailleurs, dans les mudstones riches en matière organique, l'huile générée *in situ* est absorbée par la fraction organique, réduisant ainsi considérablement le flux d'huile libre. A contrario, les mudstones avec un taux plus faible de matière organique sont plus perméables avec un flux d'huile libre plus important (Jarvie, 2012). Ainsi, les mudstones riches en matière organique peuvent posséder un pourcentage appréciable de porosité mais une perméabilité très faible, d'où la nécessité d'une fracturation hydraulique pour pouvoir optimiser la récupération des hydrocarbures.

## VI La diagenèse des mudstones marins riches en matière organique

### VI.1 Généralité

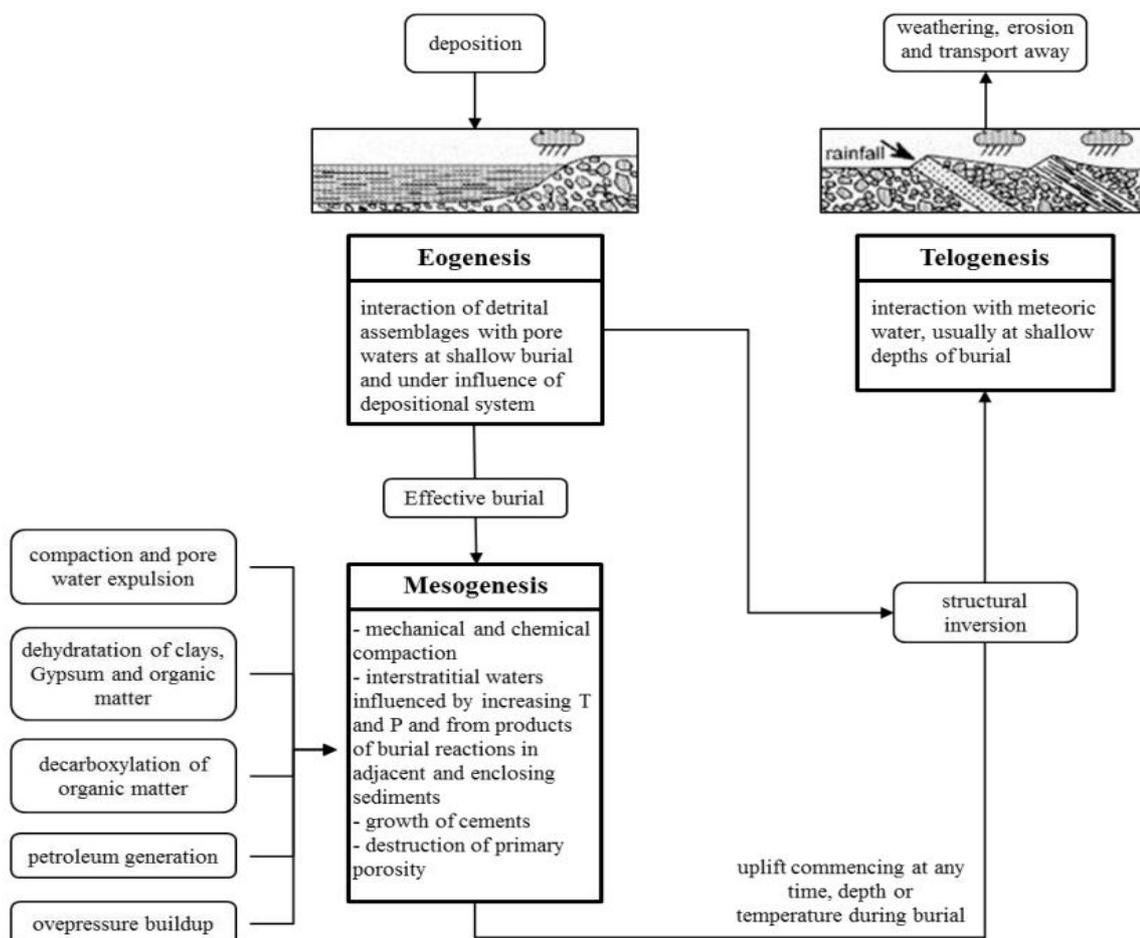


Figure I-9 : Schéma représentant les trois grands domaines de la diagenèse et les principaux processus associés (Worden et Burley 2003)

Le terme « diagenèse » désigne l'ensemble des processus qui affectent les sédiments après leur dépôt dans des conditions de pression et de température faibles de subsurface, et où le métamorphisme n'opère pas encore (températures  $< 200^{\circ}\text{C}$  ; profondeurs  $< 8\text{ km}$  (2-3 kbar) ; Tucker and Wright, 1990). Elle consiste en une succession de processus mécaniques et chimiques conduisant à la modification progressive de la texture, de la porosité et de la minéralogie des roches, en réponse aux évolutions des fluides interstitiels durant leur enfouissement. Les sédiments meubles fins se transforment alors en roche indurée et voient leurs caractéristiques pétrophysiques se réduire avec l'enfouissement. On habituellement distingue généralement trois grands domaines de la diagenèse (Choquette and Pray, 1970) (Figure I-9) :

- Eogenèse ou diagenèse précoce : elle concerne les premiers stades de l'enfouissement où les effets de la compaction sont faibles, voire inexistant, et durant lesquels les sédiments sont peu ou pas consolidés. La diagenèse précoce est contrôlée principalement par l'environnement de dépôt et s'étend jusqu'à 2 km de profondeur pour des températures variant entre 20 et 70°C ([Worden and Burley, 2003](#)). C'est pourquoi on parle ici de domaine « ouvert ».
- Mésogenèse ou diagenèse d'enfouissement : elle est liée à l'enfouissement du sédiment, dont le domaine s'étend au-delà de 70°C et jusqu'à des températures d'environ 180-230°C ([Worden and Burley, 2003](#)). Les fluides diagénétiques sont ici contrôlés principalement par les réactions entre la roche et l'encaissant (« milieu fermé » ou « à ouverture restreinte »). Au cours de la mésogenèse, les principaux processus affectant la roche sont les compactions mécanique et chimique, la destruction de la porosité primaire et le développement éventuel d'une porosité secondaire.
- Téligenèse : diagenèse tardive, liée généralement aux phénomènes d'uplift et d'exhumation qui mettent les roches au contact de fluides météoriques. Elle correspond aux dernières phases d'évolution de la roche au sein d'un bassin.

L'évolution de la pression et de température lors l'enfouissement est lié aux gradients hydrostatiques et lithostatiques qui sont propres à chaque bassin. La pression hydrostatique est exercée par une colonne d'eau sur une surface immergée tandis que celle lithostatique se fait par une colonne de sédiments. Les valeurs moyennes des gradients hydrostatiques (liés à la salinité / nature du liquide aqueux) et lithostatiques (liés au type de roche) dans les bassins sédimentaires sont respectivement de 10,4 bars et de 24,4 bars pour 100 m ([Hunt, 1995](#)).

La chronologie de la formation des différentes phases minéralogiques constitue la paragenèse. Au cours de la diagenèse, il existe différents équilibres entre les minéraux et les fluides en place. Ces équilibres sont appelés « assemblages diagénétiques » et correspondent à une séquence d'équilibre de la phase minéralogique considérée, résultant essentiellement de la température, des échanges chimique avec le fluide environnant, et, dans une moindre mesure de la pression ([Worden and Burley, 2003](#)). La paragenèse est généralement déduite de l'observation sur lames minces des relations texturales entre minéraux et sert à détailler les multiples générations de minéraux. Elle est généralement étayée, quand c'est possible, par des analyses géochimiques permettant de connaître les conditions thermodynamiques des différents minéraux authigènes.

## **VI.2 Diagenèse de la matière organique**

### **VI.2.1 La matière organique marine**

La production de la matière organique est intimement liée à la présence de lumière et aux apports de nutriments. En effet la présence de nutriment, principalement le phosphore et l'azote, dans la zone photique (50 à 100 premiers mètres de l'océan), contrôle la productivité organique en milieu marin (Elser et al., 2007). Ainsi la matière organique marine se localise principalement le long des côtes à proximité des zones d'apports fluviaux et dans les régions présentant des mécanismes d'upwelling qui permettent l'apport de nutriments.

Pendant sa sédimentation, la matière organique subit une première phase de dégradation intense dans la colonne d'eau. Elle est liée à l'activité de bactéries hétérotrophes ou autres détritivores qui reminéralisent les composés organiques (Demaison and Moore, 1980; Mignard, 2017). Plus le temps de résidence de la matière organique dans la colonne d'eau est important plus l'altération est grande, d'autant plus si le milieu est particulièrement bien oxygéné. Suess, (1980) définit ainsi le taux de dégradation de la matière organique comme étant une fonction du temps de résidence dans l'eau et donc de la bathymétrie et de la ventilation via la circulation océanique et pouvant s'écrire sous la forme de l'équation (Eq. I.1) :

$$Foc(z) = f(Foc(0), z) \quad (I.1)$$

Foc (z) : flux de carbone organique à la profondeur z

Foc (0) : flux de surface

Z : profondeur

Cette relation met en évidence la cinétique de dégradation de la matière organique qui décroît exponentiellement avec la profondeur. Cette dégradation est très intense dans les 1000 premiers mètres avant d'atteindre un plateau aux environs de 1500 m. Les conditions physico-chimiques régnant dans la colonne d'eau sont également à prendre en considération (Arndt et al., 2013). Par exemple, l'augmentation de la température des eaux ou de la teneur en oxygène peu permettre respectivement d'accélérer la cinétique des réactions chimiques et le développement d'organismes et ainsi favoriser la dégradation de la matière organique.

La richesse en matière organique dans les mudstones est majoritairement contrôlée par la dilution de celle-ci (Bohacs et al., 2005; Mignard, 2017). En effet, une forte accumulation de particule non organique entraîne une dilution importante de la matière organique. Les parties distales des systèmes

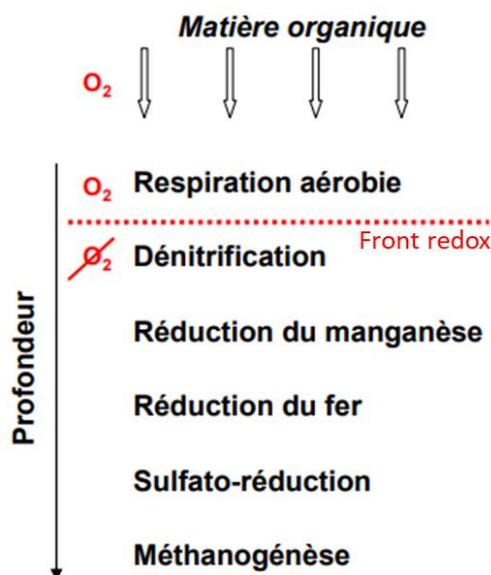
sédimentaires présentent de faible taux d'accumulation sédimentaire et donc de faibles taux de dilutions (Stow et al., 2001). Un faible taux de sédimentation ne garantit pas des sédiments enrichi en matière organique, car un faible taux de sédimentation engendre un faible taux d'enfouissement rendant la matière organique accessible pour les organismes microbiens et les processus chimiques y étant liés, entraînant alors son altération (Bohacs et al., 2005; Mignard, 2017).

### VI.2.2 La diagenèse précoce

La diagenèse précoce concerne les premiers stades, dans les premiers mètres de l'enfouissement qui modifient les sédiments superficiels via un ensemble de processus physiques, chimiques et biologiques (Bernier, 1980; Worden and Burley, 2003). La matière organique peut être fortement affectée par les processus diagénétiques précoces et voir sa qualité modifiée lors de son enfouissement. Les trois facteurs principaux qui vont contrôler ses dépôts et sa préservation sont : le taux de sédimentation, la productivité et les conditions d'oxygénation (Bohacs et al., 2005).

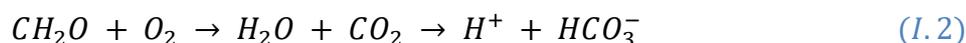
La concentration en oxygène est un facteur important dans le contrôle de la préservation de la matière organique. Un environnement marin peut présenter des conditions faiblement oxygénées (suboxiques à anoxiques) dès que la consommation d'oxygène par les organismes qui dégradent la matière organique est supérieure au renouvellement de l'oxygène dissous. Ainsi la productivité primaire, quand elle est importante comme dans les eaux de surface, les upwelling ou encore dans des zones où le renouvellement des masse d'eau est faible, impacte de manière significative la concentration en oxygène et entraîne de grandes variations d'oxygénation dans la colonne d'eau (Tissot and Welte, 1984; Tyson, 1995; Bohacs et al., 2005). En condition oxique, l'altération de la matière organique peut atteindre des taux compris entre 16 et 249 mg/cm<sup>2</sup>/a contre 0,6 à 21 mg/cm<sup>2</sup>/a dans un environnement anoxique (Bohacs et al., 2005). Elle résulte de processus chimiques ou biologiques s'opérant dans la colonne d'eau, à l'interface eau/sédiment et dans les sédiments superficiels. L'oxygène peut se diffuser dans les sédiments depuis les premiers millimètres jusqu'à des dizaines de centimètres de profondeur (Rutgers Van der Loeff, 1990; Bohacs et al., 2005). L'oxygène peut également être apporté plus en profondeur dans les sédiments par des processus de bioturbations (Rutgers Van der Loeff, 1990).

La consommation de la matière organique par les organismes benthiques, les micro-organismes aérobies puis anaérobies, est particulièrement intense dans les premiers centimètres du sédiment et va initier une chaîne de réactions oxydoréductrices (Figure I-10).

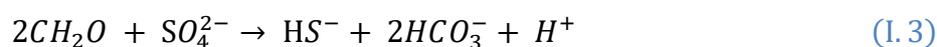


*Figure I-10: Succession des réactions de minéralisation de la matière organique dans les sédiments lors de la diagenèse précoce* (Blanchart, 2018)

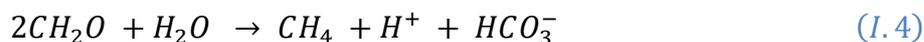
La transition entre les niveaux à conditions oxydantes et réductrices est nommée le « front rédox ». Il se localise à une profondeur très variable (5 mm à 1 m) et est influencé par l'intensité des réactions aérobies et la quantité du flux de la matière organique. Au-dessus du front rédox, les réactions aérobies altèrent la matière organique en produisant du dioxyde de carbone qui entraîne une acidification du milieu et favorise ainsi la dissolution des carbonates (Eq. I.2) (Henrichs, 1992).



En dessous du front rédox, les sédiments sont dans un environnement anoxique où tout l'oxygène a été consommé et où seules les réactions anaérobies interviennent (Henrichs, 1992). La matière organique est ainsi utilisée dans des processus de réduction successive des nitrates (dénitrification) puis des oxydes de manganèse et de fer, pour finir par la sulfato-réduction qui demeure le mécanisme dominant de dégradation de la matière organique en domaine marin du fait de l'abondance d'ions sulfates (Eq. I.3).



Cet environnement réducteur entraîne la formation de sulfures tels que la pyrite framboïdale qui est un bon indicateur des conditions paléoenvironnementales anoxiques à euxiniques (Wilkin and Barnes, 1997). La dernière étape de l'altération de la matière organique est la méthanogenèse (ou fermentation) (Eq. I.4).



La diagenèse précoce reminéraliserait ainsi entre 30 à 99% de la matière organique totale atteignant les fonds marins (Henrichs, 1992; Bohacs et al., 2005). La préservation de cette dernière dans les séries sédimentaires dépendant de sa concentration et du taux de sédimentation. Une forte concentration en matière organique favorise l'activité microbienne aérobie qui entraîne une consommation rapide de l'oxygène dissout permettant sa conservation dans les sédiments en inhibant les processus chimiques oxydants. De la même façon, une sédimentation importante, permet de protéger la matière organique des réactions oxydantes en l'enfouissant rapidement (Ibach, 1982; Henrichs, 1992).

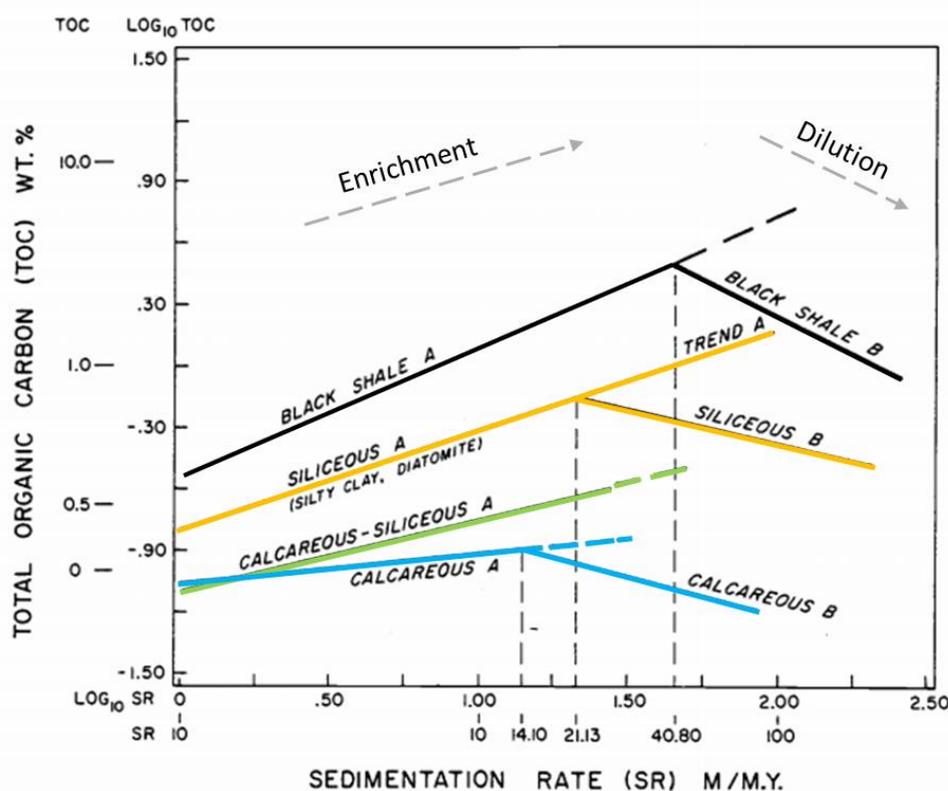


Figure I-11: Relation entre le taux de sédimentation et la teneur en matière organique de différentes roches sédimentaires marines. Un faible taux de sédimentation se caractérise par un enrichissement de la teneur en matière organique. Un fort taux de sédimentation se caractérise par une dilution de la teneur en matière organique (Ibach, 1980).

Par ailleurs, un taux de sédimentation trop important peut aboutir à une dilution de la matière organique dans les sédiments (Figure I-11). Bohacs et al., (2005) définit ainsi l'enrichissement en matière organique dans les sédiments comme étant fonction du rapport entre la production, la destruction et la dilution de celle-ci (Eq. I.5).

$$\text{Enrichissement en matière organique} = \text{Production} - (\text{Destruction} + \text{Dilution}) \quad (I.5)$$

### VI.2.3 La diagenèse d'enfouissement

La matière organique totale déposée dans les roches sédimentaires se retrouve à 95% dans les mudstones. Elle est appelée « TOC », car mesurée en tant que « carbone organique total », et ne représente pourtant qu'une infime partie de la masse d'un échantillon de mudstone argileux moyen (Tissot and Welte, 1984). La transformation par voies bactérienne et chimique de la matière organique contenue dans les mudstones conduit à la création d'un composé solide, connu sous le nom de « kérogène ». Il est possible d'en distinguer différents types selon la teneur en carbone organique totale (TOC) et selon les index d'hydrogène (IH) et d'oxygène (IO). Ces paramètres sont liés à l'origine de la matière organique et sont obtenus par pyrolyse de l'échantillon via la méthode RockEval (Espitalie et al., 1985). Quatre familles de kérogène sont ainsi différenciables et traditionnellement représentées dans le diagramme de Van Krevelen, (1961) en fonction des rapports atomiques H/C et O/C (Figure I-12) :

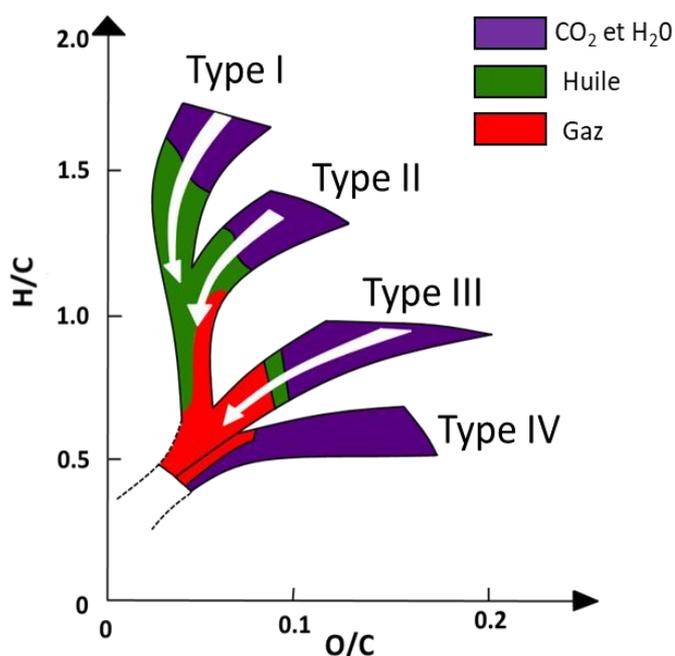


Figure I-12: Diagramme de Van Krevelen illustrant, en fonction de l'évolution thermique, l'évolution des rapports atomiques H/C et O/C des quatre types de kérogène de référence (modifié de Van Krevelen, 1961)

- Type I : kérogène d'environnement lacustre qui dérive de trois grandes classes de producteurs primaires étant : (i) le phytoplancton; (ii) le périphyton et les macrophytes ; et (iii) les bactéries photo-synthétiques et chimio-synthétiques, (Likens, 1975). Il se caractérise par des valeurs élevées de H/C et faibles de O/C. Le kérogène de type I est le kérogène le plus rare qui produit principalement des huiles. Il présente un fort potentiel pétrolier avec 70 à 80% du poids de la matière organique susceptible de se transformer en hydrocarbure.
- Type II : kérogène d'environnement marin provient d'un mélange de phytoplanctons, de zooplanctons et de micro-organismes sédimentés dans un environnement réducteur. Il se caractérise par des rapports atomiques H/C et O/C intermédiaires entre les types I et III et produit de l'huile et du gaz. Il présente bon potentiel pétrolier avec 40 à 60 % du poids de matériel organique est susceptible de se transformer en hydrocarbures.
- Type III : kérogène d'environnement continental issu de la décomposition des végétaux supérieurs. Dans le cas des tourbières, la matière organique reste uniquement continentale mais le lessivage des sols par les pluies l'entraîne jusqu'à l'océan via les cours d'eaux et leurs embouchures (Meybeck, 1982; Huc, 1995). Dans les deltas on retrouve donc des dépôts sédimentaires avec un kérogène mixte marin / terrestre (Bustin, 1988). Celui-ci est caractérisé par des rapports atomiques H/C faibles et O/C élevés et produit du gaz. Il présente un faible potentiel pétrolier avec 10 à 30 % seulement du poids de matériel organique susceptible de se transformer en hydrocarbures.
- Type IV : regroupe les matières organiques inertes d'origine sapropélique, généralement sans aucun potentiel pétrolier.

La diagenèse organique comprend la conversion du kérogène en hydrocarbures principalement en raison de la température (Hunt, 1995). La matière organique va être progressivement subir des craquages thermiques entraînant dans un premier temps la formation d'huile (catagenèse) puis la formation de gaz et de bitume (métagenèse). La maturité d'une roche mère est généralement mesurée par l'intermédiaire du paramètre de réflectance de la vitrinite exprimé en VR0 (Toxopeus, 1983; Durand and Alpern, 1986). Il existe d'autres techniques pour estimer la maturité de la matière organique, et certaines de ces techniques sont parfois utilisées pour définir des équivalents de VR0 que l'on appelle VR0 eq. La maturité de la matière organique est une fonction de la température et du temps d'exposition à la température d'enfouissement. Des maturités élevées peuvent être obtenues à relativement faible température si la période de temps est suffisamment longue. Le paramètre VR0 est largement utilisé dans le monde pétrolier pour définir les fenêtres à huile et à

gaz. On considère généralement, pour un kérogène de type II, que l'entrée de la fenêtre à huile correspond à un VR0 de l'ordre de 0,5 - 0,6 (environ 100- 120°C), et que celle à gaz à un VR0 de l'ordre de 1,2 - 1,3 (150 - 170°C). A partir de 180°C, les gaz secs sont générés (Figure I-13). L'expulsion des hydrocarbures hors de la roche mère est appelée « migration primaire » tandis que l'écoulement des hydrocarbures au sein de la roche réservoir est nommée « migration secondaire » (Mechrouk, 2021).

Des phénomènes de surpressions peuvent surgir en raison de l'augmentation du volume d'huile au fur et à mesure de la transformation de la matière organique. Une des conséquences y étant associées est le développement de la porosité dans la matière organique (Loucks et al., 2009; Ambrose et al., 2010; Passey et al., 2010). L'importance relative de ce type de porosité au sein des mudstones reste débattue (Ross and Bustin, 2009; Slatt and O'Brien, 2011; Milliken et al., 2013).

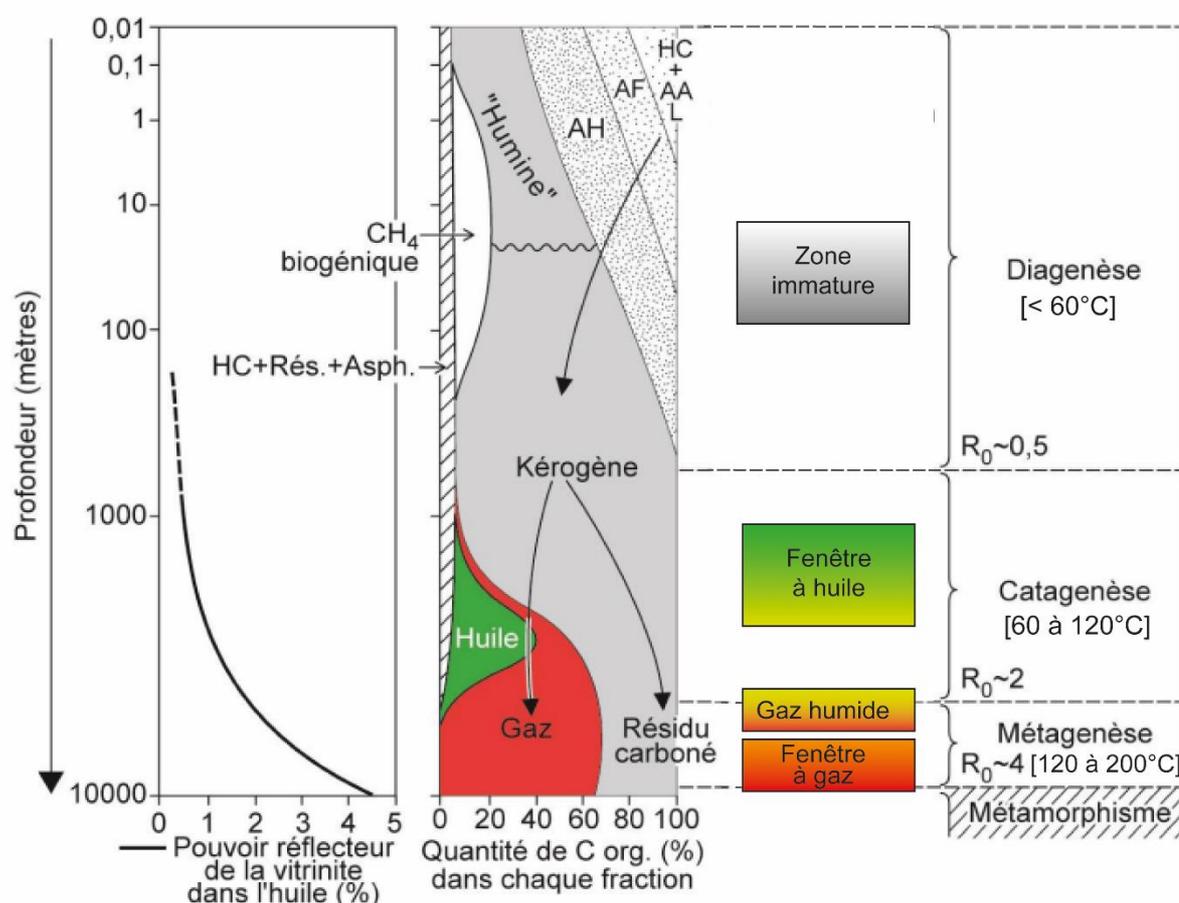


Figure I-13 : Diagramme présentant la formation et l'évolution des hydrocarbures ainsi que l'évolution de la réflectance à la vitrine en fonction de l'enfouissement (modifié cours de François Baudin "La Terre : un système global").

## **VI.3 Diagenèse des mudstones**

### **VI.3.1 La diagenèse précoce**

Les processus précoces dans les mudstones sont accélérés par rapport aux grès car ils se composent d'un mélange thermodynamiquement instable de minéraux détritiques, de matières amorphes et organiques et de débris squelettiques biogènes (Milliken and Day-Stirrat, 2013). La dégradation de la matière organique, par le biais d'oxydo-réductions précoces précédemment décrit, génère des carbonates, du sulfure et du fer comme produits de réaction. Ces derniers peuvent être incorporés dans les premiers minéraux et ciments diagénétiques précoces opérant ainsi les premières modifications minéralogiques de la roche (Taylor and Macquaker, 2014). Ainsi les minéraux diagénétiques précoces présents dans les mudstones, et issus de l'activité microbienne, comprennent de la pyrite ( $\text{FeS}_2$  cubique ou orthorhombique), des carbonates (calcite, dolomie et sidérite), des phosphates et, dans une moindre mesure, des minéraux argileux tels que la kaolinite, la berthierine et la glauconite (Bjørlykke, 1998; Taylor and Macquaker, 2000; Peltonen et al., 2009; Macquaker et al., 2014).

Le phénomène de dissolution peut être très précoce et conduit à l'augmentation de la porosité ainsi qu'à la diminution de la cohésion de la roche. Ce processus est engendré par la solubilisation de minéraux par le fluide qui circule dans l'espace poreux du sédiment. Celui-ci a pour caractéristique d'être sous-saturé vis-à-vis du minéral qu'il dissout. Dans le début de la diagenèse, les fluides marins sont généralement sursaturés vis-à-vis de la calcite et de l'aragonite, entraînant rarement la dissolution de ces minéraux. Mais en contexte de mers froides (Nelson and James, 2000), d'eaux profondes situées en dessous de la CCD ou de l'ACD (Tucker and Wright, 1990) ou en présence d'une forte oxydation de la matière organique (Sanders, 2003; Macquaker et al., 2014), les minéraux carbonatés peuvent être dissous.

Les parties minéralisées des organismes planctoniques sont aussi capables de se recristalliser au début de l'enfouissement. Par exemple, les tests siliceux des radiolaires ou des diatomées sont composés de silice amorphe (opal-A) instable entraînant leurs recristallisations en opal-CT et éventuellement en quartz (Taylor and Macquaker, 2014; Milliken and Olson, 2017). Aux cours de ces opérations, la morphologie de ces organismes peut être complètement oblitérée de sorte que certains sédiments riches en tests siliceux à l'origine ne présentent plus que des masses microcristallines de quartz (Schieber et al., 2000; Milliken and Olson, 2017). De même, pour les tests calciques, l'aragonite - généralement instable - recristallise en calcite (Curtis and Coleman, 1986).

Le processus de cimentation entraîne une lithification des sédiments et conduit à une réduction de leur porosité. Il est engendré par la circulation d'un fluide sursaturé vis-à-vis du minéral qui est précipité. Cela se produit immédiatement après le dépôt des sédiments comme des millions d'années plus tard. Il débute par une phase de nucléation du cristal et se poursuit ensuite par une étape de croissance cristalline. Le ciment diagénétique précoce de calcite est relativement courant dans les mudstones, notamment dans les environnements marins peu profonds. Ce dernier remplit souvent la porosité dans son entièreté, cela résultant sur des horizons cimentés ou sur des concrétions/nodules (Curtis and Coleman, 1986; Dowe and Taylor, 2019). La cimentation de calcite est particulièrement associée aux conditions de subsurface durant la diagenèse précoce car les fluctuations du pH de l'eau porale (conditions acides à alcalines) liées à la dégradation de la matière organique favorisent la dissolution et la recristallisation de la calcite (Curtis and Coleman, 1986; Henrichs, 1992):

Il existe plusieurs sources d'ions carbonate pour la cimentation précoce de calcite comme la réduction des sulfates (Eq.3), la méthanogenèse (Eq. 4) et la décarboxylation (Curtis and Coleman, 1986; Henrichs, 1992). D'autres, encore, sont les fragments détritiques carbonatés ou les fragments de bioclastes tels que les macro et microfragments de coquilles pouvant être complètement dissous ou recristallisés.

La genèse des concrétions et nodules calcaires dans les mudstones riches en matière organique s'opère précocement quelques décimètres à dizaines de mètres sous l'interface eau-sédiment suite à la dégradation de la matière organique en milieu sédimentaire anoxique, et dans la zone de réduction des sulfates lors des périodes de faibles taux d'accumulation sédimentaire (Bréhéret et al., 2004). Les concrétions et les nodules se forment autour d'un noyau et produisent des objets plus ou moins réguliers et arrondis. Ce noyau est généralement d'une hétérogénéité issue de processus mécaniques ou d'origine biologique (comme les fossiles d'ammonites).

Les mudstones peuvent avoir des porosités initiales allant jusqu'à 50% (Bridge and Demicco, 2008) mais avec le début de la compaction, le volume des pores va être rapidement réduit (Bjørlykke, 1998; Milliken and Day-Stirrat, 2013). La compaction mécanique consiste en un réarrangement plus compact et graduel des grains. Un phénomène qui arrive sous l'effet de l'augmentation de la charge lithostatique issue de l'accumulation des sédiments, aboutissant aux diminutions de la porosité et du volume du sédiment (Bjørlykke, 1998). Ce mode diffère suivant la texture et la nature du matériel compacté : les sédiments qui ont des textures très fines, comme les mudstones, y sont particulièrement sensibles, ce qui a pour conséquence de générer une forte

expulsion d'eau. La porosité peut être réduite par la compaction mais également par la précipitation et le remplissage de cette dernière par des minéraux et ciments précoces. Ces derniers peuvent précipiter entre les grains, provoquant une perte de porosité inter-particulaire, ou à l'intérieur comme les tests de foraminifères. Un ciment précoce de remplissage inhibe la destruction de la texture de la roche par la compaction (Raiswell and Fisher, 2000).

### VI.3.2 La diagenèse d'enfouissement

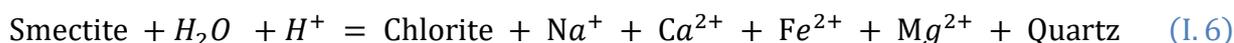
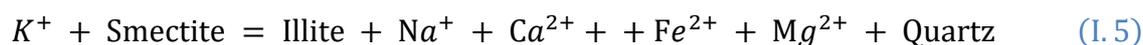
Au cours de la diagenèse, la compaction entraîne des changements chimiques (comme l'augmentation de la salinité de l'eau interstitielle), induisant eux-mêmes d'autres modifications minéralogiques (Bjørlykke, 1998). Cette compaction chimique, plus tardive, est liée à l'augmentation des contraintes d'enfouissement et à la cinétique des interactions fluide-roche. Elle provoque la dissolution des minéraux le long de contact de grain et au niveau de l'espace poreux, ainsi que la précipitation sur les faces des grains moins exposés à la contrainte. La transformation des minéraux est alors dominée par les processus de dissolution/re-précipitation et la précipitation directe des minéraux (Burley, 1993; Worden and Burley, 2003).

La recristallisation ou le remplacement des minéraux à différentes échelles sont le reflet de changements de la chimie de l'eau interstitielle, de la température et de la profondeur (Shaw and Primmer, 1991; Hillier, 1993; Taylor and Macquaker, 2014). Le processus de remplacement consiste en la dissolution d'une phase minérale au contact d'un fluide et en la précipitation simultanée d'une nouvelle phase minérale sans qu'il n'y ait de création de porosité. Si la nouvelle phase solide précipitée est d'une nature minéralogique différent du précédent, on parle alors de remplacement. Au contraire, si la nouvelle phase solide précipitée ne change pas mais que la taille des cristaux est modifiée, on parle alors de recristallisation.

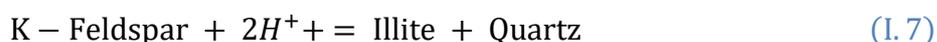
Les transformations chimiques liées aux interactions fluides/roches (entraînant des processus de dissolutions, de précipitations, de recristallisations, d'hydratations, de déshydrations, etc.) modifient la minéralogie de la roche jusqu'à atteindre un équilibre thermodynamique (assemblage minéralogique stable) (Nichols, 2009). En effet, certains éléments comme le sodium, le potassium, le calcium ou le magnésium sont des espèces très réactives et leurs proportions et variations dans les fluides diagénétiques affectent grandement la stabilité des argiles, des carbonates ou encore des feldspaths (Kitty L. Milliken, 1992; Bjørlykke, 1998; Morad et al., 2000; Peltonen et al., 2009). Cela conduit, par exemple, à l'albitisation de ces derniers ou à l'illitisation de la smectite. Le pH affecte également la stabilité de certaines phases comme la silice et la calcite possédant des stabilités

opposées. Ainsi des fluides diagénétiques acides permettent la dissolution/remplacement des carbonates par des quartz, et inversement en condition basique.

Avec l'enfouissement, les ciments carbonatés précoces peuvent se dissoudre et reprécipiter sous forme de ciments diagénétiques tardifs. Ils sont représentés par une large gamme de carbonates (calcite ferreuse, dolomie non ferreuse, sidérite, etc.) et se développent dans des conditions diagénétiques différentes (Milliken and Day-Stirrat, 2013). Ces conditions de dissolution et de cimentation des carbonates dépendent de nombreux paramètres tels que leur type, la température, la nature du fluide diagénétique et le flux de CO<sub>2</sub>. Par exemple, la dolomie ferreuse se développe à des températures similaires à l'illite et aux ciments de quartz (environ 100°C) (Milliken and Day-Stirrat, 2013; Dowe and Taylor, 2019). Une des sources de calcium dans les mudstones pour les ciments carbonatés tardifs est la transformation de la smectite en illite (Eq. I.5) ou en chlorite (Eq. I.6) qui apporte des ions Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Fe<sup>2+</sup> et Mg<sup>2+</sup> au système, permettant ainsi la mise en place de ciment de dolomitique (Worden and Burley, 2003; Dowe and Taylor, 2019) :



Les ciments de quartz qui se développent sur les grains détritiques de ce même minéral suivent la continuité cristallographique de ces derniers (surcroissance syntaxiale). La cinétique de surcroissance des dépend de la taille des cristaux de quartz : plus la taille est réduite plus la cristallisation est lente. Elle est aussi concernée par l'état de surface des grains (les grains discontinus favorisant la cristallisation de petits cristaux) (Lander et al., 2008; Milliken and Olson, 2017). Les sources envisageables de SiO<sub>2</sub> dissous comprennent la des minéraux argileux tels que la smectite en illite (Eq. I.5) pendant l'enfouissement, l'altération des feldspaths en minéraux argileux (Eq. I.7), l'altération de roche/verre volcanique ou encore de la silice opaline de microfossiles siliceux en micro quartz (Hower et al., 1976; Schieber et al., 2000) .



Les transformations des minéraux argileux se produisent à des températures supérieures à 70°C (Einsele, 2000; Newport, 2019). Les formations d'illite, de chlorite et de kaolinite sont le fruit de l'altération des minéraux argileux diagénétiques ou détritiques, et/ou des minéraux feldspathiques, et/ou encore des minéraux riches en fer et magnésium (Figure I-14).

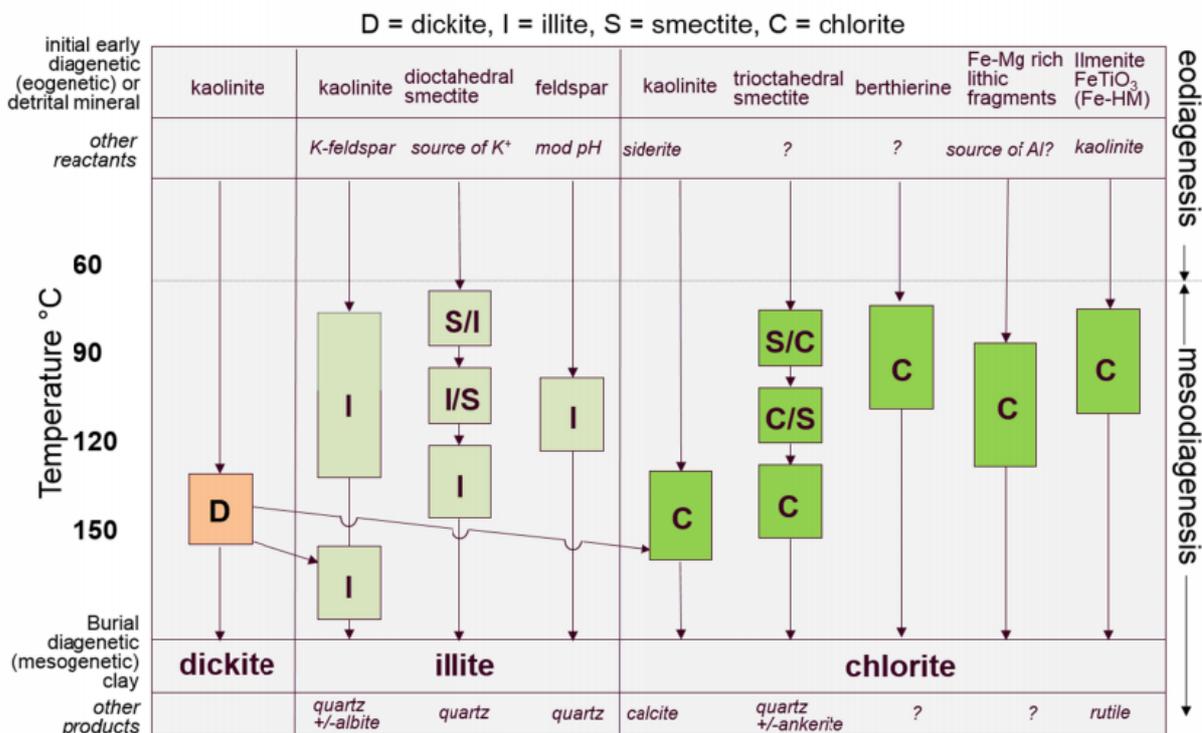


Figure I-14 : Graphique présentant les différentes réactions (réactifs, produits et températures) aboutissant à la formation de dickite, illite et chlorite diagénétique (Newport, 2019).

La transformation de la smectite en illite est l’une des transformations argileuses dominante dans les mudstones. Elle entraîne un alignement des cristaux d’illite perpendiculairement à la contrainte de compression maximale. La réaction nécessite une source de potassium provenant le plus souvent de la dégradation des minéraux feldspathiques (Dowey and Taylor, 2019). L’illitisation se poursuit généralement jusqu’à épuisement total de l’élément chimique présent dans le système. Si le potassium est encore disponible à des températures supérieures à 130°C, la kaolinite est également transformée en illite (Bjørlykke, 1998). La kaolinite ressemble, en général, à de plaquettes vermiculaires occupant et remplissant localement la porosité. Elle peut aussi se présenter sous forme de remplacement pseudomorphe suite à l’altération de minéraux feldspathiques (Spinelli et al., 2007; Behl, 2011). Une grande partie de la kaolinite décrite dans les assemblages d’argileux diagénétique est vraisemblablement de la dickite, polymorphe, des cristaux trapus et automorphes en remplacement de la kaolinite lorsque la température augmente (Worden and Burley, 2003).

La chlorite se rencontre sous forme de tapissage de pores ou de grains via de petites plaquettes (1-10µm) orthogonales, souvent organisées en rosette lorsqu’elle est correctement cristallisée (Bjørlykke, 1998; Fernández Barrenechea et al., 2000). Elle résulte de l’altération d’autres argiles,

dites précurseurs. Parmi ceux-là, on retrouve la berthiérine et la verdine du côté du pôle ferrique, la saponite dans le pôle magnésien ou encore la kaolinite.

L'albitisation des feldspaths potassiques et des plagioclases calciques est un phénomène observable dans les mudstones (Morad et al., 1990; Bjørlykke, 1998). L'albitisation des plagioclases peut se produire à n'importe quel stade de la diagenèse à cause de leurs instabilités, dans toutes les conditions rencontrées dans les bassins sédimentaires. Pour les feldspaths potassiques, la réaction peut avoir lieu dès 65C° lorsque la salinité de l'eau de formation augmente (sodium dominant dans les fluides diagénétiques). Les sources de sodium pour l'albitisation peuvent provenir de l'eau interstitielle et/ou de la transformation de minéraux argileux, comme l'illitisation et la chloritisation de la smectite vues précédemment.

### VI.3.3 Exemple de séquence paragenétique

Les mudstones riches en matière organique sont la principale source d'hydrocarbure dans les systèmes pétroliers conventionnels. Par ailleurs, certains de ces mudstones sont eux-mêmes des systèmes autonomes constituant à la fois la roche mère, la couverture et le réservoir. Depuis les années 2000, leur exploitation dite « non-conventionnelle » est en plein essor et consiste en l'extraction des hydrocarbures directement dans la roche mère en créant une perméabilité secondaire par fracturation hydraulique induite via des forages horizontaux et verticaux (Larmier, 2020). La récente prolifération des gisements de pétrole et de gaz non-conventionnels en Amérique du Nord a suscité l'intérêt de la communauté scientifique dans la diagenèse des mudstones, et plus particulièrement les facteurs qui contrôlent la qualité des réservoirs, leur comportement mécanique, et les voies de migration des hydrocarbures.

Les mudstones exploités par l'industrie pétrolière sont reconnus comme étant très hétérogènes en raison de leurs modalités de dépôts et de leurs diagenèses (Milliken and Day-Stirrat, 2013; Schieber et al., 2016; Mews et al., 2019), et présentent une grande variabilité de compositions minéralogiques d'une formation à une autre (Figure I-15).

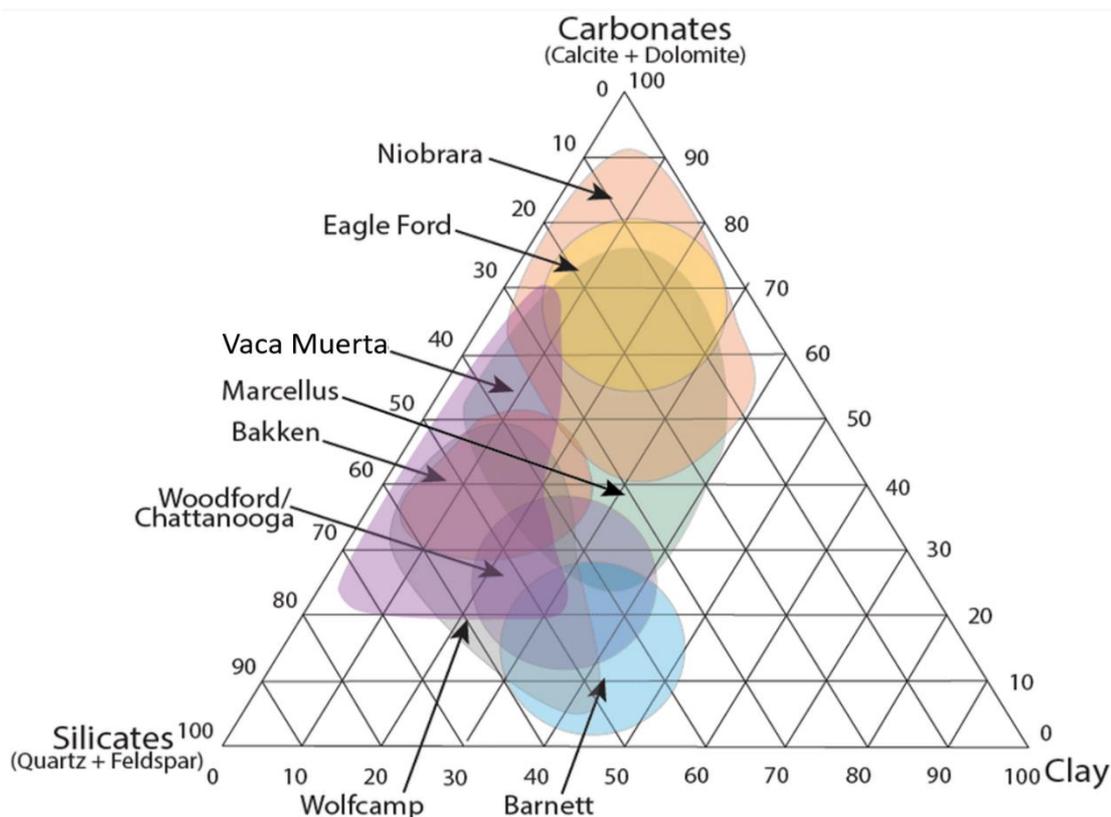


Figure I-15: Diagramme ternaire montrant la variabilité de composition minéralogique pour les formations Américaines suivantes : Niobrara, Eagle Ford, Bakken, Woodford, Wolfcamp, Barnett et Vaca Muerta (modifié Mews et al., 2019)

L'étude de la diagénétique des mudstones est complexe à prédire en raison du grand nombre de variables opérant dans les bassins sédimentaires, tels que la quantité et maturité de la matière organique, la chimie des océans, le taux d'enfouissement, les conditions thermiques, la chimie des fluides, etc. De nombreuses études paragénétiques sur les mudstones Nord-Américains (comme le Marcellus (Manning and Elmore, 2015), le Barnett (Dennie et al., 2012), le Wolfcamp (Wickard et al., 2016), le Haynesville (Benton, 2013), l'Eagle Ford (Breyer et al., 2013) ou encore le Woodford (Roberts and Elmore, 2017) ont permis de mettre en évidence certaines phases diagénétiques (Figure I-16).

Les phases diagénétiques précoces, récurrentes, observées dans ces formations comprennent la pyrite framboïdale, les concrétions phosphatiques et calcaires, la dolomite et le quartz. La diagénèse d'enfouissement est marquée par la dissolution des bioclastes, la diagénèse des argiles (notamment l'illitisation et la chloritisation), et la cimentation tardive de dolomite et calcite. La matière organique est souvent observée en remplissage de la porosité, comme entre les cristaux de pyrite framboïdales ou les feuillets d'argile.

La formation de la plupart des minéraux authigéniques ainsi observés peuvent s'expliquer par des processus et des sources internes aux mudstones, tels que l'activité microbienne, la déshydratation, la diagenèse argileuse et la diagenèse des différents minéraux.

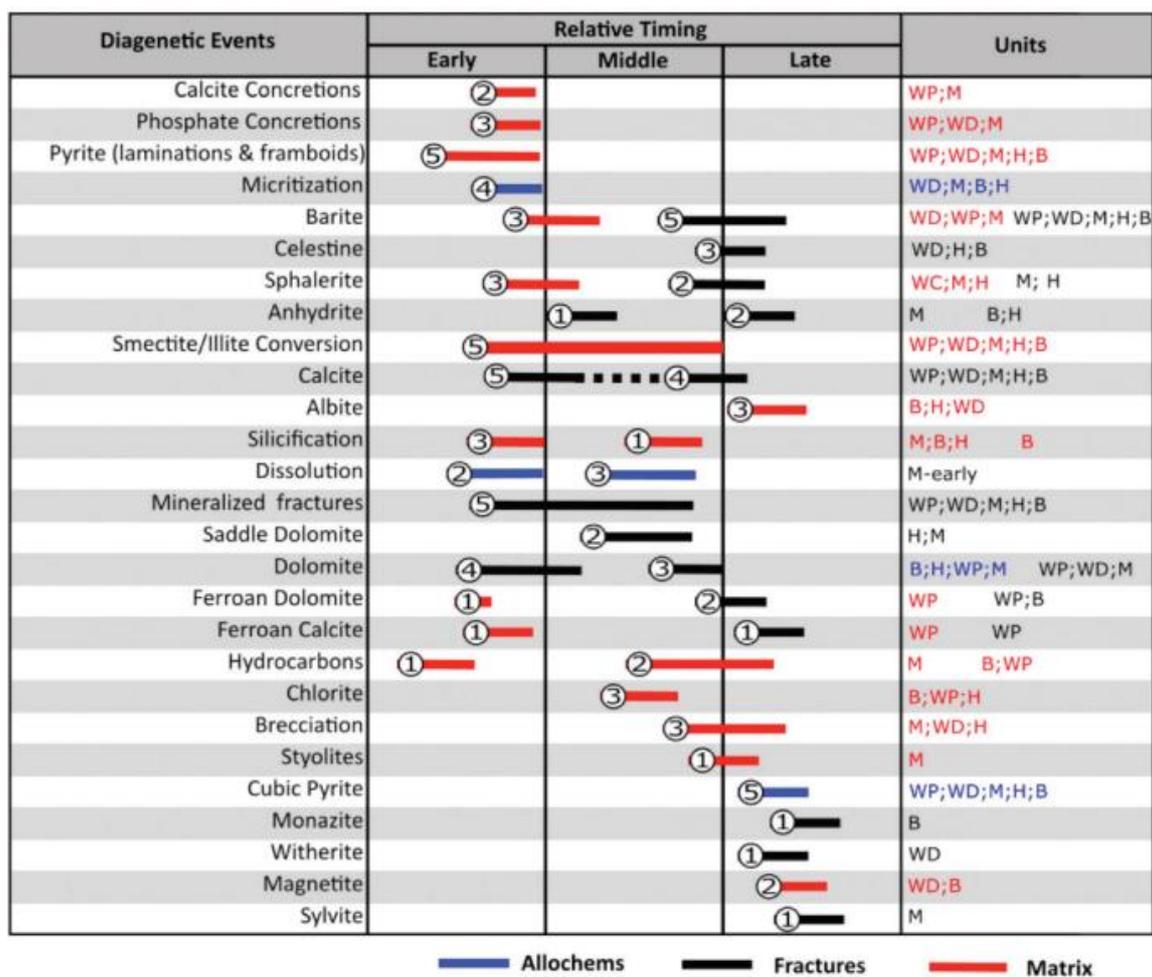


Figure I-16: Séquence paragenétique regroupant les paragenèses des shales Nord-Américain suivant : Wolfcamp Shale (WP), Marcellus Shale (M), Woodford Shale (WD), Barnett Shale (B) et Haynesville Shale (H). En bleu figurent les phases diagenétiques affectant les constituants biogènes, en rouge celles affectant la matrice et en noir les fractures. Le chiffre devant chaque événement diagenétique correspond au nombre de formation présentant cette même phase diagenétique. (Elmore et al., 2016)

## *VII Synthèse*

Les mudstones sont des roches abondantes dans l'enregistrement sédimentaire et présentent une complexité en termes de texture et de composition minérale, cela aboutissant à l'établissement de nombreuses classifications. L'assemblage minéralogique de ces roches est dominé par des carbonates, des tectosilicates et des phyllosilicates de granulométrie inférieure à 62.5 µm, et regroupés en trois catégories distinctes : les composants détritiques (allochtones), biologiques (autochtones) et diagénétiques. Ils peuvent également contenir des matériaux volcaniques, des squelettes minéralisés et de la matière organique.

En raison de leur richesse en matière organique et de leur faible perméabilité, certaines formations constituent des systèmes pétroliers autonomes dits « non-conventionnels ». Les études diagénétiques antérieures sur les roches mères non-conventionnelles ont montré que ces combinaisons présentent une variabilité importante dans leurs teneurs en matière organique, leurs assemblages minéralogiques, leurs textures et leurs diagenèses. Plusieurs paramètres sont pertinents pour identifier les "bons" réservoirs de roche mère, tels que le type de kérogène, le contenu organique total (TOC), la maturité, la composition, la perméabilité et la porosité. Les facteurs clés qui contrôlent ces paramètres sont l'interaction entre le contexte de dépôt (flux de matière organique, assemblage minéralogique, taux de sédimentation, etc.) et les processus diagénétiques affectant les sédiments. Ces derniers les affectent significativement, notamment avec la compaction, la cimentation, la formation de minéraux authigènes, la dissolution des grains et ciments, la maturation organique, etc.

Afin de mieux comprendre l'importance de la diagenèse des mudstones lors de l'enfouissement dans les systèmes sédimentaires, des études portant sur : la description des phases diagénétiques, la détermination des mécanismes de formation des phases authigènes et de la chronologie relative associée, la relation entre la paragenèse des mudstones et les lithologies silicoclastiques et carbonatées associées sont essentielles.



# Chapitre II Contexte Géologique du Bassin de Neuquén et de la Formation Vaca Muerta

## *I Le bassin de Neuquén*

### **I.1 Contexte morpho-structural**

Le Bassin de Neuquén a fait l'objet de plusieurs travaux à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour. Cédric Bonnel, Bertrand Nivière ont participé à plusieurs études sur la sédimentation miocène et la néotectonique (Huyghe et al., 2015). Nesma Krim (thèse UPPA 2015) a étudié l'architecture stratigraphique et les conditions de dépôt de la formation Vaca Muerta (Krim et al., 2019). Matthieu Branellec (thèse UPPA 2014) a étudié le mode de propagation du front orogénique (Branellec et al., 2015).

Au cours du cycle orogénique Andin (du Trias supérieur au Pliocène), une série de bassins sédimentaires de type avant-arc, intra-arc et rétro-arc s'est développée en Argentine et au Chili. Le bassin de Neuquén, localisé dans la partie sud des Andes Centrales méridionales, appartient au système de bassins d'avant-pays sub-andins et s'étend de 66°W à plus de 71°W d'Est en Ouest. D'une surface triangulaire de plus de 120.000 km<sup>2</sup>, il est encadré structurellement par deux blocs cratoniques au nord-est et au sud-est (respectivement les massifs de la Sierra Pintada et Nord Patagonien), ainsi que par la ceinture orogénique andine dans sa partie occidentale (Figure II-1) (Yrigoyen, 1991; Howell et al., 2005).

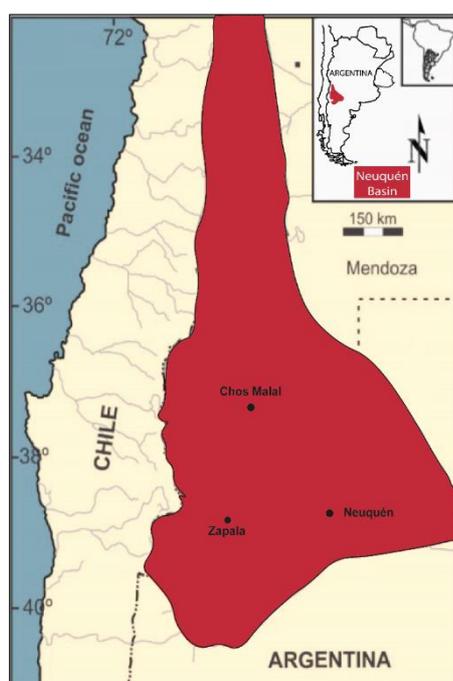


Figure II-1 : Carte de localisation du Bassin de Neuquén en Argentine (modifié d'après Howell et al., 2005)

Il comprend un enregistrement sédimentaire de plus de 6 km d'épaisseur couvrant une période allant du Trias jusqu'au début du Cénozoïque. A partir du Jurassique inférieur, le développement d'un bassin arrière-arc a entraîné un changement dans la sédimentation, à l'origine continentale (volcano-clastique), qui est devenue progressivement marine. Au Crétacé supérieur, la sédimentation continentale s'est remise en place avec l'établissement d'un bassin d'avant-pays (Howell et al., 2005).

Le bassin est subdivisé en trois grandes zones pouvant également être individualisées en provinces en fonction de leurs caractéristiques morpho-structurales et sédimentaires liées à la tectonique andine (Figure II-1)(Urien and Zambrano, 1994):

- « l'embaïment », ou « zone Est », est relativement peu affectée par la tectonique et présente des traits structuraux principalement acquis au Mésozoïque. La série mésozoïque dans cette région demeure en sub-surface. Cette zone comprend la plate-forme du nord, « l'embaïment », la ride de Huinca et le bassin du sud (« South embayment ») (Figure II-2) ;
- La ceinture plissée qui correspond à la zone de transition au centre du bassin, affectée modérément par de la tectonique andine. Elle comprend les zones plissées de Chihuidos, Huantraico, Reyes et Llancanelo qui une succession d'anticlinaux et de synclinaux, d'orientation nord au sud, sur plus de 60 kilomètres (Rainoldi et al., 2014) (Figure II-2) ;
- Le Neuquén andin, ou « partie Ouest », est la zone où la déformation méso-cénozoïque a permis de remonter les sédiments mésozoïques à l'affleurement (Howell et al., 2005). Elle comprend la dépression de Loncopué, la cordillère Del Viento et les zones plissées d'Agrio-Chos Malal et du sud de Mendoza (Figure II-2).

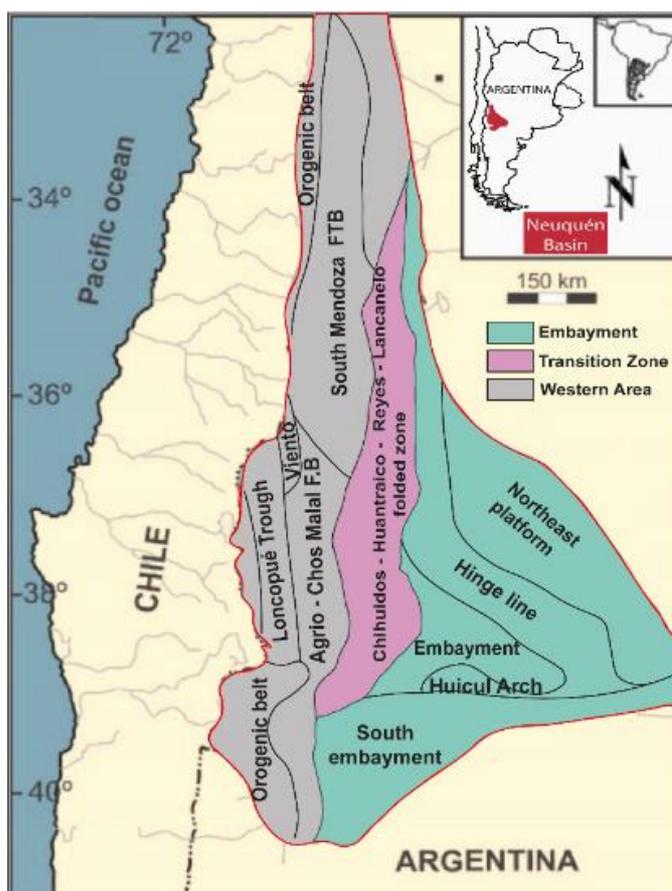


Figure II-2: Localisation des zones structurales et provinces du bassin de Neuquén. Les zones Ouest et sont fortement affectées par la tectonique compressive andine alors que la zone de l'embayment est faiblement déformée (modifié d'après Urien et Zambrano, 1994).

## I.2 Contexte tectono-sédimentaire

Le remplissage sédimentaire mésozoïque du bassin de Neuquén peut se caractériser en 4 unités tectono-sédimentaires principales : 1) le stade d'accrétion (pré-rift), Permien – Trias, qui a entraîné un épaississement crustal le long de la marge occidentale du Gondwana ; 2) le stade syn-rift, fin Trias-début Jurassique, avec la mise en place du groupe Pre-Cuyo ; 3) le stade post-rif, Jurassique moyen - Crétacé inférieur, qui a permis la sédimentation des groupes de Cuyo et Lotena et Mendoza suite à longue période de subsidence thermique ; 4) le stade d'avant-pays, fin Crétacé, avec l'apparition des groupes de Neuquén et Malargüe résultant de l'inversion tectonique (Figure II-3). Ces unités tectono-sédimentaires ont été conditionnées par plusieurs processus géodynamiques : (i) l'effondrement de l'orogène paléozoïque et l'initiation de la subduction (fin Permien – début Trias), (ii) le développement de l'arc magmatique andin, (iii) la cinétique de convergence des plaques (fin Crétacé), et (iv) le changement de la vitesse de convergence des plaques et de l'angle de plongement du slab (Oligocène).

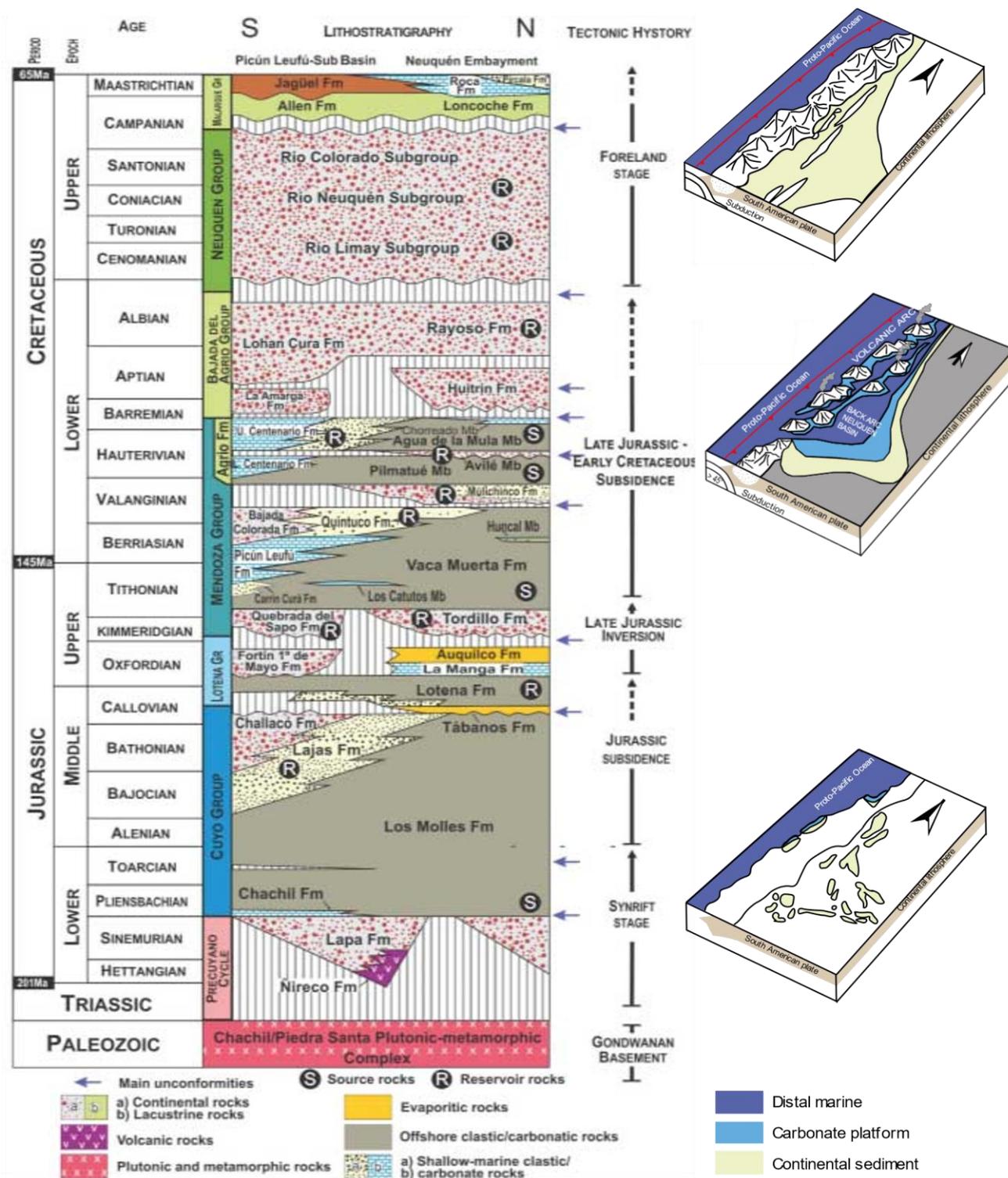


Figure II-3: Colonne stratigraphique mésozoïque du bassin de Neuquén mettant en évidence les différents groupes sédimentaires et les processus tectoniques associés. Les principales discordances roches mères et réservoirs sont mises en évidence (Leanza et al., 2020). A droite figurent des schémas présentant le bassin de Neuquén pendant la phase synrift, postrift et d'avant-pays (modifié d'Howell et al., 2005).

### I.2.1 L'extension et magmatisme pré-rift (Permien-Trias)

Les différentes phases d'accrétion du Gondwana, caractérisées par un épaissement crustal au Paléozoïque, sont précédés par une importante extension intracontinentale couplée à une intense activité magmatique, ayant abouti à l'ouverture d'hémigrabens de direction NW-SE et délimitant des dépôts-centres isolés (Llambías et al., 1993). La séquence sédimentaire qui en découle est appelée groupe Choiyoi et peut atteindre 1500 m d'épaisseur (Kay et al., 1989; Llambías et al., 1993). Ce groupe correspond à des faciès plutôt ignimbritiques, liés à une forte activité pyroclastique, et constitue le « socle » pré-rift du bassin de Neuquén (Spalletti et al., 2001).

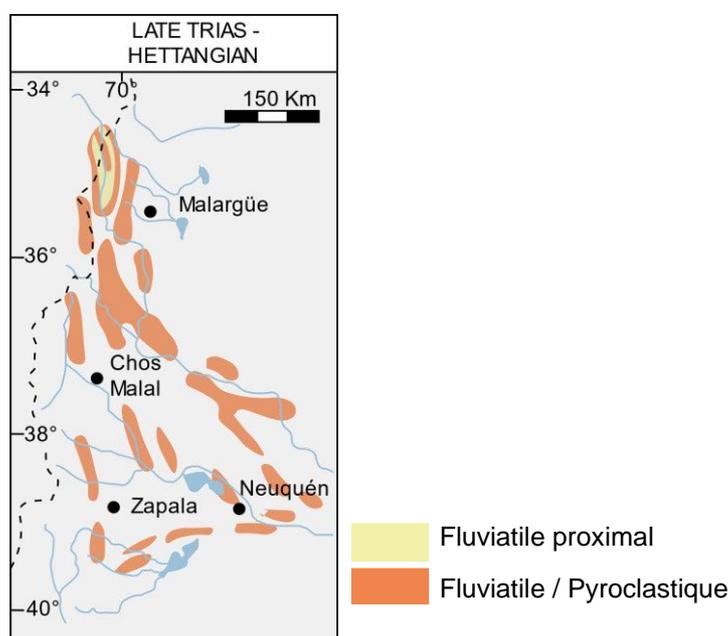


Figure II-4: Reconstitutions paléogéographiques du bassin de Neuquén pendant le Trias supérieur à l'Hettangien (modifié de Legarreta et Uliana, 1996)

### I.2.2 La phase syn-rift (Trias-Sinemurien)

L'effondrement de la chaîne paléozoïque du Gondwana s'accompagne d'un régime tectonique décrochant, subparallèle à la marge continentale occidentale, couplé à une extension intraplaque formant de nouveaux hémigrabens (Uliana et al., 1989; Vergani et al., 1995; Franzese and Spalletti, 2001). Ces derniers sont de direction NW-SE et délimitent des dépôts-centres isolés remplis par les sédiments volcanoclastiques qui s'intercalent avec des dépôts lacustres correspondants au groupe de Pré-Cuyo (Figure II-4) (Kokogian et al., 2001; Spalletti et al., 2001; Franzese et al., 2006). Ces sédiments syn-rift sont, pour certains, des réservoirs. Au-dessus de ces unités basales, se développent, du Norien à l'Hettangien, des dépôts rouges de plaines et de cônes alluviaux, déposés dans les grabens ou hémigrabens.

### I.2.3 La phase post rift (Jurassique moyen-Crétacé inférieur)

Au Jurassique inférieur, la phase de subsidence thermique post-rift est accompagnée par une extension arrière-arc du bassin, liée à la subduction initiée le long de la marge ouest du Gondwana (Franzese et al., 2003). La subduction permet la mise en place de l'arc volcanique andin. La subsidence d'arrière-arc entraîne l'ennoiement du bassin via la connexion au proto-Pacifique, et donc le développement d'une sédimentation marine (Figure II-5) (Spalletti et al., 2000; Macdonald et al., 2003). Celle-ci est d'abord influencée par la topographie héritée de l'histoire syn-rift (Burgess et al., 2000; McIlroy et al., 2005). Durant cette période de subsidence thermique et d'extensions régionales d'arrière arc, plusieurs cycles sédimentaires sont enregistrés : les groupes Cuyo, Lotena et Mendoza (Figure II-3) (Schwarz et al., 2006). Ces accumulations sédimentaires sont contrôlées par les effets combinés du taux de subsidence, des variations du niveau de la mer et des exhumations locales (Howell et al., 2005).

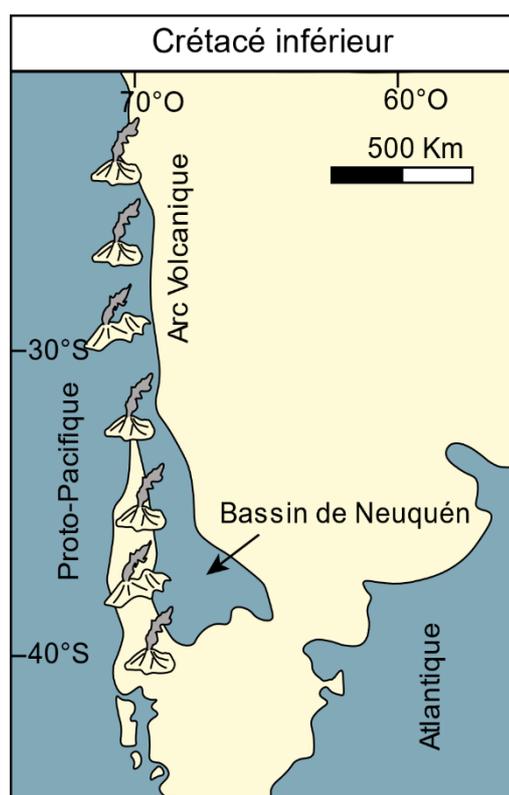


Figure II-5: Carte paléogéographique montrant l'ennoiement du bassin de Neuquén par le proto-Pacifique et la localisation de l'arc volcanique début Crétacé (modifié de Malumián et al., 1983)

**I.2.3.a Le groupe Cuyo (Hettangien supérieur - Callovien inférieur)**

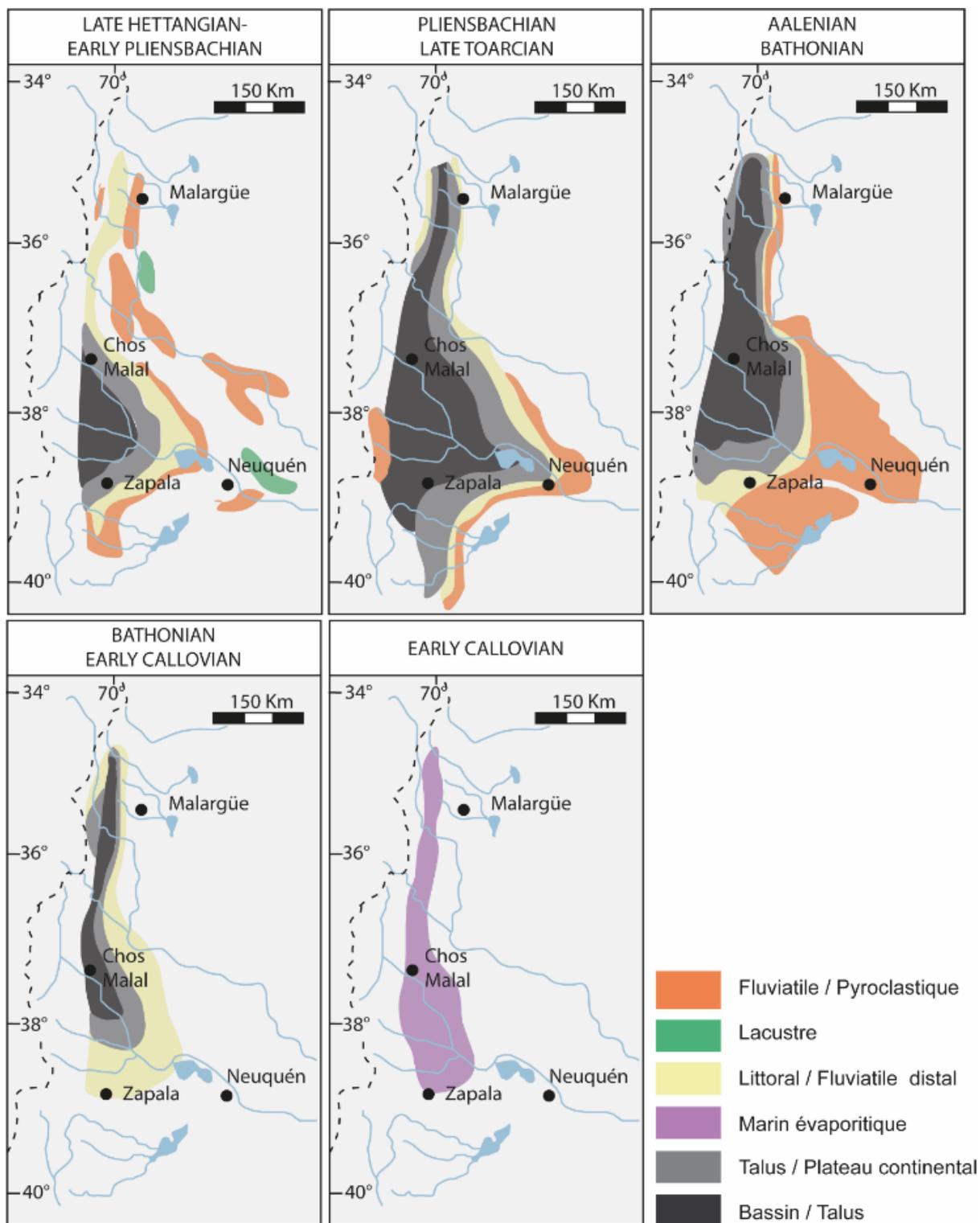


Figure II-6: Reconstructions paléogéographiques du bassin lors de la mise en place du groupe Cuyo de l'Hettangien au Callovien inférieur (modifié de Legarreta and Uliana, 1996)

Le groupe de Cuyo représente le premier grand cycle de transgression marine, se trouvant d'abord dans la majeure partie centrale-ouest du bassin puis vers l'est (Arregui et al., 2011). Cette séquence sédimentaire est caractérisée par des environnements deltaïques, de bassins peu profonds et bassins profonds reposant en discordance angulaire sur les sédiments du Pré-Cuyo dans le centre du bassin (Figure II-6) (Pleimling et al., 2021). Dans l'ordre chronologique, le groupe de Cuyo comprend les Formations suivantes :

- La Formation de Los Molles (Pliensbachien - Aalenien), correspondant à une unité transgressive caractérisée par des dépôts de bassin où des argiles noires massives riches en matière organique s'intercalent avec des dépôts turbiditiques (Figure II-6) (Burgess et al., 2000). Elle peut atteindre 1200 mètres d'épaisseur dans la partie ouest du bassin et constitue l'une des roches mères majeures du Bassin de Neuquén (Figure II-3) ;
- La Formation de Lajas (Aalenien – Bathonien), correspondant à une unité progradante caractérisée par des dépôts deltaïques progradants du S-SW et W vers le centre du bassin (McIlroy et al., 2005). Elle se compose de grès argileux, et de conglomérats fins à grossiers ;
- La Formation de Tabanos (Bathonien – Callovien), correspondant à une unité régressive caractérisée par l'installation d'un environnement hypersalin où des évaporites stratifiées s'intercalent avec des argiles d'eaux saumâtres (Figure II-6) (Forte et al., 2005). Cette Formation n'est visible que dans la partie nord et les bordures du bassin.

### **I.2.3.b Le Groupe Lotela (Callovien – Oxfordien)**

Le groupe Lotena représente la deuxième étape transgressive de la mégaséquence Jurassique. Ses dépôts sédimentaires sont principalement contrôlés par les variations eustatiques. Cette séquence, cumulant jusqu'à 650 mètres d'épaisseur, repose sur le groupe Cuyo et se compose de trois Formations :

- La Formation de Lotena, correspondant à une unité régressive mineure caractérisée par des dépôts éoliens et fluviatiles dans le sud de « l'embaïment » et évoluant vers des dépôts marins plus au nord (Legarreta, 1991). Elle varie entre 150 et 300 m d'épaisseur. L'établissement de la ride de Huincul pendant cette période a contribué à l'afflux de clastes grossiers dans le bassin (Riding et al., 2011) ;

- La Formation de La Manga, correspondant à une unité transgressive déposée lors de l'envoie généralisé du bassin et se caractérisant par des roches essentiellement carbonatées dont l'épaisseur varie entre 50 et 80 m (Figure II-7) (Legarreta, 1991). Apparue principalement dans la partie Nord du bassin, cette Formation est associée à des milieux de dépôts de plates-formes, de pentes et de chenaux tidaux (Palma et al., 2013);
- La Formation de l'Auquillo, correspondant à un événement d'assèchement du bassin et étant sans doute liée à un environnement marin peu profond soumis à des épisodes ponctuels d'émergence. Elle se caractérise par des successions évaporitiques (gypse et anhydrite) et, dans une moindre mesure, carbonatée, qui peuvent atteindre 400 m d'épaisseur (Blanco and Barbieri, 1999) dans les parties centrales et septentrionales du bassin (Figure II-7) .

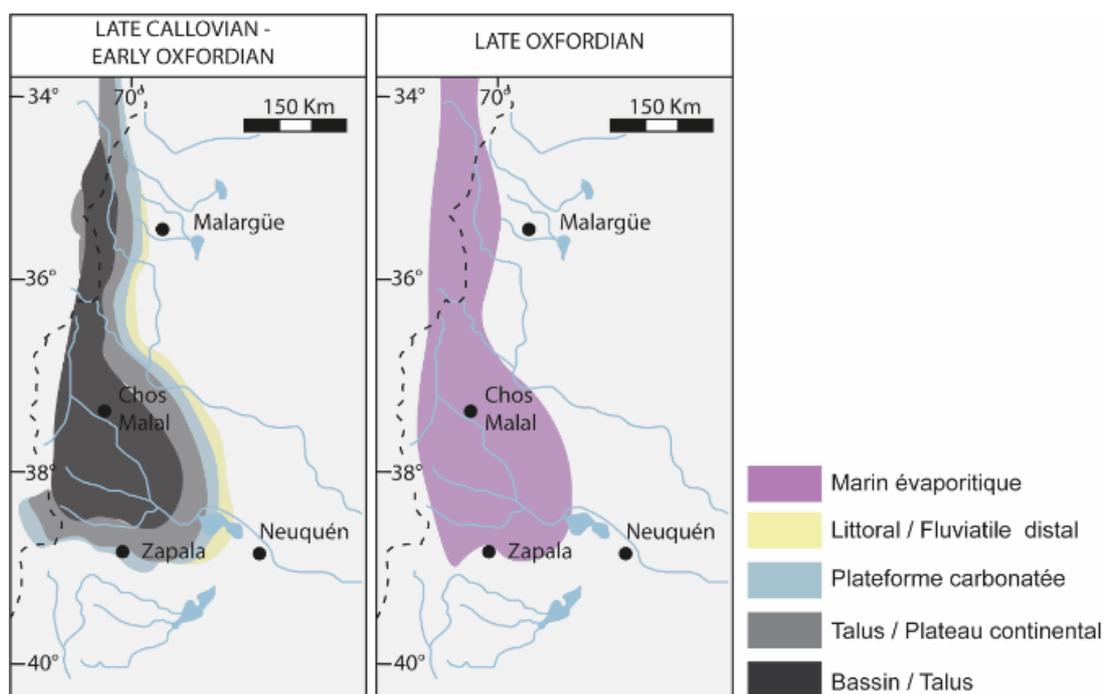


Figure II-7: Reconstructions paléogéographiques du bassin lors de la mise en place du groupe Lotela du Callovien à l'Oxfordien supérieur (modifié de Legarreta and Uliana, 1996)

### I.2.3.c Le groupe Mendoza (Kimméridgien inférieur - Barrémien supérieur)

Le groupe Mendoza correspond à un cycle sédimentaire Jurassique et Crétacé résultant de la subsidence régionale continue ainsi que d'une importante transgression marine ayant inondé la quasi-totalité du bassin de Neuquén.

Les dépôts sédimentaires de ce groupe sont caractérisés par une épaisse série de carbonates, shales et grès (Howell et al., 2005) et comprennent les formations suivantes :

- **La Formation de Tordillo** (Kimméridgien – Tithonien), correspondant à une succession continentale de roches rouges grésos-conglomératiques caractéristiques d'environnements fluviaux incluant (i) des faciès lacustres dans les parties nord du bassin, (ii) des faciès alluviaux et fluviaux proximaux dans la partie centrale, et (iii) des faciès fluviaux à éoliens dans le sud (Figure II-8) (López-Gómez et al., 2009). Cette Formation présente des variations d'épaisseur importantes expliquées par un contexte tectonique extensif synsédimentaire (López-Gómez et al., 2009; Mescua et al., 2020) entraînant la séparation des dépôts-centres du bassin par des hauts de socle, comme le haut structural de Los Chihuidos. Ainsi l'unité varie entre 90 m, sur le bord du haut structural, et 900 m d'épaisseur dans la partie centrale du bassin ;
- **La Formation de Vaca Muerta** (début Tithonien – début Valanginien) - notre futur objet d'étude dans ce chapitre - correspondant à une phase d'approfondissement du bassin au Tithonien, où s'est initiée une phase de transgression dans un contexte de bassin d'arrière-arc. Cette formation, datée du Tithonien au Valanginien, se déroule dans un environnement marin profond avec des conditions d'anoxie et présente des variations de faciès et d'épaisseur importants (de 100 à près de 1 200 mètres d'épaisseur) (Figure II-8) (Krim, 2015; Kietzmann et al., 2016; Krim et al., 2019). Elle se compose principalement d'argiles noires riches en matière organique interstratifiée avec des bancs calcaires. Des nodules de calcite et des cendres volcaniques sont également présents de manière récurrente (Kietzmann et al., 2016; Capelli et al., 2018). Dans la partie nord-ouest du bassin, La Vaca Muerta constitue un système Vaca Muerta/Quintuco/Loma Montosa résultant de l'évolution latérale de faciès. Les faciès argileux se mêlent progressivement à des dépôts carbonatés progradants attribués à la Formation du Quintuco (Kietzmann et al., 2016) qui évolue elle aussi latéralement sur la bordure sud-est du bassin en des faciès oolithiques de barrière de haute énergie, caractéristiques de la Formation Loma Montosa (Hurley et al., 1995).

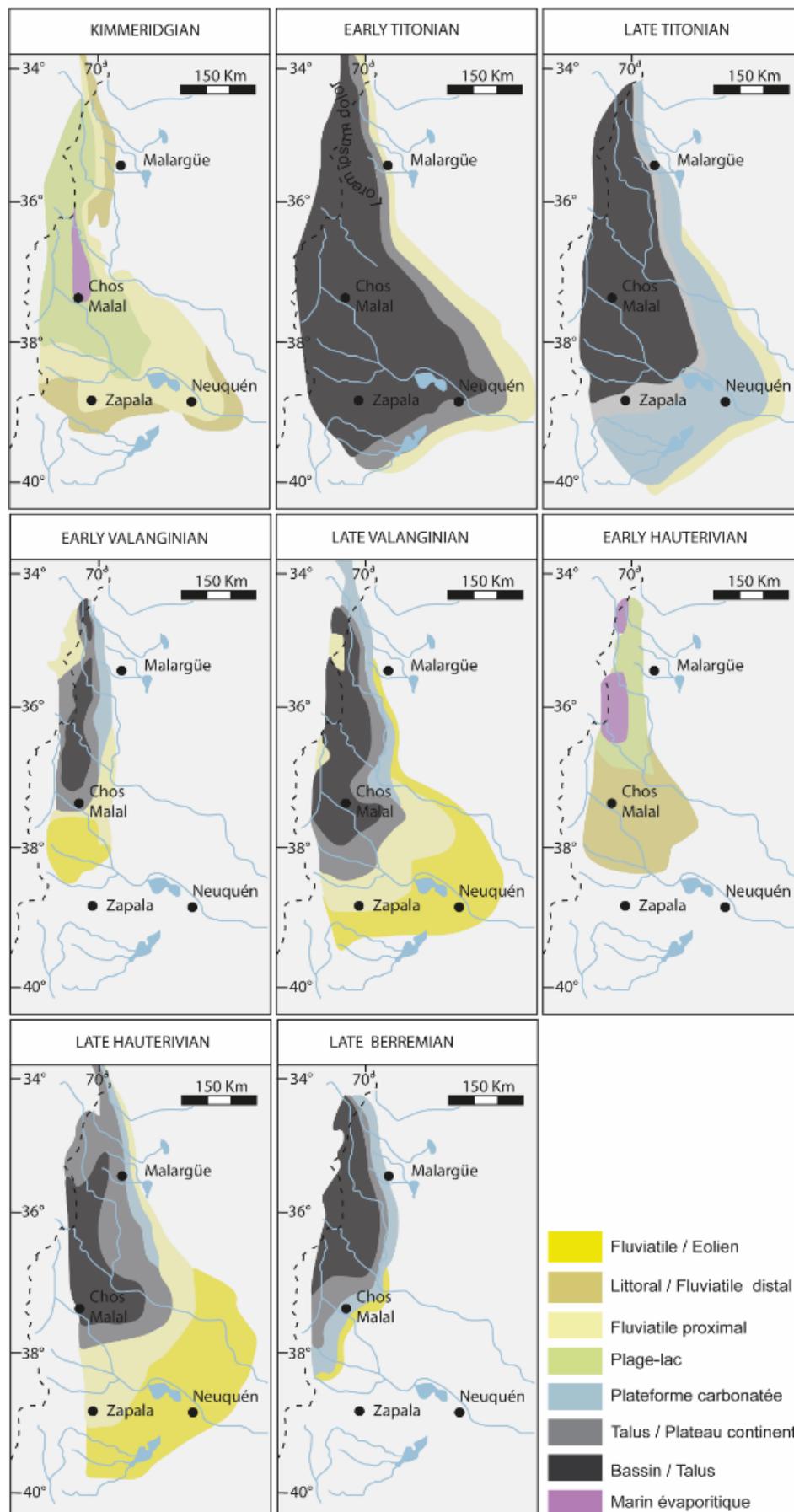


Figure II-8: Reconstitutions paléogéographiques du bassin lors de la mise en place du groupe Mendoza du Kimméridgien inférieur au Barrémien supérieur(modifié de Legarreta and Uliana, 1996).

Dans le sud du bassin, la Vaca Muerta passe latéralement de dépôts marins profonds à des dépôts de rampe mixtes qui définissent la Formation de Picún Leufú (Krim et al., 2017).

- **La Formation de Mulichinco/Bajada Colorada/Chachao** (Berriasian- early Valanginien) marque un nouveau cycle transgressif-régressif au Valanginien qui se caractérise par des environnements continentaux et marins mixtes (Figure II-8). Les dépôts correspondent à des grès calcaires à grains fins et des calcaires bioclastiques. Dans la partie nord, cet ensemble est plus carbonaté que dans le sud où il est progressivement remplacé verticalement et latéralement par des grès fluviaux liés à la Formation de Bajada Colorada (Leanza and Hugo, 2001). Celle de Chachao se dépose latéralement au sud et se caractérise par des calcaires récifaux dont l'épaisseur variable diminue vers l'intérieur du bassin (Palma and Bressan, 2008);
- **La Formation Agrio** (Hauterivien – Barrémien) témoigne d'une baisse globale du niveau marin qui se caractérise par la mise en place d'une rampe et d'une plate-forme carbonatée. D'une épaisseur variable allant de 50 à 400 mètres, d'Est en Ouest, elle se met en place au-dessus de la Formation de Mulichinco, dans le centre du bassin. Elle est constituée d'argiles et de calcaires noirs riches en matière organique, accumulée dans des conditions anoxiques lors de deux incursions marines successives à l'Hauterivien et au Barrémien (Figure II-8) (Veiga et al., 2002). Cette Formation constitue l'une des roches mères du Bassin de Neuquén (Figure II-3).

#### I.2.4 La phase d'avant-pays (Crétacé supérieur -Oligocène)

L'accélération du mouvement de la plaque Amérique du sud vers l'ouest (10 cm/an), liée à l'ouverture de l'Atlantique Sud, provoque l'horizontalisation du panneau plongeant et entraîne la migration vers l'Est de l'arc volcanique (Kay et al., 2006). Le régime tectonique passe d'extensif à compressif provoquant l'apparition des ceintures plissées de Malargüe, de Chos Malal et de l'Agrio, et la formation de la Cordillère centrale (Ramos and Kay, 2006; Branellec et al., 2015; Huyghe et al., 2015). Le Bassin de Neuquén évolue en bassin d'avant-pays avec une subsidence flexurale associée à une migration des dépôts-centres vers l'est et une sédimentation importante essentiellement continentale liée à la réduction des connexions paléogéographiques avec l'océan Pacifique. Plusieurs séries sédimentaires d'avant-pays sont enregistrées :

## I.2.4.a Le groupe Rayoso (Aptien inférieur-Albien moyen)

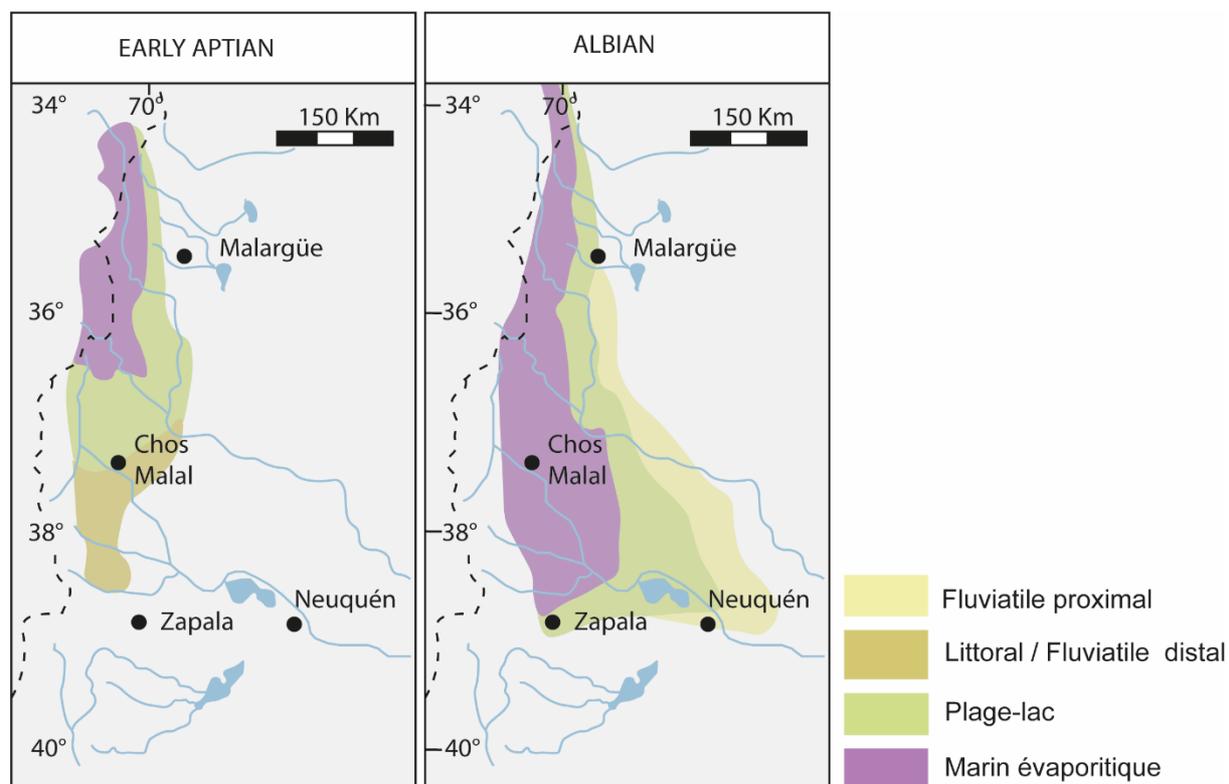


Figure II-9: Reconstructions paléogéographiques du bassin de Neuquén lors de la mise en place du groupe Rayoso de l'Aptien inférieur à l'Albien moyen (modifié de Legarreta and Uliana, 1996).

Les dépôts du groupe Rayoso regroupent des bancs gréseux rouges continentaux ainsi que les roches composées d'évaporites et de calcaires de la Formation Huitrin. Ces deux ensembles présentent à leur base une discordance érosive et se localisent principalement au nord du bassin car entièrement érodés au Sud-Est (Figure II-3) (Valcarce et al., 2006).

- **La Formation de Huitrin** (Barrémien - Aptien) se caractérise par des grès continentaux et de carbonates marins évaporitiques atteignant une épaisseur totale maximale de 300 m, (Figure II-9) (Aguirre-Urreta and Rawson, 2012). Cette formation s'est mise en place lors de la dernière connexion entre le bassin de Neuquén et l'océan Pacifique. (Aguirre-Urreta and Rawson, 2012).
- **La Formation Rayoso** (Aptien – Albien) se caractérise par des grès et argile rouges, mis en place par des systèmes fluviaux associés à des plaines d'inondations et des lacs à salinité variable (Figure II-9) (Zavala et al., 2006). Elle recouvre par discordance la Formation de Huitrin.

### I.2.4.b Le groupe Neuquén (Cénomanién - Campanien inférieur)

Le groupe Neuquén se compose d'une série continentale, exclusivement clastique, associée à des

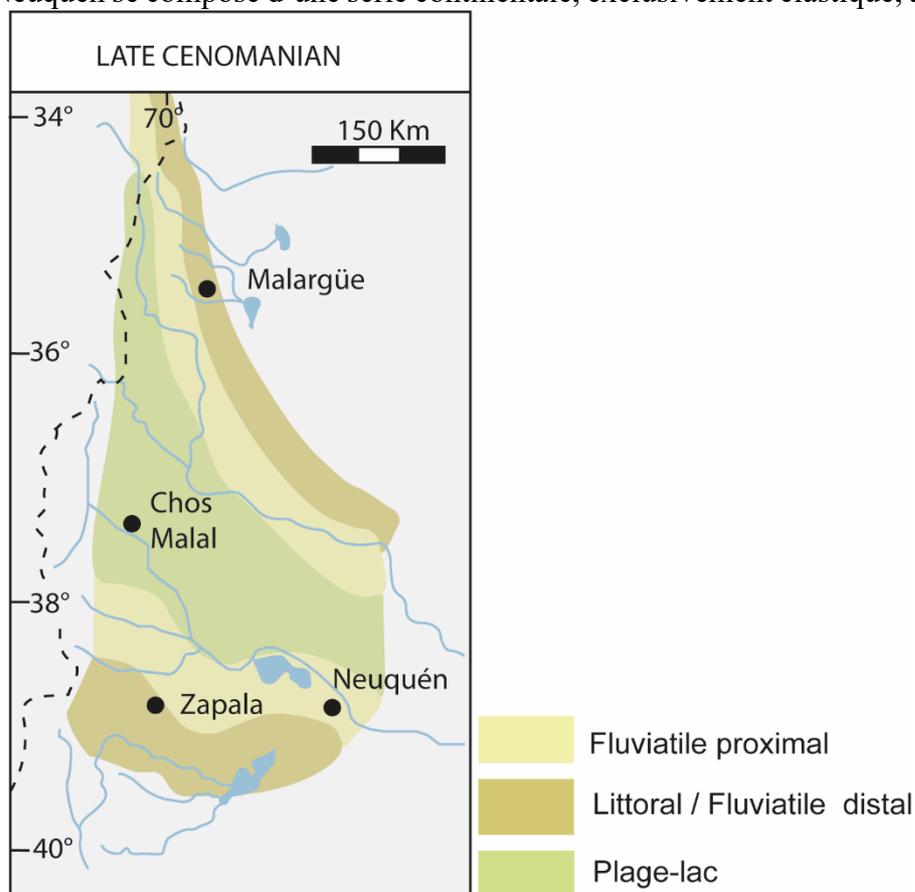


Figure II-10: Reconstitutions paléogéographiques du bassin de Neuquén lors de la mise en place du groupe Neuquén au Cénomanién supérieur (modifié de Legarreta and Uliana, 1996).

environnements fluviaux et alluviaux pouvant atteindre une épaisseur maximale de 1500 m (Figure II-10) (Legarreta and Uliana, 1996). Riche en fossiles de dinosaures, elle peut se subdiviser en trois unités :

- **La Formation Rio Limay**, se caractérisant par des mudstones entremêlées avec des grès fins mis en place en domaine fluvial ;
- **La Formation Rio Neuquén**, présentant une alternance de dépôts alluviaux caractérisés par des grès rouges, des conglomérats et des mudstones ;
- **La Formation Rio Colorado**, se singularisant par des dépôts fluviaux composés dans un premier temps par des conglomérats et grès mal triés (membres de Bajo et de Carpa) puis par des grès, silts et mudstones (membre d'Anacleto).

Dans certains secteurs, l'observation de discordances progressives ainsi que la présence de clastes carbonatés du groupe Mendoza suggèrent que ce groupe soit marqueur de l'initiation du soulèvement de la cordillère au Crétacé (Broens and Pereira, 2005; Giambiagi et al., 2013).

#### I.2.4.c Le groupe Malargüe (Campanien – Paléocène)

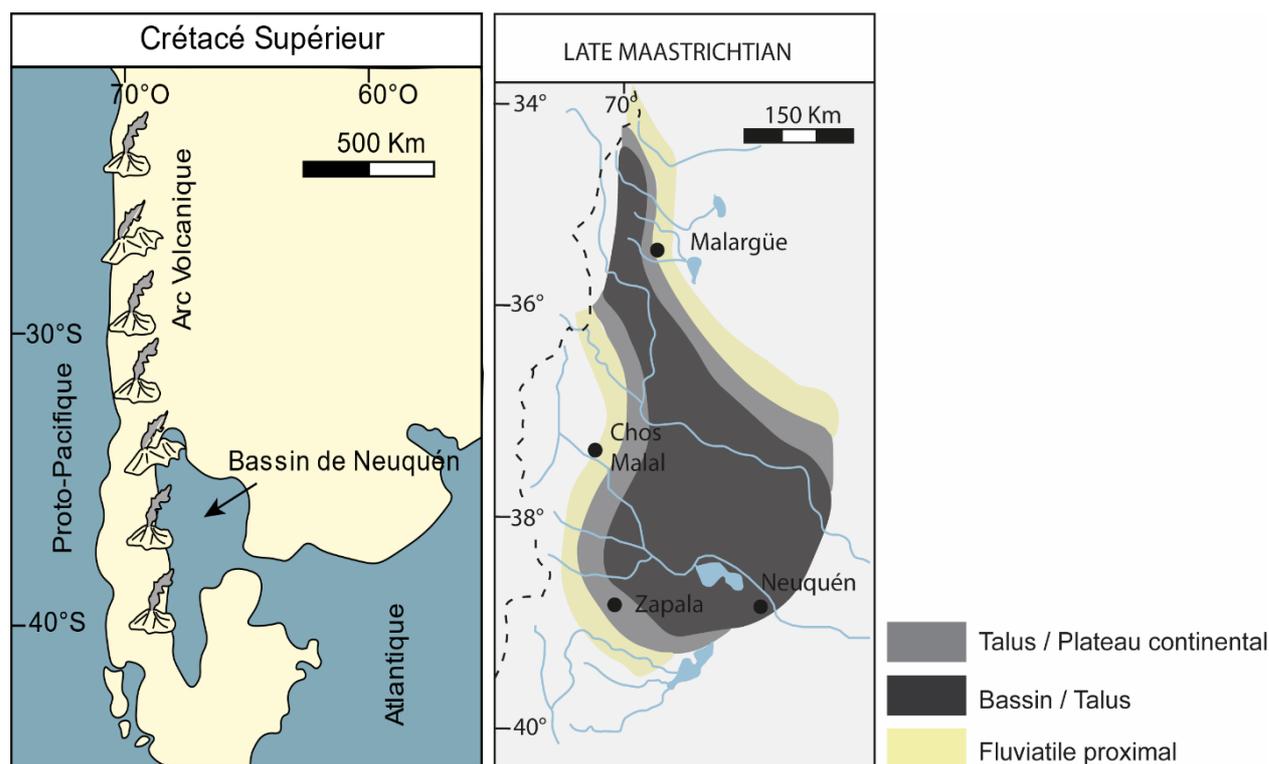


Figure II-11: Cartes paléogéographiques montrant : à gauche, l'ennement du bassin de Neuquén par l'Atlantique, la localisation de l'arc volcanique (modifié de Malumián et al., 1983) et, à droite, les environnements de dépôts lors de la mise en place du groupe Malargüe au Maastrichtien supérieur (modifié de Legarreta et Uliana, 1996).

Le groupe Malargüe est contemporain de la phase andine de soulèvement et de raccourcissement du bassin. Il correspond à la transgression marine venant de l'Atlantique, à l'Est, ayant permis la mise en place d'environnements côtiers et fluviaux (Figure II-11). Les sédiments sont des grès, des siltites et des argilites déposées au-dessus du groupe Neuquén par une discordance érosive (Figure II-3) (Aguirre-Urreta et al., 2011). Le groupe de Malargüe se divise en quatre Formations, dans la partie nord du bassin, pouvant cumuler jusqu'à 500 mètres d'épaisseur (Parras and Griffin, 2013) :

- **La Formation Loncoche**, composée à sa base de conglomérats et de grès grossiers auxquels se succèdent des conglomérats fins, des calcaires, des évaporites et des tufs

volcaniques. Ces sédiments se sont déposés dans des environnements continental et marin mixtes (dépôts littoraux à hypersalins) ;

- **La Formation Jagüel** se compose d'argiles, de calcaires marins et de marnes déposés en environnement de plateformes externes alternées avec des bancs de gypse, de grès et de conglomérats fluviaux ;
- **La Formation de Roca**, constituée d'argiles, d'évaporites ainsi que de carbonates associés à des environnements de dépôts peu profonds, intertidaux à subtidaux, et correspondant à la première transgression marine provenant de l'Atlantique ;
- **La Formation de Pircala**, correspondant à un milieu marécageux sous influence marine Atlantique, alimenté par un système fluvial. Elle se caractérise par des grès, des tufs et des évaporites.

De l'Oligocène au Quaternaire, s'est accumulée une épaisse série silicoclastique provenant des sédiments mésozoïques érodés ayant été soulevés par la surrection des Andes, au sud-est de Mendoza. Cet ensemble synorogénique est composé de deux formations :

- La Formation Agua de la Piedra, correspondant à une succession de grès tuffacés et de conglomérats caractéristiques d'environnements lacustres, alluviaux et fluviaux ([Horton and Fuentes, 2016](#));
- **La Formation Pincheira**, constituée de dépôts alluviaux, de conglomérats et de grès associés à des tufs originaires d'un important épisode volcanique ([Combina and Nullo, 2005](#)).

## II La Formation de la Vaca Muerta

### II.1 Définition

En 1892, Bodenbender décrit de manière informelle pour la première fois les affleurements de la Vaca Muerta qui seront par la suite nommés et étudiés en détails par Weaver (1931). Ce dernier évoque des « strates marines tithoniennes », caractérisées par i) des mudstones gréseux interstratifiés avec des calcaires et des grès atteignant 200 m d'épaisseur, mis en place à faible bathymétrie dans la partie sud du bassin, et ii) une série noire argilo-calcaire atteignant 800 m d'épaisseur déposée à plus forte bathymétrie dans la partie nord du bassin.

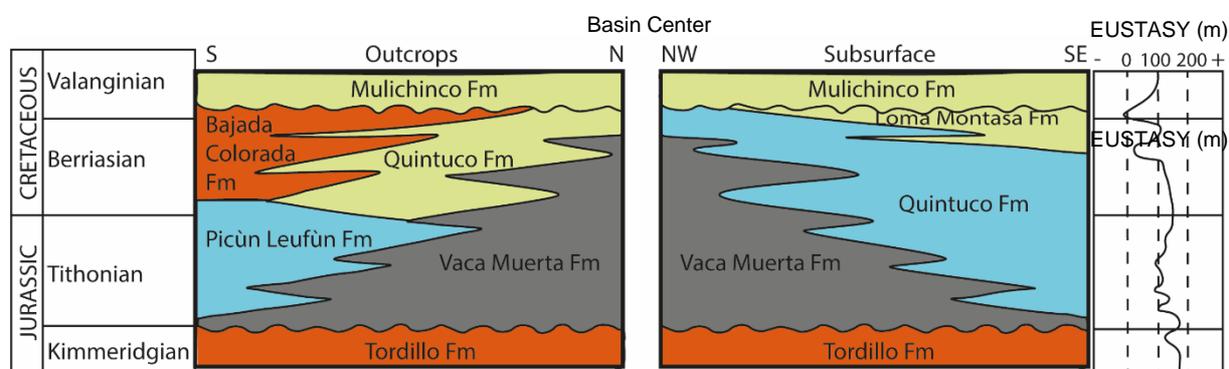


Figure II-12: Subdivision stratigraphique des successions du Jurassique supérieur au Crétacé précoce du Bassin de Neuquén dans ; les zones d'affleurement (A gauche) et dans les zones de subsurface de l'embayment (A droite) (modifié d'après Zeller et al., 2015).

Aujourd'hui, la Vaca Muerta est définie comme un ensemble de prismes progradants d'orientation SE-NO ou S-N mis en place lors de la transgression généralisée du Tithonien (Figure II-12 et Figure II-13) (Mitchum Jr and Uliana, 1985; Krim, 2015; Krim et al., 2017). Elle se caractérise par une épaisse série argileuse d'environnement de bassin profond (Formation Vaca Muerta) évoluant vers une alternance marno-calcaire de système rampe/plateforme (Formation Quintuco et Picùn Leufùn), puis en faciès côtiers à continentaux (Formation Loma Montasa et Colorada) (Krim, 2015; Legarreta and Villar, 2015; Kietzmann et al., 2016; Krim et al., 2019). Krim (2015) propose un profil type du Bassin de Neuquén et la sismique associée. On remarque la géométrie progradante de la formation Vaca Muerta.

Différents auteurs ont utilisé de manière variée la nomenclature lithostratigraphique du système Quintuco/Picùn Leufùn/Vaca Muerta, ceci aboutissant à des confusions lors de comparaisons entre les études de subsurface et celles d'affleurement (Leanza et al., 2011).

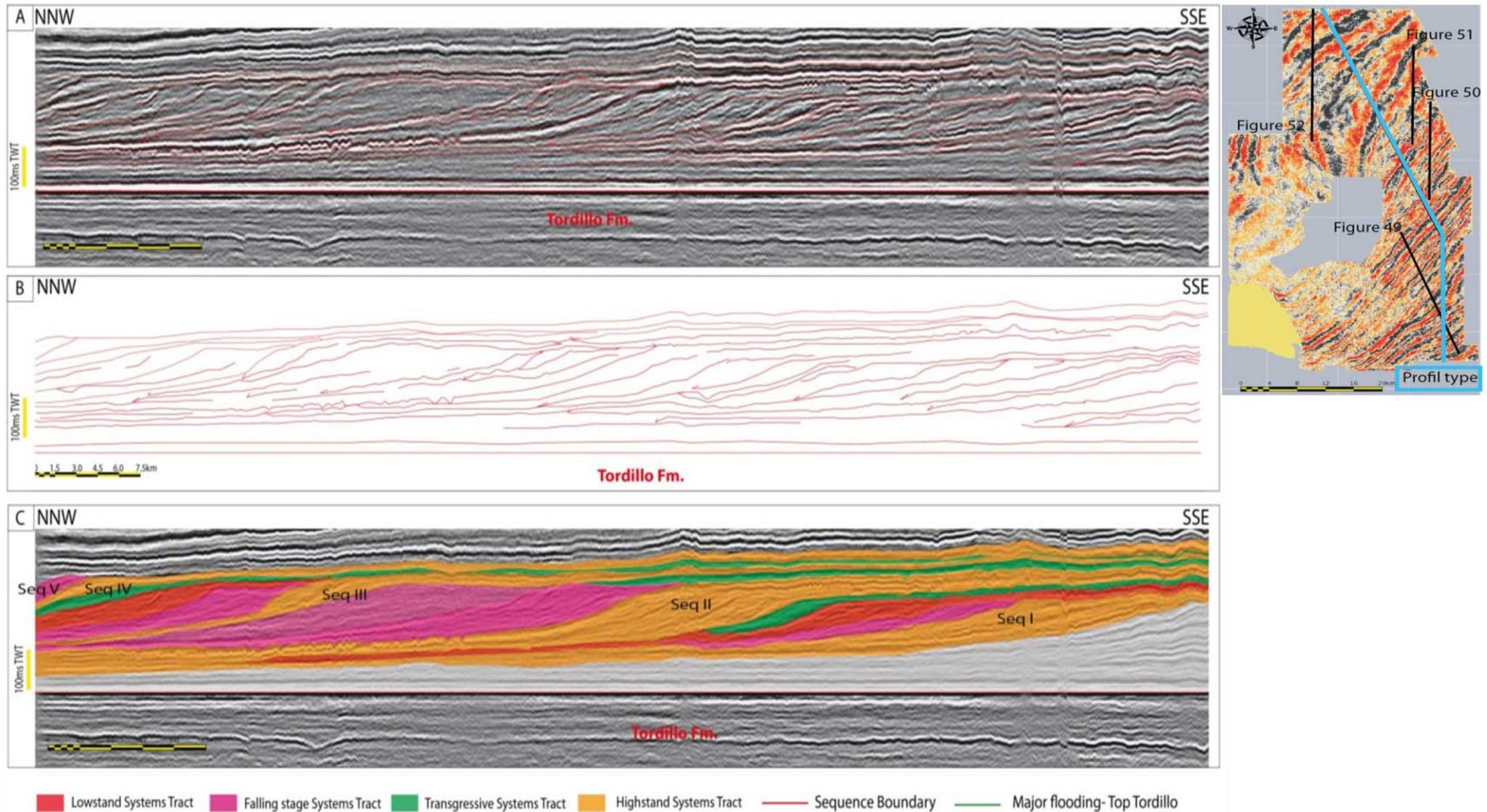


Figure II-13 : Les grandes séquences sismiques et les cortèges de dépôts associés reconnus sur le profil type (ligne bleue). A. Profil sismique avec line drawing des principaux réflecteurs sismiques. B. Line drawing du profil type. C. Individualisation des séquences sismiques et découpage en cortège de dépôt (Krim, 2015).

Par conséquent, pour la suite de notre analyse, les unités lithographiques seront définies selon la nomenclature de [Leanza et al., \(2011\)](#) et [Zeller et al., \(2015\)](#) et [Krim, \(2015\)](#)(Figure II-12)

- **La Formation de la Vaca Muerta** : faciès de pente et de bassin mis en place du Tithonien au Valanginien inférieur, visibles à la fois dans les affleurements et en subsurface ;
- **La Formation du Quintuco** : faciès mixtes carbonaté-silicoclastique de plateforme mis en place du Tithonien au Valanginien inférieur en subsurface, et faciès silicoclastique de plateforme et côtier mis en place du Berriasien au Valanginien inférieur dans les affleurements de la Sierra de la Vaca Muerta ;
- **La Formation de Picùn Leufù** : faciès mixtes carbonaté-silicoclastique de plateforme mis en place du Tithonien au Berriasien et visibles dans les affleurements au sud, au delà de la ride de Huinca ;
- **La Formation de Loma Montasa** : faciès silicoclastiques continentaux à marin mis en place du Berriasien au Valanginien inférieur, visible uniquement en subsurface ;
- **La Formation de Bajada Colorada** : équivalent à l’affleurement et au sud du bassin, de la Formation de Loma montasa.

La ligne sismique régionale de la [Figure II-13](#) s’étend de la partie proximale orientale de l’Embayment de Neuquen vers la partie distale au centre du bassin. Elle met en évidence dans la partie proximale des successions fines caractérisées par des cliniformes à faible angle progradant sans géométrie de rupture, et dans la partie distale des successions épaisses présentant des cassures et un angle de pente plus prononcé ([Zeller et al., 2014](#); [Krim, 2015](#)) et des changements d’épaisseur, de 100 à 800 m dans une direction SE-NW ([Figure II-14](#))([Pose et al., 2014](#); [Rodriguez et al., 2015](#)). Sur la base d’images sismiques, 9 séquences de dépôt sur l’intervalle Tithonien inférieur – Valanginien, corrélées à celles du troisième ordre, ont été établies dans la partie centrale du bassin de Neuquén ([Legarreta and Gulisano, 1989](#); [Krim, 2015](#); [Leanza et al., 2020](#)).

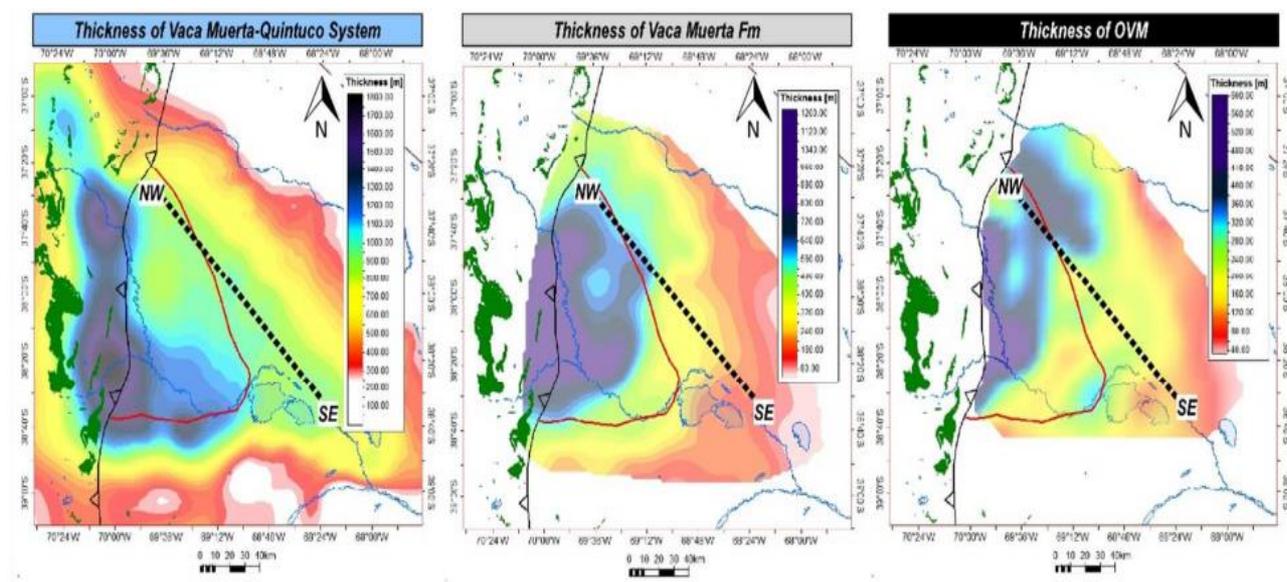


Figure II-14 : Carte d'épaisseur du système Vaca-Muerta / Quintuco, de la Vaca Muerta avec un faible TOC (wt% <2), et de l'intervalle riche en matière organique (OVI, TOC > 2 Wt %)(Rodriguez et al., 2015)

## II.2 Contexte géologique

### II.2.1 Chronostratigraphie

La Formation de Vaca Muerta fait partie du « Groupe de Mendoza » (Kimméridgien-Barrémien), déposée au-dessus du Tordillo par un contact très net. Le contact supérieur de cette Formation est

Age	Ammonite Zones	South				North
		Catan Lil River China Muerta Creek	Picún Leufú Anticline	Los Catutos Covunco Creek	North Sierra de la Vaca Muerta	Loncopué Cajon Almanza
Early Cretaceous	Lower Valanginian	Bajada Colorado Formation		Mulichinco Formation		Upper Vaca Muerta Formation
		Picún Leufú Formation		Picún Leufú Formation	Vaca Muerta- Quintuco Formation	
	Upper Vaca Muerta Formation			Huncal Member		
	Lower Berr.	Upper Berr.	Los Catutos Member			
Late Jurassic	Upper Tithonian	Carrin Curá Formation		Lower Vaca Muerta Formation	Lower Vaca Muerta Formation	
		Vaca Muerta Formation				
	Middle Tithonian	Vaca Muerta Formation				
		Vaca Muerta Formation				
Lower Tithonian	Vaca Muerta Formation					

Figure II-15: Charte chronostratigraphique de l'intervalle Tithonien-Valanginien illustrant le diachronisme de la Formation Vaca Muerta en fonction des secteurs d'étude (Krim, 2015).

graduel et diachronique avec les Formations Picún Leufú, Quintuco et d'autres Formations équivalentes (Figure II-15) (Leanza et al., 2011; Krim, 2015).

Sur la base de la chronostratigraphie sur les zonations d'ammonites, la Vaca Muerta s'étend de la zone « *Virgatosphinctes andesensis* », datée début Tithonien, aux « *Neocomites wichmanni* » et « *Lissonia riveroi* », datées du début Valanginien (Figure II-15) (Aguirre-Urreta et al., 2011; Riccardi et al., 2011; Leanza et al., 2020).

### II.2.2 Contexte paléogéographique

La base de la formation Vaca Muerta coïncide avec l'épisode d'inondation marine le plus important de tout le Mésozoïque dans le bassin de Neuquén (Krim et al., 2017). Cet ennoisement par le proto-Pacifique est lié à la subduction et la mise en place de l'arc magmatique andin qui a entraîné une subsidence de type arrière arc du bassin. Le Neuquén constituait, début Tithonien-début Valanginien, une baie délimitée à l'ouest par un arc insulaire volcanique connecté par des passages étroits au proto-Pacifique, à l'est par une plateforme peu profonde, et au sud par le massif nord-patagonien (Figure II-16). La déposition de la Vaca Muerta en contexte de plateforme ou de rampe avec une connexion limitée et épisodique à la circulation marine a favorisé des conditions euxiniques et suboxiques, idéales à la conservation de la matière organique (Spalletti et al., 2000; Kietzmann, Palma, et al., 2014; Kietzmann et al., 2016; Krim et al., 2019).

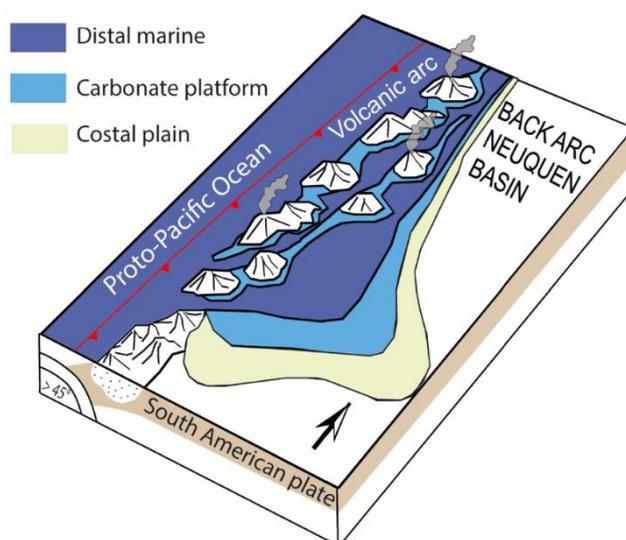
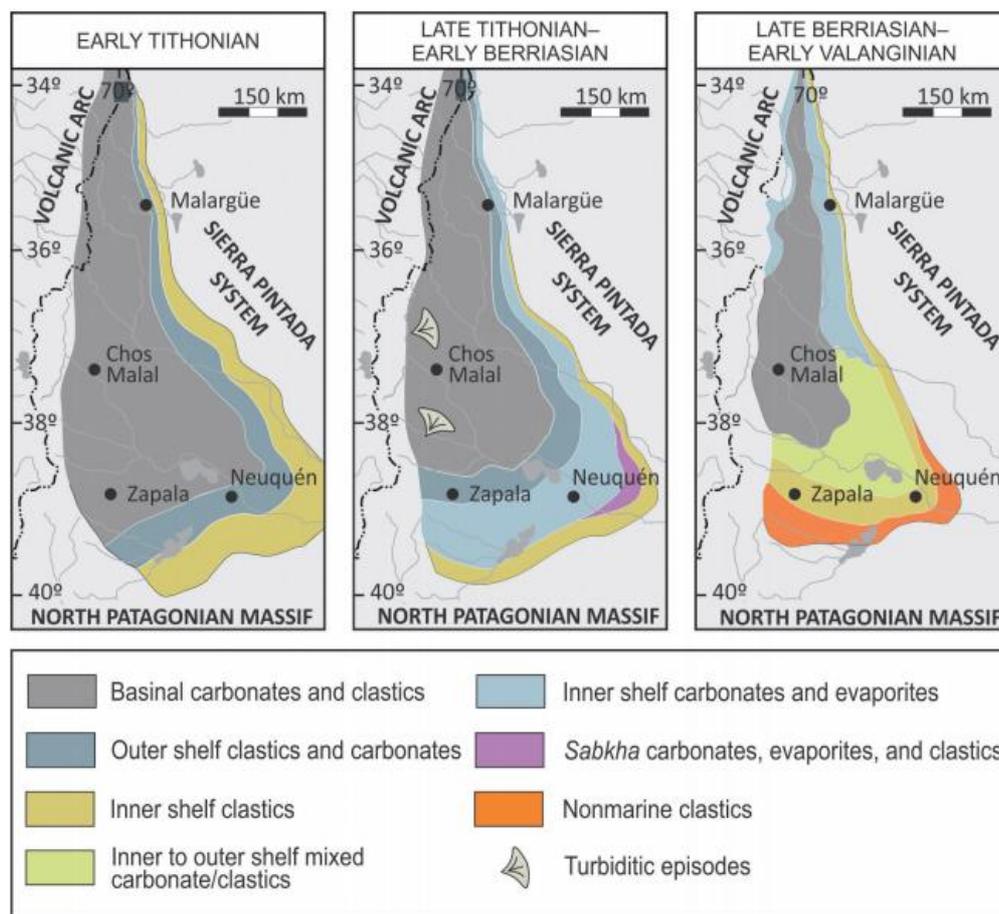


Figure II-16: Cadre paléogéographique du bassin de Neuquén lors du dépôt de la Vaca Muerta, fin Jurassique – début Crétacé. Le bassin est une large baie triangulaire périodiquement séparée du proto-océan Pacifique par les baisses du niveau marin et les up-lifts. L'arc volcanique est très actif (Modifié d'après Howell et al., 2005).

Les différents cadres paléogéographiques dans lesquels s'inscrit la formation de la Vaca Muerta sont présentés sur la [Figure II-17](#). La transgression marine, début Tithonien, a permis le dépôt d'argiles noires caractéristiques de la Vaca Muerta inférieure sur la quasi-totalité du bassin. Ces dépôts s'intercalent avec des faciès fluviaux et littoraux silicoclastiques peu profonds progradants. Fin Tithonien – début Berriasien, le retrait du proto-Pacifique favorise la mise en place de la rampe carbonatée typique de la Formation du Quintuco, au centre du bassin, et de Picún Leufú, au sud-est. Fin Berriasien-début Valanginien, les apports continentaux clastiques deviennent de plus en plus importants au sud-ouest du bassin, la rampe passe de carbonatée à un assemblage mixte carbonaté-silicoclastique. La différence majeure de sédimentation entre le nord et le sud du bassin est liée aux variations de l'apport silicoclastique dues aux positions latitudinales ([Volkheimer et al., 2008](#)), ainsi qu'à la réactivation tectonique de reliefs structuraux comme les rides de Huincul et de Chuihuidos ([Vergani et al., 1995](#); [Maretto and Pangaro, 2005](#); [Huyghe et al., 2015](#)). Au Jurassique supérieur, le bassin de Neuquén couvrait deux ceintures climatiques avec au nord, des conditions arides et au sud, des conditions tempérées humides. Au Crétacé inférieur, l'aridité tend à se généraliser à l'ensemble du bassin ([Spalletti et al., 2000](#); [Sagasti, 2005](#)). [Krim et al., \(2017\)](#) ont mis en évidence une large variabilité des assemblages minéralogiques des minéraux argileux, causée par l'évolution de l'altération/érosion (celle-ci découlant elle-même des fluctuations climatiques au niveau régional dans la partie sud du bassin de Neuquén).

Les fluctuations climatiques pendant l'intervalle Tithonien-Valanginien, ont provoqué des variations dans l'apport sédimentaire en silicate et carbonate ([Volkheimer et al., 2008](#); [Krim et al., 2017, 2019](#)). En période tempérée, les pluies saisonnières provoquent un fort ruissellement et une altération importante, favorisant ainsi le transport de sédiments silicoclastiques dans le bassin. A contrario, en temps plus arides, la réduction d'apport terrigène conduit à une augmentation de la production de carbonate et au développement d'une rampe mixte carbonaté-silicoclastique. Par ailleurs, les variations climatiques affectant les terres émergées, pendant la mise en place de la Vaca Muerta, ne semblent avoir eu qu'un faible impact sur les conditions de dépôts contraignant l'accumulation de la matière organique dans le bassin ([Krim et al., 2019](#)). La conservation de la matière est, par conséquent, plutôt régie par des facteurs liés à la vitesse de sédimentation et par les conditions redox.



*Figure II-17: Carte paléogéographique présentant le bassin de Neuquén au Tithonien, Berriasien et début Valanginien. Le bassin est caractérisé par des faciès fluviaux et littoraux silicoclastiques peu profonds progradants intercalés avec les mudstones riches en matières organiques de la formation Vaca Muerta. Fin Tithonien-début Berriasien, les turbidites du membre Huncal se déposent à l'ouest et la rampe carbonatée formant la Formation Picún Leufú au sud-est. Au Berriasien-début Valanginien, la rampe carbonatée est passée à une rampe mixte carbonaté-silicoclastique (système Vaca Muerta-Quintuco) (Leanza et al., 2020).*

### II.2.3 Les structures majeures

L'histoire géodynamique du bassin de Neuquén a permis l'émergence de plusieurs éléments structuraux qui ont affecté les enregistrements sédimentaires de la Vaca Muerta. Les hauts structuraux, ou « paleo-highs », contrôlent l'architecture stratigraphique des formations géologiques et peuvent provoquer l'individualisation de dépôts-centres, voire encore une diminution dans l'épaisseur des sédiments enregistrés. Ils se classent notamment en deux catégories : i) les reliefs tectoniques actifs, comme la ride de Huincul, qui entraînent une déformation progressive au fil du temps (Huyghe et al., 2015); et ii) les reliefs passifs, comme les hauts structuraux du proto-Chihuidos et de Puerta Curaco, induisent un taux de subsidence relativement plus lent comparé aux zones environnantes (Domínguez et al., 2020).

- La ride de Huincul, ou « dorsale de Neuquén », est une structure anticlinale asymétrique, d'orientation Est-Ouest, localisée dans la partie sud du bassin (Figure II-18). Sa formation s'initie à l'Oxfordien-Kimméridgien lors du changement de régime de la subduction qui a engendré une inversion structurale. La croissance de la ride de Huincul permet l'individualisation de deux dépôts-centres au nord et au sud de cette structure avec le de la formation de Picun Leufu (Zavala, 2005; Mosquera and Ramos, 2006).
- Le haut structural des Chihuidos est une structure anticlinale localisée dans la partie orientale du bassin, elle s'étend actuellement sur près de 100 km de long du nord au sud et sur près de 40 km d'est en ouest (Cobbold and Rossello, 2003). L'activité tectonique au Kimméridgien et au début Berriasien a servi la croissance du proto-Chihuidos qui divise la zone de « l'embayment » en deux dépôts-centres : « Est » et « Ouest » (Figure II-18).

Les principales influences de l'activité tectonique sur la séquence stratigraphique de la Vaca Muerta s'observent début Berriasien avec la généralisation de la subsidence qui peut être associée aux différents hauts structuraux (Domínguez et al., 2020). Les coupes géologiques transversales sud-est et nord-ouest du Bassin de Neuquén de la Figure II-18 sont classiquement utilisées pour analyser le système Vaca Muerta-Quintuco. Elles mettent en évidence la transition entre le flanc est et le centre du bassin avec des cliniformes, des hauts structuraux plus ou moins marqués, ainsi que deux principaux axes de subsidence (Pichana et Chos Malal).

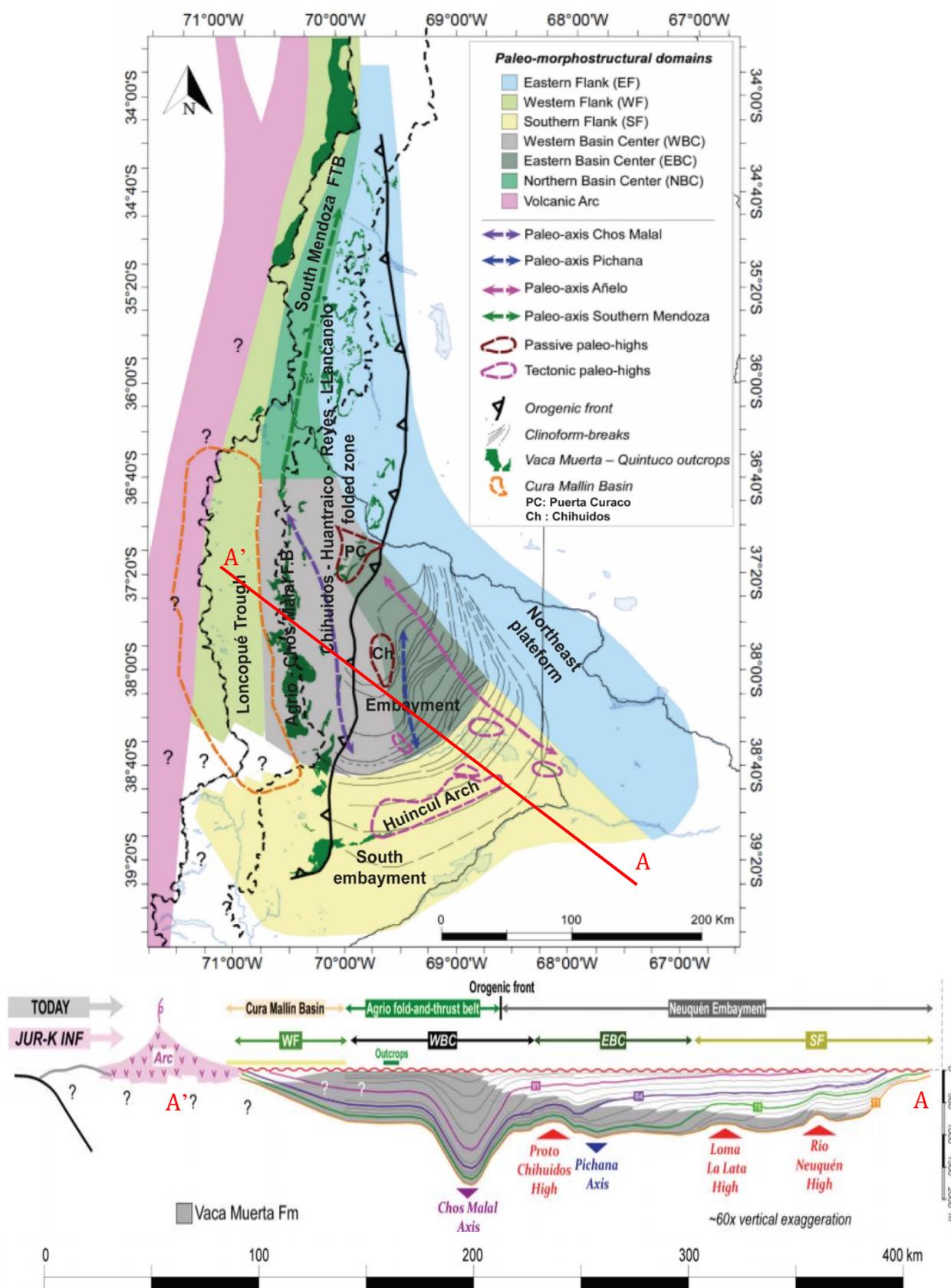


Figure II-18 : Domaines paléo-morphostructuraux du système Vaca Muerta-Quintuco, avec les principaux éléments paléo-structuraux, axes de subsidence et provinces du bassin de Neuquén avec une coupe régionale Est-Ouest (AA') (modifié d'après Domínguez et al., 2020)

La ride de Huincul et les hauts structuraux de Chihuidos ont été réactivés plusieurs fois, générant plusieurs discordances dans l'enregistrement sédimentaire, dont notamment celle intra-valanginienne, entre les systèmes Vaca Muerta – Quintuco (Leanza, 2009; Schwarz and Buatois, 2012). Par ailleurs, le sommet topographique que constitue la ride de Huincul, dans la partie sud du Bassin de Neuquén participe à la restriction de la circulation marine avec le milieu marin ouvert, mais aussi au développement d'une sédimentation dominée par les marées dans des environnements peu profonds. (Spalletti et al., 2000; Krim et al., 2017).

### II.3 Potentiel pétrolier

La formation Vaca Muerta est principalement constituée de kérogène de type II avec un HI (Hydrogen Index) plutôt élevé pour une roche marine (> 600 mg HC/g TOC), présentant de légères composantes algaires et continentales (Elias and Gelin, 2015; Legarreta and Villar, 2015). Un kérogène de type II-S, reflétant un environnement fermé (lacustre) et euxinique, a été caractérisé dans le sud et sur les bordures du bassin (Sylwan, 2014; Cuervo\* et al., 2016; Romero-Sarmiento et al., 2017).

La teneur en matière organique (TOC) varie entre 3 et 8% en moyenne dans l'ensemble du bassin (Cruz et al., 2002; Legarreta and Villar, 2012). Dans sa partie centrale, la base de la Vaca Muerta, appelée « hot shales », présente un TOC moyen de 4%, avec des niveaux stratigraphiques atteignant les 15%. Au-dessus, la série en possède autour de 2%, avec des intervalles enrichis montant jusqu'à 6% (Stinco and Mosquera, 2003).

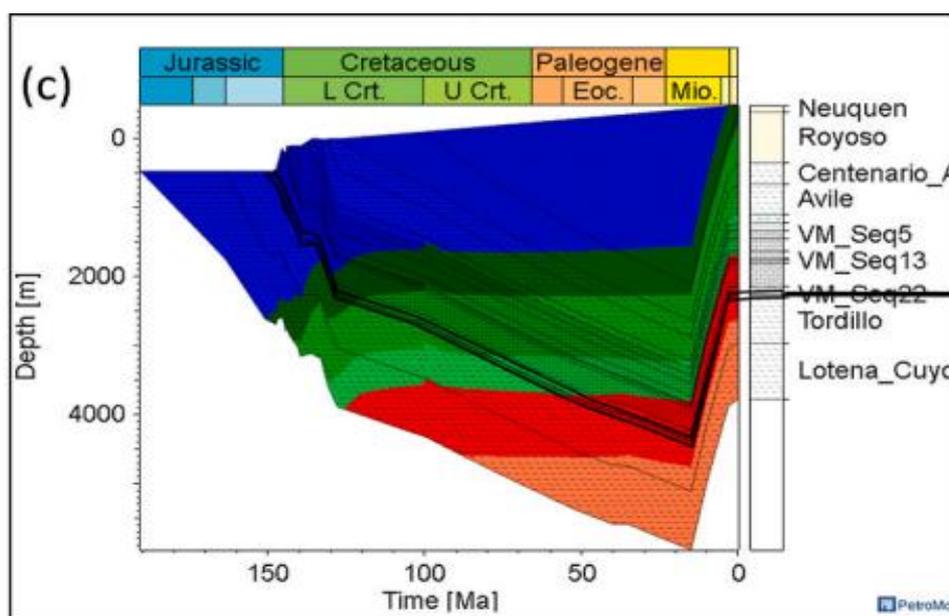


Figure II-19 : Histoire de l'enfouissement de la Vaca Muerta (VM) (Mei et al., 2021).

Au cours de son enfouissement, la Vaca Muerta a connu un enfouissement et une augmentation très rapide de la température. Elle atteint la fenêtre à huile au Crétacé inférieur durant la phase de subsidence thermique, puis la fenêtre à gaz à l'Eocène - Miocène lors de la subsidence flexurale et de l'exhumation (Legarreta et al., 2005)(Figure II-19).

La maturité de la matière organique, mesurée en pourcentage de réflectance de la vitrinite équivalente (VRo eq), calculé à partir de la réflectance du bitume selon Jacob (1989), varie entre 0,6% à 2,2% environ dans le bassin (Elias and Gelin, 2015). A l'intérieur des ceintures plissées, la maturité de la Vaca Muerta se situe dans la fenêtre à gaz (VRo eq 1.2% - 2%). Au niveau de la limite sud du bassin, des affleurements permettent d'observer la formation Vaca Muerta dans un stade immature (VRo eq ~ 0,6%). C'est le cas de l'affleurement de Mallín de los Caballos que nous avons étudié dans le cadre de cette thèse. La zone d'analyse des puits, localisée dans l'embayment, est représentative d'une large fenêtre de maturité allant de l'huile au gaz sec avec des valeurs de réflectance de la vitrinite équivalente associées d'environ 0,7 % à 1,8 % (Figure II-20) (Elias and Gelin, 2015).

Avec son épaisseur oscillante entre 50 et 300 m, la formation de la Vaca Muerta est l'une des principales roches mères génératrices de gaz à condensats et de pétrole du bassin de Neuquén. Son volume est estimé à 220 TCF (Trillion Cubic Feet), soit  $15 \times 10^{12} \text{ m}^3$ , associé à une production initiale de 95 barils par jour pour les puits horizontaux et de 42 barils pour les puits verticaux, faisant de cette formation une roche mère de classe mondiale exploitée par plusieurs compagnies pétrolières depuis une décennie (Stinco and Barredo, 2014; Romero-Sarmiento et al., 2017).

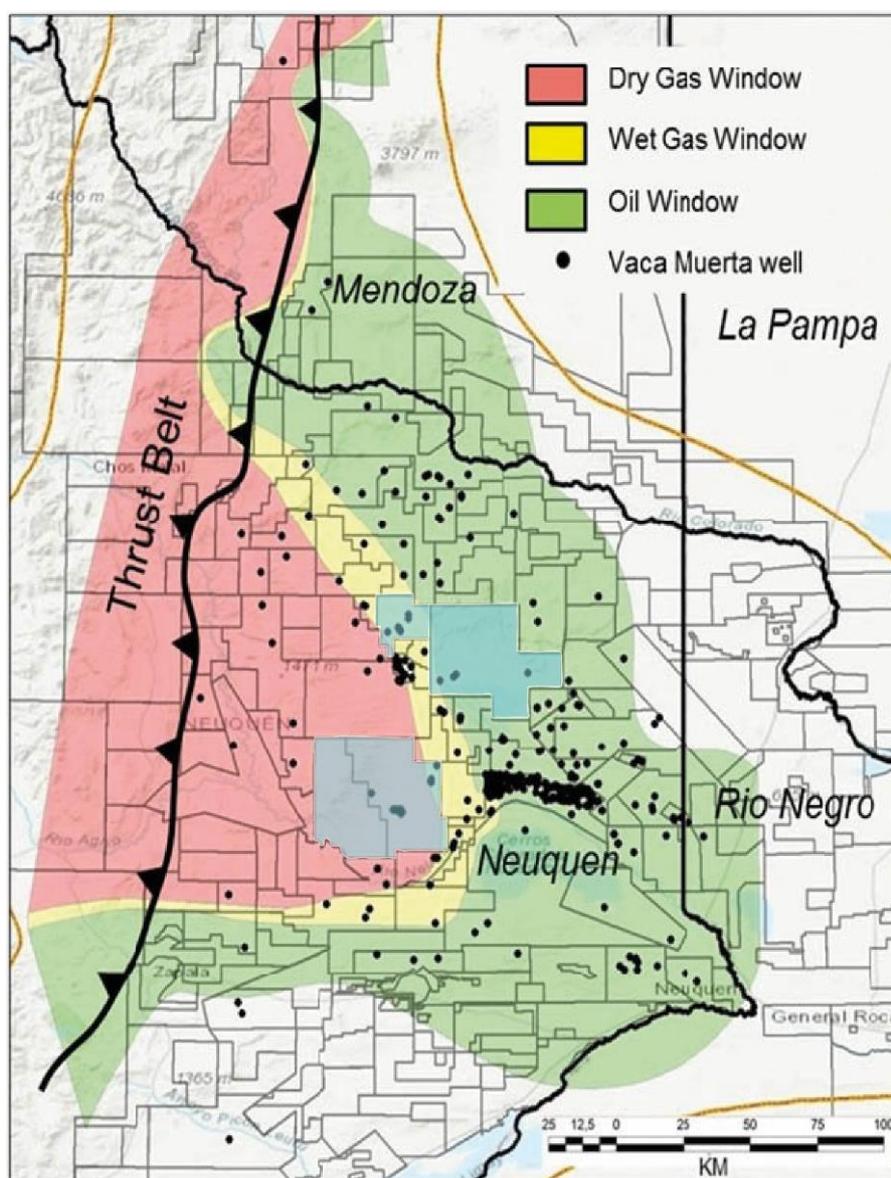


Figure II-20 : Carte de maturité de la Vaca Muerta avec localisation des puits de la zone d'étude en bleu (modifié d'après Macellari and Whaley, (2019).

## **II.4 Description des faciès**

### **II.4.1 Introduction**

La distribution des faciès au sein de la formation de la Vaca Muerta est complexe en raison de la variabilité des faciès de plates-formes peu profondes induites par le climat, la tectonique, les fluctuations de l'apport planctonique, l'activité volcanique et les changements de la chimie des eaux de fond. Une ceinture climatique humide et le soulèvement de l'arche de Huinca au sud ont conduit au développement d'un système mixte silicoclastique-carbonaté, tandis que les conditions arides au Nord ont provoqué la croissance d'une rampe carbonatée (Spalletti et al., 2000; Sagasti, 2005; Krim et al., 2017).

D'un point de vue sédimentologique, la Vaca Muerta peut se résumer à une succession de mudstones à wackestones, de marnes silteuses laminées de couleur grise à noire, plus ou moins riches en matière organique, intercalés avec de nombreuses hétérogénéités comme des niveaux de cendres volcanique, des nodules et beefs qui sont des fractures parallèles à la stratification remplies de calcite fibreuse (Figure II-21) (Kietzmann, Ambrosio, et al., 2014; Kietzmann, Palma, et al., 2014; Rodriguez\* et al., 2015).

Plusieurs études menées sur des carottes sédimentaires et des affleurements ont permis de caractériser les différents faciès constituant cette formation. Ceux-ci dépendent de la localisation des dépôts sédimentaires dans le bassin et des apports terrigènes. Ainsi, aux extrémités du bassin, l'ensemble se compose principalement de faciès de rampe interne à externe (Scasso et al., 2005; Kietzmann et al., 2016; Krim et al., 2017) alors qu'au centre dominant les faciès de bassin profond (Spalletti et al., 2000; Mathieu\* et al., 2016; Lejay et al., 2018).

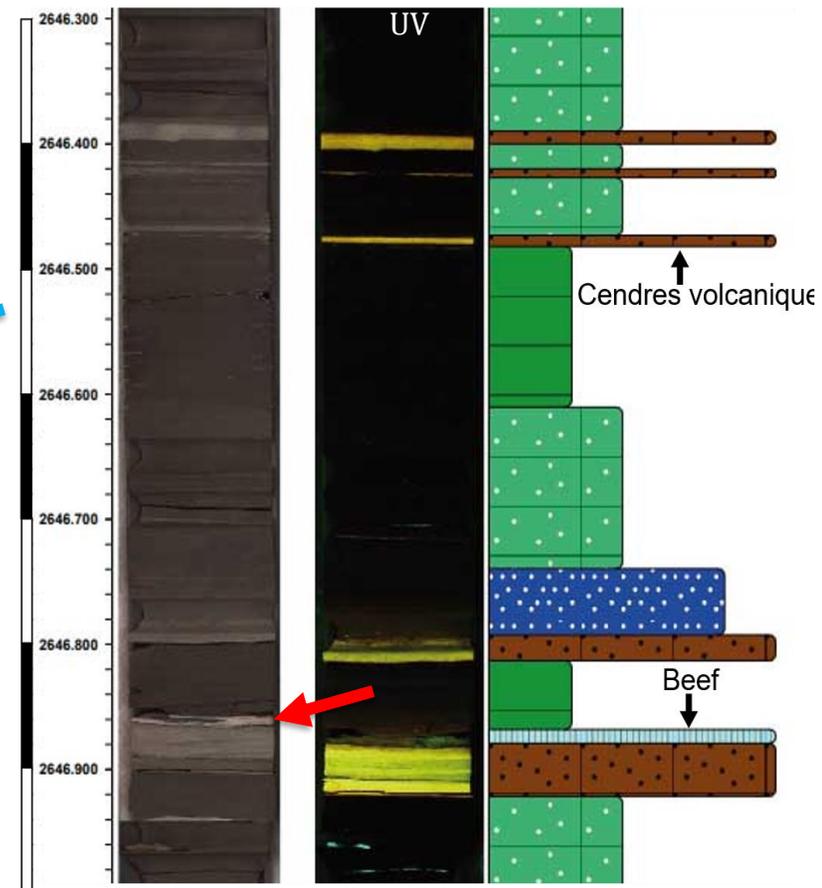


Figure II-21 : Photographie de la Formation de la Vaca Muerta à l'affleurement (Mallín de los Caballos) et sur carotte (zone d'étude dans l'embaïment) présentant de nombreuses hétérogénéités : concrétions, nodules (A gauche, flèche bleue), cendres volcaniques (A droite, jaune au UV) et beefs (A droite, flèche rouge)

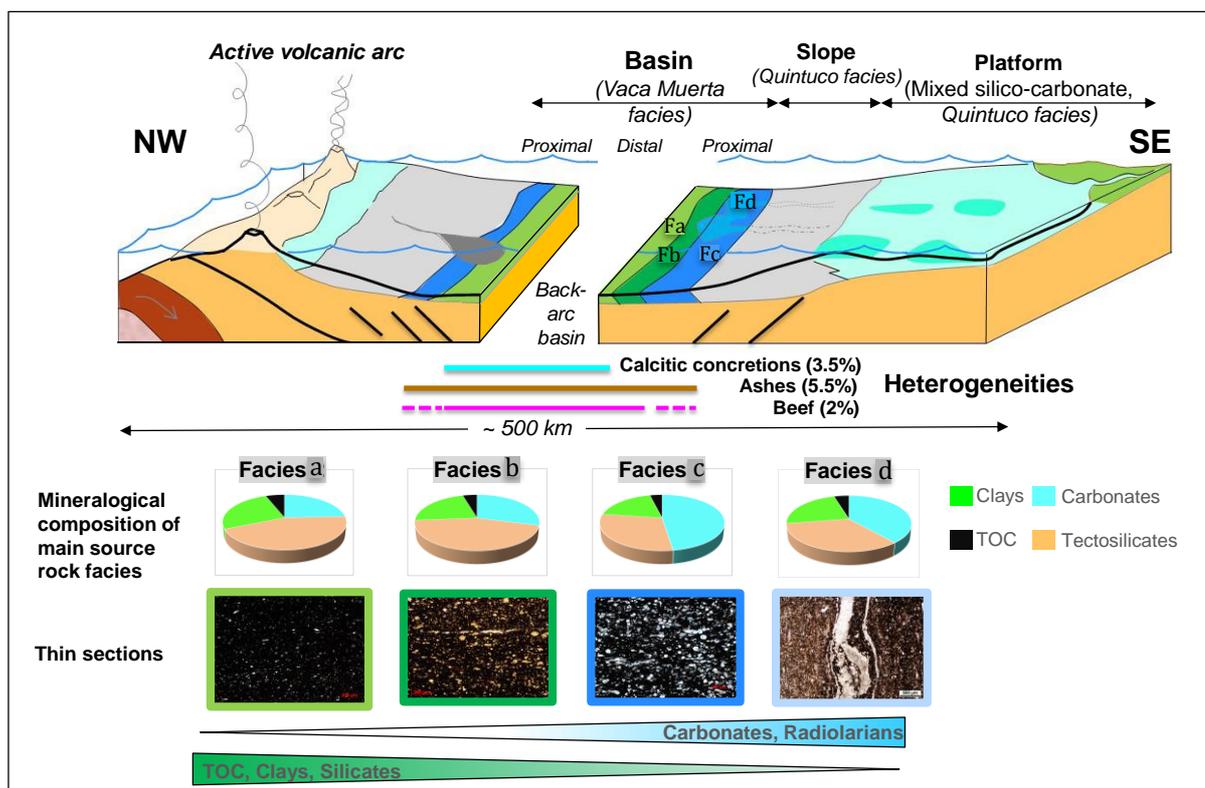
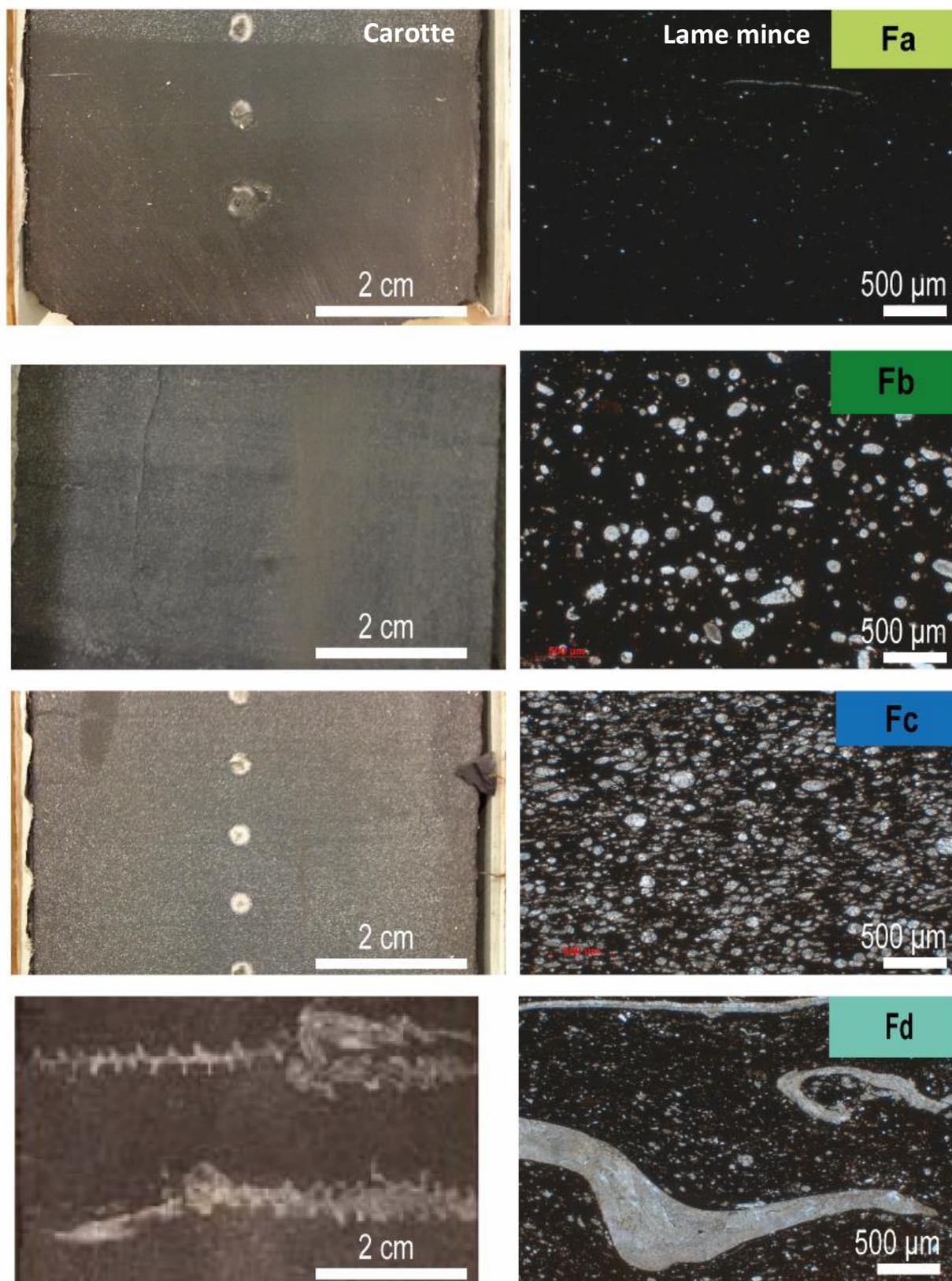


Figure II-22 : Présentation de la minéralogie, des lames minces et de l'environnement sédimentaire des principaux faciès de la Vaca Muerta (Fa, Fb, Fc et Fd) (Lejay et al., 2017)..

La Figure II-22 présente les principaux faciès de la Vaca Muerta décrits par Mathieu et al., (2016), Lejay et al., (2017, 2018), Larmier (2020), et Hernandez-Bilbao et al., (2021) sur les carottes de la zone d'étude. Une description détaillée des faciès d'affleurement de Mallín de los Caballos est présentée dans le Chapitre III. Ces faciès sont divisibles en deux groupes : i) ceux de matrice, correspondant aux faciès marins distaux, et ii) ceux liés aux hétérogénéités (Figure II-22).

#### II.4.1.a Les faciès de bassin profond

- **Massive to laminated black mudstone to claystone (Fa1-a2)** : Le faciès Fa1 correspond à un mudstone illitique de couleur noir à gris foncé avec une fraction carbonatée variable (0 à 20%) et un TOC moyen compris entre 3% et 7%, mis en place dans la partie la plus distale du bassin. Parfois laminé, il présente de rares débris de bioclastes et une quantité relativement faible de radiolaires (<25%) (Figure II-23). Fa2 est très similaire au faciès Fa1 et ne peut être dissocié qu'à l'aide de données minéralogiques car il est constitué de quartz cryptocristallins. Il a plus de 35% de silice et un TOC moyen situé entre 6 et 12%.



*Figure II-23 : Photographies de carottes et de lames minces des principaux faciès distaux (Fa Fb Fc et Fd) de la Vaca Muerta.*

- **Massive Grey mudstone to wackestone (Fb) :** Le faciès Fb correspond à un mudstone à wackestone gris foncé avec un TOC moyen compris entre 2% et 4%. Il possède une quantité moyenne de radiolaires dans sa matrice (>25%) et se retrouve entre la partie la plus distale du bassin et la rampe externe. La présence de bioclastes, comme des fragments de coquilles de bivalves et d'ammonites, peuvent également être mis en évidence (Figure II-23).
- **Radiolaritic light grey wacke to packstone (Fc) :** Le faciès Fc correspond à un wackestone à packstone très riche en radiolaire (>50%) avec un TOC moyen entre 3% et 8% et déposé depuis la partie distale du bassin jusqu'à la base du talus (Figure II-23).
- **Massive to laminated grey bioclastic mudstone to Wackestone (Fd) :** Le faciès Fd correspond à un mudstone à wackestone gris très riche en bioclastes comme des ammonites, des bivalves, des lamellibranches, des péloïdes, des arrêtes/écailles poissons et même d'os de reptiles marins. Le TOC moyen est compris entre 2% et 6%. Ce faciès équivaut à des sédiments remobilisés depuis la plateforme sous l'effet de courants de tempête qui peuvent être associés aux surfaces d'inondation maximum (MFS) (Figure II-23).

En plus des quatre principaux faciès décrit ci-dessus, trois autres sont notables (Figure II-24):

- **Laminated clayey to carbonated siltstone (Fe) :** Le faciès Fe est décrit comme un siltstone à un mudstone très laminé présentant des alternances millimétriques entre des couches boueuses et silteuses grossières, et souvent affectées par des structures de déstabilisation de pente. Il caractérise un environnement de pente qui correspond au faciès sédimentaire de plus haute énergie observée sur les carottes. Sa teneur en matière organique est faible (TOC entre 0% et 2%) (Figure II-24).
- **Crinoid light grey wacke to packstone (Ff) :** Le faciès Ff correspond à un wackestone à packstone présentant les mêmes caractéristiques compositionnelles que le faciès Fc à la différence qu'il a moins de radiolaires et une quantité importante de crinoïdes de type Saccocomidés. Il est typique des hauts de séquence et a un TOC compris entre 3% et 8% (Figure II-24).
- **Dolomitic radiolaritic light grey wacke to packstone (Fg) :** Le faciès F<sub>g</sub> est comparable au faciès F<sub>c</sub>, cependant il présente un processus de dolomitisation importante permettant de le distinguer de ce dernier (Figure II-24)

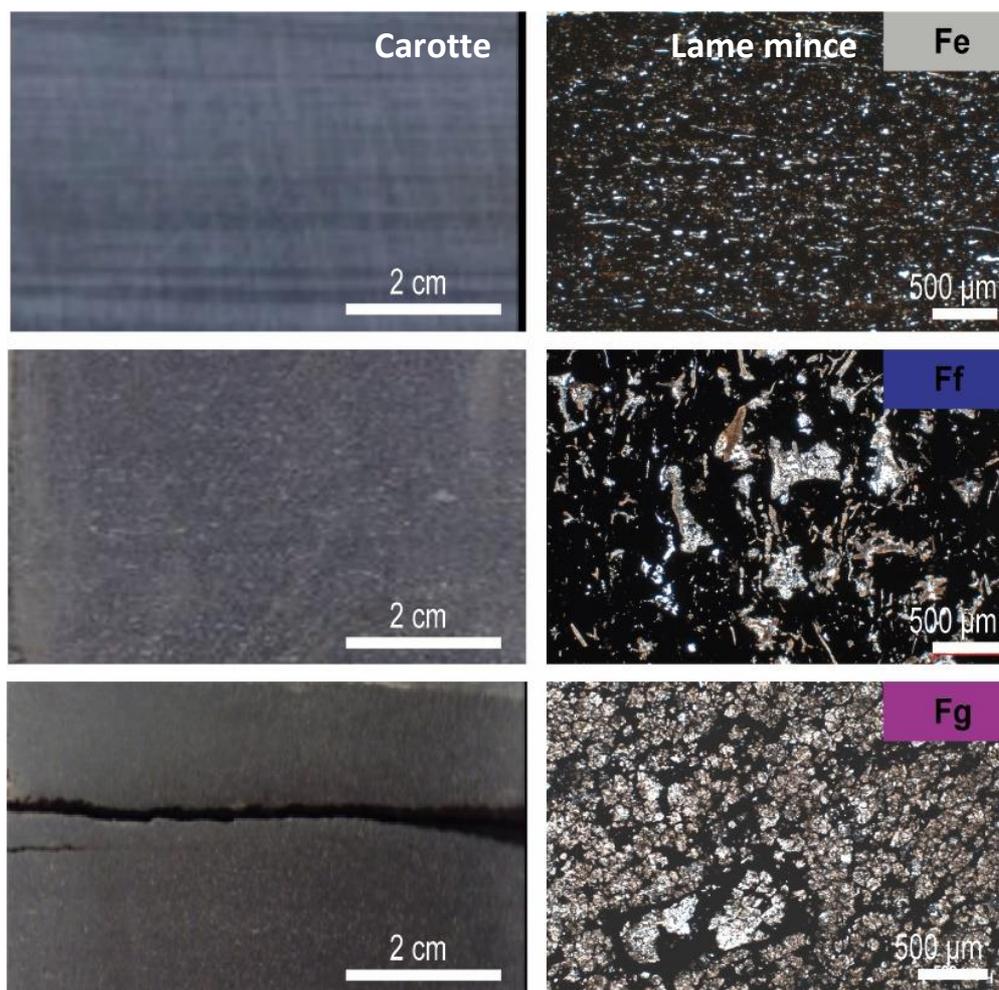


Figure II-24 : Photographies de carottes et de lames minces des faciès particuliers distaux (Fe Ff et Fg) de la Vaca Muerta

#### II.4.1.b Les hétérogénéités

Les hétérogénéités constituent des faciès secondaires pauvres en hydrocarbure et pouvant constituer des discontinuités géomécaniques au sein de la Formation (Figure II-25).

- **Les microbialites (Fh) :** Les microbialites sont des bioconstructions carbonatées montrant des laminations continues et ondulées issues d'une succession de drapages microbiens (Figure II-25). Ce faciès se localise principalement dans les « hot shales » de la Vaca Muerta et indique des périodes de faible taux de sédimentation, typiquement associées aux surfaces d'inondation et aux systèmes transgressifs (TST) (Kietzmann, Ambrosio, et al., 2014; Kietzmann et al., 2016). Ces niveaux reconnaissables sont considérés comme synchrones sur l'ensemble du bassin, ont servis de niveau repère pour les corrélations stratigraphiques.

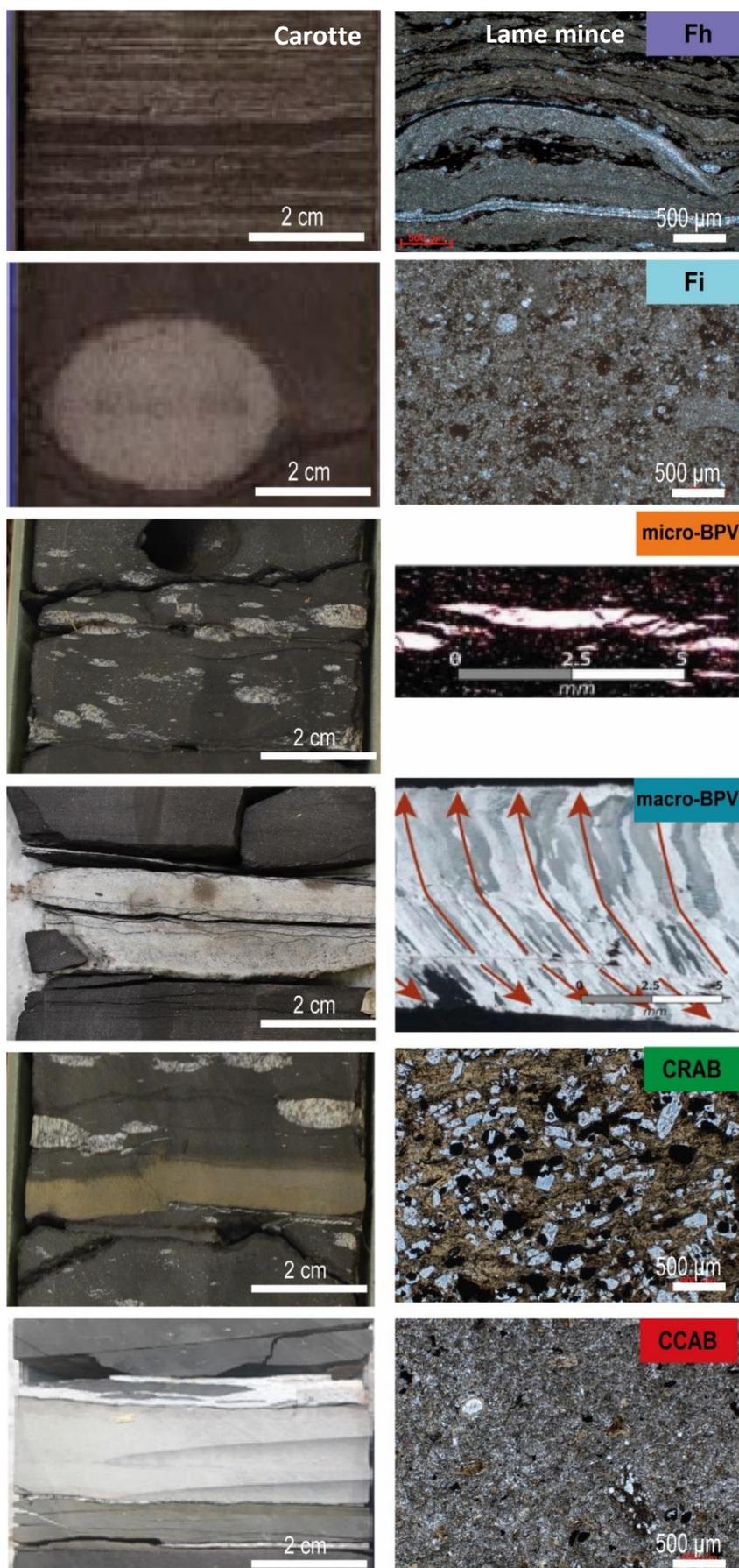


Figure II-25 : Photographies de carottes et de lames minces des faciès liés aux hétérogénéités ; microbialite (Fh), nodule (Fi), beefs (Micro-BPV et Macro BPV, photos tirées de Larmier 2019) et cendres volcaniques (CRAB correspondant aux cendres argileuses et CCAB aux cendres cimentées par de la calcite), présent dans la Vaca Muerta.

- **Nodules et concrétions (Fi) :** Les concrétions calcitiques résultent d'une induration des sédiments suite à une précipitation de calcite lors d'un enfouissement à faible profondeur, et sont interprétées comme un processus diagénétique précoce. Leurs formations s'initient généralement autour de nucléus tels que les bioclastes (Marshall, 1982; Raiswell and Fisher, 2000; Leanza et al., 2001). De forme ronde à ovoïde, et d'une taille allant de quelques cm à quelques m, les nodules, qu'on appelle septaria ; sont particulièrement développés dans les « hot shales », à la base de la Vaca Muerta, ou associés aux événements transgressifs (Figure II-25). La formation des nodules calcaires dans les roches riches en matière organique est un processus précoce qui s'opère dans les premiers décimètres sous l'interface eau-sédiment avec la précipitation de carbonates issus de la dégradation de la matière organique en milieu sédimentaire anoxique, dans la zone de réduction des sulfates ou de méthanogenèse, lors des périodes de faible taux d'accumulation sédimentaire. (Raiswell and Fisher, 2000; Bréhéret et al., 2004).
- **Les beefs (Micro et Macro-BPV) :** Les beefs sont des fractures parallèles à la stratification, remplies de calcite fibreuse pouvant représenter jusqu'à 4% des faciès de la Vaca Muerta. Elles sont susceptibles d'affecter la propagation et l'efficacité de la fracturation hydraulique lors de la stimulation (Lejay et al., 2017). Ce type de faciès a été décrit en détails et classé en deux catégories par Lejay et al., (2017) et Larmier, (2020) : Le faciès micro-beef (Micro-BPV) correspond à des intervalles riches en microbeefs de quelques cm à 20 cm généralement associés au faciès Fa, riche en matière organique. Ils forment des lentilles calcitiques, dont l'épaisseur dépasse rarement 1 cm et la longueur quelques cm, et ne recourent jamais la totalité du diamètre moyen de la carotte (> 6 cm en moyenne) (Figure II-25). Une zone médiane peut être observée, ceci indiquant une croissance cristalline ataxiale. La calcite qui compose ces veines est fibreuse ou équante selon leur épaisseur. Larmier et al., (2019) montre que les veines les plus épaisses sont composées de calcite fibreuse, au contraire des plus fines qui sont constituées des deux à la fois. La distribution des micro-beefs dans ce faciès est complexe présentant des structures sigmoïdales, anastomosées et en échelons (Bilbao, 2016; Larmier et al., 2019). Le faciès macro-beef (Macro-BPV) se caractérise par des veines massives et continues (Figure II-25). Dans la plupart des cas, l'emplacement de la zone médiane, marqué par une ligne noire faite de shales et/ou de bitume, est variable par rapport au centre de la veine. Certains macrobeefs se mettent en place aux interfaces d'hétérogénéité, comme les

nodules et cendres volcaniques, ne présentent pas de zone médiane. Les trois quarts des macro-beefs se localisent au contact des cendres volcaniques (Larmier, 2020). Différentes phases de leur croissance sont distinguables grâce aux études microscopiques. L'observation de fibres perpendiculaires sur les bords de la veine indique une croissance pendant un mode d'ouverture en traction pure, alors que les fibres obliques à sigmoïdales subissent un raccourcissement tectonique pendant leur croissance (Rodrigues et al., 2009; Ukar et al., 2017; Larmier, 2020). L'épaisseur et la fréquence des macro-beef sont corrélées avec l'augmentation de la maturité et de la contrainte horizontale induite par le front de chevauchement. Les beefs se retrouvent tout au long de l'enfouissement depuis le début de l'entrée dans la fenêtre à huile jusqu'à l'exhumation (Lejay et al., 2017; Larmier, 2020).

- **Les cendres volcaniques (CRAB et CCAB) :** Les dépôts de cendres volcaniques sont synonymes d'une importante activité de l'arc volcanique pendant la mise en place de la Vaca Muerta. Ils peuvent être différenciés en deux familles : celles riches en argile (CRAB) et celles cimentées par la calcite (CCAB) (Figure II-25) (Kietzmann et al., 2016; Rutman et al., 2019, 2021). Généralement, ces faciès ont une épaisseur de quelques centimètres et sont reconnaissables par leur altération orangée pour les lits riches en argiles, et plus indurés et pâles pour les lits cimentés. Sur les carottes, ces niveaux sont particulièrement identifiables, notamment sous illumination UV où ils émettent une fluorescence allant du jaune à l'orange en passant par le vert. L'épaisseur cumulée des cendres peut atteindre jusqu'à 0,2 m par mètre et représenter en moyenne 3 % du total des faciès de la Vaca Muerta (Rutman et al., 2019). En raison de leur extension latérale importante, ces niveaux ont été utilisés pour des corrélations stratigraphiques à l'échelle du bassin (Mathieu et al., 2016; Minisini, 2017). La compréhension des processus liés à l'altération des cendres en CRAB ou CCAB est aujourd'hui encore mal compris. La description, l'étude diagénétique et l'origine de ces faciès sont détaillées dans le [Chapitre V](#).



## Chapitre III Matériels Et Méthodes d'Analyses

Les études basées sur la description et l'analyse des phases diagénétiques des shales nécessitent l'utilisation de méthodes appuyées sur la microscopie et la géochimie. Les outils employés dans cette étude diagénétique de la Vaca Muerta ainsi que l'échantillonnage sont décrits dans ce chapitre.

## ***I Localisation de la zone d'étude et échantillonnage***

### **I.1 Localisation**

Notre étude se réfère aux carottes de 5 puits situés sur les actifs de TotalEnergies et l'affleurement de Mallín de los Caballos (Figure III-1).

#### **I.1.1 Les puits**

Situés dans la partie orientale du bassin, ils sont représentatifs d'une large gamme de maturité allant de 0,7% à 1,8 % VRo eq (Elias and Gelin, 2015). Les carottes en étant issues représentent une épaisseur totale cumulée d'environ 626 m, représentative des principales séquences stratigraphiques de la Vaca Muerta (Figure III-1) :

- Puits 1 : deux carottes d'une longueur de 18 m (36 m au total), localisées dans la fenêtre à huile (0.7% VRo eq) dans la séquence stratigraphique 20.
- Puit 2 : carotte d'une longueur de 163 m, localisée dans la fenêtre à huile (1.1% VRo eq) dans les séquences stratigraphiques 19 à 25.
- Puit 3 : carotte d'une longueur de 123 m, localisée dans la fenêtre à gaz humide (1.4% VRo eq) dans les séquences stratigraphiques 19 à 25.
- Puit 4 : carotte d'une longueur de 141 m, localisée dans la fenêtre à gaz (1.6% VRo eq) dans les séquences stratigraphiques 19 à 25.
- Puit 5 : Carotte d'une longueur de 163 m, localisée dans la fenêtre à gaz (1.8% VRo eq) dans les séquences stratigraphiques 7 à 13.

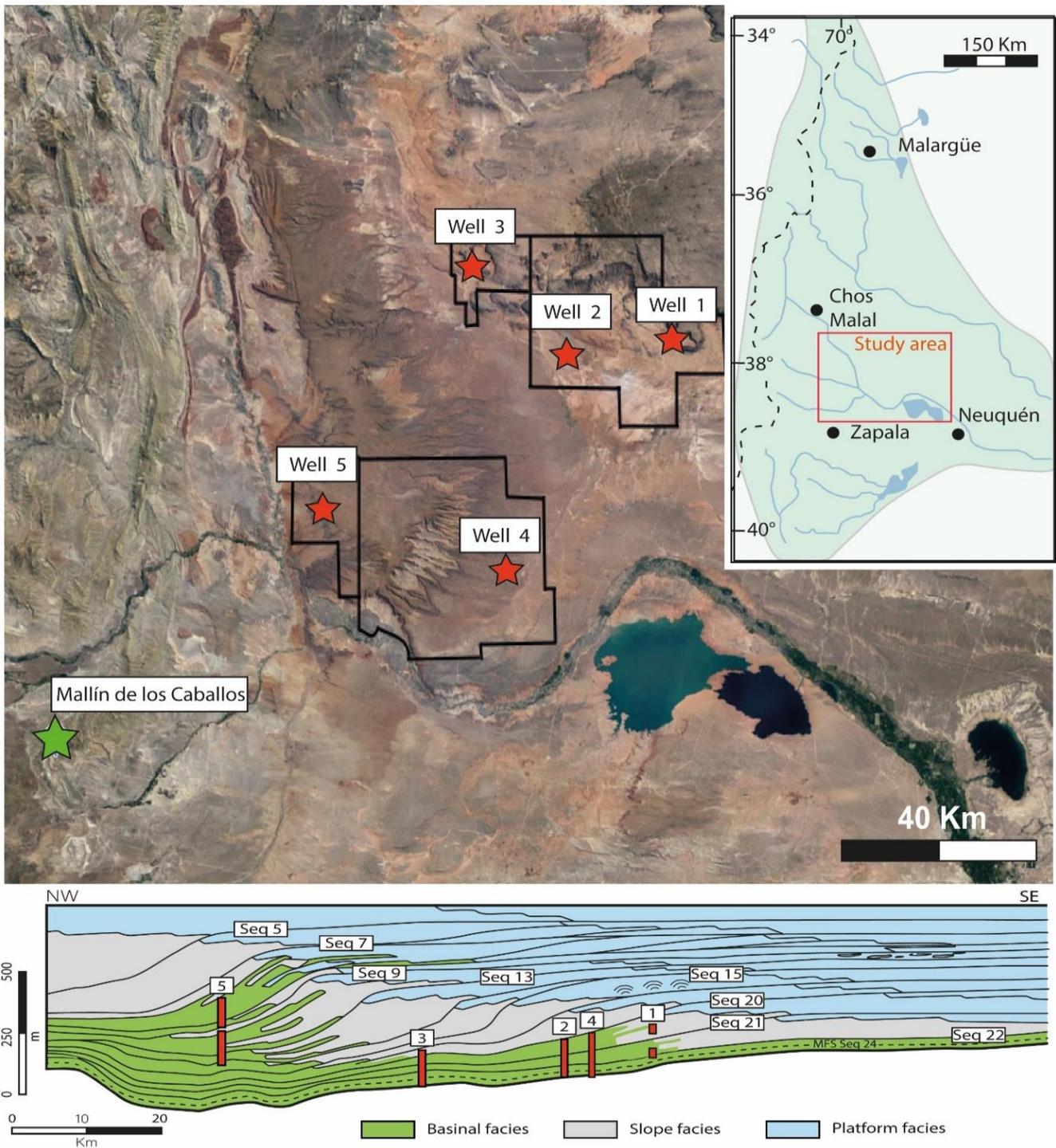


Figure III-1 : Carte google earth de la zone d'étude présentant la localisation des différents puits (étoile rouge) ainsi que l'affleurement étudiés (étoile verte). En dessous figure le transect sismique du système Vaca Muerta/Quintuco avec la localisation et corrélation stratigraphique des 5 carottes étudiés (modifié d'après source interne Total).

## I.1.2 L'affleurement de Mallín de los Caballos

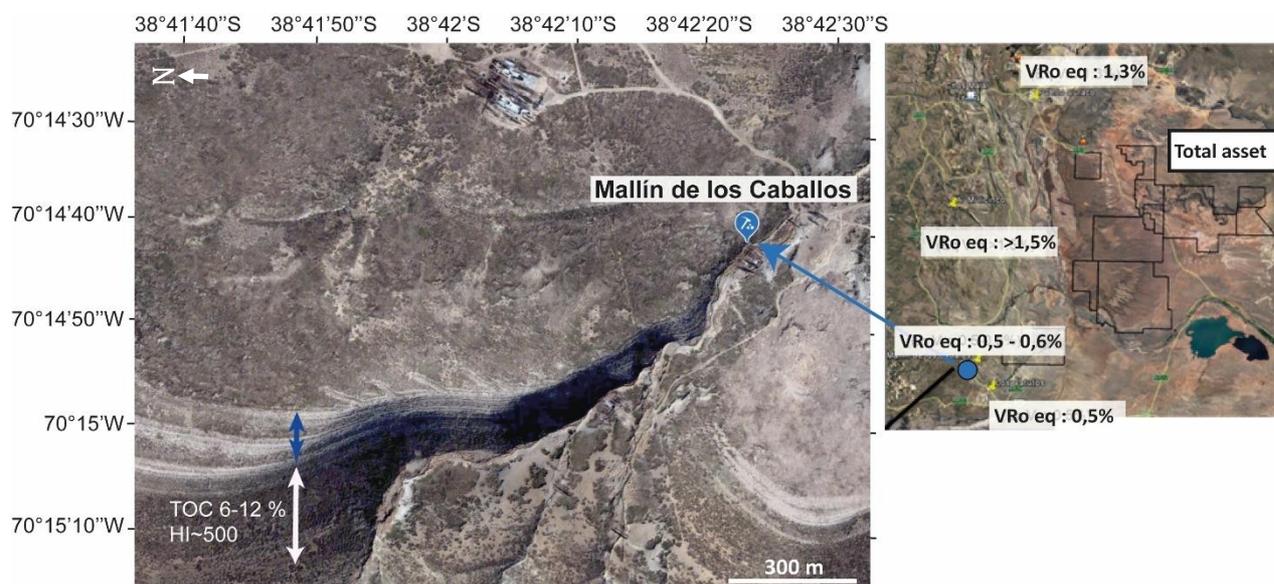


Figure III-2 : Localisation de l'affleurement de Mallín de los Caballos dans le Sud-Ouest du bassin de Neuquén. La double flèche blanche présente les faciès distaux et la double flèche bleu les faciès de pente.

L'affleurement de Mallín de los Caballos, situé sur la Sierra de la Vaca Muerta, au nord de Zapala (Figure III-1 et Figure III-2), présente un intervalle stratigraphique complet de formation Vaca Muerta d'environ 70 à 80 m entre le top du Tordillo qui affleure au fond d'un ruisseau et la base du système Los Catutos/Quintuco (Figure III-2 Figure III-3) qui constitue la partie sommitale de la falaise. Localisé dans la fenêtre d'immaturité et le début de celle à huile (0.5 - 0.7 % VRo eq), cet affleurement a été choisi parce qu'il permet d'accéder aux conditions des mudstones ayant subi les évolutions diagenétiques les plus faibles.

Plusieurs échantillons, préalablement prélevés à la mission précédente en 2017 par Alain Lejay, ont permis d'évaluer la maturité de l'affleurement. Les échantillons prélevés à la base la Vaca Muerta ont des TOC actuels qui dépassent 10% et sont en accord avec les valeurs typiques des « hot shales » (la moyenne du TOC au-delà avoisine 4%) (Tableau III-1). Les HI associées sont de l'ordre de 355-450 mgH/g TOC ce qui témoigne d'une roche mère de haute qualité (Tableau III-1). La maturité est estimée à partir de plusieurs mesures, la Tmax, les HI et la réflectivité des bitumes (VRo eq) (Tableau III-1 Tableau III-2). L'ensemble de ces estimations convergent vers une maturité de 0.5 à 0.7 % VRo eq.

Sample Ref	Sample Description	TOC	EOM	S1	S2	S3	OI	PI	HI	TMax	VRcal	VRcal	eqVRo		
		%wt	wt%	mgHC _gRoc k	mgHC _gRoc k	mgCO 2_gRo ck	mgCO 2_gTO C	S1/ (S1+S 2)	mgHC _gTOC	deg_C	c TMax	c HI	from BR		From fluo
271201612	Mallin Caballos - base VM fm	10,2		2,0	36,4	2,6	26	0,05	355	436	0,59	0,67	0,50		
271201613		12,6	0,6	4,4	61,9	1,0	8	0,07	490	440	0,68	0,54	0,48	0,63	0,60
271201614	Mallin de los Caballos - top VM Fm	5,9	0,8	3,0	26,3	0,2	4	0,10	445	442	0,73	0,58			

Tableau III-1 : Tableau présentant les résultats rock-eval sur les échantillons terrain de MDLC prélevé en 2017 (rapport interne).

Lab. Reference	Depth (m/RT)	Sample Type	Formation	Bitumen Reflectance				
				BRo(%)	Eq.Vro (%)	S.D.	N	Q
220244-9	MDLC6.4	OUTCROP	Mallin-Caballos	0.44	0.67	0.06	28	I
220245-9	MDLC7.0	OUTCROP	Mallin-Caballos	0.57	0.75	0.07	39	I
220246-9	MDLC11.0	OUTCROP	Mallin-Caballos	0.52	0.72	0.08	54	I
220247-9	MDLC12.2	OUTCROP	Mallin-Caballos	0.47	0.69	0.07	41	I
220248-9	MDLC13.6	OUTCROP	Mallin-Caballos	0.57	0.75	0.02	13	M
220249-9	MDLC24.2	OUTCROP	Mallin-Caballos	0.41	0.65	0.05	45	I
220250-9	MDLC26.5	OUTCROP	Mallin-Caballos	0.34	0.61	0.04	22	M
220251-9	MDLC27.5	OUTCROP	Mallin-Caballos	0.31	0.59	0.06	6	F
220252-9	MDLC29.1	OUTCROP	Mallin-Caballos	0.41	0.65	0.04	35	I

VRo% : Mean Vitrinite Reflectance  
 BRo% : Mean Bitumen Reflectance ; Eq.VRo = 0.618BRo + 0.40 (From H.JACOB Relation)  
 Eq.VRo% : Visual estimation of algae color fluorescence  
 S.D. : Standard Deviation  
 N : Number of Measurements  
 Q : Quality Code (concerning maturity degree) ; I = Important, M = Middle, F = Low

Tableau III-2 : Tableau présentant les résultats de réflectance optique sur les échantillons terrain de MDLC prélevé en 2017 (rapport interne)

A noter que les affleurements de Picun Leufu, situés plus au sud, au-delà de la ride de Huincul, présentent une maturité inférieure à 0.5 VRo eq, n'ont pas été étudiés parce qu'ils comprennent des faciès différents de ceux du bassin de Neuquén (Krim, 2015; Krim et al., 2017).

L'affleurement, bien connu des géologues, a récemment encore été étudié par Kietzmann, Ambrosio, et al., 2014; Blanco, 2016; Blanco et al., 2020; et Tenaglia et al., 2020. La Vaca Muerta s'y développe au-dessus des grès du Tordillo sur au moins 80m (Tenaglia et al., 2020; Blanco, 2016), reconnaissable par des faciès de bassin comprenant une majorité de mudstones riches en matière organique dans lesquels s'intercalent des cendres, des concrétions carbonatées ainsi que des bancs carbonates d'épaisseur irrégulière interprétés comme des dépôts de tempêtes ou de turbidités (Figure III-3). Graduellement vers le sommet de la coupe (des 70m environ) s'y intercalent des bancs carbonates de plus en plus fréquents et de plus en plus épais, interprétés comme des faciès de pente de plateforme comme illustre sur la photo satellite de la Figure III-2 (faciès de déstabilisation de pente de type loupes de glissement) et Figure III-3.

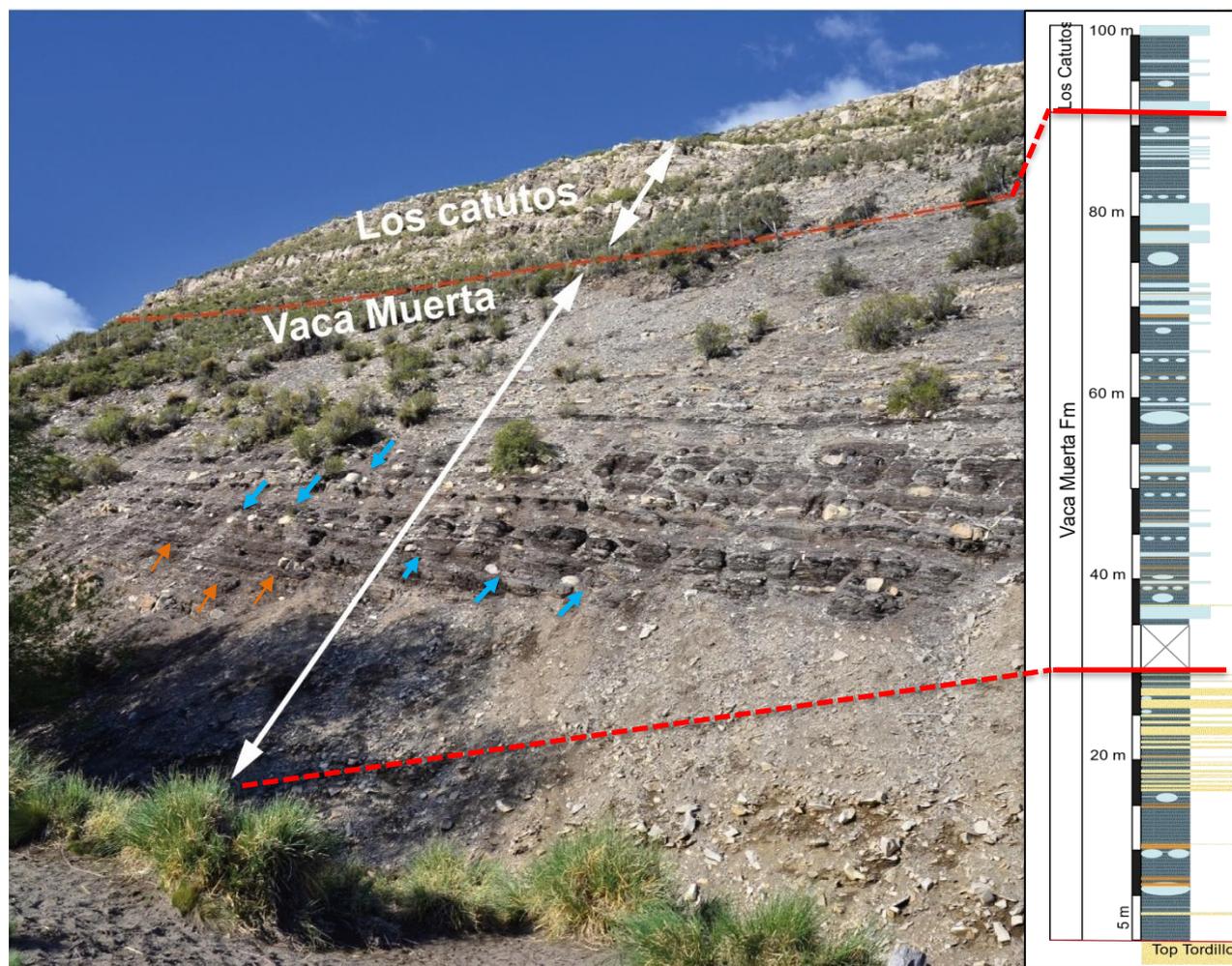


Figure III-3 : Photo de l’affleurement de Mallín de los Caballos et coupe lithologique simplifiée qui présente une vue globale de l’affleurement. La formation Vaca Muerta présente environ 100 m entre le top du Tordillo et la base du système Los Catutos/Quintuco. D’abondantes concrétions (flèche bleu) et intercalations pyroclastiques (flèche orange) transitionnent progressivement avec le membre de Los Catutos, dominé par des bancs carbonatés.

Ce dernier membre du Quintuco a été défini par [Leanza et Zeiss, \(1990\)](#) dans la carrière d’El Ministerio, près de Zapala. Son âge Tithonien moyen-terminal a été déterminé grâce aux ammonites qu’il contient. Il est composé des zones *Aulacosphinctes proximus*, à sa base, et *Windhausenicerias internispinosum*, à son sommet.

## **I.2 Stratigraphie de l'intervalle d'étude**

La Vaca Muerta se compose de plusieurs séquences progradantes et rétrogradantes, du troisième ordre, observables sur les profils sismiques (Figure II-13). Ces séquences peuvent être divisées en trois groupes : les membres inférieurs, moyens et supérieurs. Ces derniers se caractérisent par des changements de lithologie, de structures sédimentaires et de géométrie des clinofformes, résultant des variations des environnements de dépôt. La Vaca Muerta inférieure est l'intervalle cible de cette étude, il se caractérise par les séquences stratigraphiques du membre inférieur (25, 22 et 20) définies par TotalEnergies (Figure III-4).

La séquence 25 correspond au premier épisode transgressif de la Vaca Muerta. Le contact basal identifié dans tous les puits carottés, au-dessus du Tordillo, constitue une importante surface transgressive (TS) soulignée par un contact net comprenant quelques centimètres de microbialites (Faciès  $F_h$ ) et des mudstones riches en ammonites (Faciès  $F_d$ ). Dans l'ensemble, elle est dominée vers le haut par le faciès  $F_g$  (faciès dolomitique riche en matière organique). La Maximum Flooding Surface (MFS) est principalement représentée par des couches de nodules ( $F_i$ ). Les épaisseurs du Transgressive Systems Tracts (TST) et du Highstand Systems Tracts (HST) sont relativement constantes entre les différentes carottes, et sont de 15m pour le premier et situé entre 14 à 18m pour le second. Cette séquence présente les teneurs en TOC proches de 8% en moyenne et les valeurs Gamma-Ray (GR) les plus élevées.

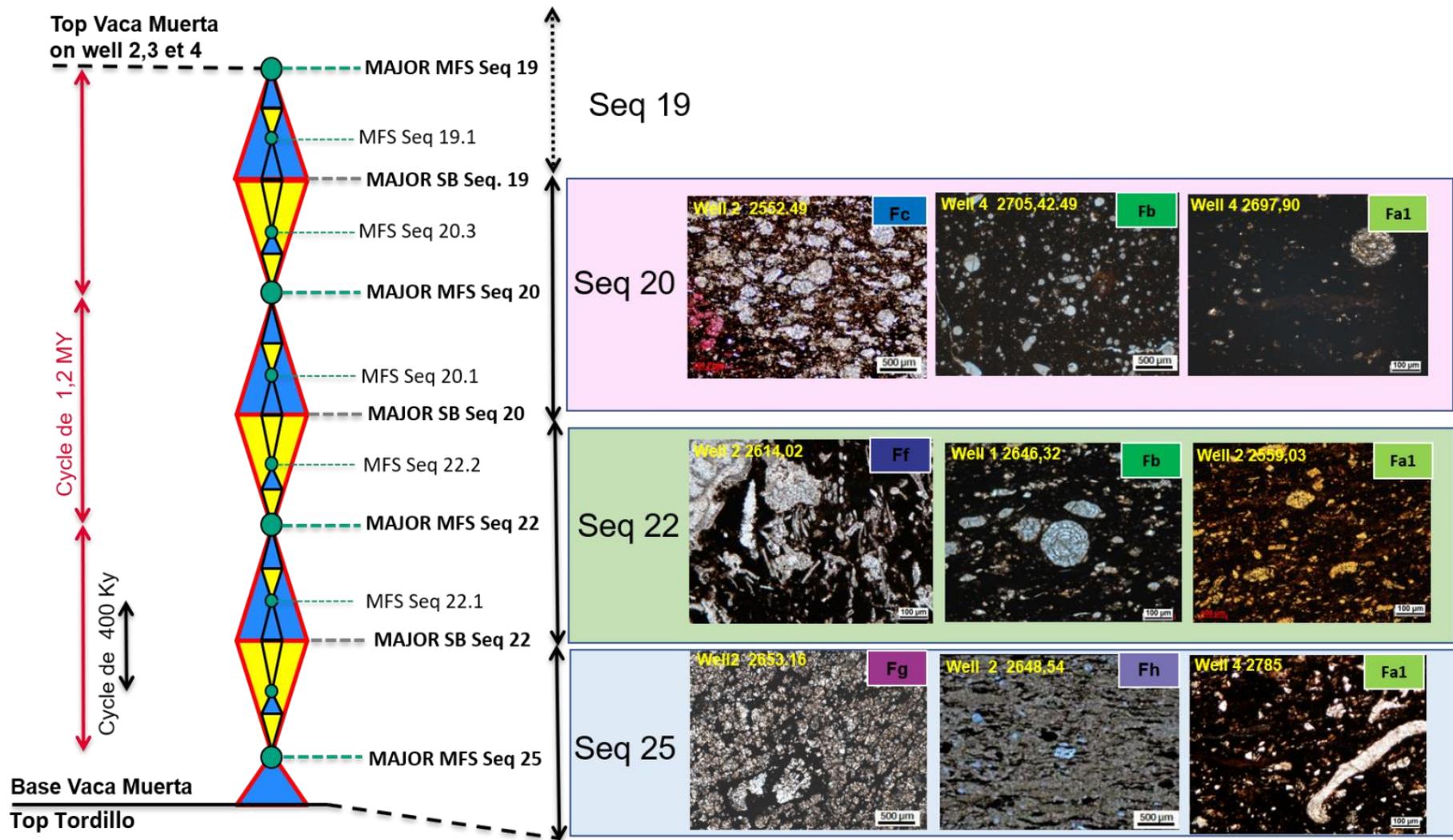


Figure III-4 : découpage stratigraphique de la base de la Vaca Muerta composé de 3 séquences du 3ème ordre (triangles rouges) comprenant les séquences 25, 22 et 20 décrites sur les carottes 2,3 et 4. On peut les diviser en para séquences du 4ème et 5ème ordre (triangle noirs), d'après Lejay, rapport interne Total 2019 et Lejay et al., 2018. Les photographies de droite à gauche, présentent quelques faciès rencontrés dans les différentes séquences.

La séquence 22 est entièrement carottée dans les puits 2, 3 et 4 et partiellement dans le puits 1. Sa teneur en TOC, liée principalement aux variations de faciès et d'environnement, va de moins de 2% à 6%. Dans l'intervalle du TST, la teneur en carbonate des faciès biogènes (Ff, Fd, Fb, Fc) augmente radicalement. Cet intervalle est largement dominé par le faciès à crinoïdes (Ff). La MFS de cette séquence s'identifie par l'occurrence des faciès de mudstones noirs siliceux biogéniques - ayant pour certains des micro-beefs (Fa1, Fa2, Micro-BVP). Son épaisseur est variable, allant de 10 à 100 m. Le HST est dominé dans le bassin par les faciès Fa1 et Fb. Le sommet de la séquence se caractérise par une couche de nodules (Fi) qui peut être corrélée entre les différents puits.

La séquence 20 est presque entièrement carottée dans les puits 2, 3 et 4 et partiellement dans le puits 1. Comme pour la séquence 22, la teneur en TOC et les variations d'épaisseur sont liées aux fluctuations de faciès et d'environnements de dépôt (TOC faible et épaisseur importante en domaine proximal). Elle peut être subdivisée en trois séquences de 4ème et 5ème ordre. Les intervalles TST sont caractérisés par les faciès Fa, Fb, Fc et Ff. La superposition d'un niveau de microbialites avec un de cendres sert de marqueur pour définir la base du deuxième intervalle TST. Les MFS dans ces intervalles sont caractérisés par des mudstones riches en matière organique du faciès Fa1/Fa2. Les intervalles HST sont principalement dominés par les faciès Fa1, Fb et Fc. Le haut de la séquence 20 est par des alternances entre des faciès carbonatés (Fb et Fc) et siliceux riches en matière organique (Fa1, Fa2 et Micro-BVP).

### **I.3 Echantillonnage**

#### **I.3.1 Etude diagénétique des faciès distaux de la Vaca Muerta**

Afin de caractériser la diagenèse et son impact sur les faciès distaux de la Vaca Muerta à différents niveaux de maturité, l'étude se concentre principalement sur ceux riches en matière organique (> 2% de TOC) issue des données récoltées dans les puits ainsi que sur le terrain.

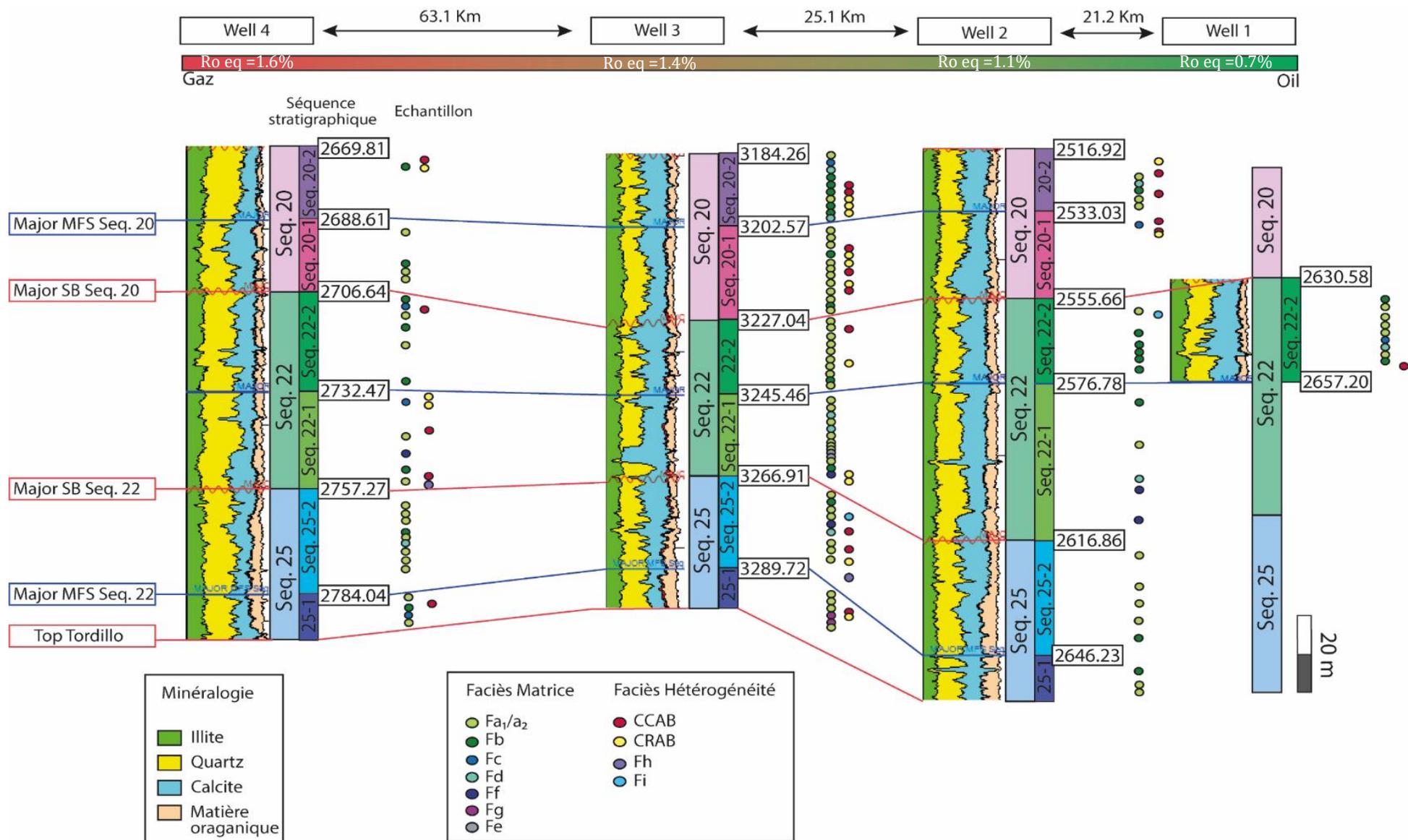


Figure III-5 : Représentation des carottes des puits 1,2,3 et 4 de la Vaca Muerta avec à gauche leurs teneurs en argile (vert), quartz (jaune) et carbonate (bleu) (source interne Total). Les carottes sont corrélées stratigraphiquement et présentent les séquences d'études (25, 22 et 20). Les valeurs des côtes des tops de séquence ainsi que l'échantillonnage des faciès, liés à la matrice et aux hétérogénéités, prélevé dans ces intervalles sont présentés. Le gradient de maturité (vert fenêtre à huile/rouge fenêtre à gaz) entre les différents puits figure également.

### I.3.1.a Echantillonnage puit

L'analyse des faciès Fa1/a2, Fb, Fc, et Fd a été produite à la base de la Vaca Muerta dans les intervalles des séquences 25 à 20 dans les puits 1, 2, 3 et 4 allant de la fenêtre à huile à la fenêtre à gaz (Figure III-5).

Sur les carottes et lame-minces, les faciès Fa1/a2 (massive to laminated black mudstone to claystone) se présentent sous forme d'un mudstone illitique allant du noir au gris foncé et présentant parfois de fines laminations mises en place dans la partie la plus distale du bassin (Figure II-23). La différence entre Fa1 et Fa2 ne peut être faite qu'à l'aide de données minéralogiques. Fa2 présente une fraction siliceuse et un TOC moyen plus élevé (entre 6 et 12% contre 3% et 7%).

Les faciès Fb (massive grey mudstone to wackestone) et Fc (radiolaritic light grey wacke to packstone) correspondent à des mudstone à packstones allant du noir au gris clair (Figure II-23) déposés depuis la partie distale du bassin jusqu'à la base du talus. La différence entre ces deux faciès s'observe facilement avec la teneur en radiolaire, < 25% pour Fb et entre 25 et plus de 50% pour Fc (Figure II-23). Fc présente un TOC moyen plus élevé que Fb (respectivement entre 3 et 8% et entre 2 et 4%).

Le faciès Fd (massive to laminated grey bioclastic mudstone to wackestone) correspond à des mudstones à wackestones gris à gris clair très riche en bioclastes (Figure II-23) mise en place par remobilisation des sédiments depuis la plateforme sous l'effet de courants de tempête. Le TOC moyen est compris entre 2% et 6%.

L'échantillonnage comporte ainsi 13 échantillons pour le puits 1 (Tableau III-3), 55 pour le puits 2 (Tableau III-4), 49 pour le puits 3 (Tableau III-5) et 56 pour le puits 4 (Tableau III-6), soit un total de 173 échantillons. Ils ont été étudiés selon le programme analytique présenté dans les différentes tables (Tableau III-3, Tableau III-4, Tableau III-5, Tableau III-6). Les différentes méthodes d'analyses sont décrites dans la suite du chapitre.

Well	Sample depth (m)	Facies <sup>(1)</sup>	Thin section	QM <sup>(2)</sup>	Mineralogical mapping <sup>(3)</sup>	High resolution mapping <sup>(4)</sup>	Chemical mapping <sup>(4)</sup>	Sequence
1	2646.32	Fa1	x	x	x			22_2
1	2546.91	Fb	x		x	x		22_2
1	2648.44	Fh	x		x			22_2
1	2648.54	Fh	x	x	x			22_2
1	2649.6	Fa2	x		x	x		22_2
1	2649.89	Fa2	x		x	x		22_2
1	2649.98	Fa2	x		x			22_2
1	2651.03	Fb	x	x	x			22_2
1	2651.05	Fb	x	x	x			22_2
1	2653.36	Fc	x	x	x			22_2
1	2653.88	Fd	x	x	x			22_2
1	2656.03	Fd	x				x	22_2
1	2656.52	Fb	x	x	x			22_2

#### Analytical program

<sup>(1)</sup> Massive to laminated black mudstone to claystone (Fa1-A2), Massive Grey mudstone to wackestone (Fb), Radiolaritic light grey wacke to packstone (Fc), Massive to laminated grey bioclastic mudstone to Wackestone (Fd), Crinoid light grey wacke to packstone (Ff), Dolomitic radiolaritic light grey wacke to packstone (Fg)

<sup>(2)</sup> Quantitative mineralogy analyses (see text for complete list of analyses)

<sup>(3)</sup> Performed with Qemscan® instrument on complete thin section area

<sup>(4)</sup> Performed with Qemscan® instrument on selected thin section area

*Tableau III-3 : Echantillonnage et programme analytique des faciès distaux de la Vaca Muerta dans le puits 1 et localisés dans la fenêtre à huile (0.7% VRo eq).*

Well	Sample depth (m)	Facies <sup>(1)</sup>	Thin section	QM <sup>(2)</sup>	Mineralogical mapping <sup>(3)</sup>	High resolution mapping <sup>(4)</sup>	Chemical mapping <sup>(4)</sup>	Sequence
2	2515.02	Fc	x	x	x	x		20_2
2	2518.02	Fc	x	x	x			20_2
2	2524.24	Fc	x	x	x			20_2
2	2525.74	Fb	x	x	x	x		20_2
2	2526.35	Fd	x	x	x	x		20_2
2	2527.52	Fa1	x	x	x			20_2
2	2527.96	Fa1	x	x	x			20_2
2	2528.72	Fb	x	x	x			20_2
2	2530.56	Fb	x	x	x			20_2
2	2531.87	Fa1	x	x	x			20_2
2	2533.02	Fa2	x	x	x	x		20_2
2	2533.64	Fa2	x	x	x			20_1
2	2534.33	Fa2	x	x	x			20_1
2	2534.7	Fb	x		x	x		20_1
2	2536.12	Fb	x	x	x			20_1
2	2536.57	Fa2	x		x	x		20_1
2	2536.39	Fb	x	x	x			20_1
2	2537.23	Fb	x	x	x			20_1
2	2546.57	Fb	x	x	x			20_1
2	2547.87	Fb	x	x	x			20_1
2	2559.03	Fb	x	x	x			22_2
2	2560.8	Fb	x				x	22_2
2	2561.3	Fb	x	x	x			22_2
2	2562.92	Fa1	x	x	x			22_2
2	2565.43	Fa1	x	x	x	x		22_2
2	2567.01	Fa1	x	x	x			22_2
2	2568.07	Fa1	x	x	x			22_2
2	2568.13	Fa1	x	x	x			22_2
2	2569.83	Fb	x	x	x			22_2
2	2571.45	Fa1	x				x	22_2
2	2571.88	Fa1	x	x	x			22_2
2	2578.04	Fa1	x	x	x			22_1
2	2581.61	Fa1	x	x	x			22_1
2	2584.55	Fb	x	x	x			22_1
2	2592.52	Fa1	x	x	x			22_1
2	2594.65	Fb	x	x	x			22_1
2	2595	Fb	x	x	x			22_1
2	2599.3	Fa2	x		x	x		22_1
2	2599.59	Fc	x		x	x		22_1
2	2601.41	Fa2	x		x	x		22_1
2	2604.62	Fa2	x	x	x			22_1
2	2605.91	Fa2	x		x	x		22_1
2	2607.52	Fa1	x		x	x		22_1
2	2608.54	Fa2	x		x	x		22_1
2	2609.05	Fb	x		x	x		22_1
2	2610.51	Ff	x	x	x			22_1
2	2613.03	Ff	x	x	x			22_1
2	2614.02	Ff	x	x	x			22_1
2	2614.29	Fa1	x		x	x		22_1
2	2615.64	Fb	x	x	x			22_1
2	2621.25	Fa2	x		x	x		25_2
2	2622.36	Fa2	x	x	x			25_2
2	2622.41	Fa2	x	x	x			25_2
2	2627.6	Fb	x	x	x			25_2
2	2628.6	Fa2	x				x	25_2
2	2643.73	Fb	x	x	x			25_2
2	2644.4	Fb	x	x	x			25_2
2	2647.55	Fa2	x	x	x			25_2
2	2654.25	Fa2	x		x	x		25_2

## Analytical program

<sup>(1)</sup> Massive to laminated black mudstone to claystone (Fa1-A2), Massive Grey mudstone to wackestone (Fb), Radiolaritic light grey wacke to packstone (Fc), Massive to laminated grey bioclastic mudstone to Wackestone (Fd), Crinoid light grey wacke to packstone (Ff), Dolomitic radiolaritic light grey wacke to packstone (Fg)

<sup>(2)</sup> Quantitative mineralogy analyses (see text for complete list of analyses)

<sup>(3)</sup> Performed with Qemscan® instrument on complete thin section area

<sup>(4)</sup> Performed with Qemscan® instrument on selected thin section area

*Tableau III-4 : Echantillonnage et programme analytique des faciès distaux de la Vaca Muerta dans le puits 2 et localisés dans la fenêtre à huile (1.1% VRo eq).*

Well	Sample depth (m)	Facies <sup>(1)</sup>	Thin section	QM <sup>(2)</sup>	Mineralogical mapping <sup>(3)</sup>	High resolution mapping <sup>(4)</sup>	Chemical mapping <sup>(4)</sup>	Sequence
3	3185.43	Fa1	x	x	x			20_2
3	3188.14	Fd	x	x	x			20_2
3	3191.64	Fb	x	x	x			20_2
3	3195.17	Fb	x	x	x			20_2
3	3198.3	Fb	x	x	x			20_2
3	3201.23	Fd	x	x	x			20_2
3	3204.22	Fa1	x	x	x			20_1
3	3207.76	Fa1	x	x	x			20_1
3	3210.52	Fa1	x	x	x			20_1
3	3213.55	Fa1	x	x	x			20_1
3	3216.9	Fa1	x	x	x			20_1
3	3219.78	Fa2	x	x	x			20_1
3	3220.03	Fa1	x		x	x		20_1
3	3222.17	Fa1	x	x	x			20_1
3	3225.46	Fa1	x		x	x		20_1
3	3225.31	Fa2	x	x	x			20_1
3	3228.64	Fa1	x	x	x			22_2
3	3229.7	Fa1					x	22_2
3	3231.55	Fa1	x	x	x			22_2
3	3235.64	Fa1	x	x	x			22_2
3	3238.27	Fa1	x	x	x			22_2
3	3241.14	Fa1	x	x	x			22_2
3	3244.28	Fa1	x	x	x			22_2
3	3247.64	Fb	x	x	x			22_1
3	3250.32	Fa1	x	x	x			22_1
3	3251.57	Fa2	x		x	x		22_1
3	3251.6	Fa2	x		x	x		22_1
3	3253.57	Fa1	x	x	x			22_1
3	3254.58	Fa2	x		x	x		22_1
3	3256.93	Fa1	x	x	x			22_1
3	3259.06	Fb	x	x	x			22_1
3	3260.14	Fa1	x	x	x			22_1
3	3261.18	Fa1	x	x	x	x		22_1
3	3262.86	Fa1	x	x	x	x		22_1
3	3263.9	Ff	x	x	x			22_1
3	3266.23	Ff	x	x	x			22_1
3	3269.22	Fb	x	x	x			25_2
3	3272.31	Fa1	x	x	x			25_2
3	3275.4	Fb	x				x	25_2
3	3275.93	Fc	x	x	x			25_2
3	3278.63	Fa1	x	x	x			25_2
3	3285.18	Fa1	x	x	x			25_2
3	3288.02	Fa1	x	x	x			25_2
3	3291.05	Fa1	x	x	x			25_1
3	3294.3	Fg	x		x	x		25_1
3	3294.05	Fa1	x	x	x			25_1
3	3296.91	Fa1	x	x	x			25_1
3	3300.12	Fa1	x	x	x			25_1
3	3372	Fa2	x		x	x		25_1
3	3317.4	Fa2	x		x	x		25_1
3	3311	Fa1	x		x	x		25_1
3	3358	Fa2	x		x	x		25_1

## Analytical program

<sup>(1)</sup> Massive to laminated black mudstone to claystone (Fa1-A2), Massive Grey mudstone to wackestone (Fb), Radiolaritic light grey wacke to packstone (Fc), Massive to laminated grey bioclastic mudstone to Wackestone (Fd), Crinoid light grey wacke to packstone (Ff), Dolomitic radiolaritic light grey wacke to packstone (Fg)

<sup>(2)</sup> Quantitative mineralogy analyses (see text for complete list of analyses)

<sup>(3)</sup> Performed with Qemscan® instrument on complete thin section area

<sup>(4)</sup> Performed with Qemscan® instrument on selected thin section area

*Tableau III-5 : Echantillonnage et programme analytique des faciès distaux de la Vaca Muerta dans le puits 3 et localisés dans la fenêtre à gaz humide (1.4% VRo eq).*

Well	Sample depth (m)	Facies <sup>(1)</sup>	Thin section	QM <sup>(2)</sup>	Mineralogical mapping <sup>(3)</sup>	High resolution mapping <sup>(4)</sup>	Chemical mapping <sup>(4)</sup>	Sequence
4	2671.82	Fa1	x	x	x			20_2
4	2681.39	Fd	x	x	x			20_2
4	2682.81	Fa2	x	x	x			20_2
4	2685.7	Fc	x		x	x		20_2
4	2685.76	Fc	x	x	x			20_2
4	2687.16	Fa1	x		x	x		20_2
4	2687.16	Fa1	x		x	x		20_2
4	2689.99	Fd	x	x	x			20_1
4	2692.42	Fa1	x	x	x			20_1
4	2693.93	Fb	x	x	x			20_1
4	2697.28	Fb	x	x	x			20_1
4	2701.27	Fa1	x	x	x			20_1
4	2705.6	Fa2	x	x	x		x	20_1
4	2707.25	Fa2	x	x	x			22_2
4	2708.17	Fa2	x	x	x			22_2
4	2713.94	Fb	x	x	x			22_2
4	2716.64	Fa1	x	x	x			22_2
4	2719.03	Fa2	x	x	x			22_2
4	2722.12	Fd	x	x	x			22_2
4	2723.9	Fa1	x		x	x	x	22_2
4	2728.14	Fd	x	x	x			22_2
4	2732.72	Fa2	x	x	x			22_1
4	2734.24	Fb	x	x	x			22_1
4	2736.71	Fa1	x		x	x		22_1
4	2736.77	Fb	x	x	x			22_1
4	2737.22	Fb	x		x	x		22_1
4	2737.32	Fb	x	x	x			22_1
4	2738.84	Fb	x		x	x		22_1
4	2739.8	Fd	x	x	x			22_1
4	2740.65	Fa1	x		x	x		22_1
4	2742.05	Fa1	x		x	x		22_1
4	2742.1	Fa1	x	x	x			22_1
4	2742.87	Fb	x		x	x		22_1
4	2743.78	Fc	x	x	x			22_1
4	2744.69	Fc	x		x	x		22_1
4	2745.98	Fb	x		x	x		22_1
4	2746.72	Fa2	x	x	x			22_1
4	2748.98	Fc	x		x	x		22_1
4	2750.17	Fa1	x	x	x			22_1
4	2752.6	Fb	x	x	x			22_1
4	2752.97	Fc	x		x	x		22_1
4	2756.35	Ff	x	x	x			22_1
4	2758.05	Fa1	x	x	x			25_2
4	2761.5	Fb	x	x	x			25_2
4	2762.31	Ff	x	x	x			25_2
4	2764.6	Fa2	x		x	x		25_2
4	2765.43	Fa2	x	x	x			25_2
4	2766.72	Fc	x		x	x		25_2
4	2767.85	Fb	x		x	x		25_2
4	2768.52	Fa2	x	x	x			25_2
4	2769.2	Fa2	x		x	x		25_2
4	2769.9	Fb	x				x	25_2
4	2770.31	Fa2	x	x	x			25_2
4	2770.98	Fa2	x		x	x		25_2
4	2785	Fb	x	x	x			25_1
4	2786.45	Fa2	x	x	x			25_1
4	2787	Fb	x		x	x		25_1
4	2789.49	Fa1	x	x	x			25_1
4	2789.58	Fa1	x		x	x		25_1
4	2789.95	Fc	x		x	x		25_1
4	2790.2	Fa2	x		x	x		25_1
4	2790.85	Fa1	x				x	25_1
4	2791.85	Fa2	x				x	25_1
4	2793.64	Fd	x	x	x			25_1

## Analytical program

<sup>(1)</sup> Massive to laminated black mudstone to claystone (Fa1-A2), Massive Grey mudstone to wackestone (Fb), Radiolaritic light grey wacke to packstone (Fc), Massive to laminated grey bioclastic mudstone to Wackestone (Fd), Crinoid light grey wacke to packstone (Ff), Dolomitic radiolaritic light grey wacke to packstone (Fg)

<sup>(2)</sup> Quantitat ve mineralogy analyses (see text for complete list of analyses)

<sup>(3)</sup> Performed with Qemscan® instrument on complete thin section area

<sup>(4)</sup> Performed with Qemscan® instrument on selected thin section area

*Tableau III-6 : Echantillonnage et programme analytique des faciès distaux de la Vaca Muerta dans le puits 4 et localisés dans la fenêtre à gaz (1.6% VRo eq)*

I.3.1.b Echantillonnage terrain

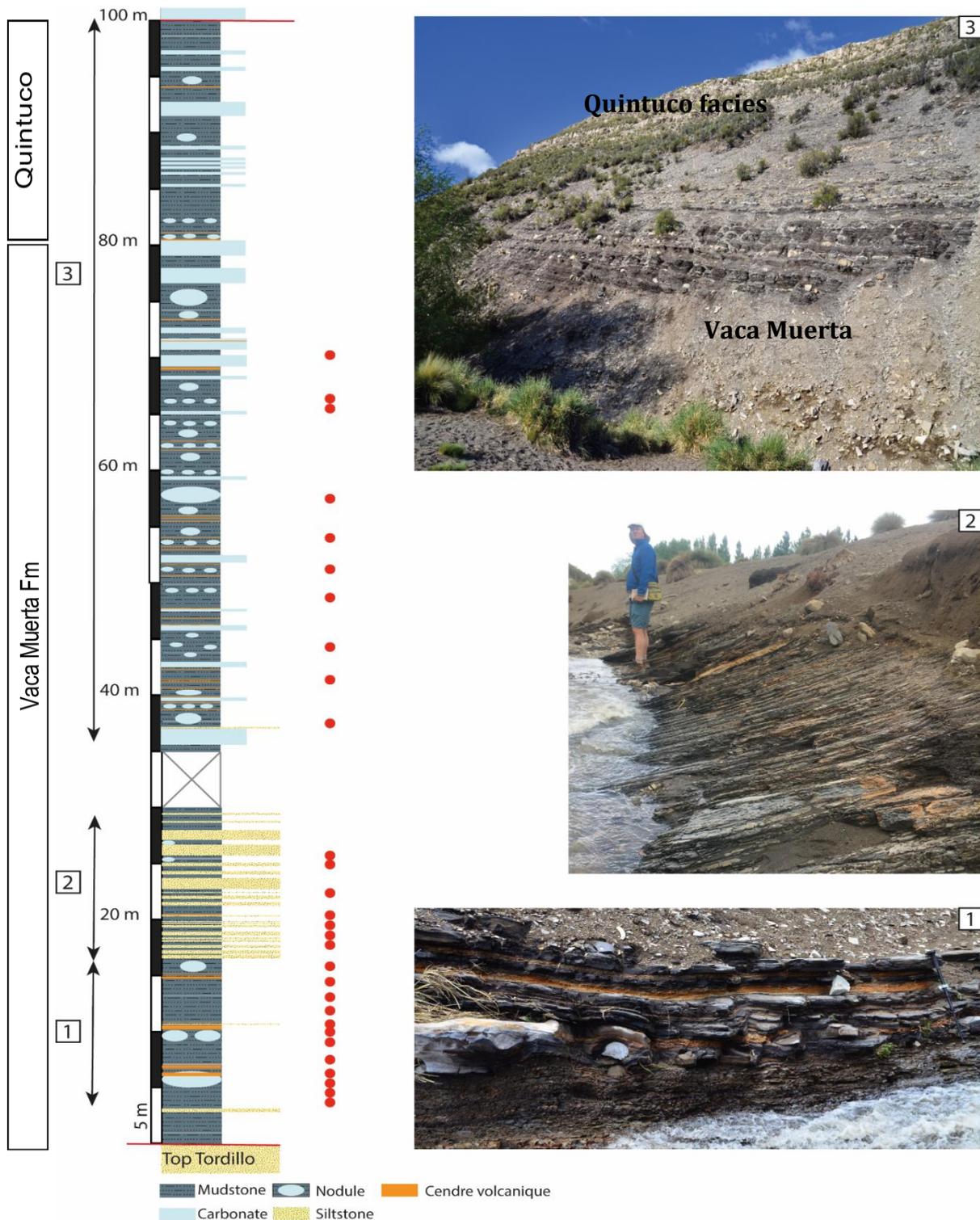


Figure III-6 : Section de Mallín de los Caballos dans la Sierra de la Vaca Muerta avec les photographies des différents points de l’affleurement. Log stratigraphique présentant les différentes lithologies (passée gréseuse/siltstone en jaune, cendres volcaniques en orange, banc carbonaté et nodules en bleu et mudstones en gris) ainsi que les échantillonnages (ronds rouges). Photo 1 : cendres volcaniques typiques de la base de la Vaca Muerta ; photo 2 : niveaux détritiques intercales dans les mudstones ; photo 3 : vue sur la falaise de l’ensemble Vaca Muerta – Quintuco.

Les échantillons ont été collectés sur la section de Mallín de los Caballos en novembre 2018 (Figure III-2). La Vaca Muerta démarre au-dessus de la formation du Tordillo avec des bancs de mudstones riches en ammonites et en matière organique. Cette formation possède, sur ses dix premiers mètres, l'intervalle 1 pouvant correspondre à la séquence 25 ou « hot shales » (Figure III-1), des nodules et concrétions intercalés avec de très nombreuses cendres volcaniques (Photo 1, Figure III-6). Au-dessus dans l'intervalle 2, la formation toujours constituée de mudstones fissibles riche en matières organique s'enrichit en bancs pluri-centimétriques de silts pouvant évoluer en des grès fins à moyens (Photo 2, Figure III-6). Après cet intervalle d'environ 12 m principalement visible dans le fond du ruisseau, se succèdent des mudstones sombres, riches en bioclastes et en matière organique (intervalle 3). A partir de 30 m, soit au pied de la falaise, les intercalations de wackestones sont courantes. Ces niveaux sont riches en ammonites, en débris coquillers et en nodules de tailles variables pouvant être isolés mais plus souvent alignés stratigraphiquement (Photo 3, Figure III-6). Une rythmicité de l'échelle du mètre est observée, entre niveaux carbonatés et mudstone riches en matière organique. Le haut de la formation, vers la cote 70m, est caractérisé par un épaississement progressif des bancs de plus en plus continus de wackestones / packstones qui jusqu'à caractériser le membre du Quintuco / Los Catutos. Une sélection de 32 échantillons représentative des facies de l'ensemble de la Vaca Muerta, a été prélevée jusqu'à la base du Quintuco (Figure III-6). Tous les facies reconnus sur les puits ont été reconnus à l'affleurement qui a cependant la particularité de présenter en plus ces facies détritiques d'épaisseur centimétrique (photo 2, Figure III-6) ainsi que ces bancs carbonates assimilables à des dépôts gravitaires, liés aux tempêtes ou à des écoulements turbiditiques.

Les échantillons sélectionnés sur le terrain ont été décrits selon le programme analytique présenté dans la [Tableau III-7](#).

Outcrop	Sample depth (m)	Facies <sup>(1)</sup>	Thin section	QM <sup>(2)</sup>	Mineralogical mapping <sup>(3)</sup>	High resolution mapping <sup>(4)</sup>	Sample name
MDLC	6.1	CCAB	x	x	x		MC02
MDLC	6.5	Fa2	x	x	x	x	MC05
MDLC	6.8	Fi	x	x	x		MC08
MDLC	6.9	CRAB	x	x	x		MC10
MDLC	7	Fa1	x	x	x	x	MC12
MDLC	9	Fa1	x	x	x	x	MC13
MDLC	9.5	Fa1	x	x	x		MC14
MDLC	10	Fa1	x	x	x	x	MC15
MDLC	10.5	CRAB	x	x	x		MC17
MDLC	12	F2	x	x	x		MC19
MDLC	12.4	F2	x	x	x		MC20
MDLC	16.2	F2	x	x	x		MC21
MDLC	16.3	F14	x	x	x		MC22
MDLC	17.2	Fa2	x	x	x	x	MC23
MDLC	19.1	Fb	x	x	x	x	MC24
MDLC	19.2	Fb	x	x	x	x	MC25
MDLC	18.8	Fa1	x	x	x		MC26
MDLC	18.3	Fa1	x	x	x		MC27
MDLC	18.4	Fa1	x	x	x		MC28
MDLC	21.3	CRAB	x	x	x		MC30
MDLC	22	Fi	x	x	x		MC31
MDLC	22.1	Fa2	x	x	x		MC32
MDLC	23	CCAB	x	x	x		MC34
MDLC	24.3	Fa1	x	x	x		MC39
MDLC	26	Fa2	x	x	x		MC41
MDLC	33	CCAB	x	x	x		MC48
MDLC	38	Fi	x	x	x		MC49
MDLC	44	Fc	x	x	x		MC53
MDLC	47	CCAB	x	x	x		MC57
MDLC	56	Fi	x	x	x		MC66-A
MDLC	56.1	Fc	x	x	x		MC66-B
MDLC	61	Fc	x	x	x		MC68

## Analytical program

<sup>(1)</sup> Massive to laminated black mudstone to claystone (Fa1-A2), Massive Grey mudstone to wackestone (Fb), Radiolaritic light grey wacke to packstone (Fc), Massive to laminated grey bioclastic mudstone to Wackestone (Fd), Crinoid light grey wacke to packstone (Ff), Dolomitic radiolaritic light grey wacke to packstone (Fg), Nodule (Fi), Clay rich ash beds (CRAB), Calcite cemented ash beds (CCAB)

<sup>(2)</sup> Quantitative mineralogy analyses (see text for complete list of analyses)

<sup>(3)</sup> Performed with Qemscan® instrument on complete thin section area

<sup>(4)</sup> Performed with Qemscan® instrument on selected thin section area

*Tableau III-7 : Echantillonnage et programme analytique des faciès distaux de la section Mallín de los Caballos (0.6% VRo eq).*

### I.3.2 Etude diagénétique des cendres volcaniques de la Vaca Muerta

Afin de comprendre et de caractériser l'altération et la diagenèse des cendres volcaniques de la Vaca Muerta, l'étude s'est particulièrement concentrée sur les données carotte issues des puits 1, 2, 3, 4 et 5 afin de s'affranchir des altérations météoriques qui peuvent affecter ce type de roche, notamment en ce qui concerne les cendres argileuses (CRAB : Clay-rich Ash Bed) qui sont plus sensibles que les cimentées (CCAB : Calcite-cemented ash bed). L'échantillonnage et le programme analytique de chaque échantillon sont présentés dans la [Tableau III-8](#).

Well	Sample depth (m)	Facies <sup>(1)</sup>	Thin section	QM <sup>(2)</sup>	Mineralogical mapping <sup>(3)</sup>	Chemical mapping <sup>(4)</sup>	Chemical analyses <sup>(5)</sup>	$\delta^{18}\text{O}$ & $\delta^{13}\text{C}$ SIMS <sup>(6)</sup>
1	2541.26	CCAB	x	x	x			
1	2542.98	CRAB	x		x	x	x	
1	2543.02	CCAB	x		x			
1	2544.46	CCAB	x		x			
1	2545.60	CCAB	x		x	x	x	
1	2547.42	CCAB	x		x			
1	2656.80	CCAB	x		x			
2	2517.60	CRAB	x	x	x	x		
2	2518.24	CCAB	x		x			
2	2528.50	CCAB	x		x			
2	2542.55	CCAB	x	x	x			x
2	2553.40	CCAB	x	x	x			
2	2554.60	CRAB	x		x			
2	2562.64	CRAB	x		x			
2	2620.90	CRAB	x	x	x			
3	3193.33	CCAB	x		x	x	x	
3	3194.56	CRAB	x	x	x			
3	3199.26	CRAB	x		x		x	
3	3210.35	CRAB	x		x	x	x	
3	3218.71	CRAB	x		x	x	x	
3	3208.36	CRAB	x		x			
3	3208.46	CCAB	x		x			
3	3237.80	CRAB	x		x			
3	3270.33	CRAB	x		x			
3	3270.42	CCAB	x	x	x	x	x	
3	3290.34	CRAB	x	x	x			
3	3298.26	CCAB	x		x	x		
4	2707.88	CCAB	x	x	x			
4	2744.18	CRAB	x	x	x			
4	2746.86	CCAB	x		x			
4	2757.13	CCAB	x		x			
4	2794.54	CRAB	x		x			
5	2874.80	CRAB	x		x	x	x	
5	3160.67	CCAB	x		x	x	x	

#### Analytical program

<sup>(1)</sup> CCAB: Calcite-cemented ash bed & CRAB: Clay-rich ash bed

<sup>(2)</sup> Quantitative mineralogy analyses (see text for complete list of analyses)

<sup>(3)</sup> Performed with Qemscan® instrument on complete thin section area

<sup>(4)</sup> Performed with Qemscan® instrument on selected thin section area

<sup>(5)</sup> Major and trace elements analyses + loss on ignition performed in CRPG

<sup>(6)</sup> SIMS analyses on calcite performed in CRPG

*Tableau III-8 : Echantillonnage et programme analytique des cendres argileuses (CRAB) et cimentées (CCAB) de la Vaca Muerta, issus des puits 1, 2, 3, 4 et 5.*

Cependant, en complément des analyses réalisées sur les puits, 10 échantillons provenant du terrain ont également été analysés, connaissant le risque de l'altération météorique des cendres. Dans la section de Mallín de los Caballos, les cendres volcaniques sont très abondantes, notamment à la base de la formation dans les 15 premiers mètres. Elles se caractérisent par des passées argileuses à silteuses de couleur orange. Latéralement, ces dernières peuvent évoluer et être cimentées dans des nodules et concrétions. Par la suite, les pyroclastiques sont plus rares mais redeviennent nombreuses à partir de 40 m. A partir de cette côte, les cendres cimentées (CCAB) sont abondantes et souvent associées aux nodules et aux concrétions.

## ***II Analyse pétrographique***

### **II.1 Microscopie optique**

Les faciès sédimentaires distaux et les cendres volcaniques de la Vaca Muerta ont été caractérisés à partir de lames minces en utilisant la pétrographie optique. Celles-ci ont été réalisées à partir de coupes transversales orientées sur les échantillons carotte et terrain, puis observées au microscope optique Leica DM2500, en lumière polarisée analysée (LPA) et lumière polarisée non analysée (LPNA), au Centre Scientifique et Technique Jean Féger (CSTJF) de TotalEnergies à Pau.

La microscopie optique a été utilisée pour caractériser la granulométrie des grains, les phases minérales (ciments et composition de la matrice), les constituants biogéniques (fossiles), leurs altérations ainsi que leurs relations texturales.

### **II.2 Observation par microscopie électronique à balayage**

Après l'analyse au microscope optique et l'identification des caractéristiques pétrographiques, les mêmes échantillons ont été sélectionnés pour être étudiés par microscopie électronique à balayage (MEB). Les sections polies ont été métallisées et observées à l'aide de l'appareil SEM-FEG Quanta 650 de la marque FEI ([Figure III-7](#)), équipé de deux spectromètres EDS (dispersion d'énergie) XFlash 5030 133eV, fabriqué par Bruker. Des plugs de 12 mm de diamètre, mis en résine puis polis à l'ion milling (« polissage miroir »), ont également été préparés afin d'obtenir des images de haute résolution (1  $\mu\text{m}$ ).

Le microscope SEM-FEG Quanta 650 utilise un canon à émission de champ (FEG ; avec un filament en tungstène) pour émettre un faisceau d'électrons à haute tension qui interagit avec la surface et les premiers micromètres de profondeur de l'échantillon. Ce microscope est équipé de détecteurs d'électrons secondaires (SE) et d'électrons rétrodiffusés qui sont tous deux employés pour l'imagerie. L'imagerie par électrons secondaires (SE) détecte les électrons de faible énergie (50 eV) qui sont émis par un échantillon lorsqu'il est observé sous un faisceau d'électrons à haute tension (~15 kV). Les images issues des électrons secondaires donnent des informations sur l'état de surface de l'échantillon. Les contours apparaissent plus brillants en raison des effets de diffusion sur les bords, permettant ainsi d'examiner leur porosité.



Figure III-7 : Photographie du FEI QEMSCAN 650F

L'imagerie BSE (rétrodiffusion d'électrons) utilise des électrons de haute énergie qui sont rétrodiffusés par la surface de l'échantillon. L'interaction du faisceau d'électrons avec la surface de l'échantillon permet aux différents éléments chimiques de renvoyer des quantités d'électrons qui leur sont propres. Ainsi, il est possible d'étudier la composition minérale, la taille et la forme des grains.

## **II.3 Cartographies minéralogiques**

### **II.3.1 Acquisition QEMSCAN**

La spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDS) peut être utilisée pour déterminer de manière semi-quantitative la présence et l'abondance relative des éléments dans un échantillon. L'EDS fonctionne en concentrant un faisceau d'électrons à haute énergie sur l'échantillon, provoquant l'expulsion d'électrons secondaires et leur remplacement par des électrons de la couche supérieure de l'échantillon, entraînant un rayonnement X. La longueur d'onde émise des rayons X est propre à

chaque atome et sert à caractériser et déterminer chaque élément pour ainsi cartographier la composition chimique, la minéralogie et les caractéristiques texturales des échantillons observés.

Le WS-QEMSCAN® (Well Site - Quantitative Evaluation of Minerals by Scanning electron microscope) est une méthode non destructive de microscopie électronique à balayage (MEB), développée au CSTJF. Elle se base sur la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) pour produire des cartes minéralogiques en 2D de sections minces, de plugs ou de cutting (Figure III-8). Un moteur d'analyse spectrale (SAE), appelé Nanomin (FEI, Hillsboro, OR, USA), permet la quantification automatique en 2D de la minéralogie par la déconvolution des spectres mixtes de rayons X de chaque pixel analysé en employant jusqu'à trois spectres minéraux de référence. Des cartes minéralogiques quantitatives (QEMSCAN) de 91 échantillons (~4-5 cm<sup>2</sup> chacune) ont été acquises à 15 kV avec une résolution de 50 µm et jusqu'à 3000 coups par pixel. Des cartes minéralogiques de petites zones d'intérêt (ROI < 1 mm<sup>2</sup>) ont également été analysées à une résolution de 1 µm pour mieux observer les microfaciès. Les acquisitions ont été effectuées avec l'aide de Valérie Mazière et d'Isabelle Jolivet (TotalEnergies).

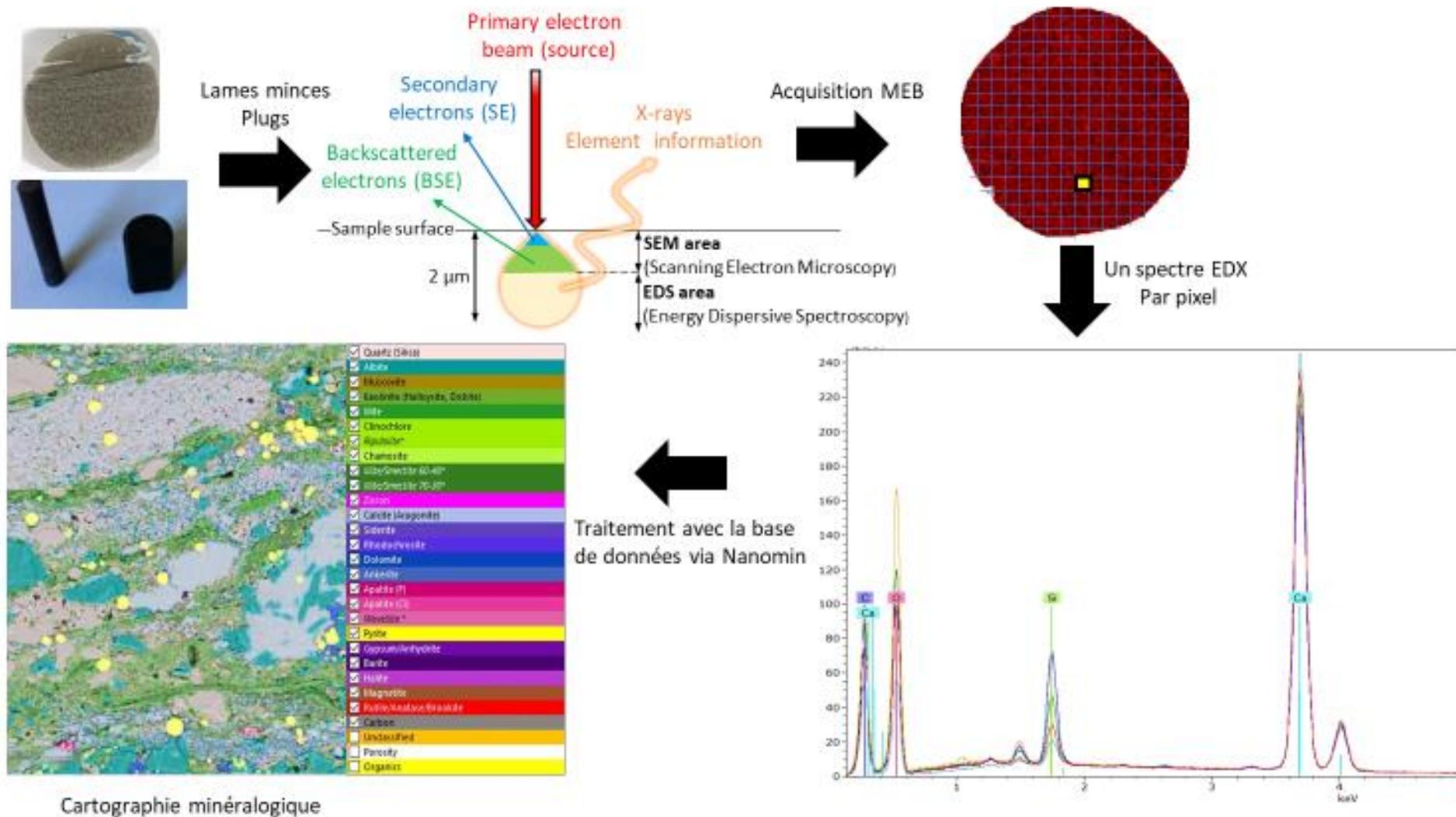


Figure III-8 : Représentation schématique de l'acquisition QEMSCAN permettant d'obtenir les cartes minéralogiques.

### II.3.2 Cartographie élémentaire

L'acquisition des cartographies élémentaires et minéralogiques a également été effectuée via le SEM-FEG Quanta 650 en utilisant le logiciel MAPS (Thermofisher). Les cartes élémentaires sont combinées en fonction des éléments d'intérêt afin d'identifier les minéraux et de produire des cartes minéralogiques (Figure III-9).

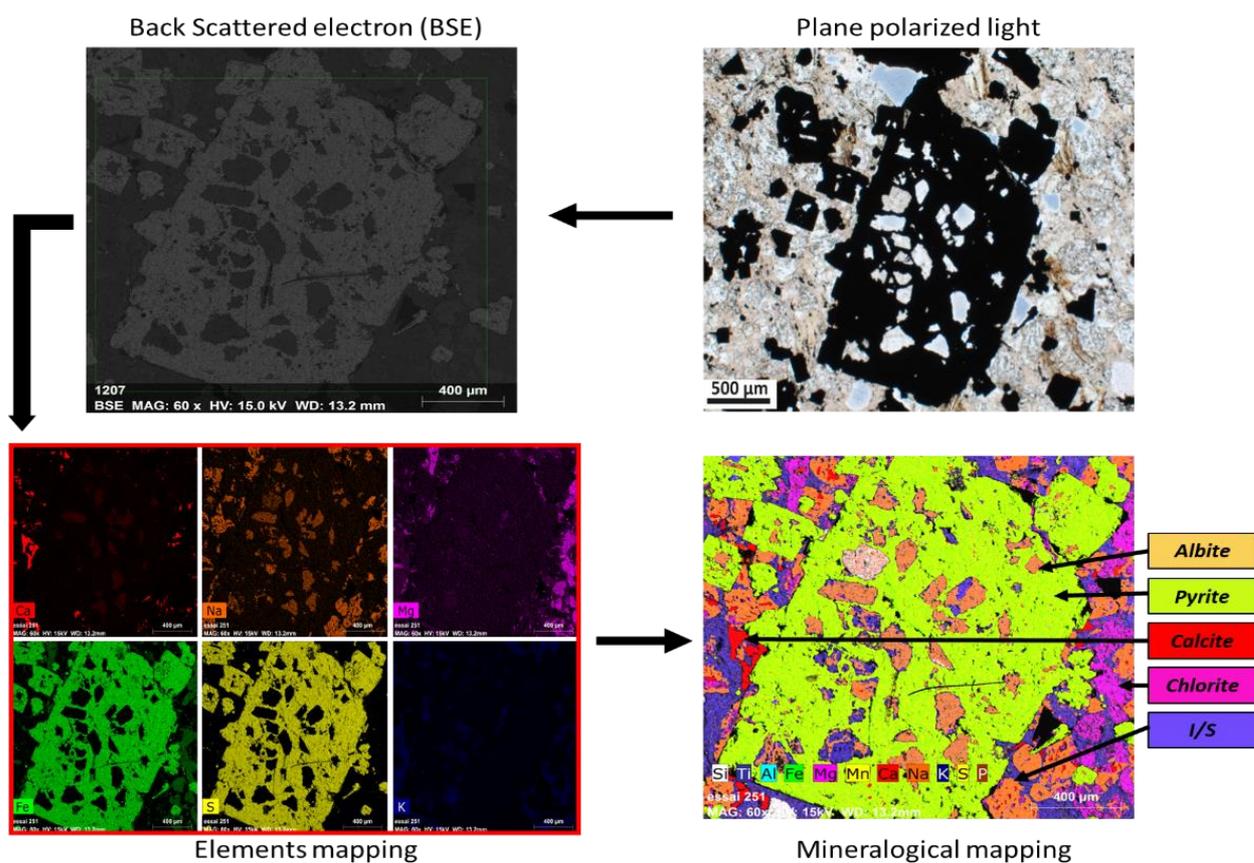


Figure III-9 : Présentation de l'acquisition des cartes élémentaires via le SEM-FEG Quanta 50 et de la combinaison de ces dernières pour produire des cartes minéralogiques.

### ***III Minéralogie quantitative***

La composition minéralogique des échantillons de carottes et de terrains sélectionnés a été déterminée en combinant les méthodes de diffraction des rayons X / fluorescence des rayons X (Bulk XRD/XRF) et du WS-QEMSCAN®.

#### **III.1 Analyse Bulk XRD-XRF**

Les analyses XRD/XRF ont été réalisées en utilisant la méthodologie de Claire Fialips (TotalEnergies) (Fialips et al., 2013). Les échantillons, une fois broyés et débarrassés des matières organiques solubles à l'aide de chloroforme dans un Soxhlet, sont analysés par diffraction et fluorescence des rayons X (Bulk XRD/XRF). En détail, cela consiste en :

- Des mesures XRD sur des poudres et des fractions fines (< 5 ou 2  $\mu\text{m}$ ) orientées de manière aléatoire ;
- La détermination par XRF des teneurs en éléments majeurs et mineurs ;
- La quantification de la perte au feu (LOI) à 1000°C ;
- La détermination de la masse du "résidu insoluble (IR)" après traitement par HCl 15% à température ambiante ;
- La mesure de la densité de l'échantillon ( $\rho$ ) par pycnométrie à l'hélium ;
- La mesure de la capacité d'échange cationique (CEC) en utilisant la technique Cobalt-hexamine ;
- La détermination des teneurs en carbone et en soufre des échantillons par spectrométrie IR sur le "résidu insoluble" après pyrolyse qui participe à la quantification de la matière organique insoluble (M.O.I).

Suite aux analyses, les minéraux présents dans les échantillons sont d'abord identifiés à partir des diagrammes XRD. Leur abondance semi-quantitative est déterminée par raffinements de Rietveld, méthode d'analyse en diffractométrie, à l'aide du logiciel Siroquant. Cette quantification initiale est ensuite affinée en calculant les compositions chimiques et les paramètres physiques (LOI, IR, densité, CEC) pour la série de minéraux correspondant aux valeurs mesurées pour ces paramètres. Une précision supplémentaire comprend l'ajustement itératif des proportions minérales afin d'obtenir une bonne correspondance entre les valeurs calculées et mesurées pour 15 paramètres ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , LOI, IR,  $\rho$ , CEC).

La minéralogie quantitative finale est validée lorsque les correspondances obtenues pour tous les paramètres et tous les échantillons analysés sont satisfaisantes. Pour les échantillons de carottes, la précision est considérée comme étant de  $\pm X^{0,35}$  avec un niveau de confiance de 95 % (pour 95 % des échantillons de carottes testés, la teneur X déterminée d'un minéral doit se situer dans une fourchette de  $\pm X^{0,35}$  mass% de la valeur exacte ; par exemple, l'incertitude sur une teneur minérale déterminée comme étant de 30,0 mass% est de  $\pm 3,3$  mass%). Le contrôle indépendant le plus important sur les interprétations de la méthodologie de Fialips et al., (2013) est la précision de l'ajustement entre les densités solides mesurées et celles calculées à partir des compositions minéralogiques déterminées.

### III.2 Analyse WS-QEMSCAN®

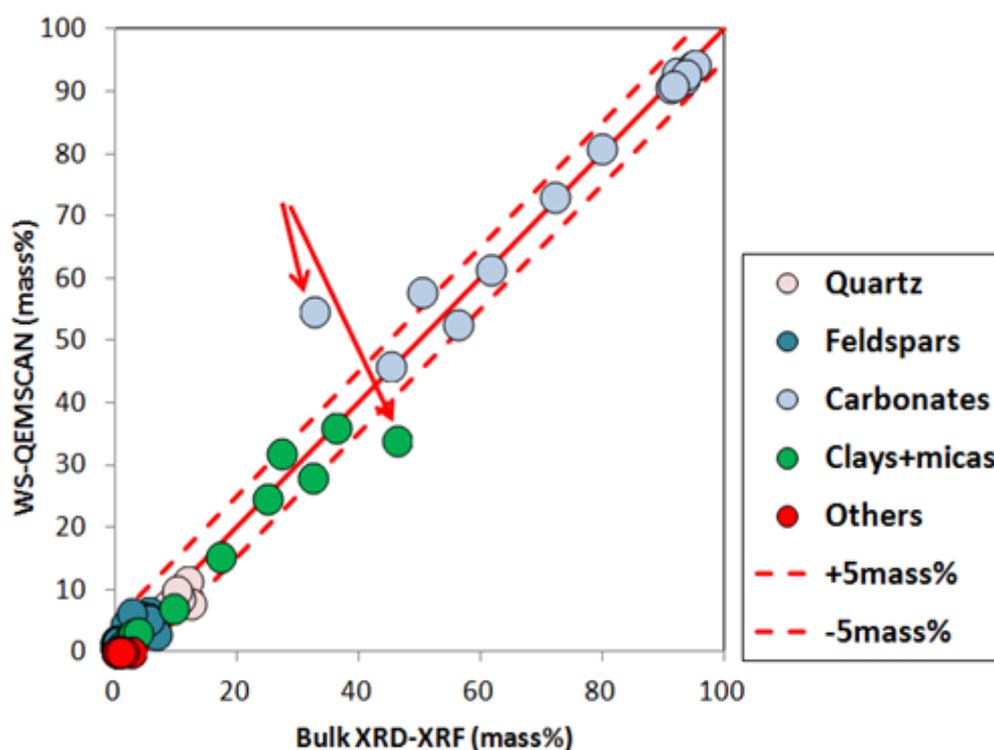


Figure III-10: Graphique montrant la qualité de l'étalonnage du système WS-QEMSCAN®. Les flèches rouges montrent les échantillons présentant une dérive par rapport à l'étalonnage.

Sous réserve d'un étalonnage approprié avec les données Bulk XRD-XRF, le système WS-QEMSCAN® produit des analyses minéralogiques quantitatives assez rigoureuses. De précédentes analyses WS-QEMSCAN® calibrées effectuées sur des échantillons de la Vaca Muerta ont donné les précisions suivantes :

- $\pm X^{0,45}$  à 92% de confiance pour la calcite (pour 92% des échantillons testés, la teneur en calcite X obtenue par QEMSCAN® en mass% était dans une fourchette de  $\pm X^{0,45}$  de la valeur obtenue par la méthodologie Bulk XRD-XRF ; par exemple, 30,0  $\pm$  4,6 mass% de calcite) ;
- $\pm X^{0,5}$  à 92% de confiance pour le quartz, les feldspaths, le total argile, et les carbonates totaux (par exemple 30,0  $\pm$  5,5 mass%) ;
- $\pm X^{0,1}$  à 92 % de confiance pour la pyrite (par exemple 5,0  $\pm$  1,2 mass%) ;

La qualité du calibrage est présentée dans la [Figure III-10](#). Un des échantillons possède une divergence sur sa composition minéralogique déterminée par XRD-XRF et par WS-QEMSCAN®. Elle peut résulter d'un manque de représentativité de la lame mince par rapport à l'échantillon broyé lié à une hétérogénéité locale, ou encore de la perte de matériaux argileux lors de la préparation de la lame mince.

### **III.3 Analyse chimique quantitative**

Les compositions chimiques moyennes de minéraux spécifiques (chlorite, smectite/illite, kaolinite) ont été déterminées par  $\mu$ -EDS, à une résolution de 2  $\mu$ m, grâce à de nombreuses analyses sur des zones de taille micrométrique et de grains individuels. Ces informations ont été utilisées pour mieux contraindre les calculs de minéralogie quantitative.

## ***IV Géochimie***

### **IV.1 Analyse des éléments majeurs, traces et REE**

Les sources de plasma couplées par induction (sources ICP) peuvent être employées pour quantifier les abondances en éléments lorsqu'elles sont associées soit à un spectromètre d'émission atomique (ICP-OES : Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry), soit à un spectromètre de masse (ICP-MS : Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry). Ces deux études instrumentales sont basées sur les propriétés ionisantes d'un plasma d'argon.

#### **IV.1.1 Analyses des éléments majeurs par ICP-OES**

La quantification des abondances en éléments majeurs par ICP-OES est initiée grâce à l'analyse par spectrométrie optique de photons générés par un plasma et à la capacité de séparer un spectre d'émission complexe selon les différentes longueurs d'onde qui le composent.

L'échantillon à analyser est broyé, mis en solution, puis introduit dans le cœur d'un plasma d'argon à couplage inductif (ICP). Le passage de l'échantillon dans le plasma excite principalement les électrons des couches externes des atomes. Les rayonnements issus des réarrangements atomiques de ces derniers sont spécifiques à chaque élément et compris entre l'ultra-violet (170 nm) et la limite du visible (780 nm). Dans le spectromètre, le rayonnement est diffracté, séparé, collecté par longueur d'onde puis amplifié pour produire une mesure d'intensité qui peut être convertie en une concentration élémentaire par comparaison avec des étalons.

Les analyses des éléments majeurs ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SrO}$ ) sur 9 échantillons par ICP-OES (Thermo Fischer ICap 6500) ont été réalisées au Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM) du CRPG-CNRS (Nancy, France).

#### **IV.1.2 b) Analyse des éléments traces par ICP-MS**

La quantification des abondances en éléments traces et terres rares (REE) par ICP-MS est basée sur l'analyse spectrométrie de masse d'ions générés par un plasma.

Comme pour l'ICP-OES, l'échantillon est broyé et introduit dans un plasma d'argon. Un système de vide différentiel accélère les ions du plasma vers un ensemble de lentilles électrostatiques qui extrait les ions chargés positivement et les transporte vers un filtre de masse quadripolaire. Celui-ci transmet au détecteur seulement les ions présentant un rapport « masse sur charge » particulier, déterminé en fonction de la fréquence appliquée au quadripôle. Les spectres obtenus représentent

l'intensité pour un rapport  $m/z$  ou «  $m$  » est la masse de l'isotope ( $m$ ) et «  $z$  » la charge. Ce processus de sélection par la masse est rapide et permet d'obtenir des spectres pour tous les éléments compris entre le 7 Li et 238 U.

Les analyses des éléments traces et terres rares (As, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Ge, Hf, In, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, Sc, Sb, Sn, Sr, Ta, Th, U, V, W, Y, Zn, Zr) par ICP-MS (Thermo Elemental X7) ont été réalisées au Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM) du CRPG-CNRS (Nancy, France).

## **IV.2 Analyses des isotopes du carbone et de l'oxygène**

Les compositions isotopiques de l'oxygène et du carbone dans les carbonates précipités en équilibre avec les fluides diagénétiques dépendent :

- Pour l'oxygène, du  $\delta^{18}\text{O}$  du fluide précipitant et du fractionnement isotopique de l'oxygène entre l'eau et le carbonate de calcium contrôlé par la température de réaction ;
- Pour le carbone, du  $\delta^{13}\text{C}$  des espèces de carbonates présentes dans l'eau (l'acide carbonique  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , l'ion bicarbonate  $\text{HCO}_3^-$  et l'ion carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$ ) ainsi que du fractionnement entre le carbone inorganique dissous et le carbonate de calcium.

Les données isotopiques de l'oxygène et du carbone peuvent être déterminées par analyse bulk sur poudre traitée par attaque à l'acide phosphorique pour extraire le  $\text{CO}_2$  qui est ensuite analysé par un spectromètre de masse. Avec cette méthode, les phases diagénétiques carbonatées ne peuvent pas être analysées indépendamment. L'utilisation de microsondes ioniques permet de mener des analyses chimiques ou isotopiques in situ sur des échantillons solides avec une résolution spatiale à l'échelle micrométrique et une résolution en profondeur de quelques dizaines de nanomètres.

Les déterminations isotopiques de l'oxygène et du carbone sur les ciments de calcite ont été effectuées à l'aide d'une microsonde ionique CAMECA IMS 1270 (Figure III-11) au CRPG-CNRS (Nancy, France), sur des lames minces polies couvertes à l'or. Les réglages des instruments utilisés pour les deux isotopes sont détaillés dans Rollion-Bard et al., (2003). L'échantillon a été pulvérisé avec un faisceau primaire de  $\text{Cs}^+$  de 10 kV d'une intensité de 3 nA pour l'oxygène et de 2.7 nA pour le carbone focalisé sur des spots de 20  $\mu\text{m}$ . Le pouvoir de résolution massique est d'environ 5000 pour les deux éléments. Le fractionnement massique a été déterminé selon la méthode de Rollion-Bard et al., (2003) à l'aide de deux standards adoptés classiquement dans l'examen des isotopes O et C : un standard d'ankérite (G119) pour la dolomie ( $\delta^{18}\text{OSMOW} = +23,83 \pm 0,28\%$  ;  $\delta^{13}\text{CVPDB} = -0,38 \pm 0,17\%$ ) et un standard de calcite (CC CigA) pour la calcite ( $\delta^{18}\text{OSMOW} = +18,94 \pm 0,14\%$

;  $\delta^{13}\text{CVPDB} = +1,04 \pm 0,10\%$ ). Les temps d'acquisition sont de 5 secondes pour l'analyse de l'oxygène et du carbone, pendant respectivement 30 et 50 cycles. La stabilité instrumentale a été vérifiée régulièrement au cours de chaque session. En cas de dérive instrumentale, une correction linéaire contrainte par la différence de valeur standard a été appliquée aux mesures. La précision interne pour une seule mesure était de  $\pm 0.1 - 0.2\%$  (VPDB) pour les rapports  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  et  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ .

Rollion-Bard et al., (2003) ont expérimentés la reproductibilité sur la base des mesures standards répétées et ont obtenu  $\pm 0,4\%$  (VPDB) pour l'oxygène et  $\pm 0,65\%$  (VPDB) pour le carbone. Les valeurs bulks effectuées sur des ciments suffisamment importants ont été utilisées pour corriger les valeurs  $\delta^{18}\text{O}$  obtenues par SIMS des effets de matrice (Marin-Carbonne et al., 2011). Les valeurs SIMS sont décrites en pour mille de déviation par rapport à la norme VPDB ( $\% \text{VPDB}$ ).

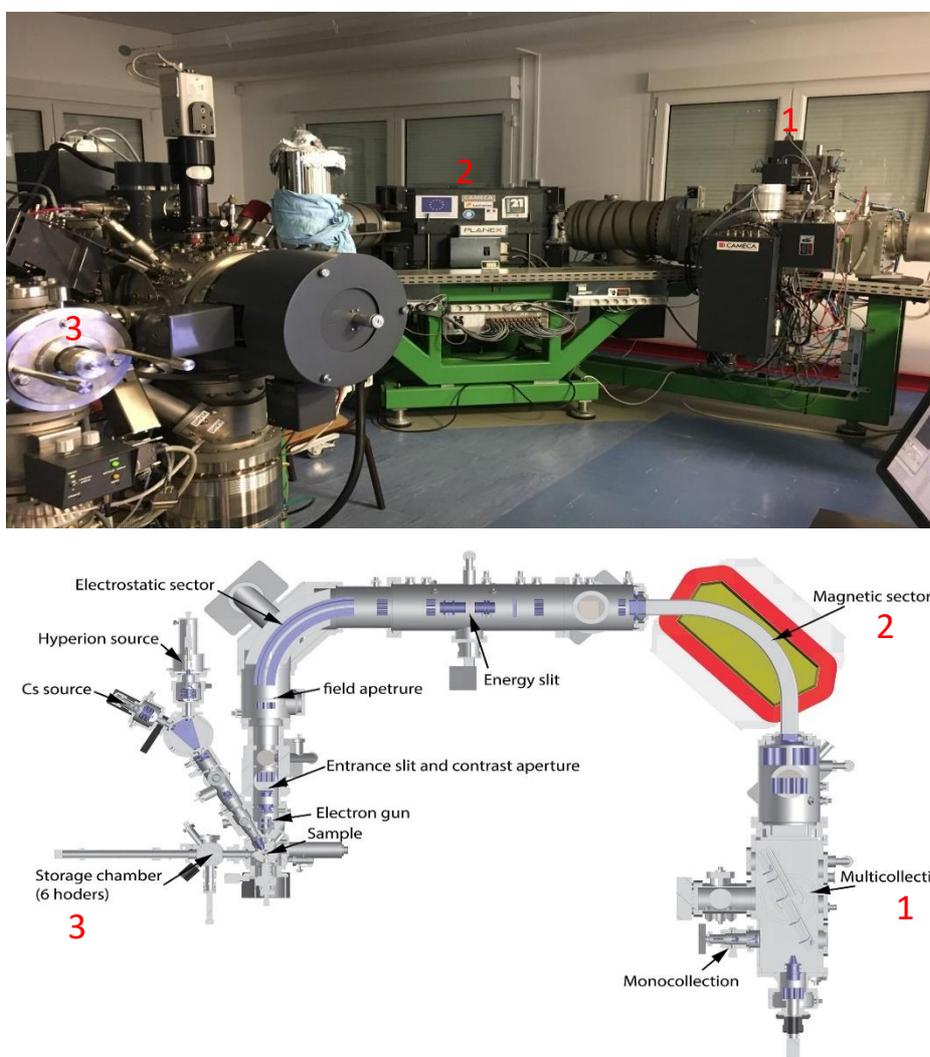


Figure III-11 : Photographie et schéma ([www.unil.ch/central](http://www.unil.ch/central)) de la microsonde ionique CAMECA IMS 1270 au CRPG-CNRS



# Chapitre IV Etude Diagenétique des Faciès Distaux de la Vaca Muerta à Différents Degrés de Maturité

L'étude diagénétique vise à construire une séquence paragénétique. Cette dernière comprend les ciments, remplacements et précipitations minérales, la compaction, la fracturation ainsi que la génération d'hydrocarbures au fil du temps et de l'enfouissement.

La paragenèse de la Vaca Muerta présentée dans ce chapitre est basée sur l'étude de 173 échantillons issues des carottes de forage (13 pour le puits 1, 55 pour le puits 2, 49 pour le puits 3 et 56 pour le puits 4) et 24 échantillons de terrain représentatifs d'une large gamme de maturités allant de 0.6 % (terrain) à 1.8 % VRo eq. La paragenèse est construite sur les relations texturales relatives entre les différentes phases minérales mises en évidence par les observations pétrographiques des différents échantillons et les investigations au MEB (cartographies chimiques et minéralogiques au Quantax et au Qemscan®).

Dans ce chapitre, nous commencerons par décrire la composition minéralogique globale des différents faciès (les pourcentages dans cette partie représentent des fractions massiques), puis nous détaillerons la pétrographie de phases minérales identifiées et leurs relations afin d'établir leur origine précoce ou tardive durant la diagenèse. Enfin nous nous intéresserons à l'impact de cette paragenèse sur les qualités réservoirs des différents faciès.

## *I Minéralogie*

### **I.1 Assemblage minéralogique et sédimentologie**

Les roches de la Vaca Muerta présentent des compositions minéralogiques variées, résultant d'un mélange de composants de différentes origines (détritique, biogénique et authigène). Les principaux constituants sont le quartz, la calcite, l'albite et les minéraux argileux (Figure III-5). Les données quantitatives issues des échantillons de forage et du terrain permettent de définir trois lithologies dominantes : carbonatée, mixte et siliceuse (Figure IV-1).

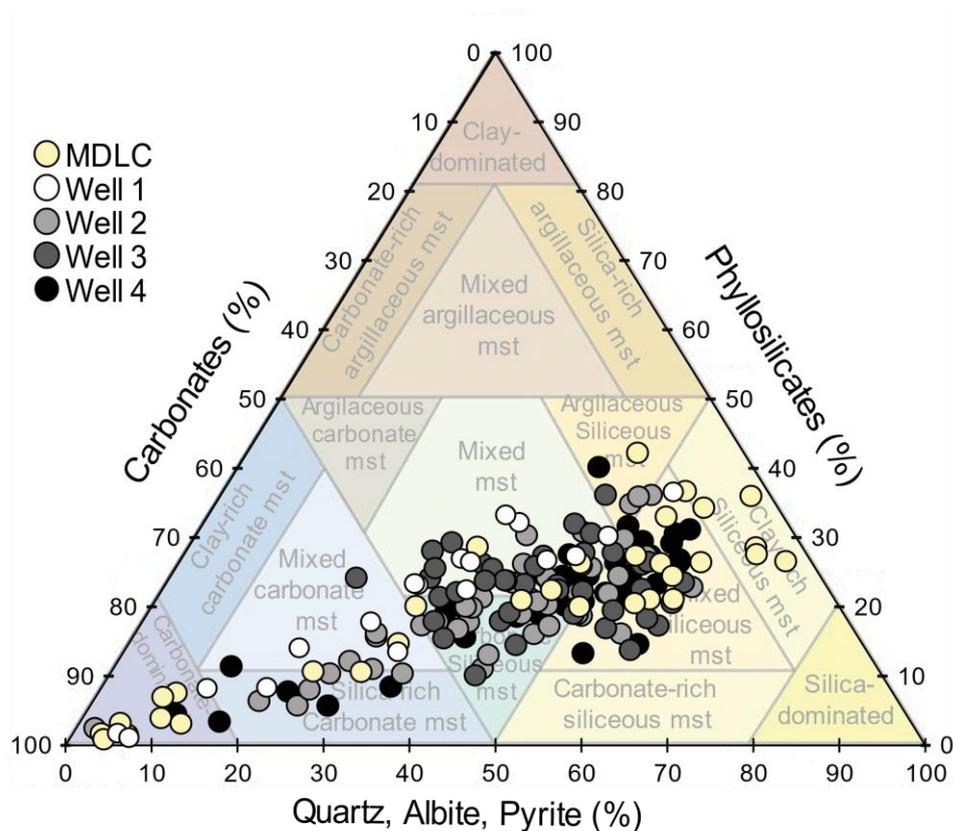


Figure IV-1 : Diagramme ternaire couplé à la classification des mudstones riches en matière organique de Gamero-Diaz et al. (2012), présentant la distribution de la composition minéralogique des échantillons issus des différents puits et du terrain (MDLC).

Le pôle carbonaté (> 50%) comprend des échantillons riches en carbonates (calcite et dolomite), caractérisés principalement par les faciès Fi (nodule), Ff (wackestone riche en crinoïde), Fc (wackestone riche en radiolaire) et dans une moindre mesure par le faciès Fb (mudstone riche en radiolaires) (Figure IV-2 A).

Le pôle siliceux (ou tectosilicate, > 50%) comprend les échantillons riches en quartz et en albite, caractérisés par les faciès Fa2 (mudstone à siltstone riche en matière organique) et Fb (mudstone riche en radiolaires) (Figure IV-2 A).

Le pôle mixte (carbonates, tectosilicates et phyllosilicates  $\leq$  50%) comprend les échantillons présentant une fraction carbonatée, argileuse et siliceuse, caractérisés par les faciès Fa1 (mudstone à claystone), Fb (mudstone riche en radiolaires), Fc (wackestone riche en radiolaires) et Fd (mudstone bioclastique) (Figure IV-2 A).

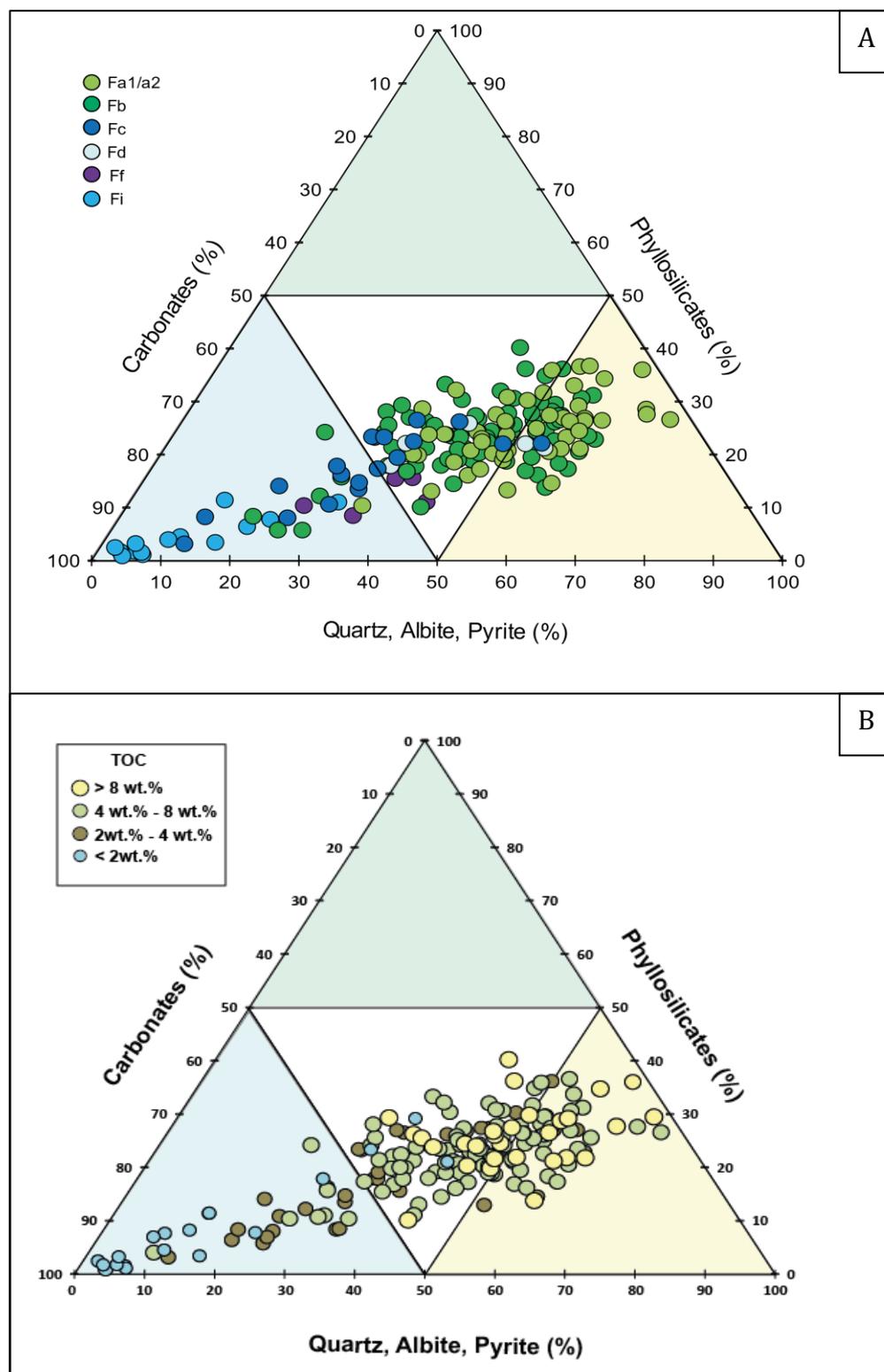


Figure IV-2 : Diagrammes ternaires présentant la répartition minéralogique des différents faciès d'étude (A) et la répartition des échantillons riches en matière organique (TOC, Wt. %) (B) le long des différents pôles carbonatés (bleu), siliceux (jaune), argileux (vert), et mixtes (blanc).

### I.1.1 La matière organique

Les échantillons très riches en matière organique (TOC > 8%) sont principalement représentés par les faciès Fa1/a2 caractéristiques du pôle siliceux et du pôle mixte argilo-siliceux (Figure IV-2 B). Les faciès Fb et Fc, présents dans les pôles mixtes à carbonatés, présentent également des concentrations en matière organique importantes allant de 2 à 8 wt. % (Figure IV-2). Les échantillons plus pauvres en matière organique (TOC < 2 wt. %) se retrouvent majoritairement dans le pôle carbonaté, en moyenne supérieur à 70% (Figure IV-2 B).

### I.1.2 La calcite

#### I.1.2.a **Variation minéralogique par faciès**

Les faciès Fa, montrent des variations importantes en calcite. Le faciès Fa1 (19% à 35% en moyenne) et plus riches que Fa2 qui constitue le faciès le moins riche en calcite (15% à 23% en moyenne) (Figure IV-3, Figure IV-4, Figure IV-5 et Figure IV-6). Les faciès Fb (19% à 32%) et Fa1 (19% à 35%) présente une concentration moyenne en calcite assez similaire. (Figure IV-3, Figure IV-4, Figure IV-6). Fc, et le faciès le plus riche en calcite avec des teneurs moyennes en calcite allant de 33% à 46% (Figure IV-3, Figure IV-4, Figure IV-5, Figure IV-6). Cette variabilité en calcite entre les différents faciès est due à la concentration en radiolaires et fragments bioclastiques intégrés dans la matrice. Ceci peut également s'appliquer aux variations de la teneur en calcite au sein d'un même faciès.

#### I.1.2.b **Variation minéralogique par puits**

La concentration en calcite décroît progressivement pour les faciès Fb et Fa1 allant de 35% (Fa1 et Fb) pour le puit 1, 27% (Fb) et 28% (Fa1) pour le puit 2, 24% (Fb) et 17% (Fa1) pour le puit 3, et 19% (Fa1 et Fb) pour le puit 4 (Figure IV-3, Figure IV-4, Figure IV-5). Cette variation minéralogique semble être liée à la position des puits dans le bassin. En effet, la teneur en carbonate augmente vers la pente et la plateforme carbonatée du bassin (MDLC, puits 1 et 2). Elle diminue globalement vers le centre du bassin (puits 3 et 4).

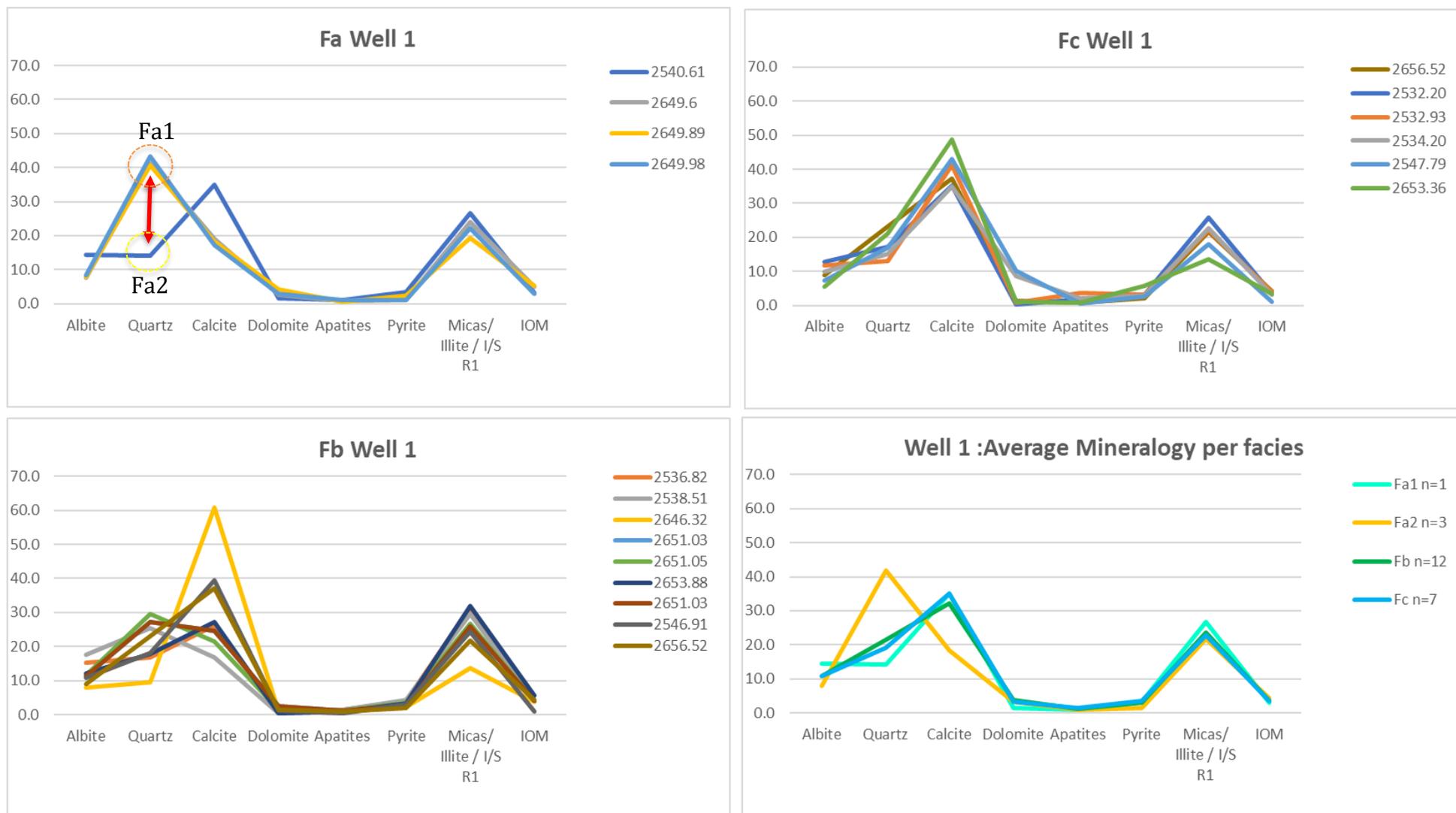


Figure IV-3 : Diagrammes présentant les minéralogies et la minéralogie moyenne pour les facies Fa, Fb et Fc issues des carottes sédimentaires du puit 1.

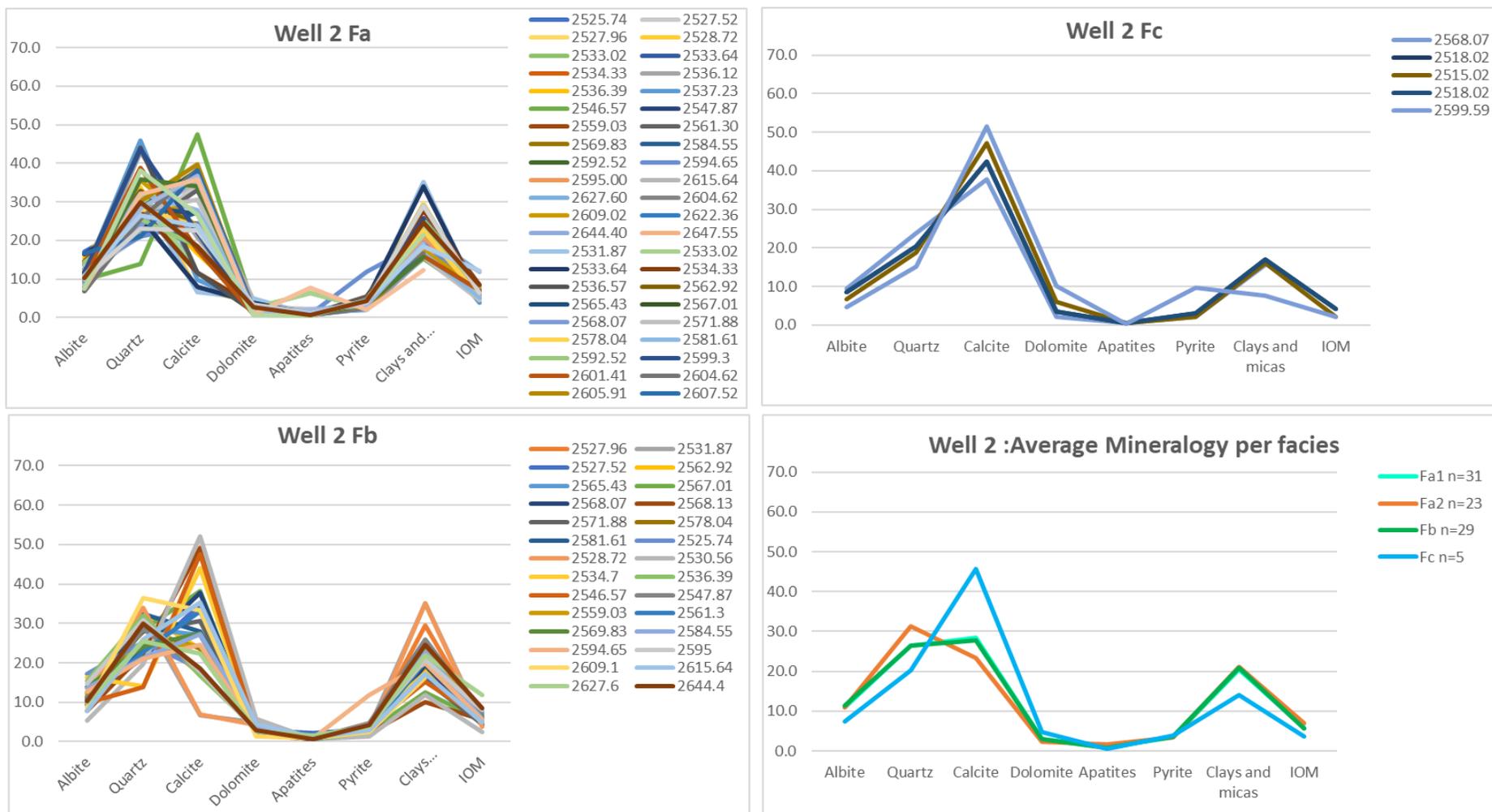


Figure IV-4 : Diagrammes présentant les minéralogies et la minéralogie moyenne pour les facies Fa, Fb et Fc issues des carottes sédimentaires du puit 2.

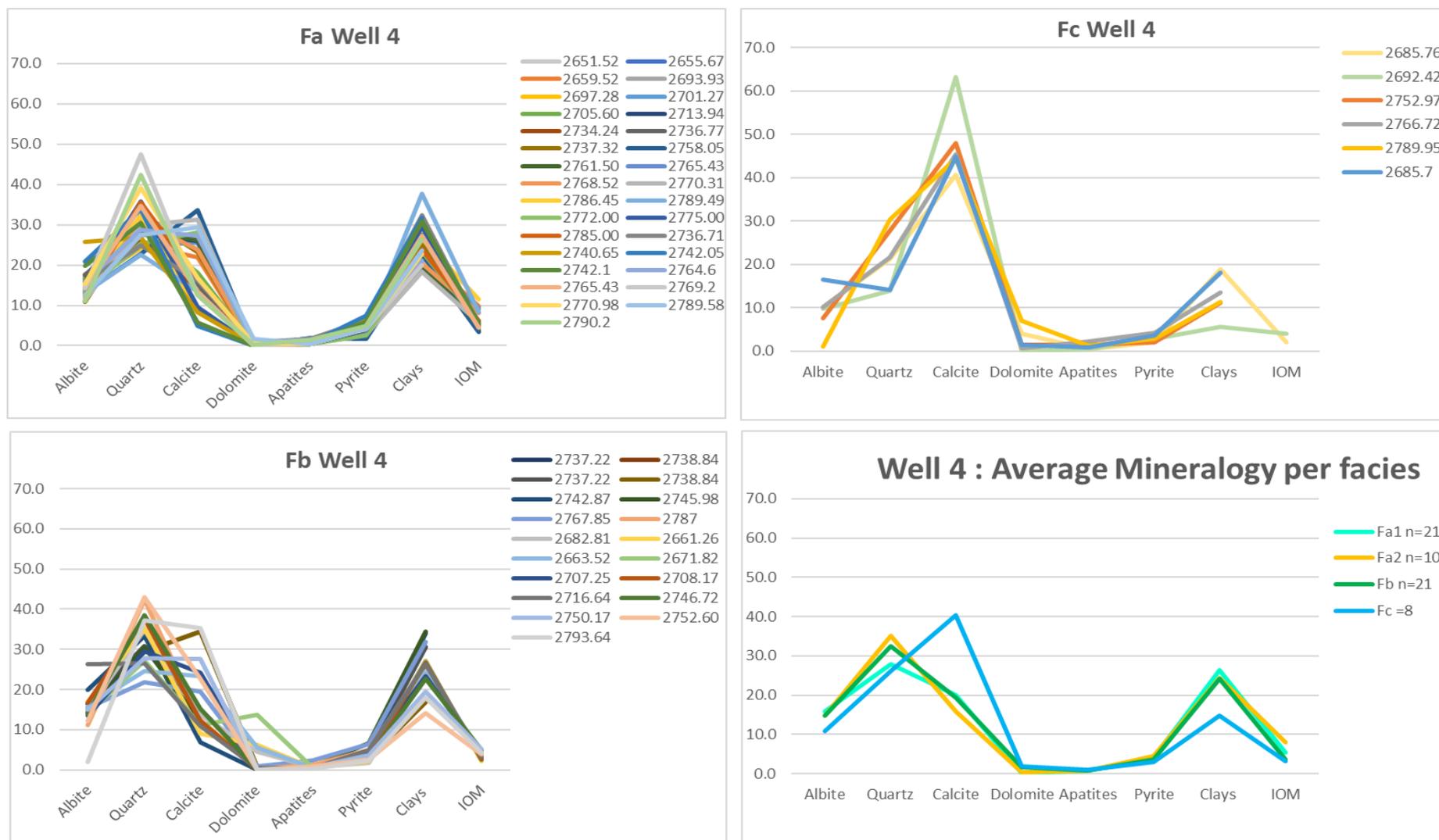


Figure IV-5 : Diagrammes présentant les minéralogies et la minéralogie moyenne pour les facies Fa, Fb et Fc issus des carottes sédimentaires du puit 4.

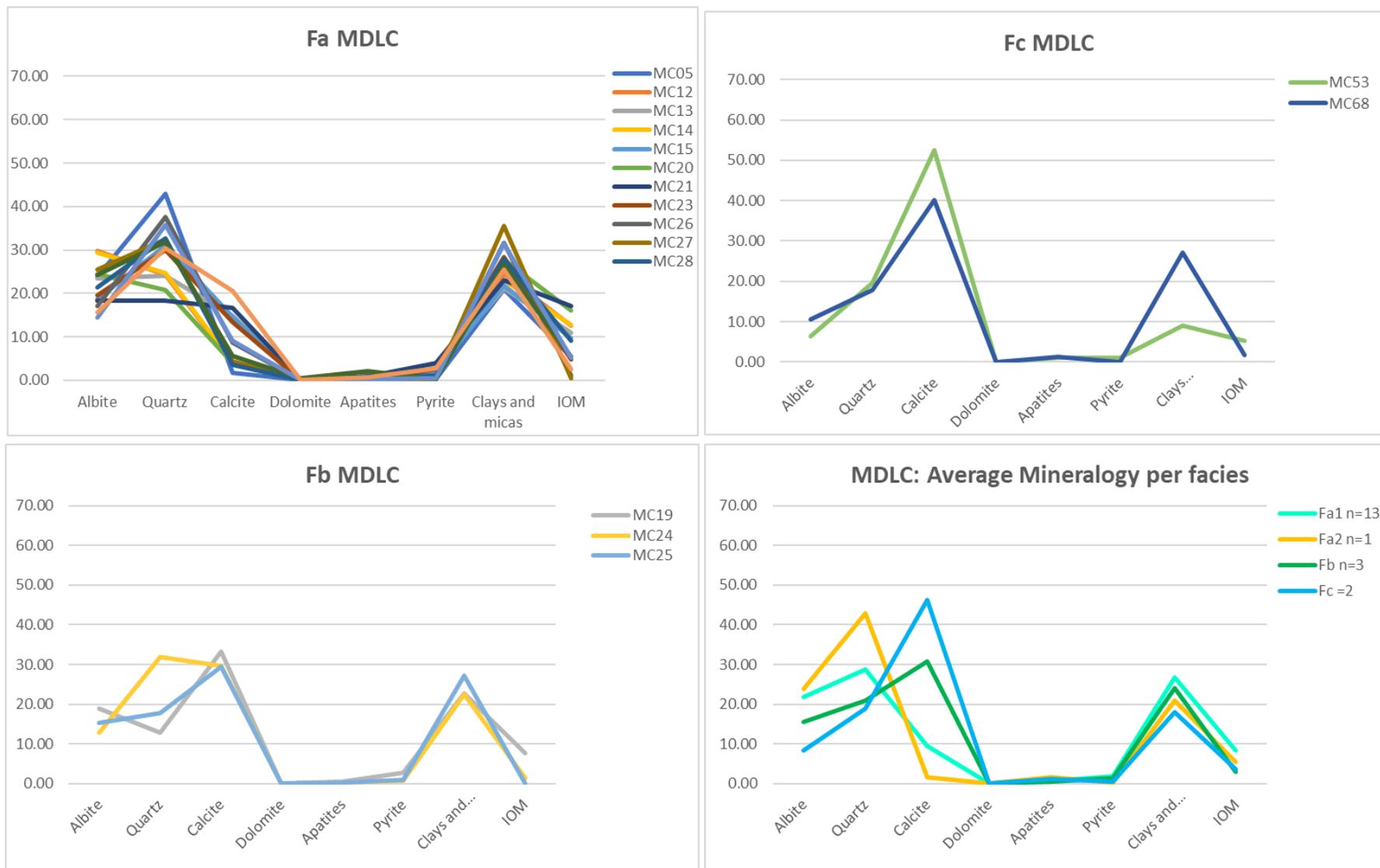


Figure IV-6 : Diagrammes présentant les minéralogies et la minéralogie moyenne pour les facies Fa, Fb et Fc issus des échantillons terrain de MDLC.

### I.1.1 Le quartz

#### I.1.1.a Variation minéralogique par faciès

La concentration moyenne de quartz est également variable entre les différents faciès. Le sous faciès Fa2 est le faciès le plus riche en moyenne en quartz (31% à 41%) (Figure IV-3, Figure IV-4, Figure IV-5, Figure IV-6). Fa1 et Fb présentent une concentration moyenne en quartz assez similaire avec comme valeurs 14% à 28% pour Fa1 et 20 à 32% pour Fb (Figure IV-3, Figure IV-4, Figure IV-5, Figure IV-6). Fc est le faciès le moins riche en quartz (18% à 26% en moyenne) (Figure IV-3, Figure IV-4, Figure IV-5, Figure IV-6).

#### I.1.1.b Variation minéralogique par puits

Fa2 est beaucoup plus riche en quartz que Fa1 notamment pour le puits 1 (41% pour Fa2 contre 14% pour Fa1) et MDLC (42% pour Fa2 contre 28% pour Fa1) (Figure IV-3, Figure IV-6). Pour les autres puits cette différence est moins importante : 26% contre 31% pour le puits 2, 25% contre 31% pour le puits 3 et 27% contre 35% pour le puits 4 (Figure IV-3, Figure IV-4, Figure IV-5).

La concentration en quartz augmente progressivement pour les faciès Fb et Fa1 avec des valeurs respectivement de 14% et 21.4% pour le puits 1, à 26% pour le puits 2, à 25 et 27% pour le puits 3, et à 27 à 36% pour le puits 4 (Figure IV-3, Figure IV-4, Figure IV-5). Ces variations minéralogiques pourraient être liées à la diagénèse des argiles dont la teneur augmente vers le centre du bassin.

La teneur en quartz, des faciès étudiés, semble anti-corrélée à la teneur en calcite (Figure IV-7).

### I.1.2 Les argiles

#### I.1.2.a Variation minéralogique par faciès

Les faciès Fa1, Fa2 et Fb présentent des concentrations similaires en argile (Figure IV-3, Figure IV-4, Figure IV-5, Figure IV-6). La teneur en argile varie entre 16 % et 26 % pour Fa1, 19 % et 24 % pour Fa2 et entre 17% et 24% pour Fb. La fraction argileuse se compose majoritairement d'interstratifiés illite/smectite (I/S), et d'illite. On retrouve également du chlorite et dans une moindre mesure de la kaolinite.

### **I.1.2.a Variation minéralogique par puits**

L'assemblage argileux des différents faciès évolue entre le terrain et les différents puits, et donc la maturité de la matière organique. Pour les faciès les moins matures échantillonnés sur le terrain (MDLC), les faciès sont constitués d'interstratifié I/S Ro (0 % à 18%), I/S R1 (0% à 27%), illite ou micas (0 % à 12%), chlorite (0% à 13%) et kaolinite (0% à 7%). Pour les puits 1 et 2, les faciès sont constitués majoritairement d'interstratifié I/S R1 (4% à 30%) et de trace de kaolinite (0% à 5%) et de chlorite (0 à 1%). Pour les puits 3 et 4, les faciès sont constitués majoritairement d'interstratifié I/S R3 (5% à 37%), de la chlorite (0% à 7%). L'évolution des interstratifiés I/S Ro, à MDLC (0,6% VRo eq), en I/S R1, dans les puits 1 et 2 (0.7% - 1,1% VRo eq), puis en I/S R3, dans les puits 3 et 4 (1,4% - 1,6% VRo eq), est liée au gradient de maturité induit par la diagenèse.

### **I.1.3 L'albite**

#### **I.1.3.a Variation minéralogique par faciès**

Les faciès Fa1, Fa2, Fb, et Fc présentent une concentration moyenne d'albite similaire, avec des valeurs de 14% à 21% pour le faciès Fa1, 8% à 23% pour le faciès Fa2, 8 à 15% pour le faciès Fb, et de 8% à 10% pour le faciès Fc (Figure IV-3, Figure IV-4, Figure IV-5, Figure IV-6).

#### **I.1.3.b Variation minéralogique par puits**

Les faciès Fa1, Fa2, Fb et Fc présentent une teneur en albite plus importante sur les échantillons de MDLC avec pour valeur moyenne 21% pour Fa1, 23% pour Fa2, 15% pour Fb et 8% pour Fc. La teneur moyenne en albite sur les échantillons de puits est de 13% pour Fa1, 11% pour Fa2, 11% pour Fb et 10.1% pour Fc (Figure IV-3, Figure IV-4, Figure IV-5, Figure IV-6). La concentration en albite plus importante pour les échantillons de MDLC peut s'expliquer par sa position sur la pente du bassin mais également par sa proximité aux édifices volcaniques. Ces derniers ont pu avoir un impact plus important sur les apports détritiques que sur les échantillons de puits positionnés plus à l'Est.

### **I.1.4 La dolomite**

#### **I.1.4.a Variation minéralogique par faciès**

Les faciès Fa1, Fa2, Fb, et Fc présentent une concentration moyenne en dolomite similaire, avec des valeurs de 0% à 6% pour le faciès Fa1, 0% à 5% pour le faciès Fa2, 1 à 10% pour le faciès Fb, et de 0% à 5% pour le faciès Fc.

### I.1.4.b Variation minéralogique par puits

Les Faciès Fa1, Fa2, Fb, et Fc issus des échantillons terrains de MDLC ne présentent pas de dolomite. La teneur en dolomite, pour les faciès Fa1, Fa 2, Fb et Fc, augmente progressivement avec la maturité. La valeur moyenne pour ces faciès est de  $3\% \pm 1,0\%$  pour le puits 1 (0,7% VRo eq),  $4\% \pm 1,4\%$  pour le puits 2 (1,1% VRo eq) et  $6\% \pm 4,0\%$  pour le puits 3 (1,4% VRo eq). Le puits 4 (1,7% VRo eq) ne suit pas cette logique avec  $1\% \pm 0,9\%$  de dolomite en moyenne.

### I.1.5 Minéralogie et environnement sédimentaire

Les données quantitatives montrent que les faciès Fa1, Fa2, Fb et Fc n'ont pas une signature minéralogique unique. Il peut y avoir recoupement entre les faciès notamment entre Fa1 et Fb (Figure IV-3, Figure IV-4, Figure IV-5, Figure IV-6). Les faciès, issus des échantillons de forage et du terrain, semblent latéralement continus avec des variations minéralogiques dues aux variations dans les apports détritiques et biogéniques mais également liées à des processus de diagénèse locale. Les variations latérales de concentration en silicates et carbonates sont anti-corrélées (Figure IV-7). La même tendance est mise en évidence entre la concentration en matière organique et les carbonates. (Figure IV-7). Ces observations vont dans le sens des variations minéralogiques liées à la position des puits dans le bassin (Figure II-22). Les variations de concentration en silicates et minéraux argileux semblent être corrélées pour la majorité des échantillons même si le nuage de point pour les faciès Fa1/Fa2 semble plus diffus notamment pour le terrain (MDLC) et les puits 1 et 3 (Figure IV-7).

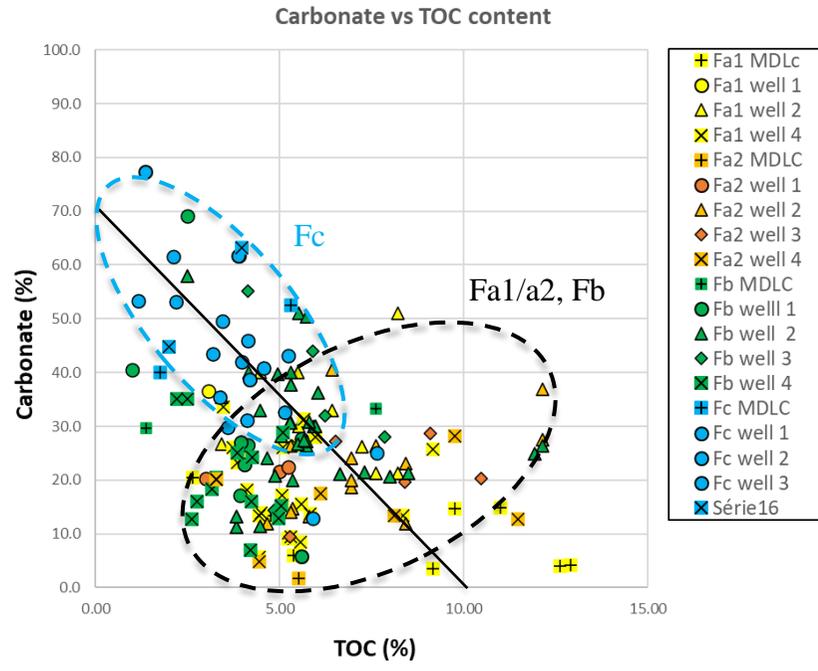
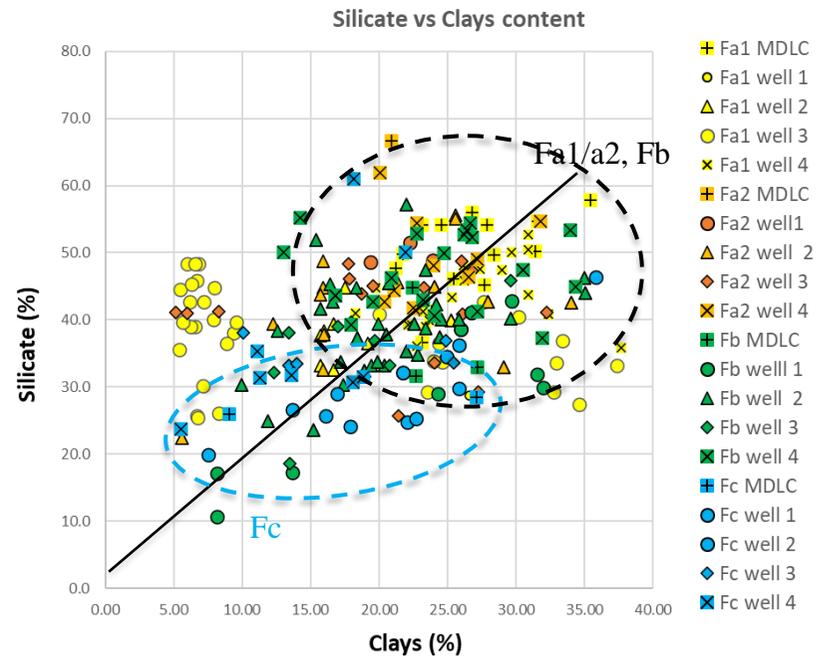
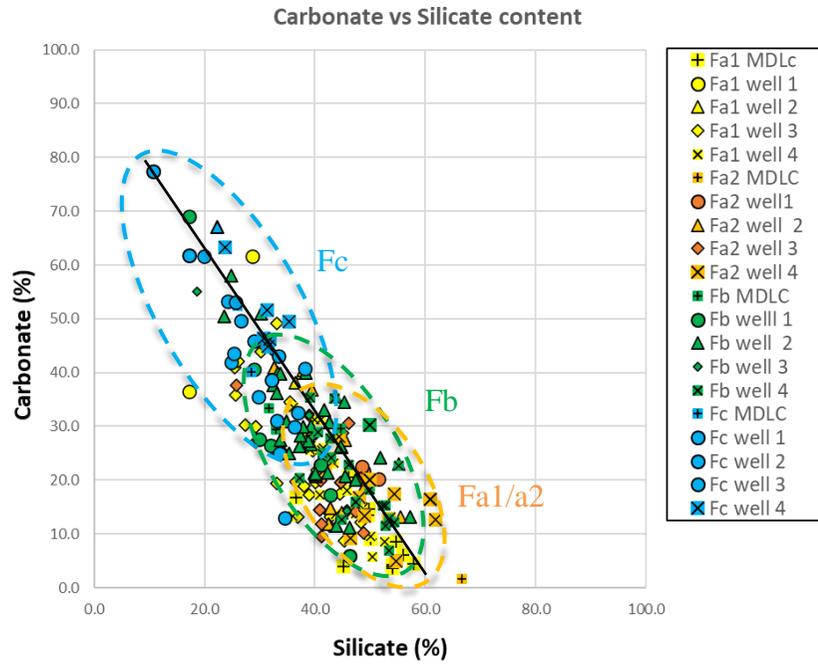


Figure IV-7: Graphiques présentant les rapports ; carbonates vs silicates, silicates vs minéraux argileux et carbonate vs matière organique (TOC), pour les différents faciès (Fa1 jaune, Fa2 orange, Fb vert et Fc bleu) issus des échantillons de forage et de terrain.

## **I.2 Observation et description des phases minérales**

### **I.2.1 Calcite**

La calcite ( $27,8\% \pm 9,8\%$  en moyenne tous faciès confondus) est présente à la fois sous forme de composants détritiques, principalement de bioclastes, et sous forme de minéraux authigènes.

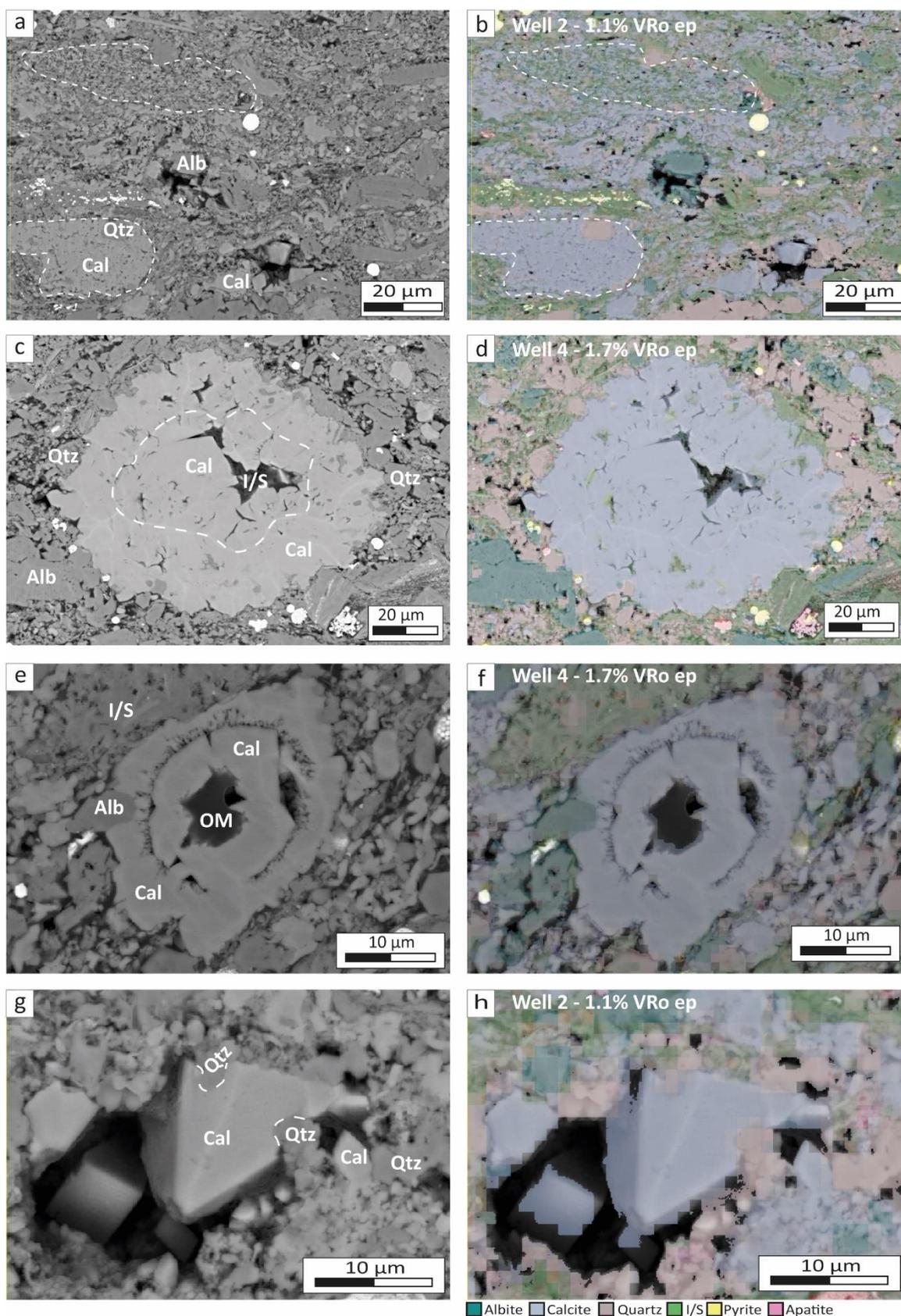
#### **I.2.1.a Origine détritique**

Dans la Vaca Muerta, les restes d'organismes carbonatés sont principalement représentés par les fragments de coquilles de mollusques tels que les ammonites, bivalves et gastéropodes (< 1 mm à plusieurs centimètres) ainsi que par les tests carbonatés de microfossiles tels que les coccolithophoridés.

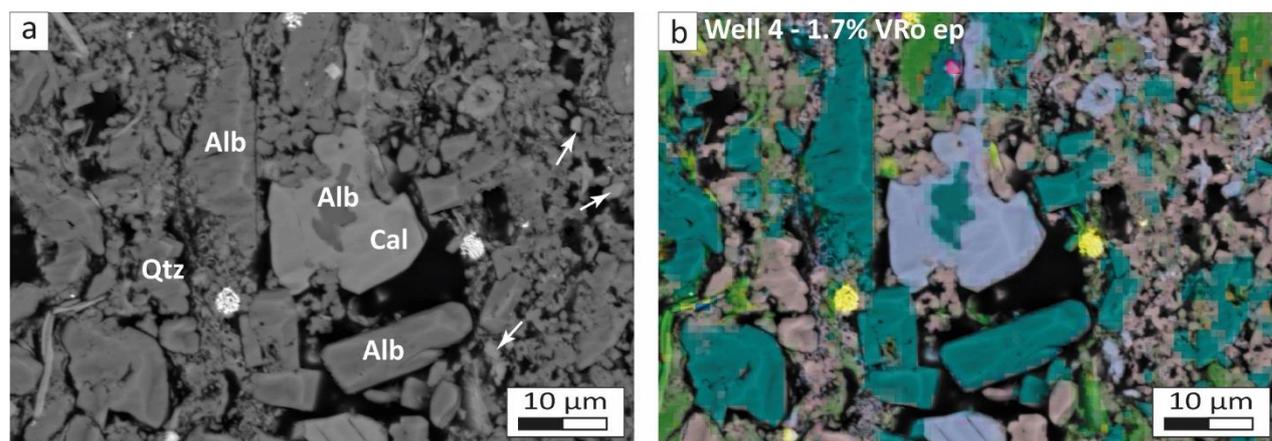
Les coccolithes forment des débris fins et des agrégats (pellets, agrégats organo-minéraux) observables dans la plupart des faciès (Figure IV-8a-b). Les débris micritiques fins (< 1-10  $\mu\text{m}$ ) sont éparpillés dans la matrice des différents faciès. Les péloïdes sont également fréquents et présentent une forme lenticulaire de taille comprise entre 20  $\mu\text{m}$  et 200  $\mu\text{m}$ . Ils peuvent être présents en grande quantité dans les facies Fb et Fc.

#### **I.2.1.b Origine authigène**

Les bioclastes, les microfossiles comme les radiolaires et les pellets sont très largement recristallisés en calcite microcristalline (1 à 100  $\mu\text{m}$ ) constituant une pseudo-micrite (Figure IV-8a-b-c-d). Des surcroissances de calcite sont également mises en évidence le long de bioclastes ou de débris de coccolithes. La plupart des radiolaires et pellets présentent des contours irréguliers, les ciments ont débordé dans la matrice adjacente et ne sont pas circonscrits à l'emplacement des anciens tests ce qui peut indiquer une dissolution suivie du remplissage de porosité par un ciment calcitique, plutôt qu'un processus de recristallisation (Figure IV-8c-d-e-f).



*Figure IV-8 : Images BSE (gauche) et Qemscan (droite) de calcites. Images (a) et (b) du faciès Fa1/a2 montrant des pellets partiellement et complètement recristallisés ou partiellement dissous puis reprécipités (ligne pointillée) associés à des débris de coccolithes dispersés dans la matrice. Images (c) et (d) d'un radiolaire calcifié par deux phases de calcite (ligne pointillée). Images (e) et (f) de bioclaste calcifié avec deux phases de calcification et remplissage par de la matière organique. Images (g) et (h) de la porosité de la matrice remplie de cristaux de calcite rhomboédriques. Cal (calcite), Qtz (quartz), Alb (albite), I/S (Illite/Smectite), OM (matière organique).*



*Figure IV-9 : Images BSE (gauche) et Qemscan (droite) de calcites englobant un grain d'albite présentant des contours irréguliers possiblement liés à un processus de dissolution. De petits cristaux de calcite arrondis ( $< 5 \mu\text{m}$ ) sont également mis en évidence dans la matrice (flèche blanche).*

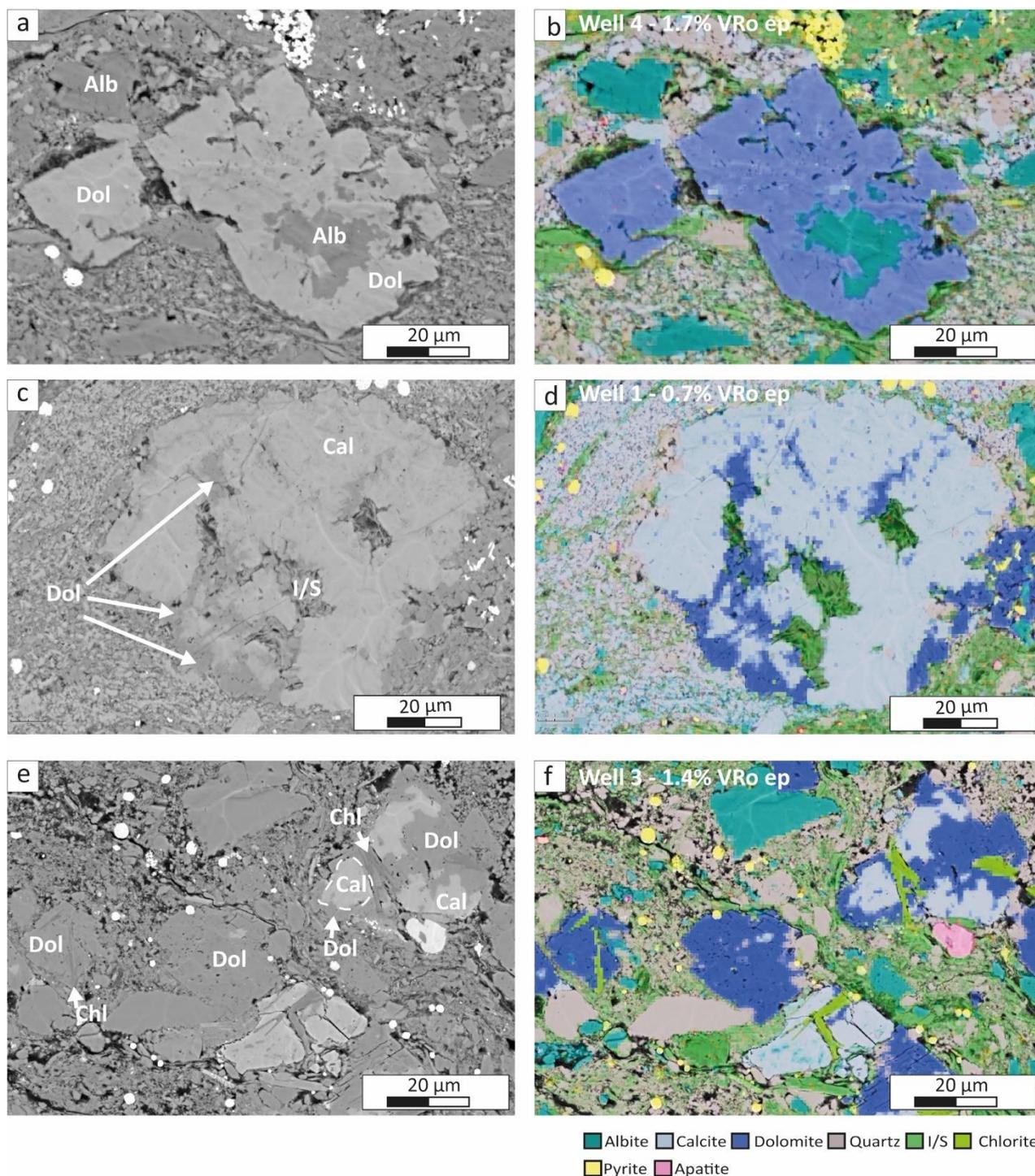
Le ciment de calcite dans la Vaca Muerta peut se présenter sous forme de petits cristaux automorphes dispersés dans la matrice ou bien regroupés sous forme de patches homogènes. Des cristaux de calcite rhomboédriques ( $10 \text{ à } 50 \mu\text{m}$ ) remplissent généralement les porosités internes de mollusques, radiolaires et pellets ou encore la porosité ou microporosité de la matrice (Figure IV-8e-f-g-h). De plus petits cristaux de calcite arrondis ( $1 \text{ à } 10 \mu\text{m}$ ) sont également observés entre les particules de coccolites dispersées dans la matrice et les pellets (Figure IV-9Figure IV-8a-b). La calcite vient également en surcroissance le long des grains de feldspath plagioclase (Figure IV-9). Cette phase est donc nécessairement postérieure au processus d'albitisation.

### I.2.2 Dolomite

La dolomite ( $3,4\% \pm 1,1\%$  en moyenne tous faciès confondus) est présente en faible quantité dans les faciès étudiés. Elle se présente sous la forme de ciments et de remplacements souvent associés à la calcite, la chlorite et l'albite.

Des cristaux automorphes rhomboédriques à subautomorphes ( $10 \text{ à } 30 \mu\text{m}$ ) sont présents en remplissage de porosité secondaire (porosité liée par exemple à la dissolution d'albite) (Figure IV-10a-b). La dolomite est donc postérieure aux processus d'albitisation.

Les bordures des bioclastes et notamment des radiolaires peuvent présenter un remplacement partiel de la calcite par de la dolomite (Figure IV-10c-d). Les minéraux de calcite et de chlorite remplissant des porosités peuvent être également bordés par la dolomite (Figure IV-10e-f). La dolomite remplaçant la calcite est donc postérieure aux processus de calcitisation (Figure IV-10c-d-e-f). La dolomite semble être remplacée par la chlorite, elle est donc antérieure aux processus de chloritisation (Figure IV-10e-f).



*Figure IV-10 : Images BSE (gauche) et Qemscan (droite) de dolomite. Images (a) et (b) d'une albite partiellement dissoute et remplacée par des cristaux rhomboédriques de dolomite. Images (c) et (d) d'un radiolaire présentant une dolomitisation partielle de la calcite en périphérie (flèches blanches). Images (e) et (f) de calcites et de chlorites authigènes zonées par de la dolomite. Dol (Dolomite), Cal (Calcite), Alb (Albite), I/S (Illite/Smectite), Chl (Chlorite).*

### I.2.1 Phyllosilicates

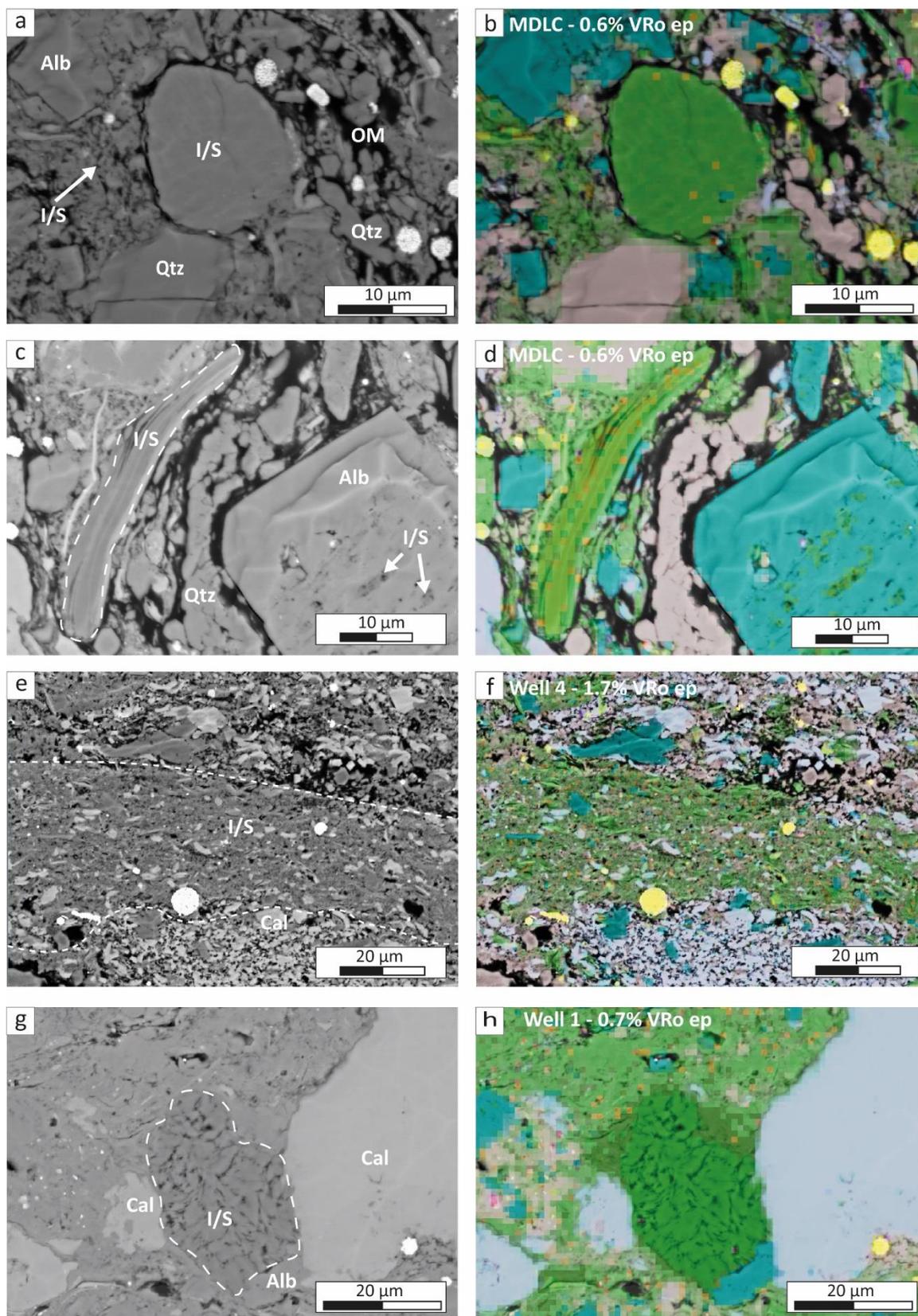
Dans la Vaca Muerta, les minéraux argileux sont composés majoritairement d'illite, d'interstratifiés illite/smectite R0 à R3, et de mica (97% en moyenne dans l'ensemble des faciès étudiés), ainsi que de chlorite (2% en moyenne dans l'ensemble des faciès étudiés) et dans une moindre mesure de kaolinite (<1% en moyenne dans l'ensemble des faciès étudiés). Ces minéraux argileux sont le reflet des transformations diagénétiques ayant affecté les minéraux primaires.

#### **I.2.1.a Illite, Illite/smectite**

Trois types d'interstratifiés illite/smectite (I/S) ont été mis en évidence par les analyses XRD. Le premier, très ordonné (I/S R3), se retrouve principalement dans les échantillons de puits 2, 3 et 4. Les autres interstratifiés (I/S), moins ordonnés sont qualifiés de smectite ou de I/S R0 et de I/S R1, s'observent sur les échantillons moins matures de terrain et dans le puits 1. Au microscope, les interstratifiés se présentent sous forme de pellets ou de ciments fins constituant la matrice (Figure IV-11a-b-e-f), et associés aux grains de muscovite. Ces derniers sont généralement inter-digités avec les feuillets d'I/S (Figure IV-11c-d).

L'illite se présente en remplissage de la micro-porosité de la matrice, de pellets mais également de porosité secondaire comme dans les grains d'albite (Figure IV-11c-d). Elle présente alors une texture en fibre avec des cristaux très fins (<1 à 5  $\mu\text{m}$ ).

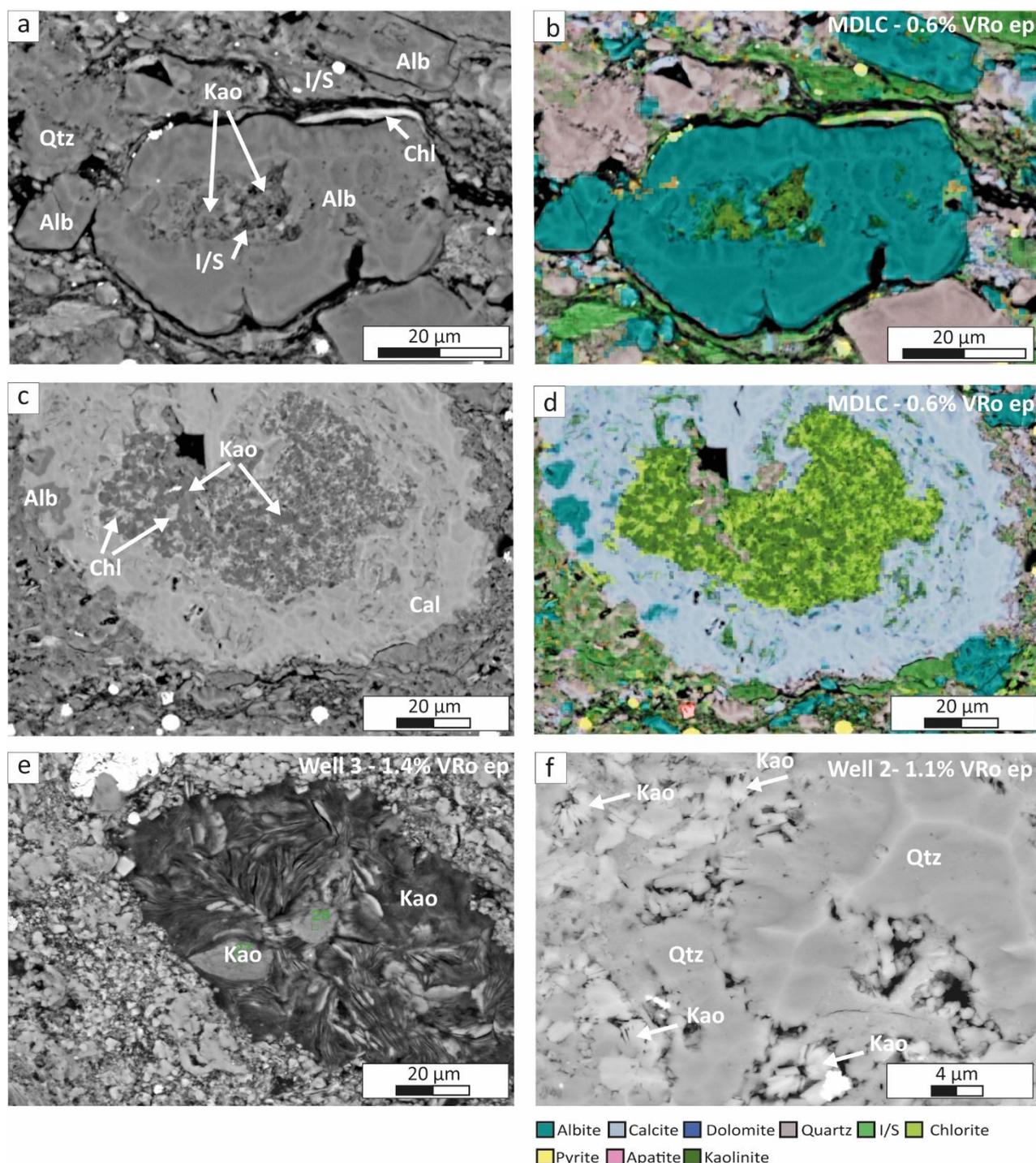
L'illite et les interstratifiés I/S se présentent également en remplacement par pseudomorphose du grain d'albite (Figure IV-11g-h).



*Figure IV-11 : Images BSE (gauche) et Qemscan (droite) d'interstratifiés I/S. Images (a) et (b) d'un peloïde constitué d'interstratifiés I/S. De fins cristaux d'illite avec une texture en cheveux remplissent la microporosité de la matrice (flèche). Images (c) et (d) d'un mica illitisé (ligne pointillée) et d'un grain d'albite partiellement illitisé. Images (e) et (f) de ciments fins d'I/S constituant la matrice (ligne pointillée). Remplissage (g) et (h) (de porosité secondaire par de l'I/S par pseudomorphose d'un grain de feldspath. I/S (Illite/Smectite), Cal (Calcite), Alb (Albite), Qtz (Quartz), OM (matière organique).*

### I.2.1.b Kaolinite

La kaolinite, identifiable sur les échantillons de terrain et dans les puits 1, 2 et 3, est présente en faible concentration. Elle est absente ou à l'état de trace dans les puits 3 et 4 plus matures. Elle peut être associée à l'illite comme phase d'altération des plagioclases (Figure IV-12) Elle se présente également sous une morphologie vermiculaire avec des cristaux allant de 2 à 5  $\mu\text{m}$ . Ces derniers peuvent être associés à la chlorite et l'illite dans les échantillons de terrains moins matures et du puits 1 (1,7% VRo eq). La kaolinite s'observe également en remplissage de la porosité primaire des bioclastes (Figure IV-14c-d-e), de la porosité secondaire des feldspaths plagioclases (Figure IV-14a-b), et de la porosité intergranulaire entre les micro-quartz (Figure IV-14f). D'après ces observations, la kaolinite est mise en place avant les processus d'illitisation et de chloritisation car elle est remplacée par de l'illite et de la chlorite. La kaolinite est postérieure à la cimentation de micro-quartz car elle remplit la porosité secondaire inter-cristalline.



**Figure IV-12 :** Images BSE (gauche) et Qemscan (droite) de kaolinite. Images (a) et (b) d'une albite altérée par des interstratifiés I/S associés à de la kaolinite. Images (c) et (d) d'un radiolaire partiellement calcifié rempli de la kaolinite associée à de la chlorite. Image (e) d'un fantôme de bioclaste rempli par de la kaolinite. Image (f) BSE d'un ciment de quartz associé à de la kaolinite en remplissage de porosité. Kao (Kaolinite), Qrz (Quartz), Cal (Calcite), Alb (Albite), I/S (Illite/Smectite), Chl (Chlorite).

### I.2.1.c Chlorite

#### Origine détritique

La chlorite détritique, dans la Vaca Muerta, peut se présenter sous forme de grain minéral ou encore de fragment lithique souvent associé à des micas (Figure IV-13c-d).

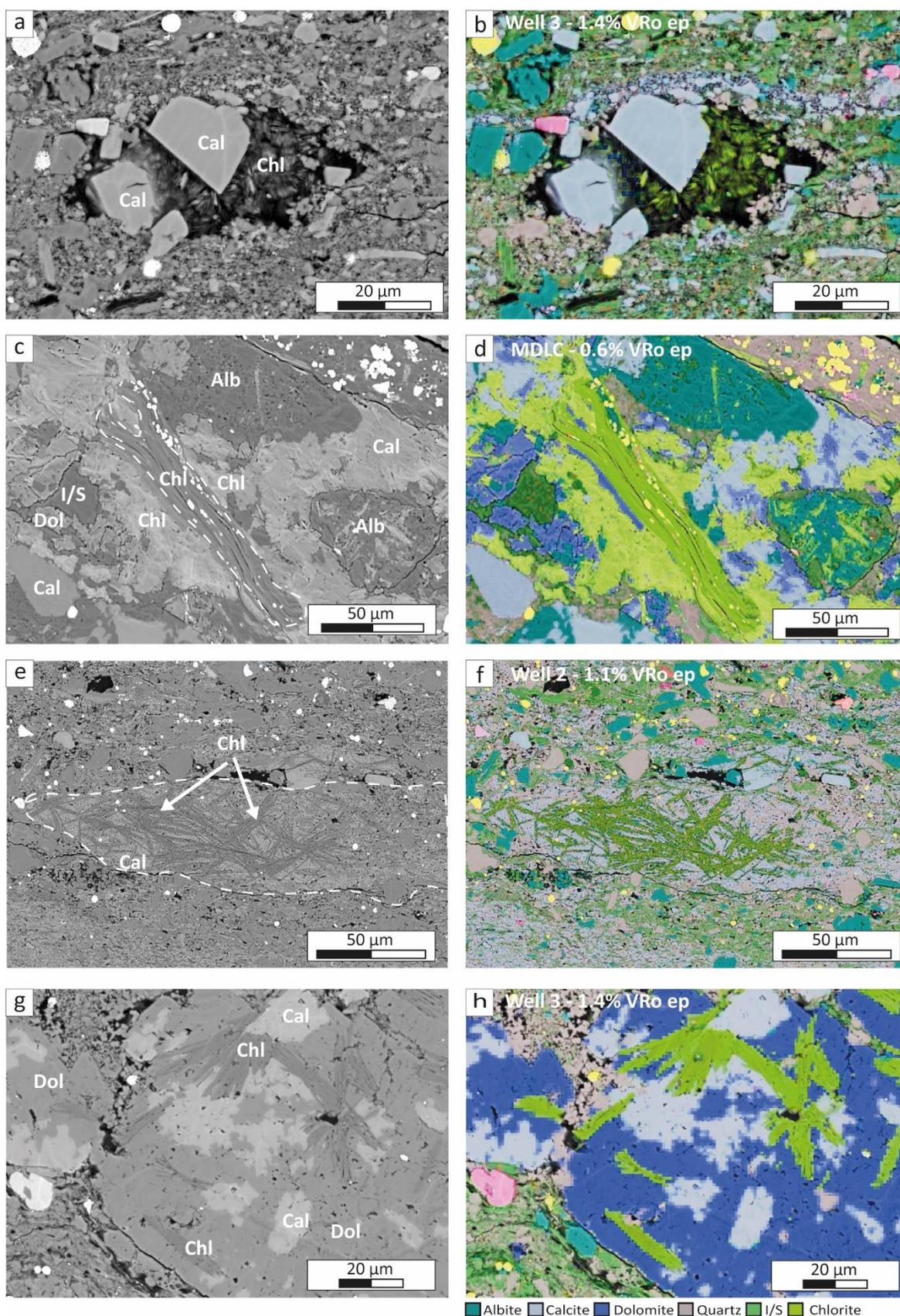
#### Origine Authigène

La chlorite se présente généralement sous forme de ciment, de remplacement et de remplissage de porosité intragranulaire. Les échantillons de terrain (VRO eq ~ 0.6%) permettent de mettre en évidence la chloritisation de la kaolinite présente dans les porosités intragranulaires liées aux bioclastes (Figure IV-12c-d). Dans ces échantillons, la chlorite se forme au contact de la kaolinite et ne présente pas de continuité cristallographique. Aucun reliquat de kaolinite n'est observé dans la structure de la chlorite. Dans les échantillons de puits (VRO eq  $\geq 0,7\%$ ), les assemblages kaolinite/chlorite n'ont pas été observés. Dans les échantillons plus matures, la chlorite (5 à 20  $\mu\text{m}$ ) peut être mise en évidence seule, en remplissage de porosité (Figure IV-13a-b).

La chlorite se présente également sous forme de feuillets ou d'ensemble de feuillets, distincts ou inter-digités avec des grains de mica (muscovite/biotite) (Figure IV-13c-d). Dans les échantillons de terrains riches en débris volcaniques, de grandes zones de remplissages/remplacements de chlorite peuvent être mises en évidence probablement associées à l'altération du verre et des minéraux détritiques (Figure IV-13c-d).

De telles observations sont également mises en évidence dans les pellets (Figure IV-13e-f), bioclastes et aussi dans la micro-porosité matricielle (Figure IV-13g-h). La chlorite présente alors une texture fibreuse avec des cristaux plats allongés formant des feuillets de 2 à 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et pouvant atteindre 10 à 50  $\mu\text{m}$  de longueur (Figure IV-13e-f-g-h). Ces chlorites sont souvent associées à de la dolomite et des calcites authigènes.

Une première phase de chloritisation semble être mise en place avec l'altération des produits volcaniques et des micas, ainsi qu'en remplissage de porosité primaire (Figure IV-13a-b-e-f). Une seconde phase de chloritisation semble plus tardive car la chlorite remplace la calcite et remplit les porosités secondaires inter-cristallines entre le quartz et la calcite dans la matrice (Figure IV-13e-f). La chlorite coupe également la calcite et la dolomie (Figure IV-13g-h), elle serait donc également postérieure à la phase de dolomitisation.



**Figure IV-13 :** Images BSE (gauche) et Qemscan (droite) de Chlorite. Images (a) et (b) d'un fantôme de bioclaste remplis de chlorite et de cristaux rhomboédriques de calcite. Images (c) et (d) d'un ciment de chlorite associé à un mica chloritisée (ligne pointillée) et de chlorites remplissant la porosité secondaire d'une albite. Images (e) et (f) d'un pellet (ligne pointillée) partiellement chloritisé formant des feuillets de 2 à 10 µm d'épaisseur et pouvant atteindre 10 à 50 µm de longueur. Images (g) et (h) de feuillets de chlorite associés à de la dolomite et de la calcite. Chl (Chlorite), Dol (Dolomite), Cal (Calcite), Alb (Albite), I/S (Illite/Smectite).

### I.2.2 Quartz

Le quartz qui représente ( $26\% \pm 4,5\%$  en moyenne dans l'ensemble des faciès étudiés) est présent à la fois sous forme de composants détritiques et sous forme de minéraux authigènes.

#### **I.2.2.a Origine détritique**

Une partie des quartz détritiques de la Vaca Muerta sont constitués de grains monocristallins angulaires à sub-angulaires dont la taille varie entre 5 et 50  $\mu\text{m}$  (Figure IV-14a-b). Ils se retrouvent dans tous les faciès étudiés mais leur proportion est plus importante dans les échantillons terrains (MDLC) que dans les échantillons de puits possiblement dû à la position plus proximale et à la localisation plus occidentale de l'affleurement.

#### **I.2.2.b Origine biogénique**

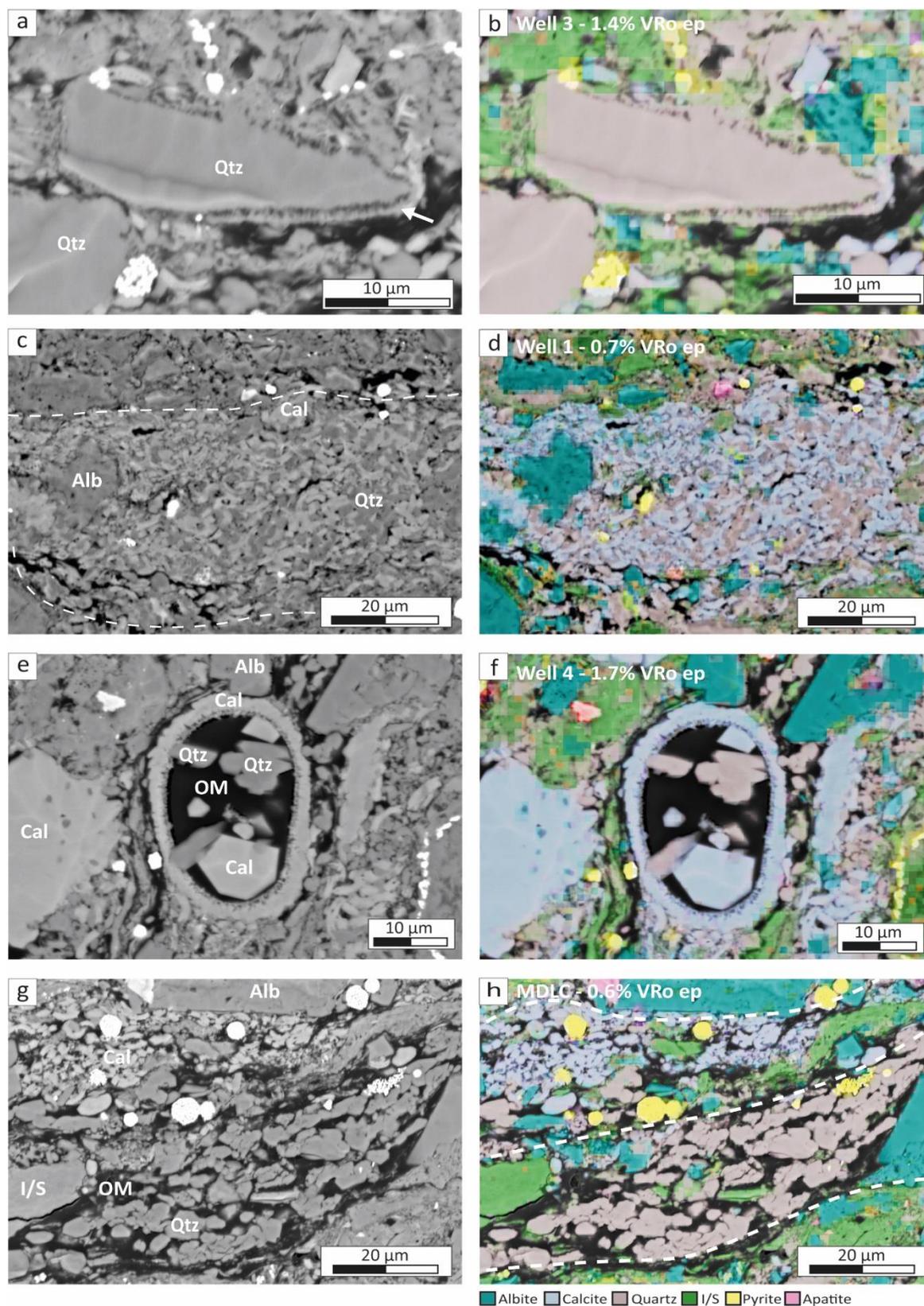
Les radiolaires constituent la forme dominante de quartz d'origine biogénique mais d'autres organismes comme les spicules d'oursin ont été identifiés. Les radiolaires sont très abondants dans l'ensemble de la colonne stratigraphique et présentent des morphologies arrondies à sphériques avec des diamètres allant de 10 à 50  $\mu\text{m}$  (Figure IV-14e-f). L'ancien test opalin de ces organismes est systématiquement remplacé par de la calcite

#### **I.2.2.c Origine authigène**

Le quartz authigène se présente en remplissage de porosité ou de surcroissances autour de grains détritiques.

Des surcroissances de quartz peuvent être mises en évidence sur certains grains détritiques d'origine terrigène (Figure IV-14a-b).

Dans les faciès distaux, les micro-quartz dispersés dans la matrice sont très courants et se présentent sous forme de petits cristaux automorphes ( $< 1$  à  $5 \mu\text{m}$ ) ou sous forme de patches xénomorphes plus grands ( $5$  à  $50 \mu\text{m}$ ). Ces quartz remplissent les porosités intergranulaires de la matrice mais également les porosités intragranulaires comme dans les radiolaires et pellets (Figure IV-14c-d-e-f).



*Figure IV-14 : Images BSE (gauche) et Qemscan (droite) de quartz. Images (a) et (b) de deux grains détritiques de quartz dont un présente une surcroissance de quartz (flèche blanche). Images (c) et (d) d'un pellet (ligne pointillée) présentant des micro-quartz remplissant les porosités intergranulaires entre les débris de coccolithes. Images (e) et (f) d'un radiolaire présentant un remplissage par des microquartz automorphes, de la calcite rhomboédrique et de la matière organique. Images (g) et (h) BSE d'un regroupement de micro-quartz automorphes formant un alignement parallèle aux plans de stratification (pointillés blancs) et associé à de la matière organique. Qtz (Quartz), Cal (Calcite), Alb (Albite), I/S (Illite/Smectite), OM (matière organique).*

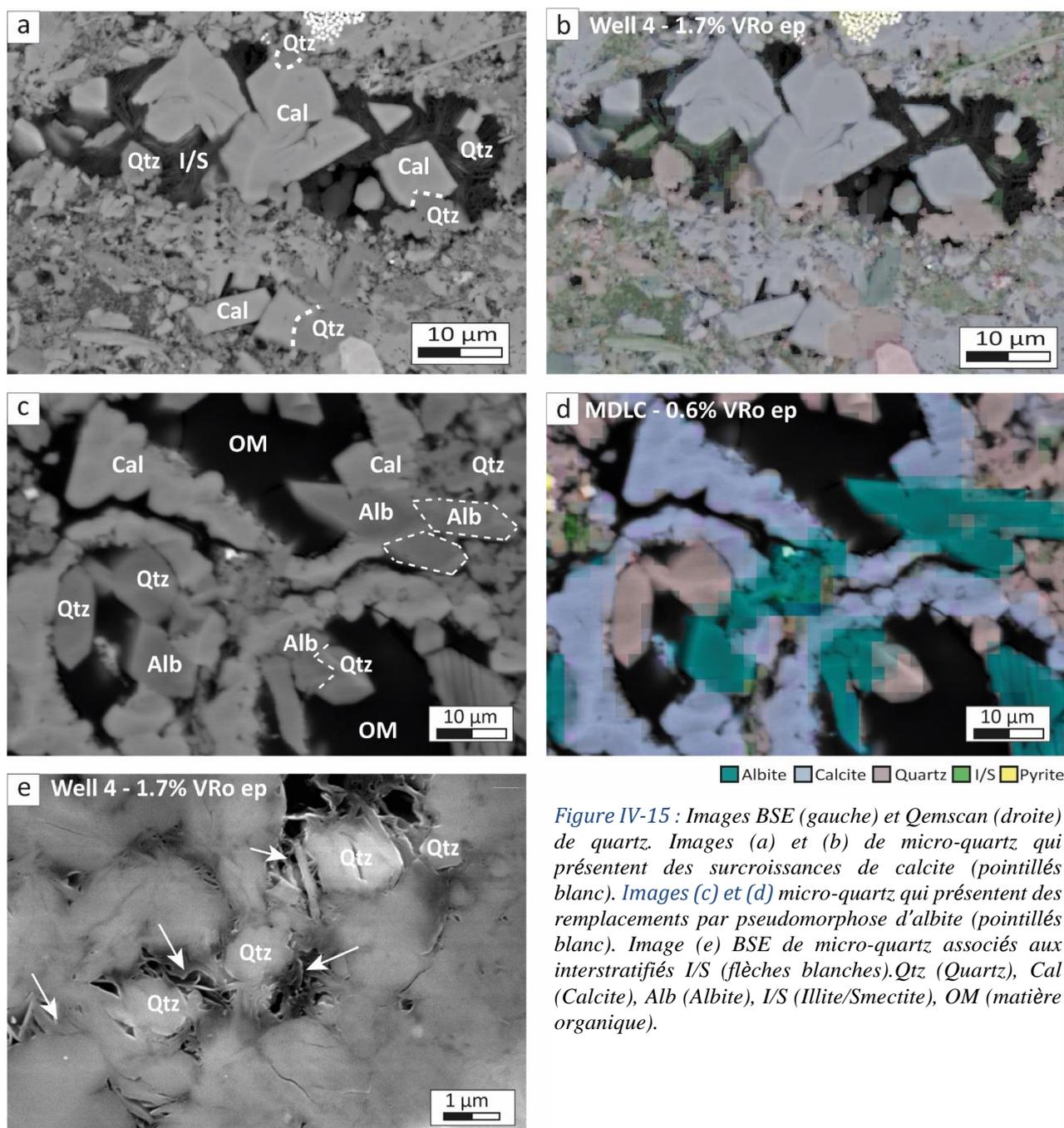


Figure IV-15 : Images BSE (gauche) et Qemscan (droite) de quartz. Images (a) et (b) de micro-quartz qui présentent des surcroissances de calcite (pointillés blanc). Images (c) et (d) micro-quartz qui présentent des remplacements par pseudomorphose d'albite (pointillés blanc). Image (e) BSE de micro-quartz associés aux interstratifiés I/S (flèches blanches). Qtz (Quartz), Cal (Calcite), Alb (Albite), I/S (Illite/Smectite), OM (matière organique).

Dans les faciès riches en matière organique (Fa1/F2, Fb), des regroupements de micro-quartz automorphes (2 à 10  $\mu\text{m}$ ), parallèles à la stratigraphie sont aussi identifiables. Ils forment des alignements de taille variable (30 à plus de 100  $\mu\text{m}$ ) souvent associés avec de la matière organique (Figure IV-14g-h). Contrairement aux micro-quartz dispersés de manière plus ou moins uniforme dans la matrice, ces agrégats présentent des limites bien définies.

Des micro-quartz authigènes, automorphes à sphériques, de taille submicrométrique ( $<1$  à  $3 \mu\text{m}$ ) associés aux interstratifiés illite/smectite de la matrice sont identifiables (Figure IV-15e). Ils se présentent sous forme de grains discrets ou d'ensembles de grains formant des patches de tailles variables entrecroisés avec les feuillets d'illite/smectite.

Le quartz authigène semble présenter deux phases diagénétiques distinctes. Une phase précoce liée aux remplissages intergranulaires de la matrice mais également intragranulaires de bioclastes (pellets, radiolaires). Les micro-quartz localisés entre les débris de coccolithes sont mis en place lors de la diagénèse précoce car ils protègent ces derniers des effets de la compaction (Figure IV-14c-d). Le fait que ces micro-quartz présentent des surcroissances de calcite et des remplacements par pseudomorphose d'albite montrent qu'ils sont probablement antérieurs aux processus d'albitisation et de calcitisation (Figure IV-15). La seconde phase plus tardive est liée aux processus d'illitisation et à la formation de grains/patches entrecroisés avec les feuillets d'illite (Figure IV-15e).

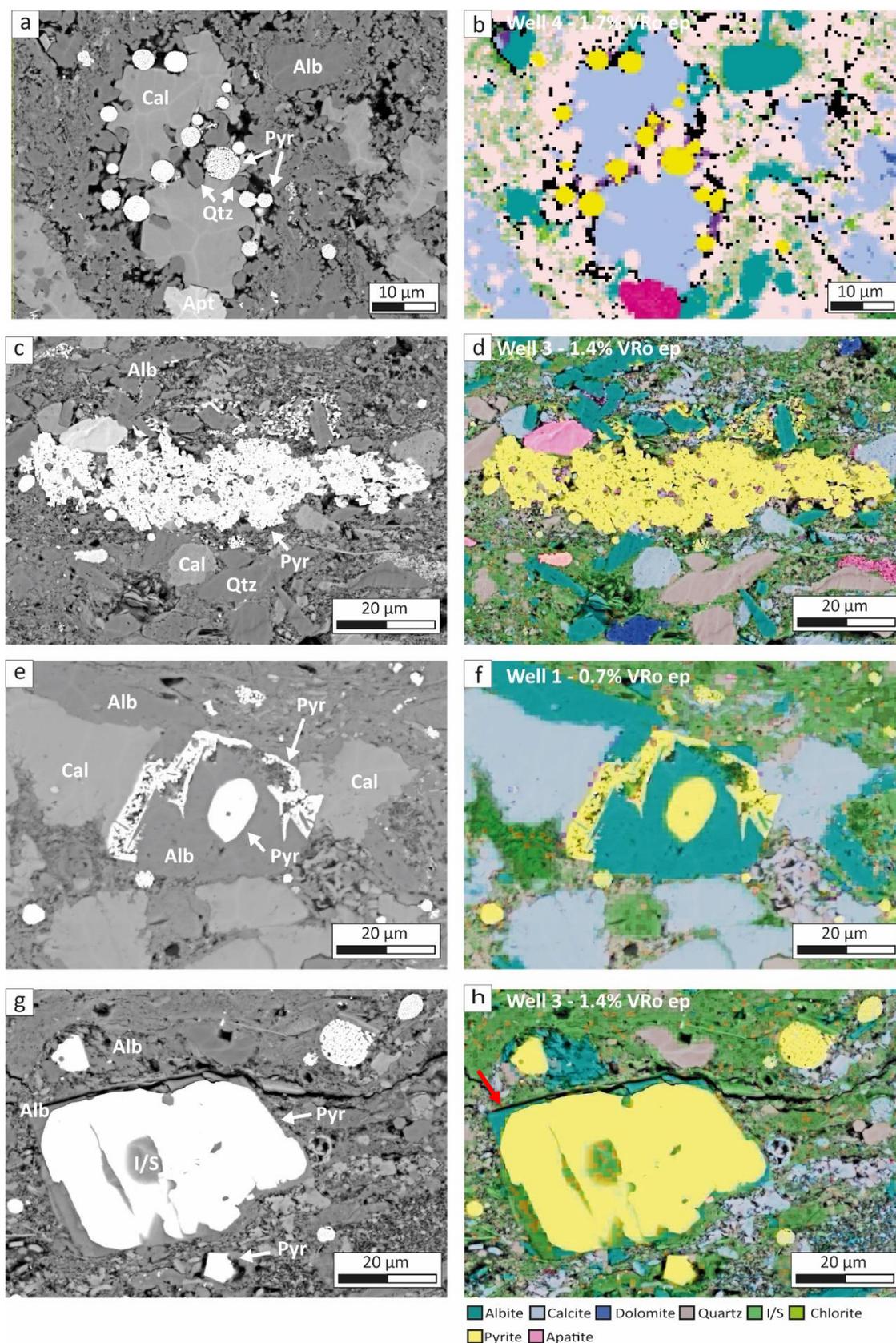
### I.2.3 Pyrite

La pyrite se retrouve dans tous les échantillons de la Vaca Muerta ( $3\% \pm 1.7\%$  en moyenne dans l'ensemble faciès étudiés). Elle se présente sous trois morphologies : framboïdale, xénomorphe et automorphe.

Les pyrites framboïdales peuvent être dispersées dans la matrice ou bien concentrées dans les lamines riches en matière organique. Selon leurs morphologies, elles peuvent être classées en deux catégories. La première, la plus commune dans cette étude, consiste en des agrégats sphériques serrés de microcristaux de taille uniforme allant de  $2$  à  $20 \mu\text{m}$  (Figure IV-16a-b). La seconde catégorie de pyrites framboïdales est constituée d'agrégats non sphériques, peu compacts de microcristaux automorphes de taille variable.

La pyrite xénomorphe se présente souvent associée avec les bioclastes et en périphérie de grains ou d'ensemble de grains d'albite (Figure IV-16e-f). Certaines formes présentent des remplacements en pseudomorphoses partielles permettant la conservation de la texture d'origine de bioclastes ou encore de microfossiles (Figure IV-16c-d).

La pyrite automorphe de forme se présente sous forme de cristaux individuels de taille variable ( $< 10 \mu\text{m}$  à  $50 \mu\text{m}$ ) et se localise le plus souvent en remplissage de porosité dans la matrice ou les bioclastes. Elle se présente également associée aux cristaux d'albite et de quartz détritiques (Figure IV-16e-f-g-h).



*Figure IV-16: Images BSE (gauche) et Qemscan (droite) de pyrite. Images (a) et (b) de pyrites framboïdales remplissant la porosité. Images (c) et (d) d'un remplacement en pseudomorphose par la pyrite des fragments de coccolithes dans un pellet. Images (e) et (f) d'un grain d'albite présentant des remplacements par de la pyrite de forme cubique en son centre et de pyrite xénomorphe sur sa périphérie. Image (g) et (h) d'un plagioclase presque totalement pyritisé présentant des surcroissances d'albite (flèche rouge). On observe également des pyrites automorphes en remplissage de la porosité (flèches blanche). Pyr (Pyrite), Qtz (Quartz), Cal (Calcite), Alb (Albite), I/S (Illite/Smectite).*

Les pyrites xénomorphes associées aux feldspaths plagioclases qui peuvent être pyritisés totalement ou partiellement, pourraient être lié aux processus d'altération des feldspaths plagioclases. Les pyrites en périphérie des grains d'albite semblent postérieures au processus d'albitisation.

#### I.2.4 Apatite

L'apatite ( $1\% \pm 0.3\%$  en moyenne dans l'ensemble faciès étudiés) est présente à la fois sous forme de composants biogéniques et sous forme de minéraux authigènes.

##### **I.2.4.a Origine biogénique**

L'apatite biogénique est liée aux fragments d'écailles de poisson et peut présenter des altérations et des remplacements par de la calcite (Figure IV-17a-b).

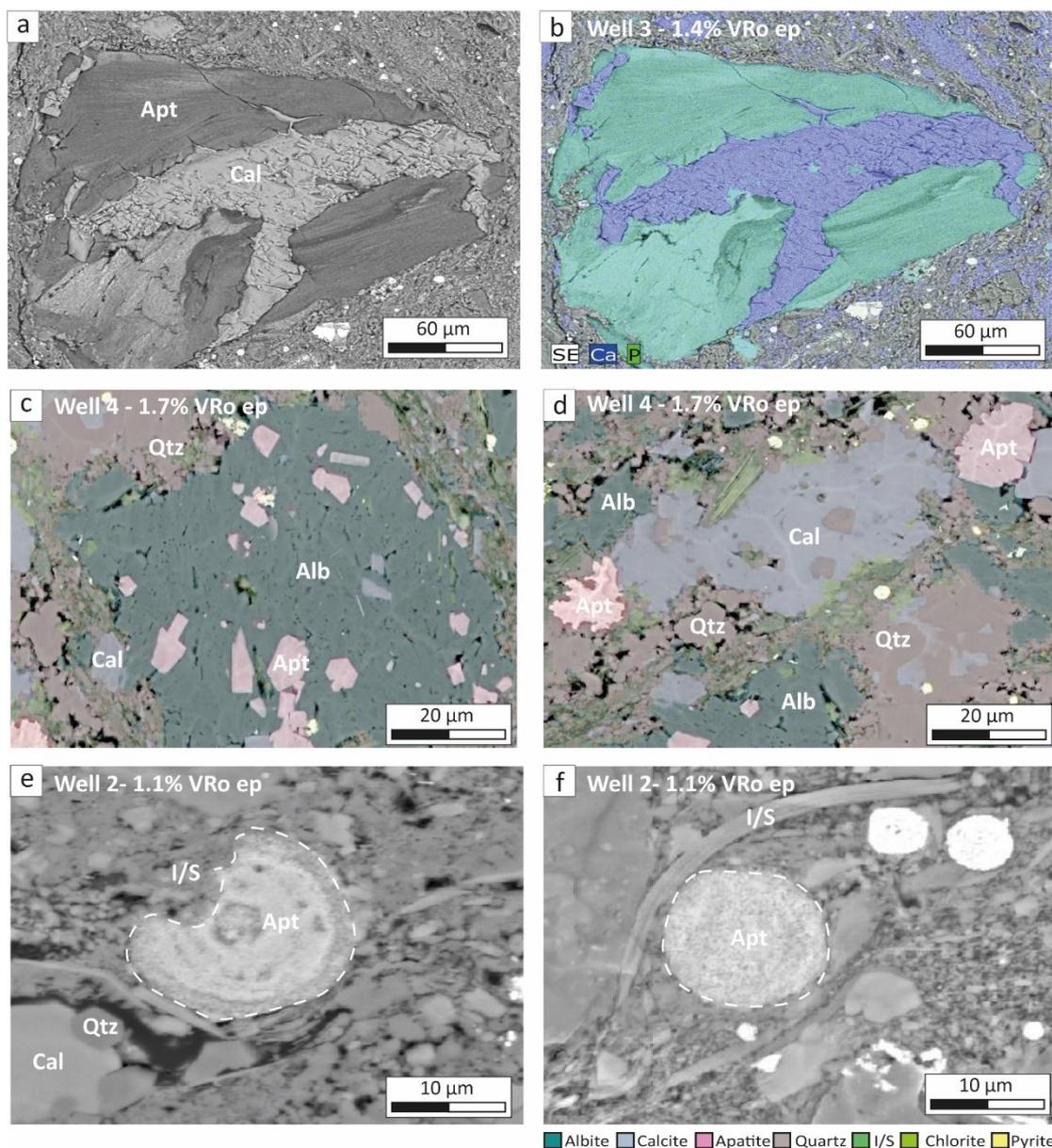
##### **I.2.4.b Origine authigène**

Des cristaux automorphes d'apatite ( $< 20 \mu\text{m}$ ) se présentent sous forme de cristaux individuels en remplissage de porosité secondaire dans les grains d'albite (Figure IV-17c).

Des cristaux xénomorphes ( $< 5$  à  $50 \mu\text{m}$ ) s'observent dispersés dans la matrice souvent en association avec de la calcite, pyrite et interstratifiés I/S en remplissage de porosité (Figure IV-17d). Ils peuvent présenter des marques de dissolution.

Des micronodules ( $< 10 \mu\text{m}$  à  $30 \mu\text{m}$ ) associés à des déformations de laminations sont également mis en évidence (Figure IV-17e-f). Comme pour les cristaux xénomorphes certains micronodules présentent des dissolutions partielles.

L'apatite semble une phase précoce, les micro-nodules étant mis en place avant les processus de compaction. L'altération de ces derniers en interstratifiés I/S montre que ces nodules sont antérieurs au processus d'illitisation (Figure IV-17). Les apatites automorphes englobées dans les grains d'albite pourraient avoir précipité dans la porosité liée à la dissolution du feldspath d'origine, avant leur albitisation. Elles pourraient s'agir également d'inclusions d'apatite automorphe dans des feldspaths.



**Figure IV-17 :** Image (a) BSE d'une écaille de poisson en apatite. Cette dernière est altérée et partiellement remplacée par de la calcite. (b) Cartographie élémentaire Quantax de (a). Image (c) Qemscan d'un grain d'albite présentant des cristaux automorphes d'apatite remplissant la porosité intra-granulaire du grain. (d) Image Qemscan de cristaux xénomorphes d'apatite remplissant les microporosités associées à la calcite. Les bords discontinus de ces apatites montrent une dissolution partielle de ces dernières. Images (e) et (f) BSE de micronodules présentant des zonations et une dissolution partielle. Apt (Apatite), Qtz (Quartz), Cal (Calcite), Alb (Albite), I/S (Illite/Smectite).

### I.2.5 Albite

L'albite ( $12\% \pm 3.7\%$  en moyenne dans l'ensemble faciès étudiés), se présente majoritairement en remplacement par remplacements en pseudomorphose des feldspaths (Figure IV-18a-b-c-d-e-f). Dans les échantillons de puits, l'albite est le seul feldspath qui subsiste. Cependant la présence initiale de feldspath potassique dans les échantillons de puits qui présentent des maturités importantes, est fortement suggérée par les échantillons de terrain de maturité inférieure (0.6 % VRo eq), qui présentent des microclines et feldspaths potassiques partiellement albitisés ( Figure IV-18a-b).

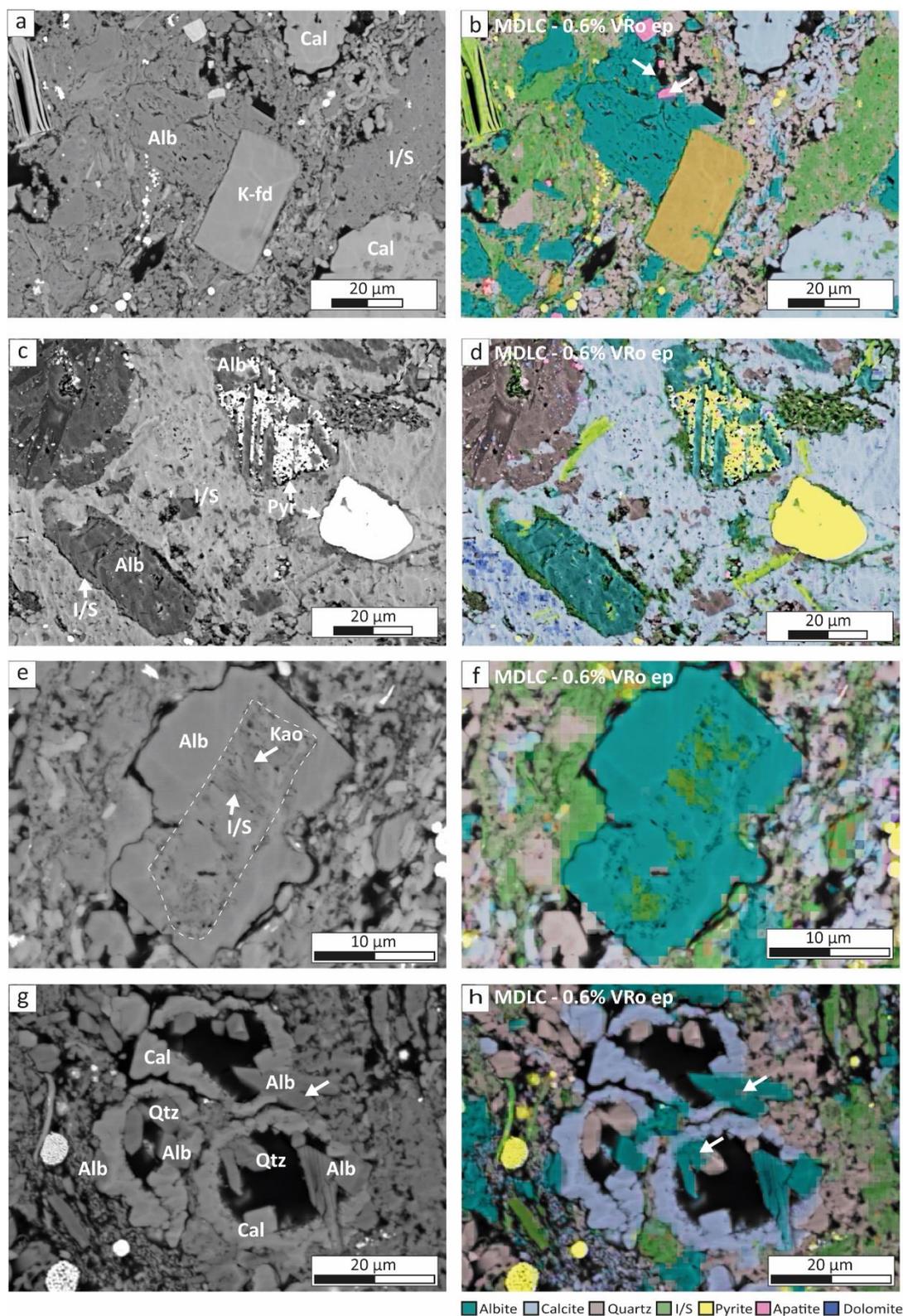
Certains grains d'albite se présentent en patchs constitués de plusieurs microcristaux d'albite de morphologie xénomorphe à subautomorphe allant d'1  $\mu\text{m}$  à 50  $\mu\text{m}$ , et qui s'assemblent partiellement (Figure IV-18a-b-c-d). Les microporosités secondaires de ces ensembles sont généralement remplies par des pyrites et/ou apatites et/ou de la matière organique.

D'autres grains d'albite sont plus uniformes mais présentent des marques d'altération (illitisation, porosité secondaire) notamment au niveau des macles du minéral d'origine (Figure IV-18c-d-e-f).

L'albite est également présente sous forme de surcroissances le long des grains albitisés (Figure IV-18e-f). Elle se distingue des grains albitisés de par ses contours rectilignes sans marques d'altérations.

L'albite s'observe également en remplissage de porosité de la matrice et des bioclastes comme les radiolaires et les pellets. Les cristaux sont individuels avec une morphologie automorphe à subautomorphe de 1 à 10  $\mu\text{m}$  (Figure IV-18g-h).

L'albite est antérieure au processus de pyritisation (Figure IV-18c-d), mais également de calcitisation (Figure IV-9) et dolomitisation (Figure IV-10a-b).



**Figure IV-18 :** Images BSE (gauche) et Qemscan (droite) d'albite. a, b) Image d'un microcline commençant à s'albitiser et d'un patch d'albite constitué de plusieurs microcristaux d'albites et présentant de l'apatite et de la matière organique (flèches blanches) dans sa porosité secondaire. c, d) Image de grains d'albite présentant des marques d'altérations (illitisation, pyritisation, porosité secondaire) notamment au niveau des macles du minéral et en périphérie du minéral d'origine. e, f) Image d'un grain d'albite (pointillés) présentant des marques d'altération (illitisation/kaolinisation) et une surcroissance d'albite sur sa périphérie. g, h) Image de radiolaires présentant des cristaux automorphes d'albite remplissant la porosité intra granulaire. Ces cristaux se développent en remplaçant partiellement la calcite et le quartz (flèche blanche). Alb (Albite), K-fd (microcline), Pyr (Pyrite), Qtz (Quartz), Cal (Calcite), I/S (Illite/Smectite).

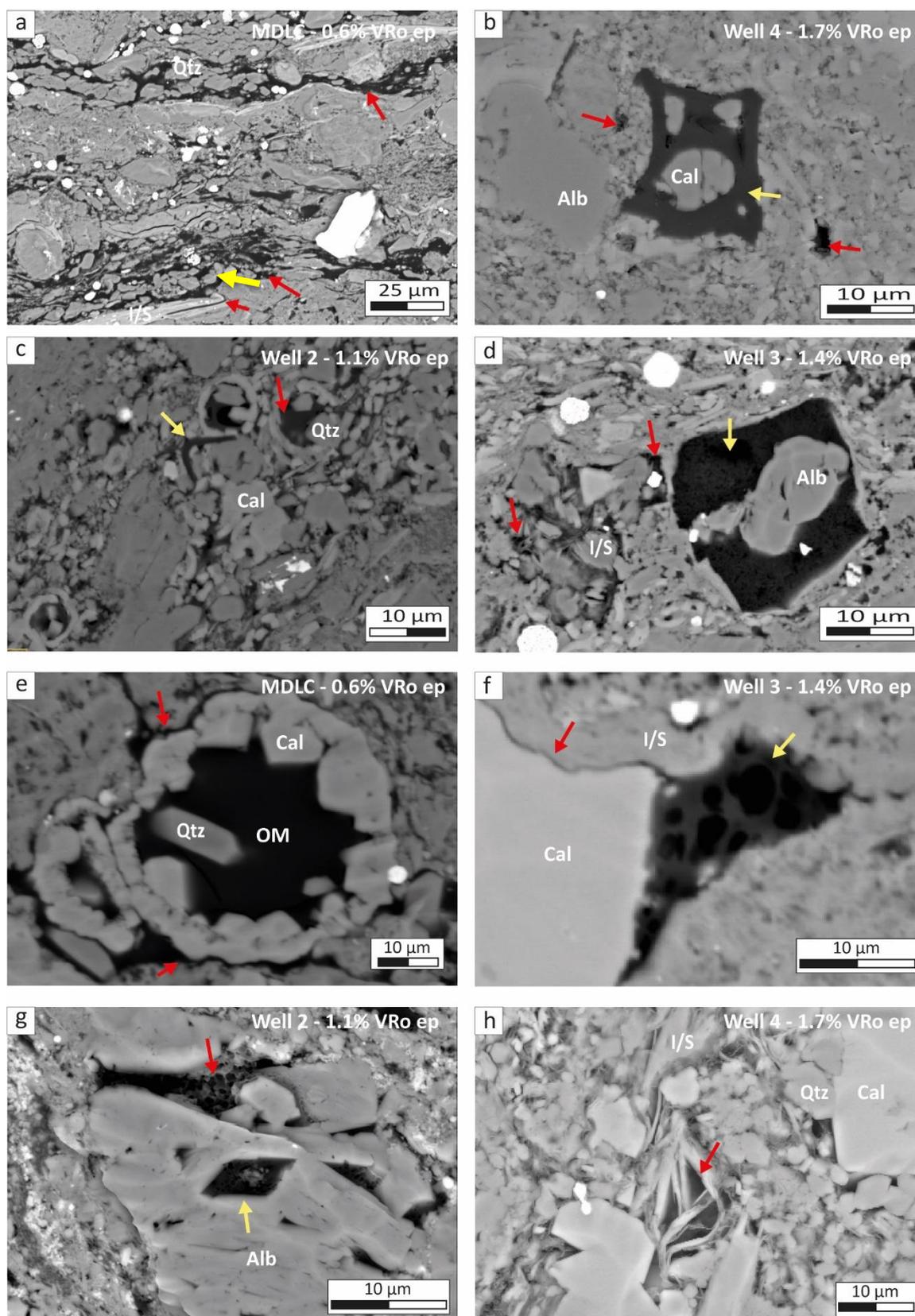
### I.2.6 La matière organique

La matière organique dans la Vaca Muerta se présente principalement de manière amorphe entre les différents grains (Figure IV-19). Des débris végétaux peuvent être observés mais il reste minoritaire (Figure IV-19b).

Certains échantillons présentent des laminations de matière organique parallèle à la stratification pouvant être légèrement ondulés et plus ou moins continues (Figure IV-19a). Ces laminations sont principalement disposées entre les débris calcaires et les pellets, composés principalement de coccolithes, et les micro-quartz (Figure IV-19a). Cette matière organique peut être des reliquats de kérogène compressé par la compaction mécanique.

Dans certain cas la matière organique est étroitement liée aux débris de coccolithes, I/S, kaolinite, quartz, calcite et albite qui composent la matrice des échantillons (Figure IV-19b-d-h). Cette matière organique migrée remplit la porosité primaire liés aux microfossiles (coccolithes et radiolaires) (Figure IV-19c-e), et la porosité entre les différents grains (inter particulaire) (Figure IV-19b-c-d-f-h), et dans les grains (intra particulaire) (Figure IV-19g-h).

La matière organique peut présenter une surface homogène (Figure IV-19a-b), un aspect spongieux (Figure IV-19d-g) et des pores (<1µm à 4 µm) appelés organopores (Figure IV-19f).



**Figure IV-19 :** Images BSE de matière organique (OM) : (a) laminations d'OM compactées (flèche rouge) et OM entre les feuillets d'un mica illitisé (flèche jaune). (b) Particules d'OM présentant une surface homogène (flèche jaune) et OM migrée dans des pores entre des grains détritiques de calcite, quartz et d'I/S authigènes (flèche rouge). (c) OM migrée entre les débris de coccolithes, quartz et albite authigènes (flèche rouge) et particule d'OM de forme irrégulière avec une surface homogène (flèche jaune). (d) OM migrée entre des feuillets I/S (Flèche rouge) et OM spongieuse remplissant une porosité moldique (flèche jaune). OM remplissant la porosité primaire d'un radiolaire et l'espace entre le radiolaire et la matrice (flèche rouge). (f) OM présentant des organopores et remplissant la porosité liée à la dissolution d'un grain de calcite. (g) OM spongieuse (flèche rouge) remplissant la porosité de secondaire d'un grain d'albite (flèche jaune). (h) OM associés à des feuillets d'I/S. Alb (Albite), Qtz (Quartz), Cal (Calcite), I/S (Illite/Smectite).

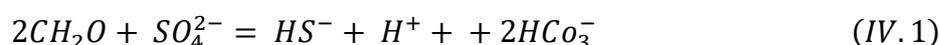
## ***II Séquence paragenétique et discussion***

Dans cette partie, les processus diagénétiques mis en évidence dans la Vaca Muerta par nos observations MEB sont discutés et mis en relation les uns avec les autres afin de construire une séquence paragenétique. Ainsi les processus diagénétiques précoces (processus affectant les sédiments influencés par l'eau de mer en proche surface (< 70°C), seront décrits dans un premier temps. Suivront dans un second temps les processus diagénétiques d'enfouissement liés aux processus tardifs affectant les sédiments en profondeur (> 70 °C).

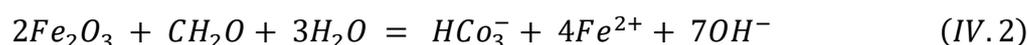
### **II.1 Processus diagénétiques précoces (Eogenèse)**

#### II.1.1 Pyrite

Les pyrites framboïdales sont très courantes dans les faciès étudiés. Le soufre des pyrites provient du soufre présent initialement sous la forme de sulfate dissous ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) dans la porosité (en domaine marin), mais réduit par sulfato-réduction (BSR) en  $\text{HS}^-$  (Eq. IV.1) (Raiswell and Canfield, 1998; Taylor and Macquaker, 2000, 2014).



Le fer des pyrites est ferreux et provient du  $\text{Fe}^{2+}$  de l'eau interstitielle (initialement présent ou issus de la dissolution de phases minérales), ou de fer ferrique réduit par des processus de réduction bactérienne du fer (Eq. IV.2) (Raiswell and Canfield, 1998; Taylor and Macquaker, 2000, 2014).



Les pyrites se développent par nucléation et la croissance de microcristaux qui s'agrègent et s'incorporent en framboïdes au niveau du front redox (Berner, 1970; Schieber, 2002; Dowey and Taylor, 2019). Ce minéral est donc un bon indicateur des conditions paléoenvironnementales anoxiques à euxiniques pouvant précipiter aussi bien dans la colonne d'eau que dans les premiers centimètres/mètres des sédiments (Wilkin and Barnes, 1997; Schieber, 2002). Dans le cas de la Vaca Muerta, les pyrites framboïdales s'observent aussi bien dans la matrice qu'associées aux porosités internes de bioclastes et sont donc associées à l'oxydation de la matière organique.

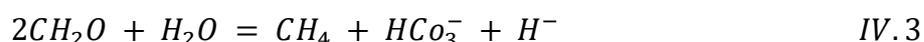
De petits cristaux de pyrite automorphes (< 1 à 10  $\mu\text{m}$ ) associés avec les minéraux argileux et les bioclastes sont également mis en évidence. Ils sont présents autour et entre les grains et les feuillettes d'argile constituant la matrice mais ils ne semblent pas remplacer ces derniers. Cette morphologie de pyrite est minoritaire et cohabite avec les pyrites framboïdales. Leurs formations peuvent découler de l'appauvrissement du milieu en fer ferreux, suite à la formation des pyrites

framboïdales, et à la diminution de la vitesse de la réaction de réduction des sulfates. Dans ce cas des cristaux automorphes de pyrite sont plus susceptibles de nucléer et de croître (Berner, 1970; Raiswell and Canfield, 1998; da Costa et al., 2020).

Les pyrites xénomorphes se présentent en remplissage de porosité ou remplacement associés à la matrice et aux bioclastes. Dans certains échantillons, la pyrite remplace en pseudomorphose des coquilles d'ammonite, des microfossiles ou encore des pellets. Ce type de remplacement est considéré comme diagénétiquement précoce et semble indiquer une réaction couplée entre la dissolution des carbonates et le remplacement par la pyrite afin de conserver la morphologie des bioclastes (Morad et al., 2000; Dowe and Taylor, 2019).

### II.1.2 Calcite

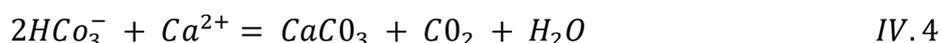
Durant la diagénèse précoce, la composition de l'eau interstitielle change et s'acidifie en raison de l'oxydation microbienne de la matière organique dans les sédiments. Les réactions de sulfato-réduction (Eq. IV.1), ainsi que la méthanogénèse (Moore et al., 2004; Macquaker et al., 2014) (Eq. IV.3) sont les réactions principales qui contribuent à cette acidification :



Ces conditions provoquent généralement la dissolution de l'aragonite et de la calcite magnésienne constituant les bioclastes notamment les ammonites (Buchardt and Weiner, 1981), qui recristallisent sous forme de calcite minérale plus stable sur le plan thermodynamique dans ces conditions (Johannes and Puhan, 1971; Perdikouri et al., 2011). La présence de recristallisation de pellets et de bioclastes en micrite dans les faciès Fc et Fd riches en calcite montre qu'une quantité significative de calcite/aragonite biogénique a été recristallisée pendant cette diagénèse précoce (Figure IV-8a-b).

Par ailleurs, la préservation des morphologies de coccolites dans les pellets dans certains échantillons des faciès Fb et Fa1/a2 montre que ces conditions n'ont pas entraîné de dissolution ou recristallisation de la calcite pauvre en magnésium qui les compose (Jurkowska et al., 2019) (Figure IV-20a).

En revanche, la réduction des sulfates et la méthanogénèse augmentent l'alcalinité par la libération d'ions bicarbonates ( $HCO_3^-$ ) qui tamponnent l'acidification (Eq. IV.1 et 3.IV). Les ions  $HCO_3^-$  peuvent par la suite, en présence de calcium dissous ( $Ca^{2+}$ ), conduire à la précipitation de calcite ( $CaCO_3$ ) (Berner, 1970; Dowe and Taylor, 2019) (Eq. IV.4).



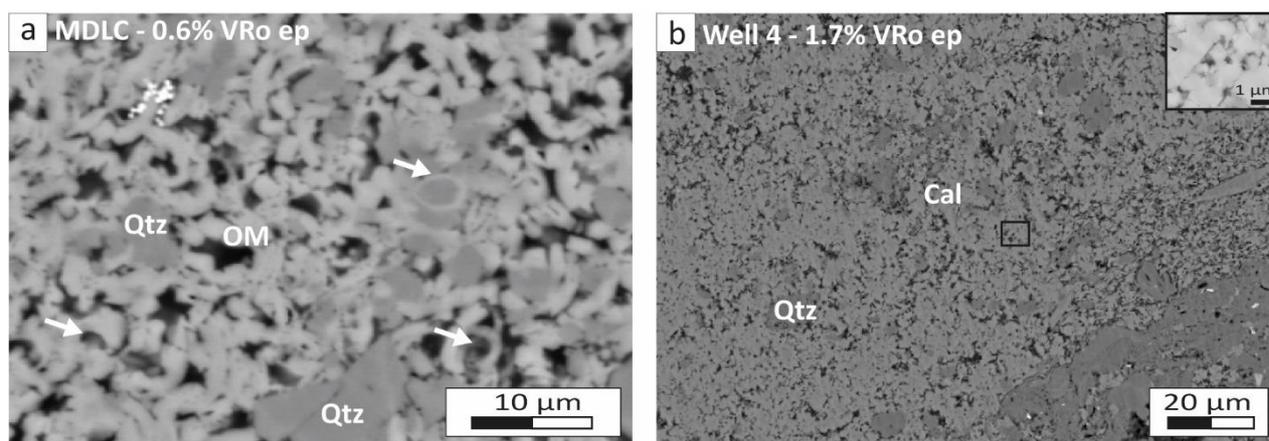


Figure IV-20 : (a) Images BSE de coccolithes préservé dans les pellets Fb et Fa1/a2 et présentant de la matière organique dans les microporosités. (b) Images BSE de pellet avec des fragments de coccolithes et contenant des petits cristaux de calcite dans la porosité intragranulaire (agrandissement rectangulaire noir). Qtz (Quartz), Cal (Calcite), OM (Matière organique).

Ainsi les petits cristaux automorphes à xénomorphes dispersés dans la matrice et/ou dans les microporosités intragranulaires des pellets peuvent résulter de ces processus (Figure IV-20b). Une forte activité bactérienne associée à des sédiments riches en matière organique en condition anoxique peut donc contribuer à la conservation des coccolites et à la précipitation de calcite dans la porosité intragranulaire des pellets les rendant plus résistants à la compaction.

Les radiolaires remplacés par la calcite dans nos échantillons montrent que ce processus de remplissage de porosité est précoce, avant les processus de compaction qui auraient effacé les morphologies fines de ces microfossiles (Figure IV-8c-d-e-f). Le calcium dissous augmente la solubilité de la silice lorsque le pH augmente (Dove, 1999; Dowe and Taylor, 2019). Ainsi la précipitation précoce de calcite, probablement liée aux processus de sulfato-réduction et de méthanogenèse, semble avoir accompagné la dissolution des silicates des radiolaires.

Ces interprétations sont cohérentes avec les analyses menées par Rosario Lanz et al., (2021) sur les ciments de calcite de la Vaca Muerta, qui démontrent le caractère précoce de la calcite automorphe à xénomorphe dispersée dans la matrice. Les valeurs isotopiques (carbone et oxygène) constatées par ces auteurs montrent que la calcite dispersée s'est mise en place dans un environnement marin associé à un climat tropical, avec une précipitation influencée par la matière organique lors de processus diagenétiques précoces. Nos mesures à la SIMS sur la calcite de quelques radiolaires ainsi que sur le ciment de cendres cimentées (Chapitre V) vont dans le même sens et présentent la même tendance que la calcite C1 présenté par Rosario Lanz et al., (2021) (Figure IV-21).

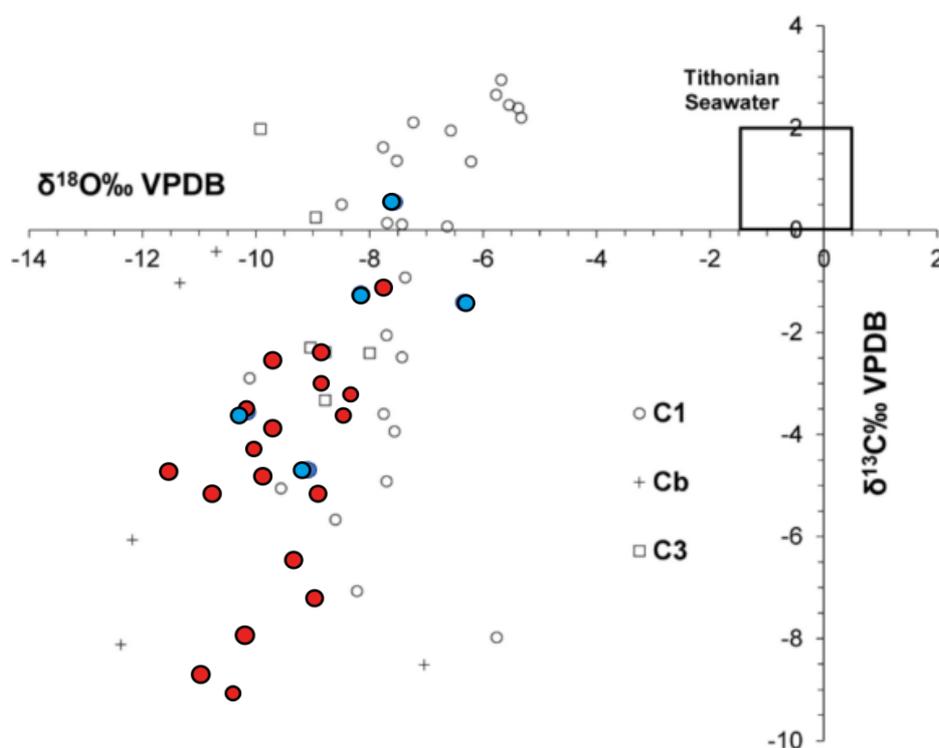


Figure IV-21 : Graphique issu de Rosario Lanz et al., (2021) présentant les résultats isotopiques de l'oxygène et du carbone sur les ciments de calcite de la Vaca Muerta. C1 Correspond au ciment précoce, Cb à la calcite des microfossiles et C3 à la calcite contenue dans les fractures. Les ronds bleus correspondent aux mesures SIMS que nous avons effectuées sur le ciment calcitique de 5 radiolaires, les ronds rouges correspondent aux mesures effectuées sur le ciment calcitique de cendres cimentées (Rutman et al. 2021).

Par ailleurs les observations MEB ont montré qu'au sein d'un même radiolaire plusieurs phases de calcite pouvaient être mises en évidence (Figure IV-8c-d-e-f). Certaines résultent vraisemblablement de processus diagenétiques plus tardifs qui seront décrits postérieurement dans ce chapitre.

### II.1.3 Apatite

La précipitation d'apatite résulte généralement d'une augmentation de la concentration en phosphate dans les eaux interstitielles au cours de la diagenèse précoce (Föllmi, 1996). Cet enrichissement en phosphate peut être lié à différents processus comme la dissolution de matériel squelettique, la décomposition de la matière organique, et la libération du phosphore lors du cycle redox du phosphore par le fer (O'brien et al., 1990; Ruttenberg and Berner, 1993).

Les remplacements en pseudomorphose des carbonates de bioclastes par l'apatite et les micro-nodules sont principalement visibles à la base de la formation de la Vaca Muerta (Seq 25-1 ou « hot shales », pour les puits et premier mètre de terrain) (Figure IV-17e-f).

L'enrichissement en phosphate dans ces niveaux peut être lié à une chute du niveau marin qui a permis la remobilisation et la concentration de particules phosphatiques ou encore par des intervalles transgressifs majeurs avec des phénomènes d'upwelling (Föllmi, 1996). Medina et al., (2016) et Capelli et al., (2018) ont mis en évidence des enrichissements en phosphate le long de l'intervalle de transition Quintuco / Vaca Muerta notamment le long des « Regressive System Tracts » (RST). Par ailleurs, les ciments d'apatite peuvent être le résultat de concentrations élevées en matière organique associées à un apport squelettique abondant (Macquaker and Taylor, 1996). En effet la base de la Vaca Muerta correspond aux niveaux les plus enrichis en matière organique (Elias and Gelin, 2015; Legarreta and Villar, 2015) et les échantillons montrent une abondance en bioclastes et notamment en restes de poissons (Figure IV-17a-b). La présence de micro-nodules de phosphate, qui peut également servir de marqueurs pour (i) une matière organique biodisponible abondante à commune, (ii) des apports terrigènes très faibles et (iii) de faibles taux de sédimentation (Lazar, Bohacs, Schieber, et al., 2015), va également dans le même sens.

D'après Föllmi et al., (2005) et Macquaker et al., (2014), une forte activité microbienne couplée à la dissolution de l'opale des organismes siliceux et une disponibilité réduite en fer (III) entraîne une baisse du pH de l'eau interstitielle favorisant ainsi la dissolution locale des carbonates et la précipitation de l'apatite. Les observations micro-texturales de nos échantillons sont en accord avec ce modèle puisqu'elles montrent la précipitation d'apatite associée à la dissolution de carbonates.

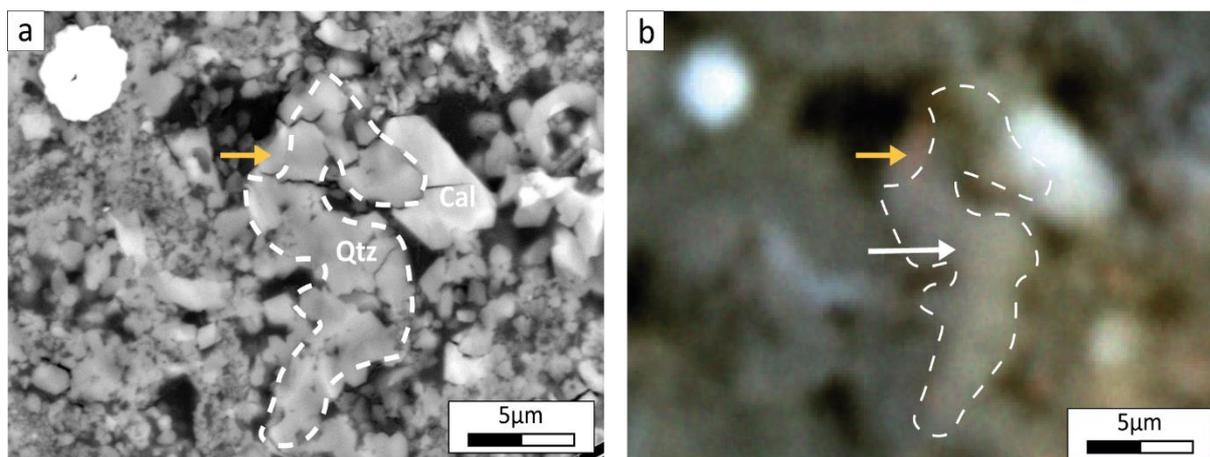
#### II.1.4 Quartz

Les observations pétrographiques suggèrent que la première génération de micro-quartz dispersés dans la porosité intergranulaires primaire de la matrice précipite après la première génération de calcite décrite précédemment. Ils sont en général disposés autour des fragments de coccolithes, en bordure et à l'intérieur des pellets et radiolaires calcifiés remplissant ainsi la porosité restante (Figure IV-14c-d-e-f-g-h, Figure IV-15c-d).

La silice disponible en début de diagénèse peut dériver de la dissolution d'organismes siliceux (Fishman et al., 2013; Milliken et al., 2019), d'apport provenant de l'altération physique et chimique des sols (feldspaths, quartz, etc.), ou encore d'apports volcaniques (White et al., 2011; Bilbao, 2016). Le remplacement systématique des squelettes opalins des radiolaires par de la calcite, lié aux processus décrits précédemment, montre que la dissolution de ces tests peut être en partie la source de la silice nécessaire à la précipitation des micro-quartz mis en évidence (Figure IV-14c-d-e-f).

L'opale-A est à l'origine le constituant principal des bioclastes siliceux et généralement sous-saturée dans l'eau de mer. A la mort de ces organismes le biofilm protégeant le squelette opalin disparaît entraînant la dissolution de l'opale-A et une augmentation de la concentration en silice dans les eaux porales des sédiments (DeMaster, 2003). La concentration plus importante en silice dans les premiers centimètres des sédiments entraîne alors la précipitation d'une forme plus stable d'opale : l'opale-CT, en remplacement de l'opale biogène A (Kastner et al., 1977; Jurkowska et al., 2019). Cette transformation diagénétique précoce est favorisée par un environnement alcalin et la présence d'hydroxyde de magnésium qui sert de noyau (Baker and Kastner, 1981; Huggett et al., 2017), conditions rencontrées lors des processus de dissolution des carbonates sous l'activité microbienne décrites précédemment (II.1.2). La température associée au processus de transformation de l'opale-A/opale-CT varie entre 5°C et 56°C et les dernières études affinent la fourchette de température entre 12°C et 22°C (Jurkowska et al., 2019). Ces températures sont similaires à celles estimées pour la précipitation de micrite à l'interface eau/sédiment (Bojanowski et al., 2017). La précipitation de la silice sous forme d'opale C-T est donc précoce et étroitement liée dans le temps et l'espace à la précipitation de la calcite. Le pH est donc un paramètre important qui détermine la nature du minéral précipité. Un pH acide favorisera la minéralisation de la silice alors qu'un pH plus basique favorisera la précipitation de carbonates (Huggett et al., 2017). Les précurseurs des micro-quartz (Opale-CT) peuvent ainsi déjà précipiter dans les 10 premiers mètres de la colonne sédimentaire (DeMaster, 2003; Huggett et al., 2017; Jurkowska et al., 2019).

Avec l'enfouissement, l'opale-CT est transformée progressivement en quartz, forme plus stable et moins soluble. Pour des raisons cinétiques, le quartz précipite dans les sédiments principalement quand les températures atteignent environ 30°C et jusqu'à plus de 150°C (Bjørlykke, 1998; Huggett et al., 2017). Le quartz issu de la transformation de l'opale-CT peut devenir un site privilégié pour la poursuite de la précipitation siliceuse dans la suite de la diagénèse. En effet la formation de nouveaux nucléus siliceux ailleurs dans la matrice est un processus qui nécessite un apport énergétique plus important (Huggett et al., 2017).



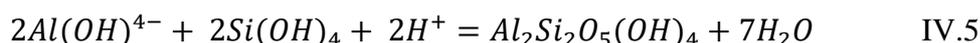
*Figure IV-22 Image BSE (a) d'un regroupement de micro-quartz dispersés dans la matrice (ligne pointillée). (b) carte de cathodoluminescence associée présentant une faible luminescence pour le regroupement de micro-quartz. Certains grains présentent une luminescence dans l'orange (flèche orange) correspondant à des quartz authigènes formé à plus haute température (Images issues du travail interne de Eider Hernandez Bilbao).*

D'autres études sur les formations nord-américaines de Mowry shale (Milliken and Olson, 2017), Eagle Ford (Milliken et al., 2016), Barnett (Milliken et al., 2012), et du Wolfcamp (Peng et al., 2020), ainsi que sur la formation australienne de Barney creek (Baruch et al., 2015) et chinoise de Niutitang (Dong et al., 2021), ont identifié des morphologies de quartz dispersés dans la matrice et/ou en agrégats. Les dernières études sur la Vaca Muerta de Milliken et al., (2019) et les observations d'Eider Hernandez-Bilbao (TotalEnergies) ont montré que ces quartz authigènes, d'origine biogénique, qui remplissent les pores intergranulaires primaires de la matrice et des bioclaste présentent une réponse de faible intensité à la cathodoluminescence (CL) correspondant à la luminescence de quartz authigènes formés à basse température (Figure IV-22).

### II.1.5 Kaolinite

Les observations pétrographiques montrent que dans la Vaca Muerta, la kaolinite, dont la teneur ne dépasse pas les 2%, est associée à l'altération des feldspaths dans les échantillons moins matures (Figure IV-12a-b), aux micro-quartz dispersés dans la matrice (Figure IV-12f) et rempli les porosités primaire des bioclastes (Figure IV-12c-d-e). Cette phase précipite donc après les micro-quartz et la première phase de calcification mais avant ou pendant l'albitisation des feldspaths (Figure IV-12a-b et Figure IV-18e-f), ce qui est cohérent avec une formation précoce. La précipitation de kaolinite dans les radiolaires peut être accompagnée ou non de la dissolution des carbonates (Figure IV-12c-d). Cette dissolution partielle du ciment de calcite remplissant les radiolaires suggère donc que durant la précipitation de kaolinite, les eaux interstitielles étaient localement acides ou du moins sous-saturées par rapport à la calcite.

Cela est cohérent avec le fait que la précipitation de kaolinite est favorisée dans les sédiments présentant une forte concentration en acides organiques (liée à la décomposition du carbone organique par la sulfato-réduction, la méthanogenèse et la dégradation thermique), en silice (dissolution Opale-A des radiolaires) et en oxy-hydroxides (dissolution de phase argileuse instable) (Macquaker et al., 2014), selon l'équation (Eq. IV.5) :



Une précipitation précoce est également confirmée par sa présence principalement sur les échantillons moins matures (0.6% - 1.1 % VRo eq) où elle présente une morphologie vermiculaire typique de kaolinite formée à basse température (entre 25 et 50°C) lors de la diagénèse précoce (Osborne et al., 1994) (Figure IV-12c-d-f). Dans les échantillons des puits 3 et 4, qui sont plus matures (1.4% - 1.7 % VRo eq), la kaolinite est présente seulement en traces. Les observations SEM ont permis de mettre en évidence ce minéral dans des microporosités (Figure IV-12e). La dégradation de la kaolinite se produit entre 100 et 130 °C (Chamley, 1989, 1997), par conséquent la présence de cette dernière dans la microporosité des échantillons les plus matures (1.4% - 1.7%) VRo eq) est vraisemblablement due à une faible perméabilité ayant entravé la circulation des fluides interstitiels responsables de la transformation de la kaolinite en d'autres minéraux argileux (Arostegui et al., 2006; Capelli et al., 2021).

## **II.2 Processus diagénétique d'enfouissement (mésogenèse)**

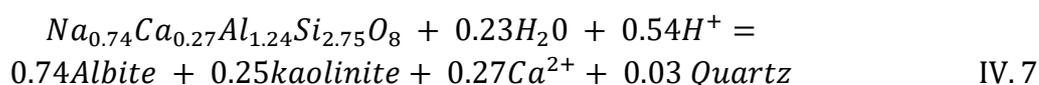
### **II.2.1 Albite**

L'albite observée dans la Vaca Muerta est le résultat de processus diagenétiques ayant affecté principalement les feldspaths détritiques. Ces derniers résultent principalement des apports volcaniques de type andésitique/ rhyodacitique, très actifs durant la mise en place de la Vaca Muerta, et sont majoritairement représentés par des plagioclases (Ca/Na) de type oligoclase-andésine et dans une plus faible proportion de feldspath-K (Kietzmann et al., 2020; Rutman et al., 2021). Les observations pétrographiques combinées aux cartographies chimiques ont permis de mettre en évidence dans les échantillons de forage, un seul type de feldspath, l'albite. Dans les échantillons issus du terrain, c'est-à-dire les échantillons les moins matures, en plus des albites quelques feldspaths-K ont été identifiés (Figure IV-18a-b).

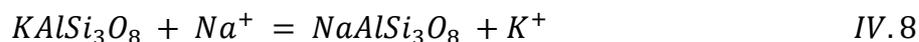
Dans nos échantillons, certaines albites sont morcelées et constituées de plusieurs grains automorphes à xénomorphes qui donnent l'aspect de mosaïque à l'ensemble (Figure IV-18a-b-c-d). Ces structures peuvent être associées à des cristaux de pyrite et d'apatite subautomorphe qui semblent avoir précipité dans la porosité intra granulaire du feldspath d'origine, avant la formation des cristaux d'albite (Figure IV-17c et Figure IV-18c-d). Des textures similaires ont été mises en évidence par exemple en Chine dans la formation de Qiongzhusi (Min et al., 2019). Par ailleurs ces apatites incluses dans les albites (Figure IV-17c), peuvent s'être formées pendant la formation des feldspaths alcalins. Lors du refroidissement du magma à l'origine des feldspaths, ces derniers peuvent libérer du phosphate formant ainsi de petits cristaux épars d'apatites (Broska et al., 2004). Dans ce scénario les apatites seraient alors d'origine détritique et non authigène.

L'albitisation affecte aussi bien les feldspaths plagioclases (les plagioclases plus riches en sodium sont plus stables que ceux riches en calcium (Boles, 1982; Morad et al., 1990) que les feldspaths potassiques, bien que ces derniers nécessitent généralement une plus grande profondeur d'enfouissement (Aagaard et al., 1990; Min et al., 2019). Ce processus entraîne une perte d'information importante sur la composition originale des feldspaths constituant la roche (Poursoltani, 2021; Rutman et al., 2021) et peut se produire par remplacement direct ou par des étapes intermédiaires. Ces étapes peuvent se traduire par le remplacement du feldspath par d'autres minéraux authigènes qui seront par la suite albitisés (Morad et al., 1990), ou encore par la dissolution du feldspath suivie de la précipitation d'albite dans les microporosités ainsi formées (Milliken, 1989; Min et al., 2019).

Le processus d'albitisation commence préférentiellement le long de micropores hérités des processus de dissolution partielle durant l'éogénèse, des macles et des micro-fractures du grain d'origine (Morad et al., 1990; Poursoltani, 2021). Les albites formées par pseudomorphes contiennent des quantités variables de microporosité mis en évidence dans nos échantillons. La microporosité observée suggère que cette réaction implique une réduction de volume et/ou des plans de macle du plagioclase parent (Morad et al., 1990). Ainsi certains pseudomorphes d'albite pourraient se former en utilisant uniquement le sodium contenu dans le grain (Eq. IV.7) (Morad et al., 1990).



L'albitisation des feldspaths potassiques nécessite un apport de sodium et suit la réaction suivante (Eq. IV.8) (Norberg et al., 2011) :



L'albitisation des feldspaths se produirait entre 65 et 115°C dans les bassins sédimentaires (Morad, 1990; Poursoltani, 2021) et d'après le modèle de Perez and Boles, (2005) la faible granulométrie des feldspaths détritiques favoriserait cette réaction. Ces résultats sont en accord avec les observations sur les échantillons de terrain, situés dans le début de la fenêtre à huile (0.6% VRo eq, soit 80 - 100 °C), qui présentent une quasi-totale albitisation des feldspaths détritiques.

L'albite authigène peut également se développer en tant que ciment de remplissage suite à la dissolution partielle de la calcite, résultant de l'augmentation de l'acidité de l'eau porale liée au CO<sub>2</sub> et aux acides organiques provenant des hydrocarbures (Hong et al., 2020). De rares fronts de réaction où les cristaux d'albite remplacent la calcite des bioclastes ont été observés. La présence de ces derniers suggère un remplacement de la calcite par une réaction couplée de dissolution/précipitation (Dowey and Taylor, 2019).

Par ailleurs, l'albitisation requiert une source en silice (Si), aluminium (Al) et en sodium (Na). Même si certains plagioclases contenant du sodium à l'origine peuvent s'être albitisés à la suite d'une dissolution locale sans apport externe de sodium (Eq. IV-6), l'albitisation des feldspaths-K ainsi que les surcroissances et minéraux authigènes d'albite nécessitent des apports externes de sodium. Ces derniers peuvent provenir des eaux interstitielles ayant une affinité d'eau de mer (McIntosh et al., 2004; Poursoltani, 2021) ou encore de la transformation de la smectite sodique en illite ou chlorite (Morad, 1990; Barrenechea et al., 2001).

## II.2.2 Carbonates

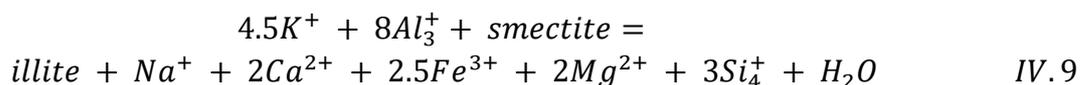
### II.2.2.a Calcite

Dans les échantillons observés, une seconde phase de calcite plus tardive est mise en évidence. Elle se caractérise par des cristaux automorphes à sub-automorphes de calcite (< 10 à 50 µm) remplissant les microporosités des bioclastes ou de la matrice. Sur les radiolaires cette seconde phase est mise en évidence par une transition de cristaux fins en périphérie (Calcite 1) vers des cristaux plus importants au centre (Calcite II) (Figure IV-8c-d-e-f). Dans la matrice cette phase semble préférentiellement se mettre en place dans des porosités moldiques, liées à la dissolution d'un grain, ou dans les microporosités présentes dans la matrice. Les relations texturales montrent que cette phase précède la mise en place de micro-quartz (Figure IV-8g-h et Figure IV-15a-b).

Les surcroissances de calcite sur certains grains albitisés et dans leurs porosités intra granulaires montrent que cette phase intervient pendant ou après l'albitisation (Figure IV-9a-b).

La calcite est un minéral ubiquiste dont la précipitation est fréquente en condition de mésogène (Al-Aasm and Veizer, 1986; Uysal et al., 2000). Dans le cas de la Vaca Muerta, riche en matière organique, il est possible que la conversion thermique de la matière organique en kérogène ait produit du bicarbonate ( $\text{HCO}_3^-$ ) augmentant l'alcalinité et favorisant la précipitation de calcite en présence de calcium dissous ( $\text{Ca}^{2+}$ ) (Tissot and Welte, 1984; Moore, 2001).

Les sources de calcium pour cette seconde phase de calcite sont nombreuses et peuvent venir de la dissolution des bioclastes, du calcium résiduel dans l'eau porale, de l'albitisation des feldspaths plagioclases ou encore du processus d'illitisation de la smectite (Eq. IV.9) (Bjørlykke, 1998; Peltonen et al., 2009).



Dans nos observations, la calcite ne remplit pas toute la microporosité et semble se concentrer dans les pores les plus larges (Figure IV-8e-f-g-h et Figure IV-9). D'après Ehrenberg and Walderhaug, (2015), dans les mudstones la croissance préférentielle du ciment de calcite dans les pores de plus grande taille peut s'expliquer par le contrôle de la solubilité par la taille des pores. En effet, l'énergie d'interface augmente la solubilité des très petits cristaux par rapport aux plus grands. Ainsi la cimentation des plus gros cristaux est favorisée dans les pores les plus larges (Emmanuel et al., 2010; Ehrenberg and Walderhaug, 2015).

### II.2.2.b Dolomite

La dolomite peut être une phase authigène mise en place tardivement dans la diagénèse (Warren, 2000; Worden and Burley, 2003; Liu et al., 2021). Les échantillons présentent des zonations dolomitiques sur la première et la seconde génération de calcite (Figure IV-10) montrant ainsi la précipitation de la dolomite qu'après la seconde phase de calcite. La précipitation de dolomite est assez limitée à faible température, malgré une sursaturation de l'eau de mer en magnésium ( $\text{Mg}^{2+}$ ) (Warren, 2000; Petrash et al., 2017). Il est plus fréquent d'observer de la dolomite à plus grande profondeur car l'aspect cinétique, contrôlé notamment par la température, est primordial (Warren, 2000; Machel, 2004).

Le magnésium nécessaire à la dolomitisation peut provenir de l'eau porale (Warren, 2000; Petrash et al., 2017), de la transformation de l'opale-CT en quartz (Huggett et al., 2017), des

processus d'illitisation de la smectite (Eq. IV.8) (Hower et al., 1976; Peltonen et al., 2009) ou encore de la dissolution de minéraux argileux comme la chlorite (McHargue and Price, 1982; Balashov et al., 2015). La dolomite se forme communément durant la mésogénèse dans les mudstones et est souvent associée à la décarboxylation de la matière organique et à la formation de minéraux argileux (Worden and Burley, 2003; Liu et al., 2021). Comme pour la seconde phase de calcitisation, la dégradation thermique de la matière organique a pu fournir du bicarbonate qui augmente l'alcalinité et favorise la précipitation de dolomite en présence de magnésium et calcium dissous (Tissot and Welte, 1984; Moore, 2001).

### II.2.3 Interstratifiés Illite/Smectite (I/S)

L'illitisation progressive de la smectite se produit lors de l'enfouissement en raison de l'augmentation de la température (Hower et al., 1976) entraînant une réorganisation des feuillets. Ces derniers sont orientés aléatoirement à l'origine (R0) où R correspond au paramètre de Reichweite (Jagodzynski, 1949), puis de manière plus ordonnée à mesure que la température augmente (R1 à R3). Cette réaction (Eq. IV.9) résulte de l'augmentation de la charge négative nette dans les feuillets 2:1, induite soit par la substitution de  $Al^{3+}$  par  $Si^{4+}$  dans la couche tétraédrique ou par la substitution des cations divalents  $Fe^{2+}$  ou  $Mg^{2+}$  par  $Al^{3+}$  dans la couche octaédrique (Curtis, 1985; Jaboyedoff et al., 2001), couplée à une source d'Al ou de K (Worden and Morad, 1999; Dowey and Taylor, 2019).

Le processus d'illitisation couvre une large gamme de températures (de ~50 à 250 °C) qui semble être liée aux variations de la composition chimique et à la structure de la smectite détritique initialement déposée (McKinley et al., 1999; Peltonen et al., 2009). Typiquement, dans les études digénétiques sur les mudstones, le début de l'illitisation commence entre 50°C et 90 °C (Peltonen et al., 2009; Dowey and Taylor, 2019).

Les interstratifiés R0 et R1 sont observés principalement sur les échantillons de terrain de Mallin de los Caballos (MDLC) et représentent la fraction argileuse majoritaire (70% à 86%). Les interstratifiés R1 sont mis en évidence dans plusieurs échantillons de terrain et dans les puits 1 et 2 (0.7 % - 1.1 % VRo eq.), tandis que les interstratifiés R3 sont majoritairement observés dans les puits 3 et 4 (1.4 % - 1.7 % VRo eq.). Ces derniers peuvent représenter entre 46% et 100% des argiles du puits 4.

Ces observations confirment l'origine diagénétique de l'illite dans les puits, qui s'inscrit dans le processus largement documenté d'illitisation de la smectite.

Les sources d'Al et de K nécessaires à cette réaction peuvent provenir de la dissolution de feldspath-K et de micas (Hower et al., 1976). Comme l'Al est un élément peu mobile, le K est généralement considéré comme la source principale pour le processus d'illitisation (McKinley et al., 1999; Dowe and Taylor, 2019). En outre, la présence de feldspath-K dans les échantillons moins matures de MDLC et leur absence dans les échantillons de puits suggèrent que la transformation des feldspath-K en albite (Eq. IV.7) était une des sources principales nécessaire à l'illitisation.

Par ailleurs, la transformation de la smectite en illite par le biais de feuillets mixtes illite-smectite (I/S) pendant l'enfouissement permet de fournir différents cations comme  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Si}^{4+}$  (Bjørlykke, 1998; McKinley et al., 1999; Peltonen et al., 2009; Dowe and Taylor, 2019) qui peuvent contribuer aux processus liés à la formation de carbonates, chlorite et quartz mis en évidence dans nos observations pétrographiques.

### II.2.1 Pyrite

Les pyrites xénomorphes à automorphes associées aux feldspaths plagioclases qui peuvent être pyritisés totalement ou partiellement (Figure IV-18c-d et Figure IV-16e-f-g-h) pourraient être liées aux processus d'altération des feldspaths plagioclases ou d'autres minéraux détritiques comme les magnétites. Ce processus de pyritisation semble postérieur au processus d'albitisation car il affecte les grains albitisés (Figure IV-16e-f-g-h). Ces pyrites, formées tardivement lors de la diagénèse, nécessitent une teneur élevée en  $\text{Fe}^{2+}$  et une faible teneur en  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  dans les fluides de formation (Wignall et al., 2005). Le fer peut provenir de la dissolution ou de la transformation de sulfures (pyrite) et de minéraux ferromagnésiens détritiques à l'instar de l'illitisation de la smectite (Eq. IV.9) (Worden and Morad, 1999).

La formation de pyrite nécessite également des conditions réductrices et la disponibilité en soufre, ce qui peut être obtenu par le flux de  $\text{H}_2\text{S}$  dérivé de la dégradation des molécules organiques soufrées pendant les premières phases de maturation de la matière organique (Morad, 1988; Al-Ramadan et al., 2005).

## II.2.2 Chlorite

Les échantillons de terrain (MDLC) présentent une concentration en chlorite ( $2,5\% \pm 3,0\%$ ) plus importante que les échantillons puits ( $1\% \pm 0,4\%$ ) possiblement dû à la position de l’affleurement et des puits dans le bassin, MDLC étant plus à l’ouest et sur la rampe du bassin. Les reconstitutions paléogéographiques et paléoclimatologiques du Crétacé inférieur montrent que le bassin de Neuquén était situé entre les latitudes  $42^\circ$  S et  $50^\circ$  S (Spalletti et al., 1999), et présentait ainsi deux provinces climatiques, une aride au nord et une tempérée chaude au sud avec un régime de précipitations saisonnier (Sagasti, 2005; Krim et al., 2017, 2019). Les conditions climatiques tempérées chaudes dans le sud du bassin, où se localise l’affleurement de MDLC, ont ainsi pu favoriser des pluies saisonnières intenses entraînant une forte altération du socle/édifice volcanique/sol et un fort ruissèlement (Sagasti, 2005; Krim et al., 2017, 2019). Les observations faites sur les échantillons de MDLC vont dans le sens d’apports terrigènes importants. La présence de chlorite à MDLC peut ainsi refléter des processus de transport et ou des variations dans la provenance des sédiments (Figure IV-23) (Krim, 2015; Krim et al., 2017, 2019).

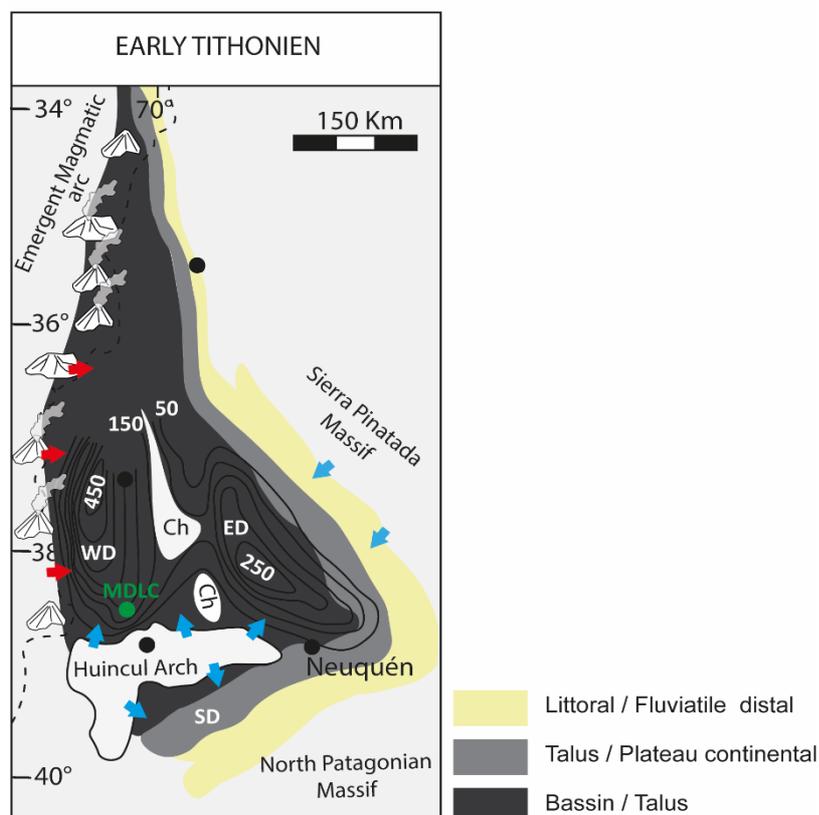


Figure IV-23 : Carte paléogéographique isopaque présentant le bassin de Neuquén au début du Tithonien, les hauts paléogéographiques (Ride de Huincul et Chihuido high (Ch)) et les trois dépôts centres (dépôt centre Est (ED), Ouest (WD) et Sud (SD)). Les flèches bleues présentent les principales tendances des paléo-courants fluviaux. Les flèches rouges présentent les apports volcaniques ainsi que des épisodes turbiditiques (d’après Legarreta et Uliana, 1996 et Krim, 2015)

Les grains terrigènes pouvant contenir de la chlorite comprennent des fragments de roches métamorphiques (ex : schistes, phyllites) ou des grains ignés qui ont été altérés hydrothermalement (Worden et al., 2020). De plus les fragments de roche volcanique, les cendres volcaniques et les minéraux associés peuvent permettre la formation de minéraux précurseurs favorables à la formation de chlorite (Berger et al., 2009; Zhu et al., 2017; Hong et al., 2020; Worden et al., 2020).

Par ailleurs, l'environnement de dépôt de MDLC est également différent de celui des puits. Les passées plus silteuses, associées aux échantillons riches en chlorite témoignent d'un environnement plus proximal associé à un milieu côtier ou deltaïque. Ces milieux de transition sont propices à la formation de minéraux argileux précurseurs de la chlorite comme la berthiérine (Dowey et al., 2012; Capelli et al., 2021).

La formation de chlorite authigène au cours de la diagenèse d'enfouissement peut être liée à la présence de minéraux détritiques et diagénétiques précoces comme la berthiérine, la smectite, la sidérite, l'anckerite, la chlorite détritique et la biotite, l'ilménite et d'autres minéraux lourds riches en Fe (Figure IV-24) (Worden et al., 2020).

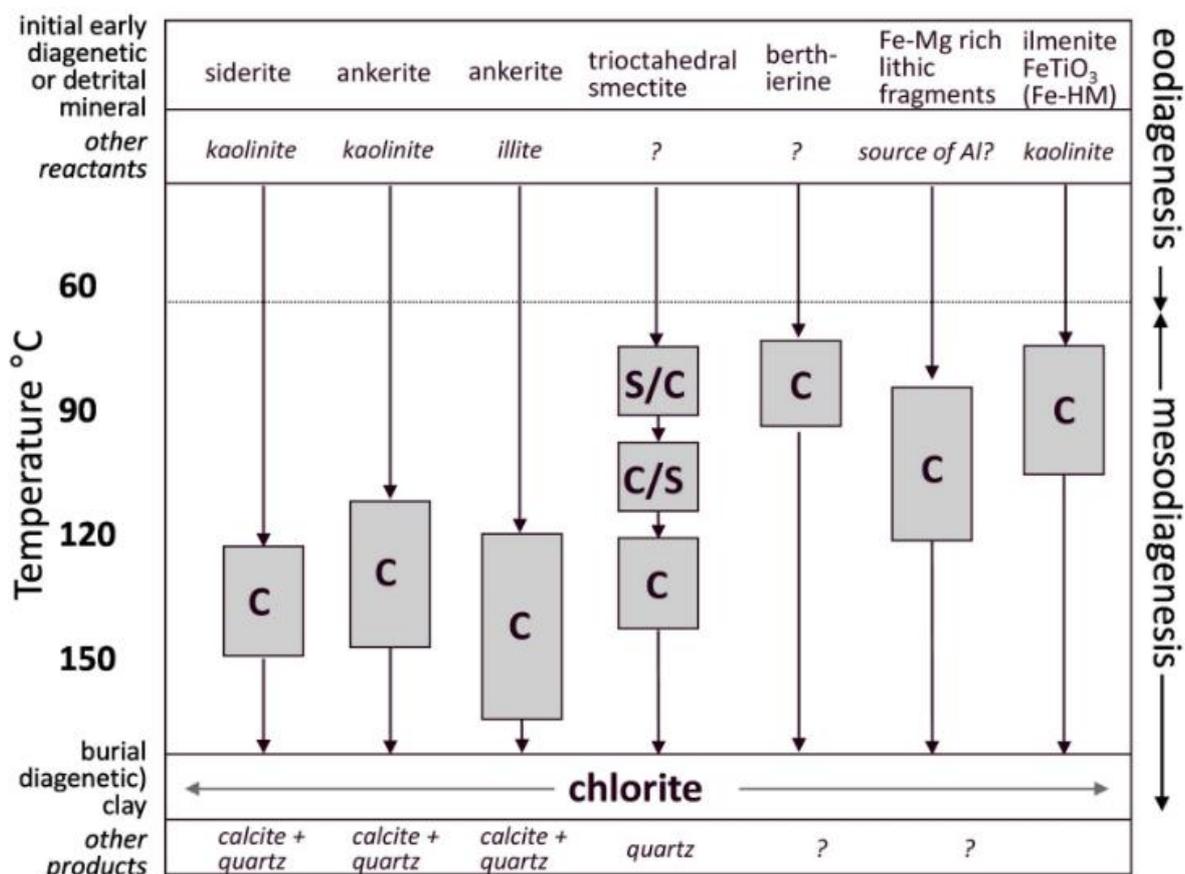


Figure IV-24 : Diagramme présentant la gamme de réactions pouvant conduire à la formation de la chlorite authigène (Worden et al., 2020).

La chlorite diagénetique peut se former par : (i) précipitation directe via une solution sursaturée, (ii) conversion d'un précurseur, souvent des phyllosilicates 1:1 ou 2:1, via des processus de dissolution/recristallisation ou par des transformations de phases à l'état solide (Bourdelle, 2021). Les températures minimales auxquelles la chlorite peut se former varient en fonction de sa chimie cristalline, soit entre 40 et 600 °C (Beaufort et al., 2015; Vidal et al., 2016).

Dans les échantillons de terrain et du puits 1 (0.6% - 0.7% VRo eq), des ensembles kaolinite/chlorite sont mis en évidence (Figure IV-12c-d). Dans ce cas, la chlorite semble se former au contact des feuillets de kaolinite sans conserver les propriétés vermiculaires de cette dernière. Les chlorites ne présentent aucun reliquat de kaolinite dans leurs structures et semblent se développer au dépend de cette dernière, suggérant un processus de dissolution/recristallisation. L'absence des ensembles kaolinite/chlorite et de la kaolinite dans les échantillons les plus matures montre que la chloritisation de la kaolinite intervient dans les débuts de la mésogène. Cette transformation est probablement déclenchée par un changement des conditions pression-température du système et/ou une augmentation de la teneur en Fe, Mg dans le fluide poral et peut être résumée par l'équation suivante (Eq. IV.6) (Bourdelle, 2021) :



Du Fe et du Mg peuvent être fournis par la dissolution ou la transformation de sulfures (pyrite) et de minéraux ferromagnésiens détritiques à l'instar de l'illitisation de la smectite (Eq. IV.9). Les cendres volcaniques permettent également un apport en Fe sous forme de minéraux instables (Berger et al., 2009; Hong et al., 2017; Worden et al., 2020) comme l'ilménite (Figure IV-24). Aagaard et al., (2000) ont montré que la température de transition de la chloritisation de la kaolinite se situe autour de 90 et 100 °C en accord avec (i) la température de déstabilisation de la kaolinite entre 100 et 130 °C (Chamley, 1989) et (ii) les observations pétrographiques de notre étude.

Dans les mudstones, la chlorite est généralement un produit diagénetique lié à l'enfouissement (Beaufort et al., 2015; Capelli et al., 2021). En accord avec cette observation, dans la Vaca Muerta la concentration en chlorite dans les échantillons de puits augmente progressivement avec la maturité (0,1% ± 0.1% en moyenne pour les puits 1 et 2, 0,5% ± 0.7% en moyenne pour le puits 3 et 1,1% ± 1.2% en moyenne pour le puits 4).

Dans cette étude, la chlorite (10 à 100 µm) se présente principalement sous forme de feuillets ou d'ensembles de feuillets, distincts ou inter-digités avec des grains de mica (muscovite/biotite) (Figure IV-13c-d). La chloritisation de la biotite peut s'effectuer par la dissolution de deux tétraèdres dans un feuillet de micas produisant une couche de brucite (hydroxyde de magnésium Mg(OH)<sub>2</sub>) ou

par le remplacement du potassium dans l'espace inter-foliaire par un feuillet de brucite (Veblen and Ferry, 1983; Dowe and Taylor, 2019).

La chlorite s'observe également sous forme de remplacement et de remplissage de la porosité. Les radiolaires calcifiés ainsi que les pellets, majoritairement dans les échantillons de puits 3 et 4, montrent des remplacements partiels de la calcite par de la chlorite fibreuse (Figure IV-13e-f). La chlorite fibreuse remplace également partiellement la dolomite (Figure IV-13g-h). La dissolution des carbonates pourrait être liée à la libération d'acides organiques et de CO<sub>2</sub> lors la maturation des hydrocarbures (Hong et al., 2020). La chlorite a pu ainsi précipiter dans ces micropores secondaires.

### II.2.3 Quartz

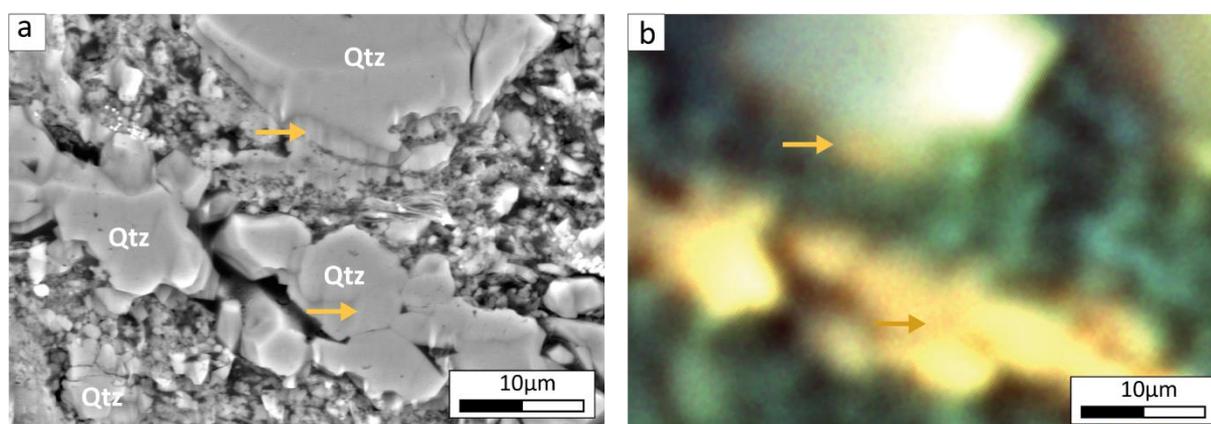


Figure IV-25 : (a) Image BSE d'un alignement de micro-quartz et d'un grain de quartz détritique présentant une surcroissance siliceuse. (b) carte de cathodoluminescence associée présentant une forte luminescence orangée (flèches) pour l'alignement de micro-quartz ainsi que pour la surcroissance siliceuse. (Image issu du Travail interne de Eider Hernandez Bilbao)

La précipitation de quartz durant la mésogénèse est principalement liée au processus d'illitisation de la smectite (Eq. IV.9). (Thyberg et al., 2010). Ces micro-quartz de tailles submicrométriques (< 1 à 3 μm) se présentent sous forme de grains discrets ou d'ensemble de grains entremêlés avec les feuillets d'I/S. La formation de ces micro-quartz commence avec le processus d'illitisation vers 60-80°C et se poursuit au-delà des 120°C (Peltonen et al., 2009; Dowe and Taylor, 2019).

La réaction d'illitisation nécessite une concentration en silice dissous proche de la saturation avec le quartz, qui entraîne l'instabilité de la smectite (Bjørlykke and Egeberg, 1993; Bjørlykke, 1998). La smectite est alors progressivement remplacée par des interstratifiés I/S puis en illite tandis que l'excès de silice est précipité sous forme de micro-quartz. La silice issue de ce processus peut également participer à des surcroissances de quartz sur les grains détritiques ou sur certains micro-quartz authigènes formés plutôt au cours de la diagenèse (Figure IV-14a-b-g-h et Figure IV-25). Ainsi, Eider Hernandez Bilbao (TotalEnergies) a mis en évidence sur des quartz détritiques, des

quartz authigènes précoces et sur certains assemblages allongés de quartz authigènes, une réponse orange vif à la cathodoluminescence (Figure IV-25). La réponse orange à la cathodoluminescence est typique de quartz formés à plus haute température (Rusk et al., 2006; Milliken, 2013). Eider Hernandez Bilbao (TotalEnergies) interprète les assemblages allongés de micro-quartz comme des quartz de plus hautes températures précipités plus tardivement durant la diagénèse et/ou comme des quartz avec des structures cristallines différentes. En effet Schieber et al., (2000) ont montré que de la calcédoine, pouvant précipiter dans des kystes algaires et les espaces poreux associés, peut être recristallisée en quartz microcristallin plus tard durant la diagénèse. Les surcroissances de quartz sur les grains détritiques ainsi que sur certains micro-quartz diagénétiquement précoces (faible luminescence) peuvent résulter de la libération de silice par le processus d'illitisation de la smectite durant la mésogénèse.

### II.3 Paragenèse

Les différentes phases diagénétiques mis en évidence dans la Vaca Muerta par nos observations MEB ont pu être discutées et mises en relation les unes par rapport aux autres afin de proposer une séquence paragénétique (Figure IV-26).

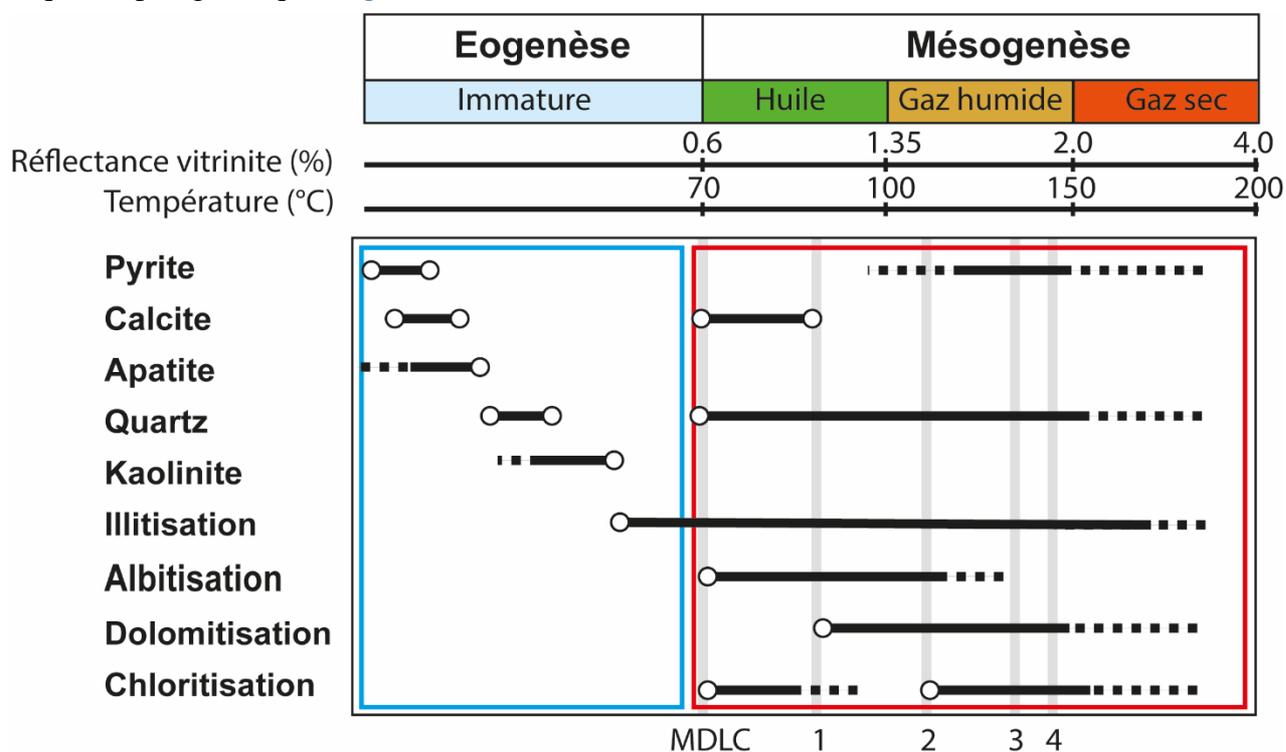


Figure IV-26 : Séquence paragénétique de la Vaca Muerta reconstituée à partir des observations pétrographiques. Les barres grise localisent les échantillons terrain de MDLC (Mallín de los Caballos) et les puits 1-2-3 et 4 par rapport à leurs valeurs de réflectance de la vitrinite. Le rectangle bleu présente les processus diagénétiques précoces. Le rectangle rouge présente les processus diagénétiques tardifs.

Les processus diagénétiques précoces (< 70°C) sont constitués par :

- Une première phase de pyrite liée à la nucléation et la croissance de microcristaux automorphes qui peuvent s'agréger et s'incorporer en framboïdes, au niveau du front redox.
- Une première phase de calcite liée aux processus de sulfato-réduction et de méthanogenèse qui permettent la précipitation précoce de calcite. La calcite remplace les radiolaires et semble avoir accompagné la dissolution des silicates de ces derniers.
- La formation d'apatite liée à une forte activité microbienne couplée à la dissolution de l'opale des organismes siliceux (radiolaire) et une disponibilité réduite en fer (III) entraîne une baisse du pH de l'eau interstitielle favorisant ainsi la dissolution locale des carbonates et la précipitations de l'apatite.
- La formation de micro-quartz dans les microporosités de la matrice, des radiolaires ou encore des pellets est liée à la conversion de la silice des radiolaires en opale-CT.
- La précipitation de kaolinite dans des microporosités de la matrice, de bioclastes et feldspaths est favorisée par une forte concentration en acides organiques, en silice et en oxy-hydroxides (dissolution de phase argileuse instable).

Les processus diagénétiques tardif (> 70°C) sont constitués par :

- L'illitisation des interstratifiés I/S qui commence à la transition éogène/mésogène (entre 50 et 90°C) et se poursuit au-delà des 120°C. L'Al et le K nécessaires à cette réaction peuvent provenir de la dissolution de k-feldspath et de micas.
- Première phase de chloritisation liée à la déstabilisation de la kaolinite (~70-100°C) et la conversion minérale de précurseurs argileux détritiques. Le Fe et du Mg peuvent être fournis par la dissolution ou la transformation de sulfures (pyrite), l'illitisation de la smectite, ou encore les cendres volcaniques permettent également un apport en Fe sous forme de minéraux instables comme l'ilménite.
- L'albitisation des feldspaths plagioclases commence également à la transition de la diagenèse précoce et tardive (entre 65 et 115°C). L'albitisation requiert une source en Si, Al et Na.
- La seconde phase de calcite présentant des cristaux automorphes à subautomorphes (< 10 à 50 µm) qui se mettent en place dans des porosités moldiques ou dans les microporosités présentes dans la matrice. Les sources Ca<sup>2+</sup> pour cette seconde phase de calcite peuvent

provenir de la dissolution des bioclastes, du calcium résiduel dans l'eau porale, de l'albitisation des feldspth plagioclases ou encore du processus d'illitisation de la smectite. La conversion thermique de la matière organique augmente l'alcalinité et favorise la précipitation de calcite.

- La dolomite est une phase authigène mise en place tardivement dans la diagénèse qui affecte la première et la seconde génération de calcite. La source de Mg peut provenir de l'eau porale de la transformation de l'opale-CT en quartz des processus d'illitisation ou encore de la dissolution de minéraux argileux comme la chlorite.
- La seconde phase de quartz est liée à la surcroissance de quartz sur les grains détritiques ou sur certains micro-quartz authigènes de la première phase. Elle comprend également la formation de micro-quartz se présentant sous forme de grains discrets ou d'ensemble de grains entremêlés avec les feuillets d'I/S. La source de Si résulte majoritairement du processus d'illitisation.
- La seconde phase de pyritisation formée tardivement lors de la diagénèse, nécessite une teneur élevée en  $Fe^{2+}$  et une faible teneur en  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$  dans les fluides de formation. Le fer peut provenir de la dissolution ou de la transformation de sulfures et de l'illitisation de la smectite.
- La seconde phase de chlorite s'observe également sous forme de remplacement (mica, calcite, dolomie) et de remplissage de la porosité. La dissolution des carbonates liée à la libération d'acides organiques et de  $CO_2$  lors de la maturation des hydrocarbures pourrait favoriser la précipitation dans ces micropores secondaires.





## Chapitre V Etude Diagénétique des Cendres Volcaniques de la Vaca Muerta

Les connaissances sur les dépôts volcaniques associés aux roches sédimentaires fines et leurs évolutions diagenétiques sont actuellement très incomplètes et peu discutées. La contribution détritique du volcanisme étant très élevée dans la Vaca Muerta, comprendre l'altération et l'évolution diagenétique de ces dépôts est important car ils peuvent servir de marqueur diagenétique dans l'étude des mudstones.

L'altération et la diagenèse des cendres volcaniques présentées dans ce chapitre sont basées sur les observations pétrographiques, les investigations au MEB (cartographies chimiques et minéralogiques au Quantax et au Qemscan®) ainsi que sur l'étude géochimique de 38 échantillons prélevés sur des carottes de forage provenant de 5 puits différents (8 pour le puits 1, 8 pour le puits 2, 12 pour le puits 3, 8 pour le puits 4 et 2 pour le puits 5) et sur 7 échantillons prélevés sur le terrain à Mallín de los Caballos. Dans ce chapitre, nous commencerons par les résultats sur l'étude de subsurface des cendres volcaniques. Cette partie est présentée sous forme d'un article accepté et publié dans *Marine and Petroleum geology* s'intitulant : « Diagenesis and alteration studies of subsurface volcanic ash beds of the Vaca Muerta Formation, Argentina » (Rutman et al., 2021). Dans un second temps, nous traiterons les données complémentaires issues de l'étude de surface des cendres volcaniques, et nous comparerons ces résultats avec ceux obtenus pour les échantillons de subsurface.

## ***I Diagenesis and alteration studies of subsurface volcanic ash beds of the Vaca Muerta Formation, Argentina***

### **I.1 Abstract**

The Vaca Muerta is a marine source rock with excellent petroleum potential containing a large range of heterogeneities such as natural fractures filled with fibrous calcite (“beef”), concretions and ash beds. An exhaustive diagenetic study of ash beds samples was carried out, based on petrographic, mineralogical and geochemical investigations on five wells from the Neuquén Basin with different burial (1.1 to 1.6 % VRo Eq). Ash beds usually display two facies, the clay-rich and the calcite-cemented one, both with complex alterations. The clay-rich ash beds are characterized by predominance of illite/smectite assemblage, added mainly to albite, pyrite and Fe-Ti oxides. They are interpreted to correspond to the first, denser and less porous ash emitted by the volcanoes, with a high amount of micro-crystals transported over relatively short distances. The calcite-cemented ash beds consist mostly of argillitized glass shards and pumice fragments cemented by calcite. They may represent late eruptive stage, wind-blown tephra deposited at greater distance from the volcanic source, with higher initial porosity and lower crystal content favoring early calcite cementation. Diagenetic alteration has completely modified the initial minerals of both facies, which makes it difficult to establish the precursor mineral composition. However, geochemical analyses demonstrate that both facies display well marked calc-alkaline magmatic signature (andesite, dacite/rhyodacite), and similar conditions of alteration during burial.

### **I.2 Introduction**

The Tithonian-Berriasian (151.0-136.3 Ma), late Jurassic-Early Cretaceous, Vaca Muerta Formation (VM) in the Neuquén Basin of Argentina is a world class source rock that became an important target for unconventional oil and gas production, with an estimated volume of 220 TCF (Trillion Cubic Feet), associated with an initial production of 95 barrels per day for horizontal wells and 42 barrels per day for vertical wells (Stinco and Barredo, 2014; Romero-Sarmiento et al., 2017). However, this source rock requires stimulation through hydraulic fracturing in order to produce economic volumes of hydrocarbon (Fantin et al., 2014; Reijenstein et al., 2014; Crousse et al., 2015; González Tomassini et al., 2015a; Lanusse Noguera et al., 2017; Romero-Sarmiento et al., 2017). The efficiency of hydraulic fracturing is varying throughout the basin and has been shown to be primarily linked to the geomechanical characteristics of the mudstones (Lamont and Jessen, 1963;

Hanson et al., 1981; Daneshy, 2009; Kissinger et al., 2013). Studies of other producing source rocks have shown that, among other parameters, heterogeneities of the mineralogical assemblage, which are by part controlled by diagenesis, can lead to strong geomechanical contrasts (Warpinski and Teufel, 1987; Horsrud et al., 1998; Yang and Aplin, 2007; Bobko, 2008; Vanorio et al., 2008; Vernik and Milovac, 2011). Although such transformations are by part controlled by diagenesis, until recently, diagenetic studies of mudstones have been limited in number, mainly due to the small size of its constituent grains which require the use of advanced electron microscopy techniques (Schieber et al., 2000; Peltonen et al., 2009; Macquaker et al., 2014; Milliken, 2014; Lazar, Bohacs, Macquaker, et al., 2015; Lazar, Bohacs, Schieber, et al., 2015; Milliken et al., 2019). Yet, as Milliken and Olson, (2017) pointed out, a detailed knowledge of the mineralogical transformations taking place in source-rocks including the Vaca Muerta is fundamental in the context of a predictive approach to exploration, in particular the evolution of chemical and mechanical properties.

As with many petroleum source rocks in the world such as the Green River Formation, Eagle Ford Formation, or Utica Shale Formation (Zimmerle, 1985; Calvin et al., 2015; Berg and Birgenheier, 2016), the Vaca Muerta is much more heterogeneous than one may initially anticipate and contains numerous centimetric thick ash beds, laterally continuous, cumulatively representing up to 3% of the entire Formation (Lejay et al., 2017; Minisini, 2017). The examples of the Eagleford shales and the Niobrara Formation suggest that such ash beds accumulations, surely guidelines for stratigraphic correlations, have likely influenced the oil migration pathways within and out of the source rocks, and also negatively impacted the induced fracturing propagation during artificial stimulation (Calvin et al., 2015; Xu et al., 2016). These effects may be partly explained by diagenetic alteration of the ash beds, which are known to be highly affected by strong mineralogical and geochemical changes during burial (Ddani et al., 2005; Hong et al., 2019).

The objective of this paper is to characterize ash beds from the Vaca Muerta formation, collected in boreholes at different burial levels and varying distances from the source volcanic arc, in order to understand their mineralogical and textural evolution during diagenesis.

## I.1 Geological Setting

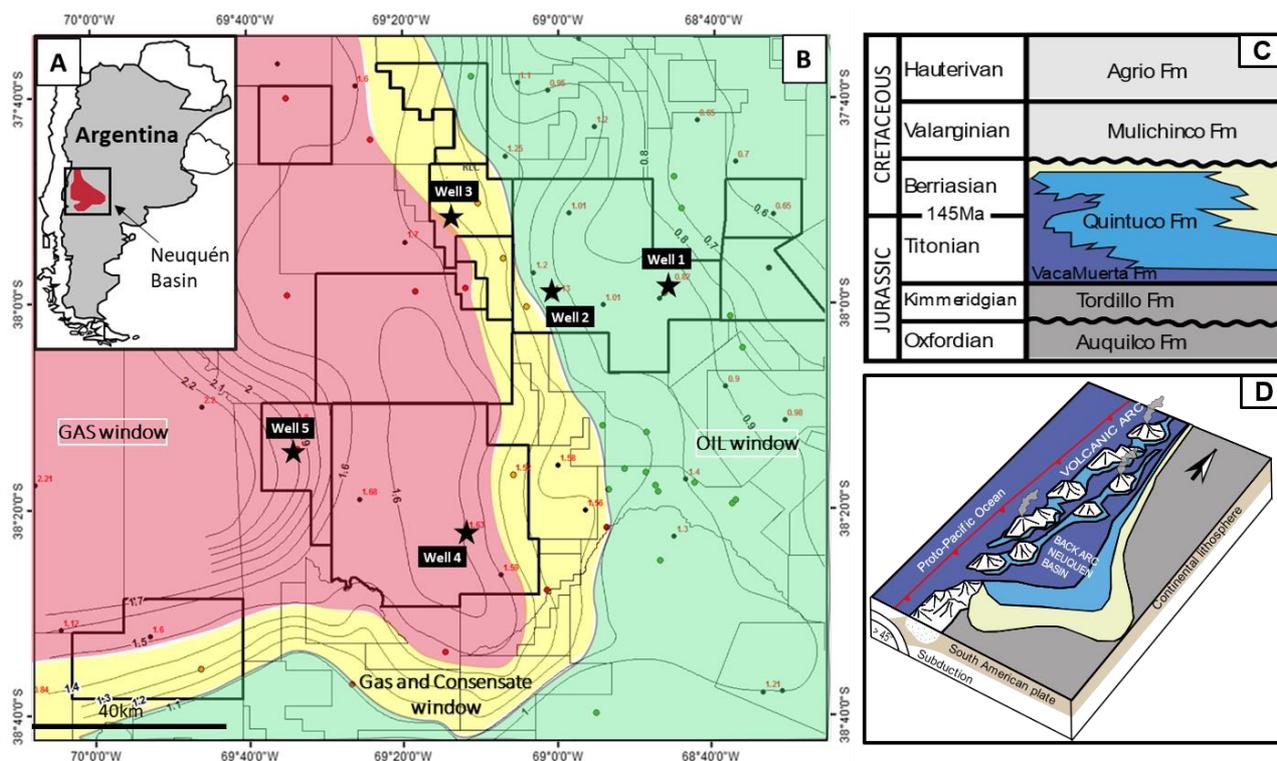


Figure V-1 : (A) Location of the Neuquén basin in Argentina. (B) Thermal maturity map of the Vaca Muerta Formation in the embayment area of the Neuquén Basin displaying oil, gas & condensate and dry gas windows (Total, internal report). The location of the studied wells is highlighted by black stars. (C) Lithostratigraphy of the Vaca Muerta Formation (Kietzmann et al., 2014). (D) Late Jurassic early Cretaceous setting of the Neuquén Basin, consisting in a wide triangular bay periodically separated from the proto-Pacific Ocean by sea level drops and active volcanic arc uplifts (modified from Howell et al., 2005).

The study area is located in the southern part of central Andean orogen in the Neuquén Basin in Argentina (Figure V-1A-B). The basin has a broadly triangular shape and two main regions are commonly recognized: the Neuquén Andes to the west, and the Neuquén Embayment to the east and south east (Yrigoyen, 1991; Howell et al., 2005). The evolution of the Neuquén Basin can be considered as consisting of three stages (Legarreta and Gulisano, 1989; Legarreta and Uliana, 1991, 1996; Howell et al., 2005):

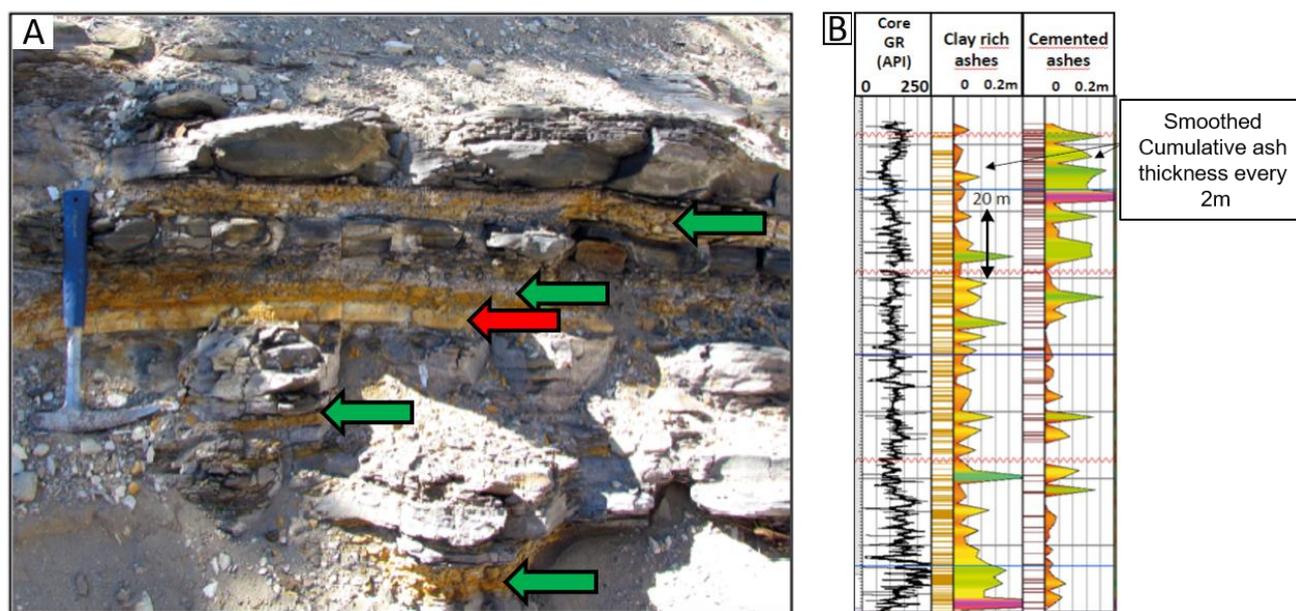
(i) During the Late Triassic and the Early Jurassic, the area was affected by syn-rift extensional tectonics and the development of a series of narrow and isolated half-grabens, filled with continental to marine deposits (Manceda and Figueroa, 1995; Vergani et al., 1995; Franzese and Spalletti, 2001);

(ii) The Early Jurassic to the Early Cretaceous was a stage post-rift thermal subsidence (Legarreta and Gulisano, 1989; Legarreta and Uliana, 1991; Manceda and Figueroa, 1995). Subduction along the western margin generated the Andean magmatic arc, leading to the subsidence of the retro-arc basin and allowing the connection of the basin with the proto Pacific Ocean (Vergani et al., 1995). This setting resulted in the development of a wide marine embayment and the accumulation of more than 4000 m of marine and continental deposits, including the Vaca Muerta Formation (Vergani et al., 1995; Howell et al., 2005).

(iii) The retro-arc phase of the foreland basin occurred from the Late Cretaceous to the Cenozoic. The basin was closed and uplifted, with partial inversion of the extensive structures (Legarreta and Uliana, 1991; Ramos, 1999). Flexural subsidence towards the east of the tectonic front allowed the accumulation of more than 2000 m of continental syn-orogenic deposits (Legarreta and Uliana, 1991; Ramos, 1999).

Deposition of the Vaca Muerta Formation (Mendoza Group) took place during the Tithonian-Berriasian in a retro-arc basin associated with the subduction of the proto-Pacific crust beneath the western margin of Gondwana (Vergani et al., 1995) (Figure V-1C). The Vaca Muerta Formation is characterized by marine basinal deposits with alternating black shales or mudstones, marls or wackestones, limestones and ash beds (Legarreta and Uliana, 1991, 1996). These sediments were deposited in a restricted marine environment separated from the open proto-Pacific by a volcanic arc system (Figure V-1D) under anoxic to dysaerobic conditions (Howell et al., 2005; Kietzmann et al., 2011; Fantin et al., 2014; González Tomassini et al., 2015b; Krim et al., 2019).

The thickness of the Vaca Muerta Formation varies from 30 m at the edges of the basin to 1200 m in the depocenters and is punctuated by a variable proportion of heterogeneities such as parallel bedded fractures filled with fibrous calcite (“beef”), calcitic nodules and ash beds (Leanza et al., 1973). The kerogen type in the Vaca Muerta Formation is primarily of marine Type II with high initial HI (Legarreta and Villar, 2011; Elias and Gelin, 2015). The studied area is representative of a large maturity window from the oil window to dry gas window (Figure V-1B), with associated Vitrinite Reflectance values (VRo Eq) from about 0.7 % to 1.8 % (Elias and Gelin, 2015). The timing of generation of hydrocarbons is estimated from the Middle Cretaceous to the Eocene as a function of the locality through the basin (Zapata et al., 1999; Omil et al., 2014; Ukar et al., 2017; Cruz and Villar, n.d.).



*Figure V-2 : (A) Continuous ash beds observable on outcrop (arrows) with orangey alteration for the clay-rich ash beds (green arrow) and more indurated and paler ash beds for the cemented one (red arrow). (B) Distribution of ash beds in the Vaca Muerta. The frequency of ash beds is derived from a detailed 1/40 core description.*

Numerous ash beds were recognized within the whole VM (Figure V-2). Generally, these deposits are a few centimeters thick and recognizable by their orangey alteration for the clay-rich and more indurated and paler beds for the cemented ones (Figure V-2A). Cumulative ash thickness can reach up to 0.2 m per meter (Figure V-2B). Logging of available cores showed that ash levels averaged up to 3% of the total Vaca Muerta Fm (Lejay et al., 2017).

Ash beds can be differentiated into two families: those altered into clay minerals and the other showing abundant carbonates (Kietzmann et al., 2016; Rutman et al., 2019). Previous studies on the ash beds mentioned that the clay mineralogy in pyroclastic ash-fall levels of the entire Neuquén basin is dominated by mixed-layer illite/smectite and illite (Meissinger and Lo Forte, 2014; Stoeffelbelkenoff and Uberti, 2014). The highest concentration of clay rich ashes beds occurs at the base of the Vaca Muerta (Figure V-2B), in the so-called “Hot shales” (Highest TOC), commonly referred to as the “VM kitchen”. The highest concentration of cemented ash beds occurs higher in the Vaca Muerta Fm (Figure V-2B). Because of their commonly high lateral extension across the Neuquén basin, the ash beds have been used for stratigraphic correlations at the basin scale (Minisini, 2017).

## **I.2 Sampling and analytical methods**

A total of 38 ash beds samples were retrieved from drill cores from 5 different wells drilled by TOTAL and partners and located within the embayment of the Neuquén Basin ([Figure V-1B](#)): well 1 (n = 8), well 2 (n = 8), well 3 (n = 12), well 4 (n = 8), and well 5 (n = 2). Current burial depth ranges from 1820 m to 3440 m and thermal maturity of organic matter ranges from peak oil to gas windows (1.13% to 1.60% VRo Eq) (TOTAL internal report).

Imaging techniques and instruments used in this study include conventional optical microscopy (Leica) and field-emission gun scanning electron microscopy (FEG-SEM QUANTA 650, FEI) hosted in TOTAL-CSTJF (Pau, France). The FEG-SEM data acquisitions include secondary-electron (SE), back-scattered electron (BSE) imaging and X-ray mapping by energy dispersive spectroscopy (EDS). Nanomin software (FEI, Hillsboro, OR, USA) was used to analyze SEM-EDS data and to produce chemical and mineralogical maps and textural features at a resolution of about 1  $\mu\text{m}$ . The automatized mineralogical composition obtained with the FEG-SEM is displayed on [Tableau V-1](#).

Well	Depth (m)	Facies <sup>(1)</sup>	Quartz (Wt.%)	Albite (Wt.%)	Sum of clay minerals (Wt.%)	Calcite (Wt.%)	Dolomite (Wt.%)	Siderite (Wt.%)	Pyrite (Wt.%)	Apatites (Wt.%)	TiO2 (Wt.%)	Zircon (Wt.%)	Barite (Wt.%)	Gypsum (Wt.%)	Halite (Wt.%)	Fe oxides (Wt.%)	TOTAL (Wt.%)
1	2541.26	CCAB	6.3	1.3	12.8	76.8	0.4	0.0	1.9	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	99.8
1	2542.98	CRAB	2.0	9.3	19.4	59.3	3.4	0.0	5.6	0.5	0.1	0.0	0.0	0.4	0.0	0.0	100.0
1	2543.02	CCAB	0.6	6.2	21.4	60.0	2.0	0.0	8.5	0.4	0.1	0.0	0.1	0.7	0.0	0.0	100.0
1	2544.46	CCAB	0.4	1.6	20.7	75.4	0.4	0.0	1.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.5	0.0	0.0	100.0
1	2545.60	CCAB	1.7	1.0	18.5	75.7	0.3	0.0	2.2	0.1	0.1	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	100.0
1	2547.42	CCAB	1.1	1.1	22.3	73.7	0.6	0.0	0.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0	100.0
1	2656.80	CCAB	0.7	1.0	18.6	77.1	0.9	0.0	1.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0	100.0
2	2517.60	CRAB	1.0	32.7	46.7	5.8	0.7	0.0	9.1	1.0	1.0	0.0	1.2	0.8	0.0	0.0	100.0
2	2518.24	CCAB	0.2	1.9	27.8	64.2	0.6	0.0	4.3	0.2	0.1	0.0	0.0	0.5	0.0	0.0	100.0
2	2528.50	CCAB	0.4	1.5	23.7	72.2	1.1	0.0	0.7	0.1	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	100.0
2	2542.55	CCAB	0.3	1.3	26.5	68.2	1.1	0.0	1.6	0.1	0.0	0.0	0.0	0.7	0.1	0.0	99.9
2	2553.40	CCAB	0.8	1.5	19.4	76.1	0.2	0.0	1.6	0.1	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	99.9
2	2554.60	CRAB	12.0	8.5	76.3	0.7	0.1	0.0	1.4	0.1	0.2	0.0	0.0	0.6	0.1	0.0	100.0
2	2562.64	CRAB	4.0	12.7	80.2	1.0	0.1	0.0	1.4	0.2	0.3	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	100.0
2	2620.90	CRAB	31.3	5.5	60.0	0.7	0.2	0.0	1.8	0.1	0.1	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	99.9
3	3193.33	CCAB	1.8	6.5	20.4	62.7	0.2	0.0	7.7	0.2	0.1	0.0	0.1	0.2	0.0	0.1	100.0
3	3194.56	CRAB	1.7	7.3	78.2	0.0	0.0	0.0	9.8	0.3	0.1	0.0	0.4	2.1	0.0	0.0	100.0
3	3199.26	CRAB	3.0	29.9	42.8	0.2	0.1	0.1	21.7	0.9	0.9	0.0	0.3	0.1	0.0	0.1	100.0
3	3210.35	CRAB	4.8	34.8	43.5	6.8	0.1	0.3	8.0	0.4	0.7	0.0	0.3	0.0	0.0	0.2	100.0
3	3218.71	CRAB	12.0	17.3	53.5	3.6	0.1	0.1	11.5	0.6	0.9	0.0	0.1	0.0	0.0	0.3	100.0
3	3208.36	CRAB	2.8	6.6	80.9	2.5	0.2	0.0	4.2	0.6	0.5	0.0	0.2	1.5	0.0	0.0	100.0
3	3208.46	CCAB	0.3	1.8	26.5	66.5	0.7	0.0	3.4	0.2	0.0	0.0	0.0	0.4	0.0	0.0	100.0
3	3237.80	CRAB	3.2	7.7	84.3	1.1	0.1	0.0	3.2	0.2	0.2	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	100.0
3	3270.33	CRAB	13.6	10.5	67.6	1.6	0.9	0.0	2.1	0.1	0.1	0.0	3.2	0.2	0.0	0.0	100.0
3	3270.42	CCAB	4.1	3.7	22.7	26.2	32.6	0.0	1.9	0.0	0.1	0.0	8.1	0.3	0.0	0.0	99.7
3	3290.34	CRAB	16.6	13.1	54.6	1.7	0.2	0.0	8.5	0.2	0.2	0.1	0.3	2.8	0.0	0.0	98.2
3	3298.26	CCAB	0.3	0.7	26.4	70.5	0.5	0.0	1.3	0.1	0.1	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	100.0
4	2707.88	CCAB	1.8	1.2	23.2	72.2	1.1	0.0	0.2	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	99.9
4	2744.18	CRAB	9.1	13.0	75.4	0.0	0.0	0.0	1.0	0.2	0.2	0.0	0.1	0.9	0.0	0.0	100.0
4	2746.86	CCAB	0.7	2.5	19.4	75.9	1.1	0.0	0.2	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	100.0
4	2757.13	CCAB	2.3	1.0	19.1	76.7	0.7	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0
4	2794.54	CRAB	8.7	0.6	87.5	0.1	0.0	0.0	2.6	0.2	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0
5	2874.80	CRAB	3.5	27.0	35.6	17.9	0.1	0.0	15.0	0.3	0.2	0.0	0.2	0.0	0.0	0.2	100.0
5	3160.67	CCAB	2.5	13.7	15.8	62.4	0.9	0.0	3.9	0.2	0.2	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	100.0

<sup>(1)</sup> CCAB: Calcite-cemented ash bed & CRAB: Clay-rich ash bed

*Tableau V-1 : Mineralogical compositions of 34 samples from the Vaca Muerta obtained by the SEM-QEMSCAN® instrument which consist of minerals surface mapping acquisition (resolution 2.5 µm; post-treatment using NanoMinV5 software)*

Bulk quantitative mineralogical composition of 10 selected core samples was determined at the TOTAL-CSTJF, using combined X-Ray Diffraction/X-Ray Fluorescence (Bulk XRD/XRF) analyses, following the methodology of Fialips et al. (2013). Bulk XRD/XRF analyses were performed on crushed samples after removal of soluble organics by chloroform, using a Soxhlet. In detail, the analytical workflow consists in (i) XRD measurements on randomly oriented powders and fine fractions ( $< 5$  or  $2 \mu\text{m}$ ), (ii) XRF determination of major and minor (S, Ba, Sr) element contents, (iii) quantification of the “Loss on ignition (LOI)” at  $1000^\circ\text{C}$ , (iv) determination of the mass of “insoluble residue (IR)” upon HCl 15% treatment at room temperature, (v) sample density ( $\rho$ ) measurement by helium picnometry and (vi) bulk Cation Exchange Capacity (CEC) measurement using Cobalt-hexamine technique. Carbon and sulfur contents of samples are determined with IR spectrometry on the “insoluble residue” after pyrolysis and participate to the quantification of the “insoluble organic matter” (I.O.M.). Following analyses, the minerals present in the samples were first identified from XRD patterns and their semi-quantitative abundance determined with Rietveld refinements, using the Siroquant software. This initial quantification was then refined by computing bulk chemical compositions and calculating values of physical parameters (LOI, IR, density, CEC) for the suite of minerals that matched measured values for these parameters. Further refinement includes iterative adjustment of the mineral proportions so as to obtain good matching of computed and measured values of a minimum suite of 15 parameters ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , LOI, IR,  $\rho$ , CEC). The final quantitative mineralogy was validated when satisfactory matching was achieved for all parameters and all samples treated as one data set. For core samples, accuracy is considered to be of  $\pm 0.35$  at 95% confidence (for 95% of the tested core samples, the determined content X of a mineral is expected to be within  $\pm 0.35$  mass% of the exact value (e.g. the uncertainty on a mineral content determined to be 30.0 mass% is  $\pm 3.3$  mass%). The most important independent control on Fialips et al., (2013) methodology’s interpretations is the fit accuracy between measured solid densities (measured on plugs or on crushed samples) and densities calculated from the assessed mineralogical compositions. Accurate mineralogical compositions and measured solid densities do not generally show discrepancies between computed and measured densities higher than 2% of the measured density.

Major, minor and trace elements compositions ([Tableau V-2](#) et [Tableau V-3](#)) of 9 bulk rock samples (5 calcite-cemented ash beds and 4 clay-rich ash beds samples) were also determined at the Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM) of CRPG-CNRS (Nancy, France). The samples were powdered, fused with LiBO<sub>2</sub> and dissolved with HNO<sub>3</sub> prior to analysis with ICP-MS Thermo Elemental X7 and by ICP-OES Thermo Fisher ICap 6500 for major elements. Calibration of the instruments and quality control of the analyses were performed using geological reference materials (GeoPT, atelier Isotracc, CETAMA, IRSID, Euronorm).

58 EDX analyses (FEG-SEM instrument) of clay minerals from 5 ash bed samples have been performed. Structural formulas of illitic clay minerals were calculated on the stoichiometric basis O<sub>20</sub>(OH)<sup>4</sup>, with the hypotheses that Fe is exclusively ferric and that Fe and Mg are exclusively located in octahedral sites. Since small amounts of sulfur were measured in some of the analyzed clay aggregates, a correction of Fe was made to discard the contribution of small pyrite quantities. Part of the Fe present in octahedral sites of the clay minerals may well be ferrous, especially under in-situ conditions, but the actual speciation of Fe could not be determined using the analytical methods applied for the present study. Additional investigations, such as Mossbauer spectroscopy analyses, could be used to try and evaluate Fe speciation and correct the structural formulas accordingly.

Well	Sample depth (m)	Facies <sup>(1)</sup>	Laboratory	SiO <sub>2</sub> (wt.%)	TiO <sub>2</sub> (wt.%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt.%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt.%)	MgO (wt.%)	MnO (wt.%)	CaO (wt.%)	Na <sub>2</sub> O (wt.%)	K <sub>2</sub> O (wt.%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (wt.%)	SO <sub>3</sub> (wt.%)	BaO (wt.%)	SrO (wt.%)	LOI (wt.%)	SOMME (wt.%)
1	2541.26	CCAB	CST-JF	16.8	0.0	4.7	1.7	0.9	0.0	41.9	0.2	0.6	0.1	2.3	0.0	0.1	32.1	101.4
1	2542.98	CRAB	CST-JF	56.7	0.6	14.2	2.4	1.0	0.0	8.4	1.8	2.5	0.3	1.5	0.0	0.0	12.0	101.6
1	2542.98	CCAB	CRPG	25.3	0.4	12.6	5.1	1.3	0.1	27.3	1.5	1.8	0.3	n.d.	n.d.	n.d.	24.4	100.0
1	2545.60	CCAB	CRPG	12.2	0.2	6.9	3.5	0.8	n.d.	41.8	0.3	1.3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	32.9	100.0
2	2553.40	CCAB	CST-JF	12.2	0.2	6.2	1.4	1.1	0.1	44.6	0.4	0.7	0.1	1.8	0.0	0.1	33.8	102.4
2	2542.55	CCAB	CST-JF	12.5	0.3	7.2	2.2	1.3	0.0	41.0	0.4	1.0	0.1	3.3	0.1	0.2	31.2	100.8
2	2620.90	CRAB	CST-JF	65.6	0.2	19.9	1.9	1.3	0.0	1.6	1.4	3.4	0.1	0.2	0.0	0.0	6.3	101.9
3	3193.33	CCAB	CRPG	16.0	0.2	7.7	5.5	1.0	0.1	35.8	1.1	1.0	0.1	4.2	0.0	0.1	25.3	98.0
3	3194.56	CRAB	CST-JF	44.9	0.9	25.5	8.5	1.5	0.0	1.6	1.3	4.8	0.3	0.5	0.2	0.1	10.7	100.8
3	3199.26	CRAB	CRPG	42.2	0.8	18.8	12.9	1.3	0.0	1.7	4.5	2.6	0.4	0.2	0.0	0.0	15.1	100.6
3	3210.35	CRAB	CRPG	47.2	0.5	21.0	5.8	0.9	0.0	5.3	5.1	2.8	0.2	2.3	0.0	0.0	8.8	99.9
3	3218.71	CRAB	CRPG	43.9	0.9	22.0	8.7	1.2	0.0	4.6	3.2	3.5	0.3	1.1	0.0	0.0	10.0	99.6
3	3270.42	CCAB	CRPG	17.7	0.1	6.5	1.8	8.3	0.2	25.0	0.5	1.1	0.0	5.8	7.2	0.2	26.7	101.3
3	3270.42	CCAB	CST-JF	17.5		6.6	2.0	7.9	0.2	24.4	0.5	1.2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	31.8	92.0
3	3290.34	CRAB	CST-JF	54.6	0.7	20.0	5.4	1.6	0.0	2.3	1.9	3.7	0.1	1.1	0.1	0.0	9.8	101.5
3	3298.26	CRAB	CST-JF	45.4	0.6	25.7	4.2	3.4	0.0	2.3	0.6	6.1	0.1	1.1	0.1	0.0	8.2	97.9
4	2707.88	CCAB	CST-JF	32.1	0.2	15.4	1.8	1.5	0.1	23.5	0.7	3.1	0.1	1.3	0.1	0.1	21.2	101.1
4	2744.18	CRAB	CST-JF	54.5	0.5	25.3	3.2	2.0	0.0	1.2	2.1	5.0	0.1	0.5	0.1	0.1	6.9	101.5
5	2874.80	CRAB	CRPG	37.5	0.2	16.3	13.2	1.5	0.0	9.7	3.5	2.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	16.1	100.0
5	3160.67	CCAB	CRPG	22.2	0.3	8.5	5.2	1.0	0.2	32.7	2.1	1.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	26.8	100.0

<sup>(1)</sup> CCAB: Calcite-cemented ash bed & CRAB: Clay-rich ash bed

*Tableau V-2 : X-Ray Fluorescence analyses of major elements & Loss on ignition analyses results*

Well	Sample depth (m)	Facies <sup>(1)</sup>	As (ppm)	Ba (ppm)	Be (ppm)	Bi (ppm)	Cd (ppm)	Ce (ppm)	Co (ppm)	Cr (ppm)	Cs (ppm)	Cu (ppm)	Dy (ppm)	Er (ppm)	Eu (ppm)	Ga (ppm)	Gd (ppm)
1	2542.98	CCAB	15.27	403.78	0.69	0.24	0.15	42.29	5.01	12.72	3.16	31.71	3.28	1.90	0.99	11.19	3.51
1	2545.60	CCAB	19.36	481.91	0.63	5.18	< L.D.	24.75	2.17	15.46	1.36	24.46	1.88	1.21	0.50	6.51	1.80
3	3193.33	CCAB	41.26	1266.03	0.65	0.62	0.24	31.30	4.06	28.02	2.54	31.09	2.56	1.51	0.60	6.88	2.42
3	3199.26	CRAB	77.60	2463.55	0.88	0.11	1.39	33.03	22.11	12.19	5.13	103.27	3.28	1.86	0.79	13.90	3.67
3	3210.35	CRAB	17.73	1510.59	0.68	0.19	0.57	17.88	11.49	36.37	6.16	935.86	3.92	2.95	0.66	14.39	2.81
3	3218.71	CRAB	20.37	270.05	1.12	0.09	0.55	32.91	5.78	28.98	10.67	966.83	5.77	4.04	1.11	18.37	4.84
3	3270.42	CCAB	7.67	60493.00	0.42	1.75	< L.D.	23.35	1.66	14.53	2.91	< L.D.	2.89	1.86	1.78	5.87	2.79
5	2874.80	CRAB	25.81	2216.68	0.65	0.11	0.11	10.42	6.20	7.02	5.50	25.77	0.74	0.51	0.24	11.02	0.77
5	3160.67	CCAB	9.94	335.80	1.06	3.27	< L.D.	30.54	3.50	12.18	3.30	23.71	2.63	1.62	0.61	8.02	2.66

Well	Sample depth (m)	Facies <sup>(1)</sup>	Ge (ppm)	Hf (ppm)	Ho (ppm)	In (ppm)	La (ppm)	Lu (ppm)	Mo (ppm)	Nb (ppm)	Nd (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	Pr (ppm)	Rb (ppm)	Sc (ppm)	Sb (ppm)
1	2542.98	CCAB	0.61	3.31	0.69	0.07	19.19	0.31	2.72	3.42	21.19	6.47	14.36	5.21	42.17	5.42	0.73
1	2545.60	CCAB	< L.D.	2.40	0.42	< L.D.	11.84	0.19	< L.D.	2.55	11.10	21.24	8.06	2.94	30.01	< L.D.	0.65
3	3193.33	CCAB	< L.D.	2.17	0.53	< L.D.	15.38	0.24	< L.D.	2.32	15.19	22.75	20.70	3.78	33.50	< L.D.	3.83
3	3199.26	CRAB	0.83	3.63	0.70	< L.D.	13.46	0.29	14.80	5.45	20.07	50.19	45.03	4.58	68.55	5.28	14.24
3	3210.35	CRAB	0.58	6.43	0.96	< L.D.	7.30	0.54	3.80	5.83	10.96	13.68	33.37	2.47	73.21	3.54	4.85
3	3218.71	CRAB	0.76	7.97	1.38	< L.D.	11.84	0.66	6.06	8.03	22.30	8.78	28.19	4.88	96.15	10.10	10.50
3	3270.42	CCAB	< L.D.	1.92	0.63	< L.D.	10.37	0.36	< L.D.	3.02	12.40	< L.D.	7.17	3.08	32.27	< L.D.	0.86
5	2874.80	CRAB	0.65	2.95	0.18	< L.D.	5.10	0.10	10.63	1.88	4.73	81.65	17.08	1.23	53.30	1.85	0.48
5	3160.67	CCAB	< L.D.	1.79	0.57	< L.D.	15.66	0.26	< L.D.	2.42	15.17	< L.D.	8.63	3.81	35.57	< L.D.	1.08

Well	Sample depth (m)	Facies <sup>(1)</sup>	Sm (ppm)	Sn (ppm)	Sr (ppm)	Ta (ppm)	Tb (ppm)	Th (ppm)	Tm (ppm)	U (ppm)	V (ppm)	W (ppm)	Y (ppm)	Yb (ppm)	Zn (ppm)	Zr (ppm)
1	2542.98	CCAB	4.49	1.86	777.82	0.28	0.52	12.38	0.28	3.28	45.34	< L.D.	19.31	1.98	28.80	118.42
1	2545.60	CCAB	2.20	< L.D.	674.60	0.21	0.29	8.58	0.18	2.35	17.59	< L.D.	12.53	1.29	77.55	92.54
3	3193.33	CCAB	3.11	< L.D.	711.22	0.20	0.38	4.14	0.22	1.89	46.71	< L.D.	16.25	1.56	< L.D.	90.57
3	3199.26	CRAB	4.42	2.62	268.59	0.38	0.53	17.24	0.27	5.95	287.52	24.35	19.61	1.82	14.60	138.85
3	3210.35	CRAB	2.86	3.59	205.13	0.51	0.52	17.85	0.47	4.89	76.55	1.59	30.75	3.36	33.68	241.16
3	3218.71	CRAB	5.51	6.32	188.68	0.63	0.82	23.40	0.60	6.64	51.94	2.03	40.89	4.15	< L.D.	286.83
3	3270.42	CCAB	3.11	< L.D.	2010.05	0.32	0.44	8.43	0.28	2.53	22.08	< L.D.	20.75	2.06	78.97	71.02
5	2874.80	CRAB	0.86	0.88	399.96	0.21	0.12	5.77	0.08	1.95	21.95	< L.D.	5.71	0.57	19.82	113.48
5	3160.67	CCAB	3.00	< L.D.	339.26	0.20	0.41	4.74	0.25	1.70	49.42	10.60	18.42	1.68	< L.D.	67.69

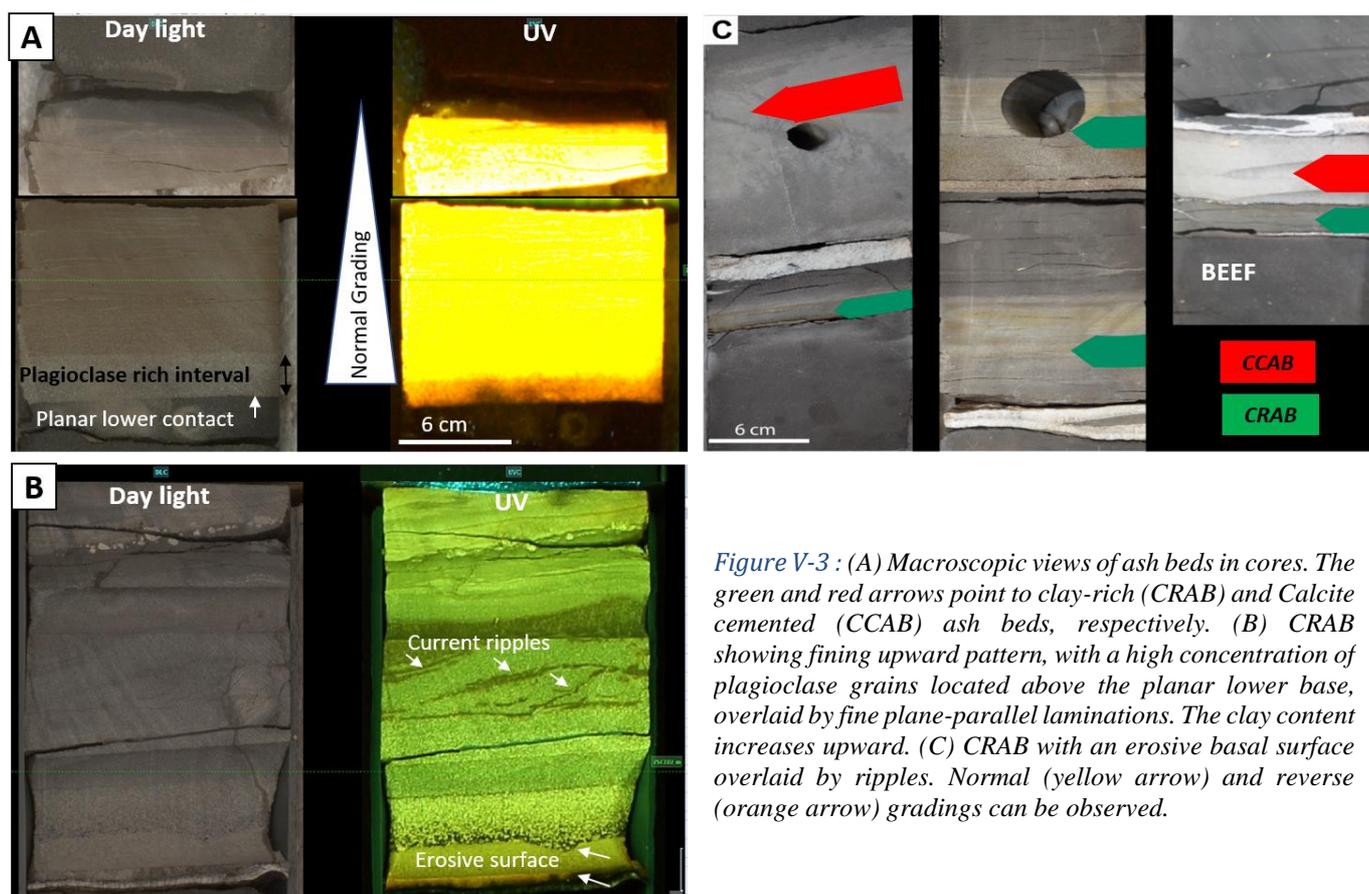
<sup>(1)</sup> CCAB: Calcite-cemented ash bed & CRAB: Clay-rich ash bed

Tableau V-3 : Trace elements compositions of 9 bulk rock samples determined at the Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM) of CRPG-CNRS (Nancy, France).

In situ oxygen and carbon isotopic analysis of calcite cements from calcite-cemented ash bed sample 2542.55 of well 2, were also carried out on one polished, gold-coated thin section with a SIMS Cameca IMS 1270-E7 located at the CRPG laboratory (Nancy, France). A total of 18 spots were analyzed during two sessions for O and C isotopes respectively. Samples were sputtered with a 10kV Cs<sup>+</sup> primary beam of 3 nA for oxygen isotopes and 2.7 nA for carbon isotopes focused on ~15 μm spots. Secondary 18O<sup>-</sup> and 16O<sup>-</sup> ions accelerated at 10kV were simultaneously measured on 2 off-axis faraday cups at a mass resolution of ~ 2500, using the circular focusing mode and a transfer optic magnification of 80 μm. Secondary 13C<sup>-</sup> and 12C<sup>-</sup> ions accelerated at 10kV were simultaneously measured on 1 off-axis faraday cups at a mass resolution of ~ 2500 for 12C<sup>-</sup> and on the axial electron multiplier at a mass resolution of ~ 5000 for 13C<sup>-</sup>, using the circular focusing mode and a transfer optic magnification of 80 μm. The instrumental mass fractionation was monitored using two in-house standards for O and C isotopes: an ankerite standard (G119) ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}} = +23.83 \pm 0.28\text{‰}$ ;  $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}} = -0.38 \pm 0.17\text{‰}$ ) and a calcite standard (CC CigA) for the calcite ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}} = +18.94 \pm 0.14\text{‰}$ ;  $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}} = +1.04 \pm 0.10\text{‰}$ ). The instrumental stability with time was checked regularly during each session. In case of instrumental drift, a linear correction between two sets of standards was applied to the measurements. The internal precision for a single measurement was  $\pm 0.1\text{-}0.2\text{‰}$  for  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$ . The bulk value of large enough cements was used to correct matrix effects on  $\delta^{18}\text{O}$  values obtained by SIMS (Marin-Carbonne et al., 2011). Oxygen and carbon isotopes data are expressed as per mille deviation in delta notation normalized to the V-SMOW and V-PDB values.

### **I.3 Results**

The clay-rich ash beds (CRAB) present brown/grey beds from 1 to 20 cm thick easily identifiable in UV light (Figure V-3). Core observations may show normal graded patterns with fine laminations and planar lower contacts (Figure V-3A). The lower part of the beds is rich in plagioclase grains, and the clay content increases upward. The base of some clay-rich ash beds can be sharp and locally clearly erosive (Figure V-3B). Planar parallel to slightly undulating laminations or, more rarely with possible current ripples, can be observed (Figure V-3B). Other beds with no graded pattern, sometimes laminations, are generally thinner (1 cm to 10 cm) and more brittle, due to higher clay content (Figure V-3C).

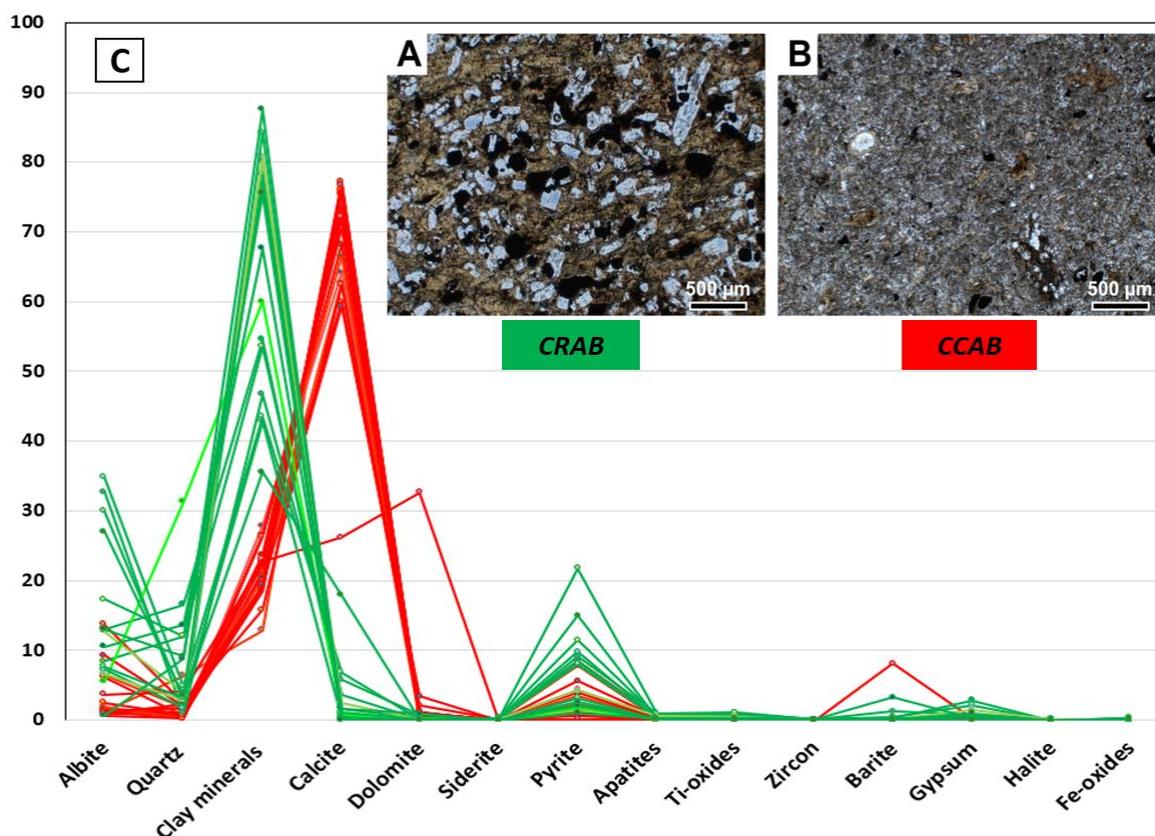


*Figure V-3 : (A) Macroscopic views of ash beds in cores. The green and red arrows point to clay-rich (CRAB) and Calcite cemented (CCAB) ash beds, respectively. (B) CRAB showing fining upward pattern, with a high concentration of plagioclase grains located above the planar lower base, overlaid by fine plane-parallel laminations. The clay content increases upward. (C) CRAB with an erosive basal surface overlaid by ripples. Normal (yellow arrow) and reverse (orange arrow) gradings can be observed.*

The calcite-cemented beds (CCAB) usually correspond to 3 to 30 cm-thick, light/dark grey, tabular homogenous beds (Figure V-3C). On average they are thicker than the clay-rich ash beds especially ones with no graded pattern. In most of the cases, they are massive, only locally displaying small parallel to slightly undulating laminations. These beds can be identified in association, and located above, the clay-rich ones (Figure V-3C). Locally, progressive cementation by calcite from the bottom up can be identified.

I.3.1 Petrography and mineralogy

## I.3.1.a Clay-rich ash beds



*Figure V-4 : Two examples of plane polarized photomicrographs of (A) clay-rich ash bed (CRAB) and a (B) calcite-cemented ash bed (CCAB). (C) Mineralogical composition of the 34 studied samples. CRAB (green) are characterized by a high content of phyllosilicates and albite. CCAB (red) are characterized mainly by high carbonate content.*

The clay-rich ash beds are clay-matrix-supported. They have a detrital mineral fraction (mainly albite, opaque minerals) making the diagenetic alteration processes more clearly identifiable. They are composed of an Illite/Smectite (I/S) assemblage (35 to 81%, 65% on average) forming the matrix, with variable mineral component (19% to 60%, 35% on average) (Figure V-4). The mineral fraction is characterized by albite (< 1% to 35%, 16% on average), quartz (1% to 31%, 8% on average), opaque minerals made of pyrite, anatase, rutile and Fe-Ti-S oxide assemblages (1 to 22%, 6% on average), calcite (<1% to 18%, 3% on average), and chlorite (<1% to 7%, 2% on average). Accessory minerals found in some ash beds include barite (0.4% on average), apatite (0.3% on average) and dolomite (0.2% on average).

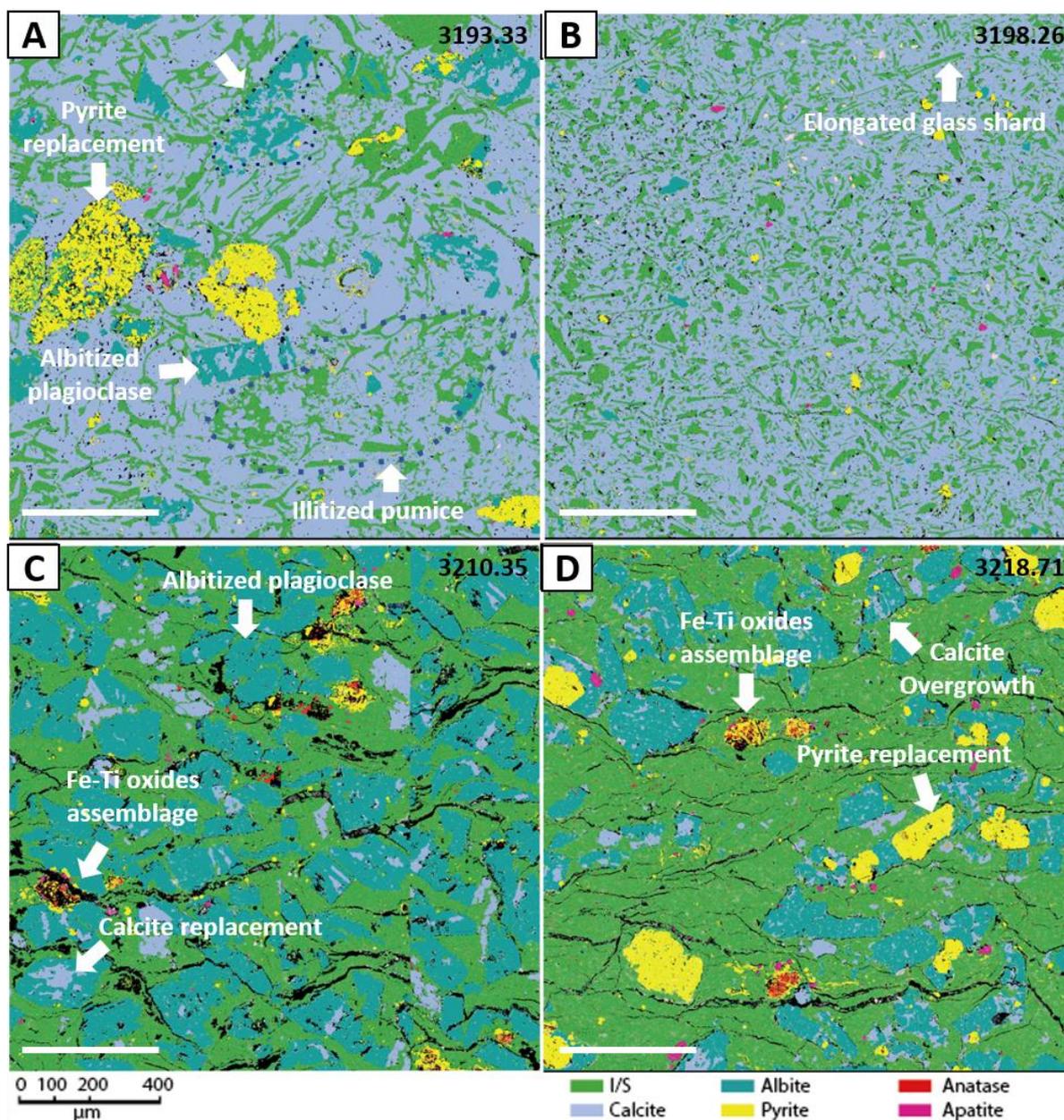
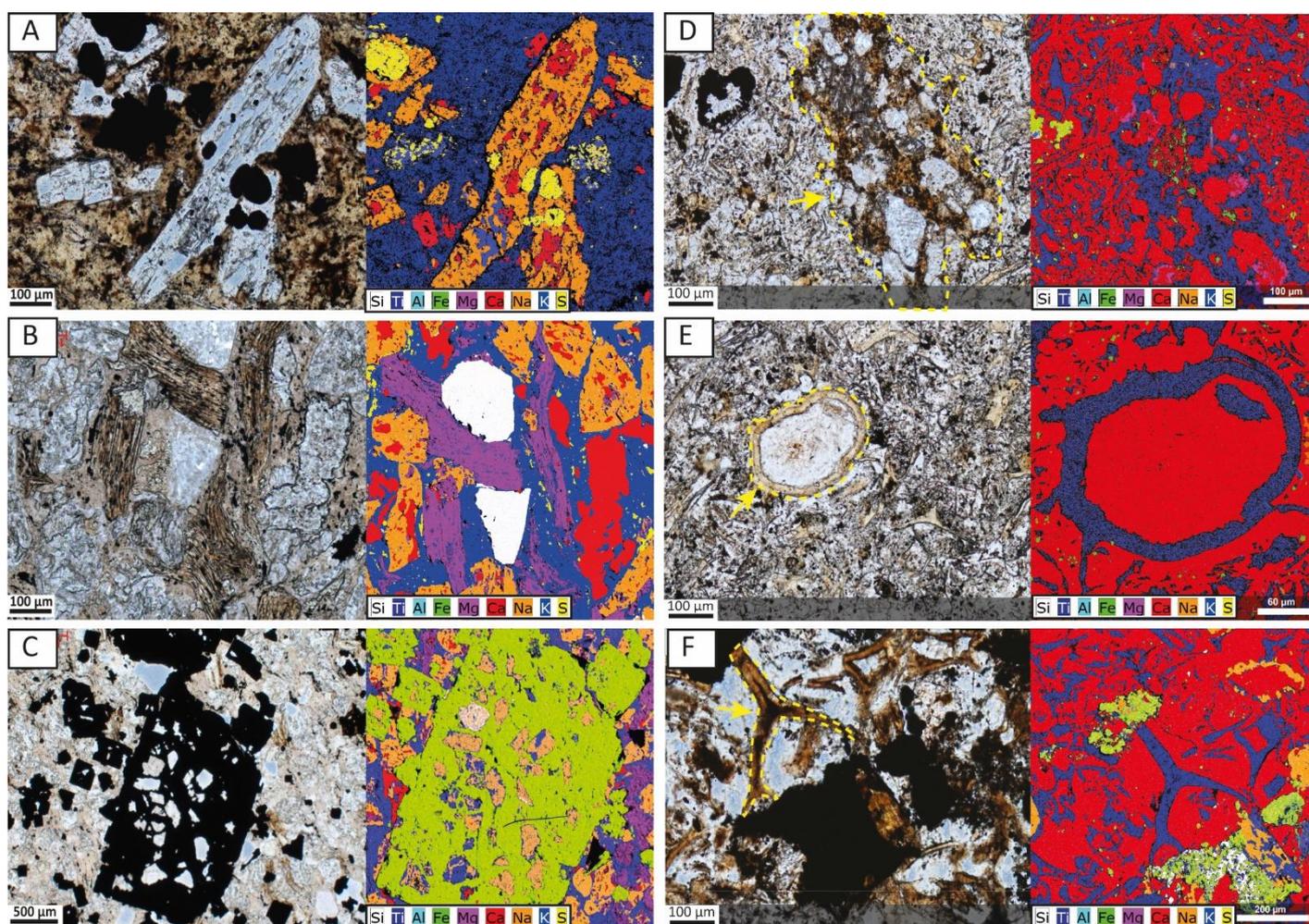


Figure V-5: Qemscan mineralogical mapping of CCAB and CRAB samples from well 3. (A, B) CCAB samples showing illitized pumice fragments and glass shards (green) in calcite cement (light blue). Albite and albitized pumice fragments (turquoise) and pyrite (yellow) replace grains are also visible. (C, D) CRAB samples characterized by an illite/smectite matrix (green) with variable albite content (turquoise). Calcite, pyrite replacement and Fe-Ti assemblage can also be observed.

Albite micro-phenocrystals, which show no K-felspar relicts and local dissolution pores, are often concentrated at the bottom of normal grading ash beds (Figure V-3) (Figure V-5C-D). They are commonly lath-shaped, range in length from < 100  $\mu\text{m}$  to 800  $\mu\text{m}$  and can be locally replaced by calcite, pyrite or clays (I/S) (Figure V-6A).



*Figure V-6 : Images depicting the petrographic characteristics of alteration within clay-rich (Left) and calcite cemented (Right) ash bed facies. (A) Plane polarized light (PPL) (left) SEM-Quantax (right) images showing deformed chloritized grain related to compaction and volcanic quartz. (B) PPL (left) and SEM-Quantax (right) image of euhedral pyrites engulfing partly illitized albite grains. (C) PPL (left) and SEM-Quantax (right) image of albite grains partly replaced by calcite, pyrite and illite. (D-E-F) Plane polarized light (PPL) (left) SEM-Quantax (right) images depicting alterations and morphologies of illitized pumice fragments (D), glass shards of vesicle (E), and Y-shaped glass shards (F).*

Rare volcanic quartz has been identified (Figure V-6B). However, quartz largely occurs as authigenic sub-micron crystals, approximately 1 to 3  $\mu\text{m}$  in size, in samples with high I/S content. Authigenic quartz grains are either euhedral or spherical, and may occur as discrete grains or in clusters. They are texturally closely associated to the clay matrix, and locally appear to be intergrown with clays. Opaque minerals include pyrite, anatase, rutile and Fe-Ti-S oxide assemblages. They occurring as individual phenocrystals, mostly associated with albite-rich levels (Figure V-5C-D). Cubic, euhedral pyrites ranging from  $<100 \mu\text{m}$  to 1 cm in size (Figure V-6A-C), are predominant. Some pyrite occurred as replacive grain with albite (Figure V-5D) (Figure V-6A). Pyrite crystals are secondary in origin, as they commonly engulf, and thus postdate, albite grains (Figure V-6C). Preservation of albite in the cubic pyrites suggest that the latter precipitated before

alteration of albite into calcite, or illite. Small framboidal pyrite can also be observed. Fe-Ti-S assemblages, ranging from  $<100\ \mu\text{m}$  to  $200\ \mu\text{m}$ , are also present and consist of anatase or rutile, in complex textural association with pyrite (Figure V-5C-D).

Calcite occur as patchy cement within the I/S matrix ( $<100\ \mu\text{m}$  up to centimeter size) (Figure V-6B), overgrowth cement along minerals (Figure V-5C-D) and replacive grains, especially albite, ranging from  $<10\ \mu\text{m}$  to  $100\ \mu\text{m}$  (Figure V-6A-B).

Fe-Mg-chlorite grains with an elongated morphology ( $100$  to  $400\ \mu\text{m}$ ) have been identified as altered biotite. In some sample they present deformation related to compaction (Figure V-6B). Chlorite also occurs as replacive grains within albite ( $<1\ \mu\text{m}$  to  $20\ \mu\text{m}$ ).

### I.3.1.b Calcite-cemented ash beds

The calcite-cemented ash beds (CCAB) are calcite-cemented tephtras. They are mainly composed of calcite (26% to 77%, 71% on average) and dolomite ( $<1\%$  to 33%, 2% on average) forming the matrix cement with illitized tephtras (16% to 28%, 21% on average) (Figure V-4). They have a lower detrital mineral fraction, 6% on average, than the clay-rich ash beds. This fraction is characterized by albite ( $<1\%$  to 14%, 3% on average), and opaque minerals made of pyrite, anatase, rutile and Fe-Ti-S oxide assemblages ( $<1\%$  to 5%, 2% on average). Accessory minerals found in some ash beds include barite (0.4% on average) and apatite (0.1% on average).

Calcite occurs mainly as a cement presenting a poikilotopic texture, with crystals ranging from  $100\ \mu\text{m}$  to few centimeters in size. Where the cement is abundant, the initial morphology of micro-pumice fragments ( $100$  to  $500\ \mu\text{m}$ ) (Figure V-5A) (Figure V-6D), vesicles ( $<100$  to  $200\ \mu\text{m}$ ) (Figure V-6D), and glass shard fragments ( $<10\ \mu\text{m}$  to  $200\ \mu\text{m}$ ) (Figure V-5A-B) with elongated, curved and Y shaped shards (Figure V-6E) show exceptional preservation. In contrast, where calcite cement is rare, the shards have low textural integrity due to deformation and obliteration during mechanical compaction. Locally, calcite also replaces other phases such as albite. Dolomite with crystals ranging from  $<100\ \mu\text{m}$  and  $200\ \mu\text{m}$  are authigenic in origin, and locally replace calcite cement suggesting later precipitation. This dolomitization process is particularly present in samples from well 3. Illite/smectite assemblage occur as volcanic glass replacement. In detail, they entirely replace the micro-pumice, shard and vesicle fragments, irrespective of their textural integrity. Albite is present as micro-phenocrystals ( $100\ \mu\text{m}$  to  $200\ \mu\text{m}$ ) or as fragments with sharp morphology ( $<10\ \mu\text{m}$  to  $200\ \mu\text{m}$ ), testifying of a volcanico-detrital origin of the feldspar.

Albite grains show alterations such as dissolution and replacement by calcite, pyrite, I/S. Albite also occurs as replacement of shards, or pumice fragments (Figure V-5A). Pyrite occurs (10  $\mu\text{m}$  to 200%) as mineral replacement or tephra replacement (Figure V-5A-B). Fe-Ti-S assemblages (<100  $\mu\text{m}$ ) can be observed but they remain rare.

### I.3.2 Clay minerals

XRD acquisitions indicate that clay minerals of ash beds samples consist essentially to ordered R1 interstratified illite/smectite with illite proportions ranging from 82 to 84%. Kaolinite, chlorite, smectite and illite and / or micas have been also identified, but they represent small or trace quantities.

EDX analyses of argillitized volcanic glass from several representative ash beds samples show similar compositions in CRAB and CCAB samples with structural formula  $\text{Na}_{0.11} \text{Ca}_{0.00} \text{K}_{1.02} (\text{Al}_{3.57} \text{Ti}_{0.03} \text{Fe}_{0.11} \text{Mg}_{0.43}) [\text{Si}_{6.84} \text{Al}_{1.16}] \text{O}_{20}(\text{OH})_4$  and  $\text{Na}_{0.15} \text{Ca}_{0.04} \text{K}_{1.02} (\text{Al}_{3.62} \text{Ti}_{0.01} \text{Fe}_{0.08} \text{Mg}_{0.38}) [\text{Si}_{6.83} \text{Al}_{1.17}] \text{O}_{20}(\text{OH})_4$ , respectively.

### I.3.3 Geochemical data

#### **I.3.3.a Loss on Ignition (LOI)**

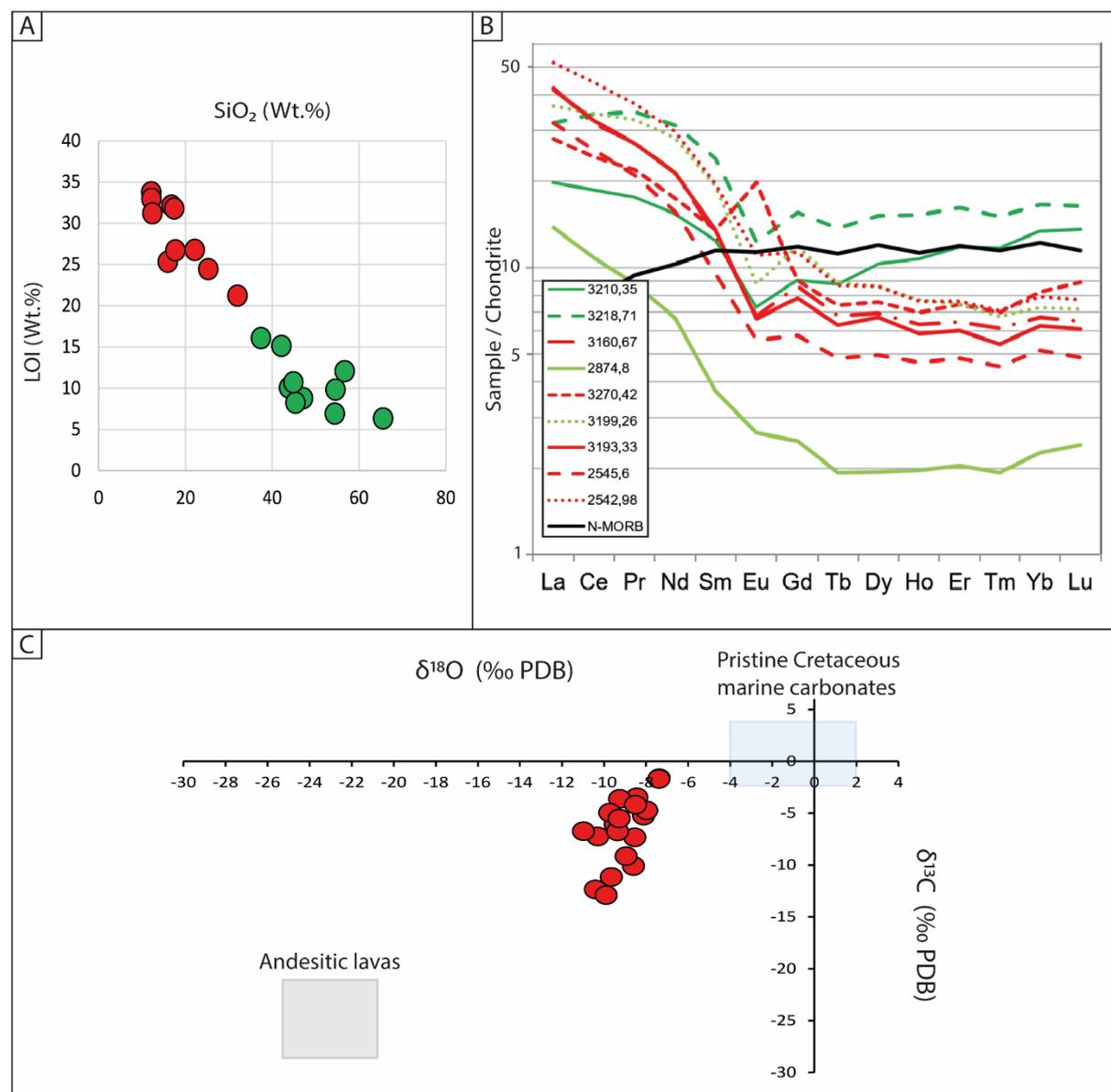
Ash bed samples show very high loss on ignition (LOI), ranging from 6.3 to 33.7 wt.% (Figure V-7). LOI is more abundant for CCAB samples on average 28.6 wt.% (ranging from 24.4 to 33.7 wt.%). For CRAB samples LOI is on average 10.4wt.% (ranging from 6.3 to 15.1 wt.%) for CCAB samples.

#### **I.3.3.b Major element geochemistry**

Ash bed samples show variable  $\text{SiO}_2$  content ranging from 16.8 wt% to 65.6 wt% (averaging 49.2 wt% for CRAB and 18.4 wt% for CCAB) (Tableau V-2). The concentration of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$ , which are commonly considered as immobile elements, show variable content. In the CRAB,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content range from 14.2 to 25.7 wt% (averaging 20.9 wt%) and  $\text{TiO}_2$  content range from 0.2 wt% to 0.9 wt% (averaging 0.6 wt%) (Tableau V-2). In the CCAB  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content range from 4.7 wt% to 15.4 wt% (averaging 8.2%) and  $\text{TiO}_2$  content range from < 0.1 wt% to 0.4 wt% (averaging 0.2 wt%) (Tableau V-2). The ash bed samples are also characterized by high  $\text{K}_2\text{O}$  content explained by the high proportion of illite within the interstratified I/S replacing the

volcanic glass. In the CRAB,  $K_2O$  contents range from 2.0 to 6.1 wt% (averaging 3.6 wt%), whereas in the CCAB they range from 0.6 to 3.1 wt% (averaging 1.3 wt%).

CCAB samples are also characterized by high CaO content in agreement with high proportion of calcite. In the CCAB, CaO contents range from 23.5 to 44.6 wt% (averaging 33.8 wt%) whereas in the CRAB CaO range from 1.6 to 9.7 wt% (averaging 3.9 wt%).



**Figure V-7:** (A) LOI vs  $SiO_2$  for clay-rich (CRAB), and calcite cemented (CCAB), ash bed samples (green for CRAB and red for CCAB). (B). Chondrite-normalized (Haskin *et al.*, 1966 “composite”) rare-earth plot of ash bed samples (green for CRAB and red for CCAB). (C) SIMS  $\delta^{18}O$  and  $\delta^{13}C$  values of poikilotopic calcite cement from CCAB sample 2542.55 of Well 2. Blue box presents isotopic composition of pristine Cretaceous marine carbonate (Prokoph *et al.*, 2008) and grey box corresponds to isotopic composition of andesitic lava (Troll *et al.*, 2013).

### I.3.3.c Trace element geochemistry

The comparison of the trace element composition of CRAB and CCAB samples indicates that on average, trace elements are more abundant in CRAB samples, with some exceptions (Tableau V-3). These are the higher concentration of Sr and chalcophile elements Zn and Bi in CCAB, which can be explained by their affinities with carbonate minerals. Y, Sc, W, Ta, Cr, Ge, and Be display on average comparable contents in the both types of ash beds.

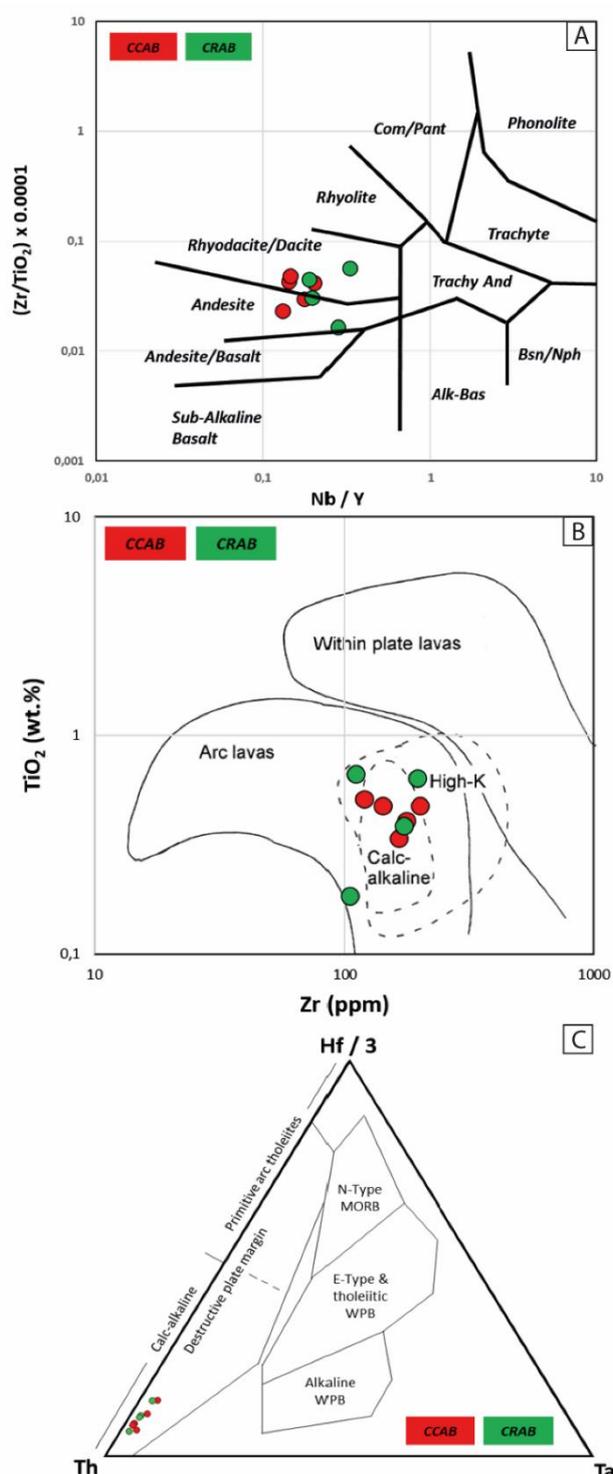
### I.3.3.d REE Distribution

Chondrite-normalized rare earth element (REE) patterns of ash beds (Figure V-7B) display an enriched light rare-earth (LREE) pattern (average LREE = 70.4 for CCAB and 57.9 for CRAB), with a moderately negative Eu anomaly (average  $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.94$  for CCAB and  $0.72$  for CRAB) except for barite-rich sample 3270.42 ( $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 1.85$ ), where the Eu anomaly is the measure of an enrichment of Eu relative to Samarium (Sm) and Gadolinium (Gd), as determined by the following equation:  $[(2 \cdot \text{Eu})/0.087] / [(\text{Sm}/0.231) + (\text{Gd}/0.306)]$  (Taylor and McLennan 1985). A nearly flat depletion pattern is observed for the heavy-REE (HREE) (average HREE = 7.4 for CCAB and 10.2 for CRAB) (Figure V-7B).

### I.3.4 In situ stable isotopes

The  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  data measured on the poikilotopic calcite cement of CCAB sample 2542.55 vary from  $-7.4\text{‰}$  to  $-11\text{‰}$  and to  $-1.7\text{‰}$  to  $-12.9\text{‰}$ , respectively, with mean values of  $-9\text{‰}$  and  $-7.9\text{‰}$ , respectively (Figure V-7C).

## I.4 Discussion



**Figure V-8 :** (A)  $(Zr/TiO_2) \times 0.0001$  vs  $Nb/Y$  diagram showing distribution of ash beds samples (Winchester and Floyd, 1977). (B) Ash beds samples plotted on volcanotectonic setting discrimination diagram  $TiO_2$  vs  $Zr$  (Leat et al, 1986). The analyses have been normalized to 15 wt.%  $Al_2O_3$ . (C) Ash beds samples plotted on volcanotectonic setting discrimination diagram  $Hf/3 - Th - Ta$  (Wood, 1980).

### 1. Source magmas of the ash beds

Ash beds samples show very high loss on ignition (LOI) values (Figure V-7A) pointing to an important degree of alteration of the rocks marked by their abundant contents of secondary volatile-bearing minerals ( $CO_2$  in calcite,  $H_2O$  in clay minerals, sulfur in pyrite) and to a lesser extent by organic matter which is on average  $<1\%$ .  $SiO_2$  and LOI contents are clearly anti-correlated (Figure V-7A) in agreement with the increase in non-silica minerals contents, such as calcite, with the degree of rock alteration. The initial volcanic ash chemical composition was strongly modified through gains and losses of elements during alteration, making difficult the use of the major elements for primary composition determination (Christidis, 1998; Huff, 2016). However, the type of volcanism at the origin of the ash beds can be readily determined from their ratios of the relatively immobile elements. Winchester and Floyd (1977), propose to classify magma types by comparing the  $Zr/TiO_2$  ratios with  $Nb/Y$  (Figure V-8A), whereas Leat et al., (1986) compare  $Zr$  and  $TiO_2$  contents (Figure V-8B). The ternary diagram  $Hf/3 - Th - Ta$  (Wood, 1980) is also a useful discrimination diagram of the volcano-tectonic setting (Figure V-8C). Most of the samples plot in the rhyodacite to dacite fields, as part of the calc-alkaline series (Figure V-8A). In the  $TiO_2$  versus  $Zr$  diagram, most of CCAB and CRAB samples plot in the Calc-alkaline and High-K fields (Figure V-8B). This can be a reminiscence

of the shoshonite magmatism occurring in deep and steep Benioff zone ( $> 45^\circ$ ) (Morrison, 1980), and thus is consistent with the tectonic context during deposition of the Vaca Muerta Fm (Figure V-1D). Ash bed sample composition normalized to mid-ocean ridge basalt (MORB) indicates the geochemical element distribution (Figure V-9). All samples display arc-like enrichments in large-ion lithophile element (LILE) (Cs, K, Ba Sr and Pb) and typical negative anomalies of High Field Strength Elements (HFSE) like Nb, Ta and Ti. Moreover, heavy REE (HREE) values are close to that of normal mid-ocean ridge basalt (N-MORB). Ash bed sample element profile displays a marked Upper Continental Crust (UCC) signature (Figure V-9). CCAB show lower trace element content than CRAB. These latter ones display content similar to high-K and even to shoshonite series products (Figure V-9).

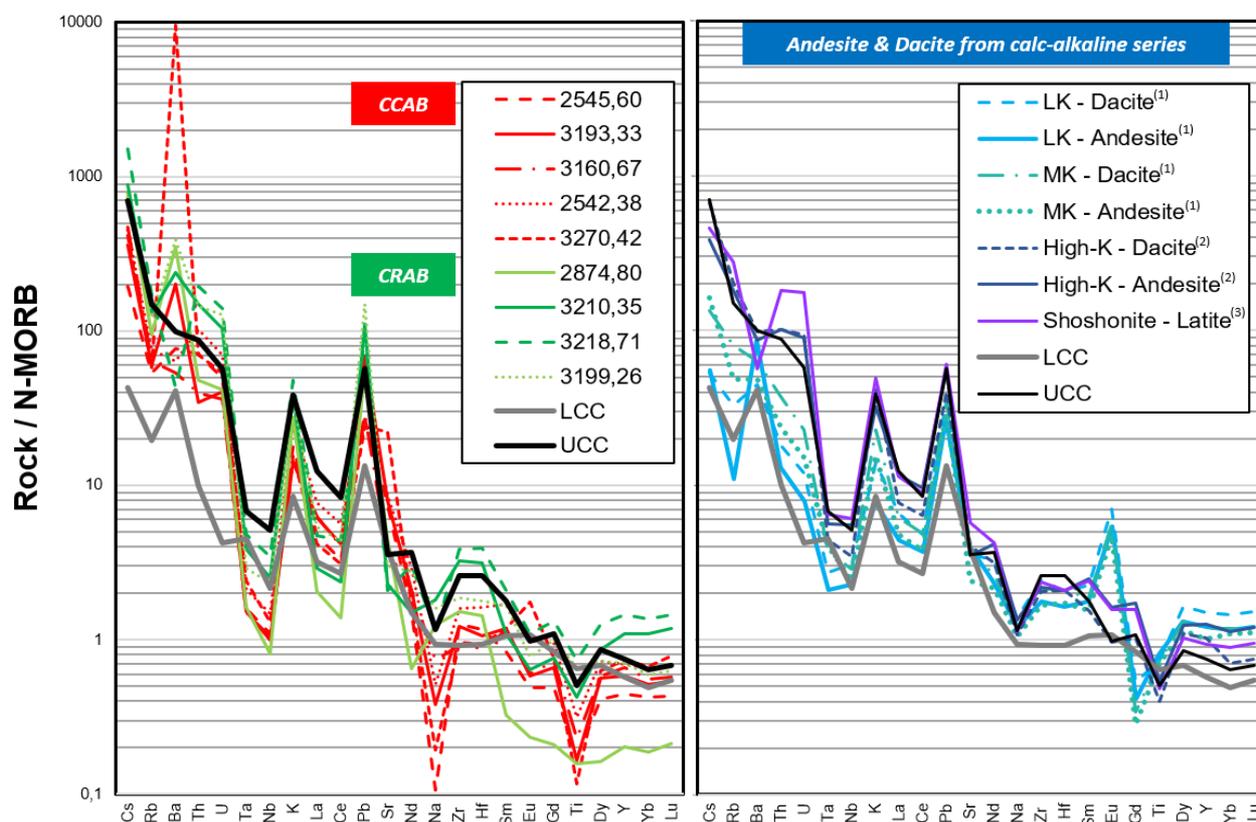


Figure V-9 : N-MORB normalized trace elements plot of ash beds samples (left) and representative andesites and dacites from arc islands from various calc-alkaline series (right) (after (1) Kimura et al., (2002); (2)Calanchi et al., (2002) and (3)Beccaluva et al., (2013)). Upper (UCC) and Lower (LCC) continental crust composition after Rudnick and Gao (2003).

Deposition of the VM took place in a back-arc context so an "Andean type" volcanism, linked to the subduction of the proto-pacific and associated with explosive volcanoes, was expected. In this context, Eu anomalies and relatively elevated light REE (LREE) concentrations (Figure I-7B) are typical of evolved magmas, due to feldspar fractional crystallization or to variations of partial melting during magma formation (Cullers, 2000; Hong et al., 2019). Other ash beds of deep-marine and shallow-marine facies, mainly found in back-arc contexts, display similar distributions with enrichment of LREE, a nearly flat depletion of HREE, negative Eu anomalies and weak to absent Ce anomalies (Zimmerle, 1987; Hong et al., 2019). The slight depletion of HREE may reflect their preferential mobilization during alteration of volcanic glass or unstable mineral (Christidis, 1998). The absence of a negative Ce anomaly also suggests that argillization took place under suboxic or anoxic conditions (Jeans et al., 2000; Krim et al., 2019).

#### I.4.2 Mechanisms of ash bed deposition

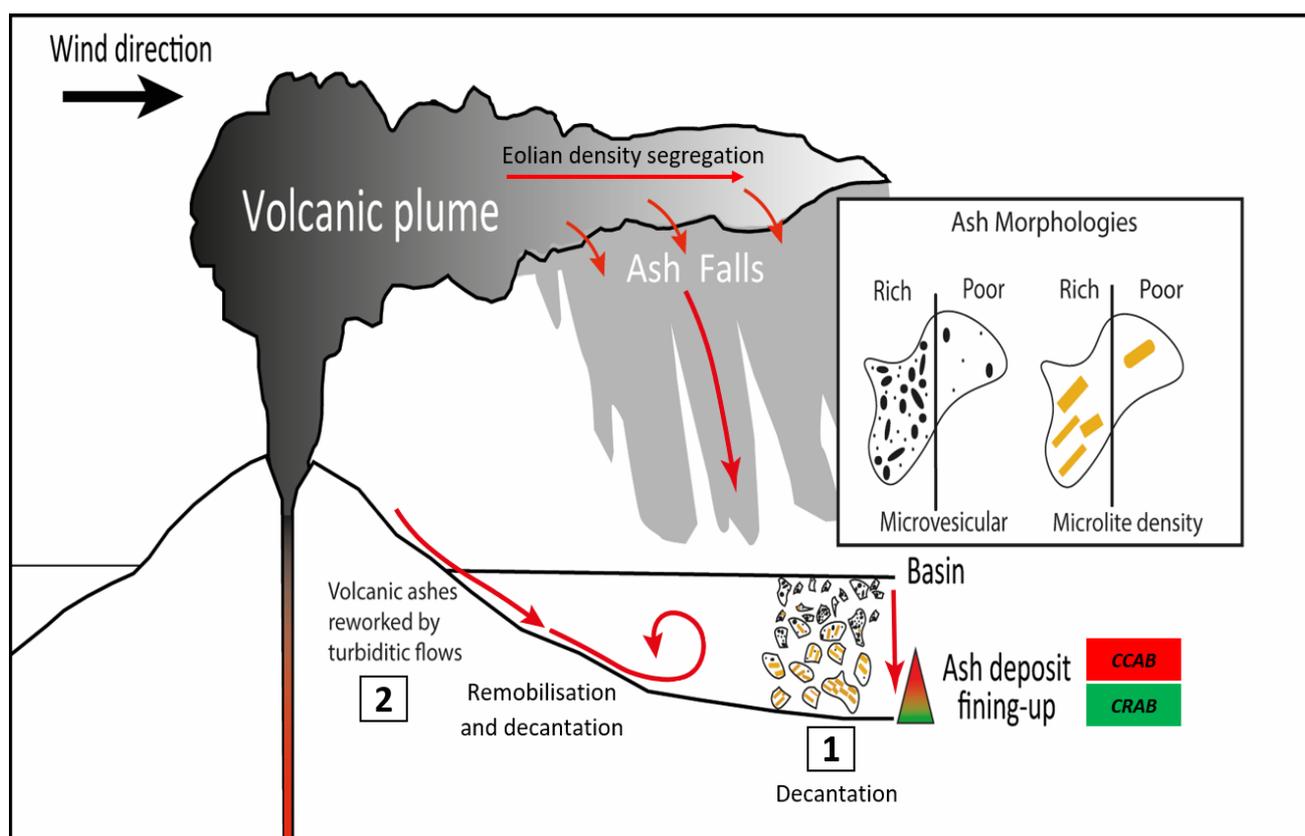


Figure V-10: Eolian and water fractional transport processes (1) and turbidite reworking (2) affecting volcanic deposits. The box shows the textural evolution that the ashes can have in the same volcanic event. The morphologies can be more or less vesiculated with variable microlite content.

Petrographical observations provide clear information on the mechanisms of ash bed deposition. Initial mineralogical composition of ash is linked to segregation processes before their deposition on the sea floor (Pyle, 1989; Woods, 1995) (Figure V-10). Fine ashes are composed of micro-phenocrystals or microlite and volcanic glass fragments as the result of magma fragmentation during explosive Plinian eruptions (Mackie et al., 2016). Volcanic products formed prior to eruption are relatively large and dense, with lower microvesicularity than co-erupted low-density micro-pumice and small glass shards (Cashman and Scheu, 2015; Mackie et al., 2016). In addition, a temporal variation has been observed in the texture of andesitic volcanic ash. The ratio of low-crystallinity particles, particles with few micro-phenocrystals, to high-crystallinity particles increases as the eruption progresses (Miwa et al., 2013).

The clay-rich ashes of the VM (CRAB) mostly show normal graded patterns, and a lower part rich in plagioclase grains, with fine laminations and planar lower contacts (Figure V-3A). These sedimentary structures can be interpreted as wind-transported tephra settled in the water column (Haaland et al., 2000). Due to their high crystal content (Figure V-4), in particular albite, we propose that these CRAB sedimented more rapidly than the finer particles (Figure V-10), such as glass shards or micro pumice with high vesicularity, which in turn may correspond to calcite-cemented ashes (Figure V-6D-E-F). Accordingly, the CRAB, which are locally covered by the calcite-cemented ashes (Figure V-3C), likely correspond to the first ashes emitted during the initial stages of the volcanic eruption. On the other hand, other beds with no graded pattern, and generally thinner, also suggest reworking, pointing to gravity flow deposits (Figure V-3C). Furthermore, the local presence of parallel to slightly undulating laminations, current ripples and sharp or erosive lower contact (Figure V-3B) can be interpreted as evidence of ash bed reworking, linked to storm-generated turbidity flows occurring along the slopes of the volcanic arc (Kietzmann, Ambrosio, et al., 2014). The original texture of the CRAB may have been characterized by numerous micro-pumice fragments with high microlite density (Figure V-5C-D) and poor microvesicularity. The ashes were deposited by decantation, and locally reworked near the volcano and later destabilized and transported by turbidite currents deeper in the basin (Figure V-10).

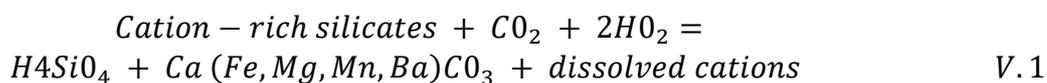
The calcite-cemented ash beds (CCAB) show good to excellent preservation of tephra textures. Sub-millimetric grain sizes of minerals, glass fragments (Figure V-6D-E-F) and the general lack of lithic fragments (Figure V-5A-B) suggests that these ash beds represent windblown tephras deposited at great distance from the volcanic source (Hein et al., 1979; Pyle, 1989; Woods, 1995; Pedersen and Buchardt, 1996; Berkley and Baird, 2002). Therefore, calcite-cemented ash beds may be interpreted as fallout sedimentation from late eruptive stage wind-blown tephras deposited at some greater distance from the volcanic source, and with higher initial porosity and lower minerals content (micro-pumice, microvesicular, glass fragments) (e.g., Miwa et al., 2013) (Figure V-10). CCAB may also be interpreted as fine deposits resulting of the decantation phase of turbidity deposits, as suggested by some observations of slightly undulating laminations. Other observations, in the absence of turbidity like deposits, simply suggest that ash deposition can be purely related to decantation processes (Figure V-10).

#### I.4.3 Paragenetic trend and conditions of diagenetic evolution

The conditions of preservation of volcanic intervals are strongly influenced by the depositional environment, which will control the amount of interaction of the volcanic glass with water of varying pH, as well as the presence of organic matter and associated microbial activity (Ddani et al., 2005; Kipli et al., 2007; Hints et al., 2008; Ver Straeten, 2008; French et al., 2012; Huff, 2016; Hong et al., 2017; Longman et al., 2019). Thus, depending on the depositional conditions and the volcanic input, different weathering and authigenic minerals can be formed. Windblown tephras with irregularly shaped, sub-millimetric grain sizes can result in relatively porous and permeable deposits, easily infiltrated by sea water (Pandian and Balasubramonian, 1999; Kaniraj and Gayathri, 2004) (Figure V-6D-E-F). In addition, volcanic glass is thermodynamically unstable and is highly reactive, so it tends to rapidly alter to clay minerals of the smectite group, that will further convert to mixed-layer I/S minerals during burial diagenesis, associated with element migration (Zielinski, 1980; Fisher and Schmincke, 1984; Berry, 1999; Hints et al., 2006; Huff, 2016; Longman et al., 2019). Similar composition of the clay fraction for the both facies point to similar conditions of alteration and/or comparable initial composition of volcanic glass.

In detail, regarding the calcite-cemented ashes (CCAB) most of the initially volcanic glass tephra are indeed replaced by I/S, or more locally albite (Figure V-5A). This albite may also derive from complete transformation of Na-rich zeolites (analcime) to albite, as already observed during volcanic glass alteration (Coombs, 1954; Campbell and Fyfe, 1965). Excellent preservation of tephra textures (Figure V-6D-E-F), without evidence of any mechanical compaction, indicates clearly that carbonate cementation occurred during early diagenesis, prior to the alteration of the glass to clay minerals, and to mechanical compaction. Early cementation would also be in line with the  $\delta^{13}\text{C}$  values of calcite cements. The latter are largely negative, with most values comprised between 0‰ and -15‰ (Figure V-7C). Such values are expected for authigenic calcites formed at low burial in marine sediments, during bacterial sulfate reduction (BSR) or anaerobic oxidation of methane (AOM) (Irwin et al., 1977; Curtis, 1995). On the other hand, the negative and highly variable  $\delta^{18}\text{O}$  values (mostly between -6‰ and -12‰ V-PDB) (Figure V-7C) are not compatible with such early, low temperature precipitation from pore waters in isotopic equilibrium with Tithonian seawater (Prokoph et al., 2008). Both  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  values could instead be simply explained by a mixing trend between seawater and andesitic ash, as a result of extended fluid-rock interaction related to alteration of the ash beds (Figure V-7C). However, this hypothesis cannot be tested in the absence of trace element analysis of calcite cements of the CCAB. Measuring the strontium isotopic composition of the same cements would also be useful to trace the impact of the alteration of silicate minerals on calcite cementation (Torres et al., 2020). Nevertheless, carbonate-cemented ash beds are not specific to the Vaca Muerta, and have been described for example in the Balder Formation in the North Sea (Rundberg, 1989), the Norwegian North Sea (Haaland et al., 2000), the Vøring Basin (Mørk et al., 2001), and in Utica shale and Trenton Group of the Mohawk Valley (Berkley and Baird, 2002). Petrographic observations and stable isotope data (carbon and oxygen stable isotope) also suggest that in the Vøring Basin carbonate cementation of the ash beds occurred very early (Mørk et al., 2001). Cementation and replacement of volcanoclastic debris may have occurred directly in response to consumption of methane by methanotrophic bacteria, close to the seabed. Indeed, ash beds are prone to create anoxic conditions below the deposit and/or by protecting the organic matter from oxidation, resulting in the increase of the amount of organic matter available for BSR and AOM (Zimmerle, 1985; Jenkyns, 2010; Longman et al., 2019). These reactions generate both alkalinity and dissolved inorganic carbon, enhancing carbonate precipitation (Longman et al., 2019; Torres et al., 2020). Furthermore, the alteration of volcanic deposits in marine environment is recognized as a source of calcium in deep sea and adjacent island arc

sediment pore waters (Hoareau et al., 2011; Gieskes, 2016; Murray et al., 2018; Longman et al., 2019; Torres et al., 2020). In detail, alteration of silicate phases, such as volcanic ash, by the CO<sub>2</sub> generated during AOM or BSR promotes the formation of carbonate, leading to a net reaction shown in Eq. (V.1) (Torres et al., 2020).



This reaction provides Ca to the system, and buffers the acidity generated by methane oxidation which would normally inhibit calcite precipitation (Wallmann et al., 2008). In addition, ash weathering releases Fe, which in turn can provide additional buffering capacity through reactions with H<sub>2</sub>S promoting pyrite formation (Schacht et al., 2008; Torres et al., 2020) reaction has been evidenced in the VM by the presence of pyrite-rich intervals at the base of several volcanic ash beds (Figure V-6C).

In contrast to the calcite-cemented ashes, the clay-rich ones (CRAB) are characterized by a matrix made mainly of an I/S assemblage but with no recognizable volcanic shards (Figure V-5 C-D). Their absence is likely due to a lack of early calcite cementation to preserve this delicate morphology. Excepted the amount of carbonate, the calcite- and the clay-cemented ashes present close major and trace element compositions, which would lead to anticipate close alteration trends (Figure V-9). The lack of cementation may therefore be linked to distinct depositional processes, and thus initial textures. Indeed, the CRAB were coarser-grained, richer in microliths and less vesiculated than the CCAB (Figure V-5). This texture, which was associated with a lower porosity, was less favorable to calcite cementation (Fig. 10). As a result, CRAB also present a higher volcanic mineral fraction than CCAB (Figure V-4 et Figure V-5), which allows to highlight the alteration processes affecting these minerals. Strong alteration as grain replacements to albite, calcite, pyrite, and chlorite are present (Figure V-6A-B-C). These alterations have significantly modified the bulk rock mineralogy, which makes it difficult to establish the precursor mineral composition. Major minerals found in andesites and dacites are typically dominated by feldspar associated with pyroxene or amphibole. Magnetite, apatite, rutile, titanite, ilmenite, biotite, alkali feldspar, zircon, and quartz are also commonly described as accessory minerals (Blatt et al., 1996). Among these, all the plagioclase feldspars were albitized, and now exhibit partial dissolution and locally alteration into calcite, pyrite and/or clays (I/S and chlorite) (Figure V-6A-B-C). Plagioclase dissolution, which occurs more rapidly than other silicates during sediment burial, may have enhanced carbonate formation (Uysal et al., 2000; McNutt et al., n.d.). Depending on the conditions reached during burial, and the composition of the precursor feldspar, albitization was associated with the release of

dissolved Si, K, Ca, and Al, to the porewaters, leading to the precipitation of authigenic clays, quartz, and carbonates (Stroker et al., 2013; Baruch et al., 2015). The potassium released by K-feldspar dissolution also likely allowed the growth of discrete authigenic illite, and enhanced the conversion of other clays such as smectite to illite (Stroker et al., 2013). Elongated Fe-Mg rich chlorite shows deformation related to compaction (Figure V-6B). Accordingly, chlorite may have been derived partially from chloritization of volcanic biotite grains. These later ones may have provided necessary ions for chlorite formation such as  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ , and  $\text{Na}^+$  (Morad et al., 1990; Dreher and Niederbudde, 1994; Jiang and Peacor, 1994). In addition, biotite alteration may have been an additional source of dissolved potassium necessary to illitization or chloritization (Merriman and Roberts, 1990; Huff et al., 1991; Jiang and Peacor, 1994; Mata et al., 1999). Formation of anatase as an alteration product of pyroxenes was described by Loughnan, (1962). Fe-Ti-S complexes appear to be the result of pyroxene or titano-magnetite alteration. Finally, in sample with high I/S content, quartz shows a higher content (1% to 31%). These quartz crystals are closely associated texturally to the clay matrix and appear to be locally inter-grown with clays. Their precipitation is thus related to the transformation of smectite into illite, which starts at temperatures of 60-80°C (Peltonen et al., 2009).

In order to evaluate the alteration (diagenetic/hydrothermal) effect on the ash beds samples, the alteration index (AI) of (Ishikawa et al., 1976) and the chlorite-carbonate-pyrite index (CCPI) of (Large et al., 2001) are used to track the chemical and mineralogical changes associated to the transformation of the volcanic ashes (Figure V-11). The AI vs CCPI diagram contains a box for less altered andesites, dacites and rhyolites. Unaltered rocks lie within this box, with varying alteration types forming trends towards nodes corresponding to the alteration minerals (albite, calcite, sericite etc). This approach was originally used with whole-rock compositional data in volcanic-hosted massive sulfide deposits to discriminate hydrothermal alteration mineral assemblages from diagenetic assemblages. The alteration index ( $\text{AI} = 100 \times [\text{MgO} + \text{K}_2\text{O}] / [\text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}]$ ) quantifies Ca and Na depletion and enrichment relative to Mg and K and then quantifies the intensity of sericite and chlorite alteration in the samples. The chlorite-carbonate-pyrite index ( $\text{CCPI} = 100 \times [\text{MgO} + \text{FeO}] / [\text{MgO} + \text{FeO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}]$ , instead) measures total alkali depletion relative to Mg and Fe enrichment associated with chlorite and pyrite formation and dolomite- and/or ankerite-rich carbonate precipitation.

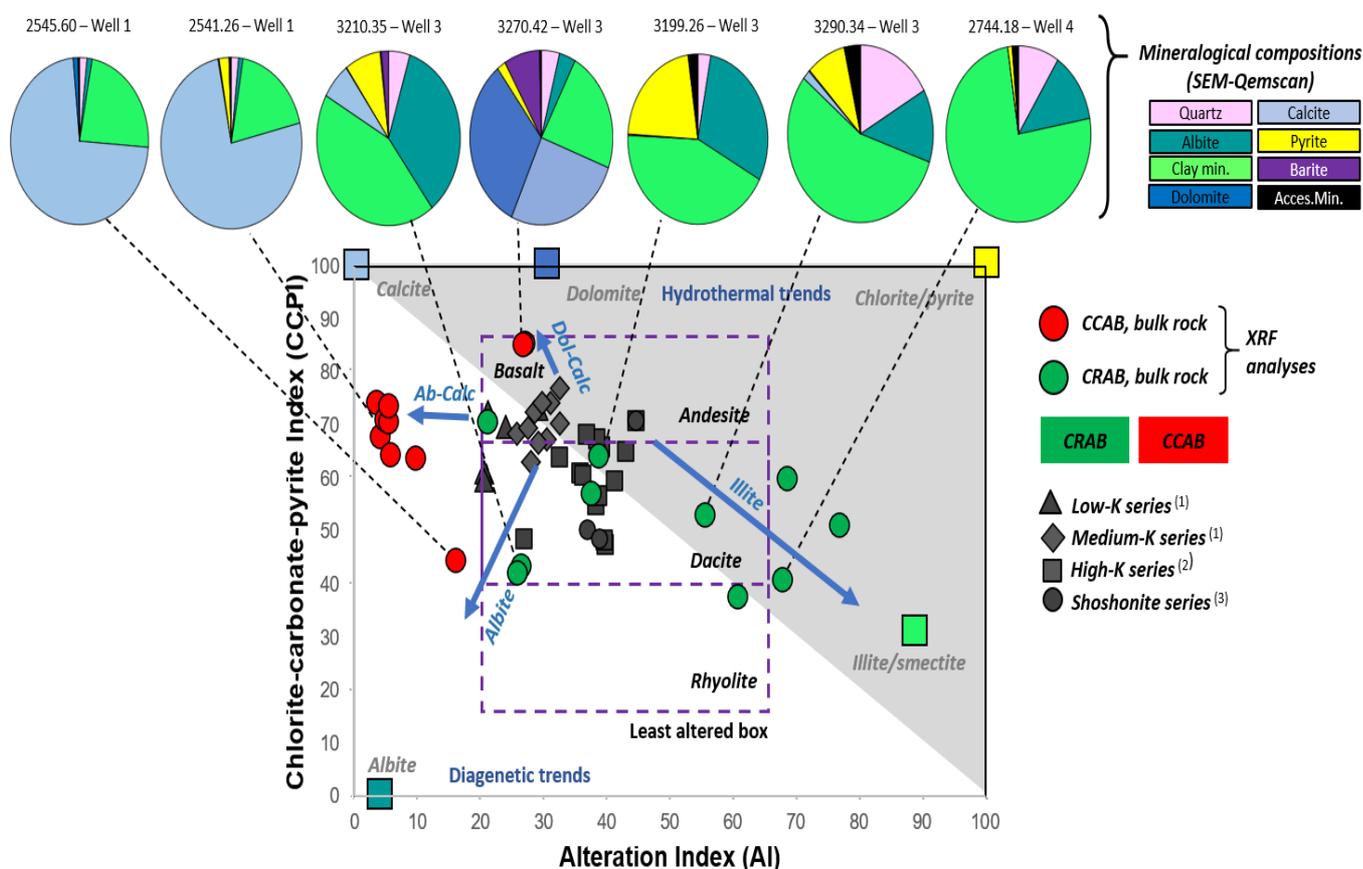


Figure V-11 : Alteration box plot diagram (Large et al., 2001) with the Chlorite-Carbonate-Pyrite Index ( $CCPI = 100 \times [MgO + FeO] / [MgO + FeO + Na_2O + K_2O]$ ) versus the Alteration Index ( $AI = 100 \times [MgO + K_2O] / [MgO + K_2O + Na_2O + CaO]$ ) of CCAB and CRAB samples showing relative degree of alteration and general alteration mineralogy. All major elements used to calculate AI and CCPI are expressed as wt.%. Mineralogical compositions of representative samples are displayed on the diagram. Typical analyses of fresh andesite and dacite samples from calc-alkaline series (after (1) Kimura et al., 2002; (2) Calanchi et al., (2002) and (3) Beccaluva et al., (2013)) were plotted associated with calcite cemented (red) and clay rich (green) ash beds.

CRAB samples with low volcanic mineral fractions display mainly an illite alteration trend with three samples plotting outside the least altered box (Figure V-11), implying that K was added to the rocks during alteration/diagenetic processes. In altered ash beds, a larger illite content results in an increased in potassium concentration (Huff 2016; Hong et al., 2019), which may apply to the CRAB. The illitization process of smectite commonly includes the fixation of  $K^+$  uptaken from the pore waters, which are normally enriched in potassium through the dissolution of K feldspars micas and amphibole (Hower et al., 1976; Stroker et al., 2013; Capelli et al., 2021). In this scenario, K-feldspars, micas and amphibole representing common minerals in dacite, in addition to volcanic glass would constitute the internal source of potassium. However, the external source of K, evidenced on the alteration box plot (Figure V-11) has to be considered.

The Vaca Muerta mudstone may represent a possible source of potassium with its volcanic/clastic fraction. Indeed, K feldspar are rarely observed in the formation (Capelli et al., 2018) and albite is the dominant feldspar (Capelli et al., 2018; Milliken et al., 2019). As a result, the high K content (Figure V-9) does not reflect completely the primary igneous composition, and a calc-alkaline to High-K calc-alkaline signature is more likely than a shoshonitic one. The CRAB samples with high volcanic mineral fractions display an albitization alteration trend (Figure V-11), implying Na enrichment during alteration. This result is consistent with petrographic and mineralogical investigations showing widespread albitization of plagioclase. Na sources for albitization may originate from pore water, and clay mineral transformations (Aagaard et al., 1990).

CCAB samples show essentially a Calcite-Albite trend plotting for most of them outside the least altered box and in the diagenetic portion of the CCPI vs AI diagram (Figure V-11). Early cementation of these sample has strongly influenced the signature of these ash beds, exhibiting mainly a calcitic signature. Ca enrichment can result from microbial processes, as seen previously, or alteration of calcic plagioclase which is thermodynamically unstable in almost all formation waters (Aagaard et al., 1990).

## **I.5 Conclusion**

Based on petrographic characteristics and geochemical analyses of the ash beds of the Vaca Muerta Formation in the Neuquén basin, the following conclusions can be proposed:

1. Ash beds usually present two facies with distinct diagenetic evolutions: the clay rich (CRAB), and the calcite-cemented ones (CCAB). Clay-rich ashes are characterized by a matrix made mainly of an illite/smectite assemblage (65% on average) and of mineral components (mainly albite and pyrite). Plagioclase micro-phenocrystals were albitized and now exhibit partial dissolution and locally alteration into calcite, pyrite and/or clay minerals. Calcite-cemented ashes are characterized by argillitized glass shards (silica altered into I/S), pumice fragments and vesicle particles embedded within a calcite-rich matrix (71% on average) with low mineral components (mainly albite).
2. Geochemical analyses show that both ash bed types originate from a calc-alkaline volcanism linked to an andesitic-rhyodacite type. Similar composition of the clay fraction for the both facies indicating similar conditions of alteration and/or comparable geochemical compositions.

3. Alteration into clay-rich or calcite-cemented ash beds may be linked by early micro-phenocrystals and glassy content (evolution of the ash texture during the volcanic eruption) directly related to the distance from the volcanic source (density segregation by winds and marine currents). CRAB layers likely correspond to the first ash emitted by the volcano, with relatively compact texture and with possibly high amount of micro-phenocrystals transported over relatively shorter distances. These ashes often comprise evidences of gravity flow deposits, probably along the submarine volcanic slope. CCAB beds probably represent late eruptive stage, wind-blown tephra deposited at some greater distance from the volcanic source with possibly higher initial porosity and lower mineral content.

4. Diagenesis and strong alteration have significantly modified the bulk rock composition of both facies which makes it difficult to establish the precursor mineral composition. However, the major distinction between CRAB and CCAB is the early, pre-compaction carbonate cementation that preserved primary glass shard textures in the CCAB. This cementation may be induced by microbially reactions promoted by organic matter oxidation and sulphate reduction.

## **I.6 Acknowledgments**

This study was supported by TotalEnergie and The “Université de Pau et des Pays de l’Adour” (UPPA). We thank I. Jolivet, M. Vauthrin, and D. Richard (TotalEnergie, Pau) for assistance and training on the FEG-SEM. We also thank Jack Longman and an anonymous reviewer for constructive suggestions that improved the clarity of the manuscript. Finally, we are grateful to TotalEnergie to authorize the publication of all data presented in this manuscript.

### I.7 Appendix

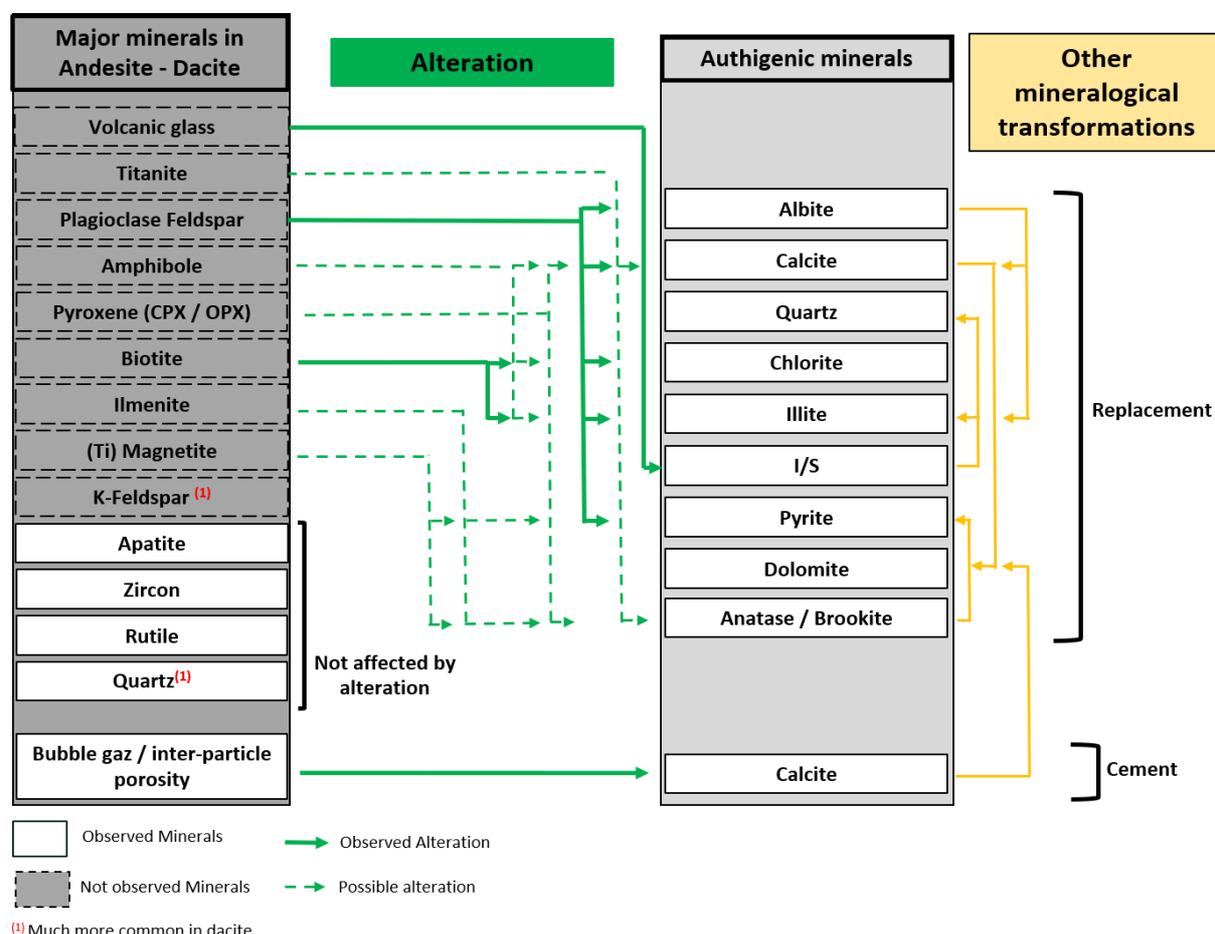


Figure V-12 : Diagram showing major primary minerals occurring in andesitic and dacitic rocks (left) and authigenic minerals identified in ash beds (right). Green arrows show different alterations observed and supposed to have affected primary minerals and resulting in observed authigenic minerals. Yellow arrows show alterations observed on authigenic minerals.

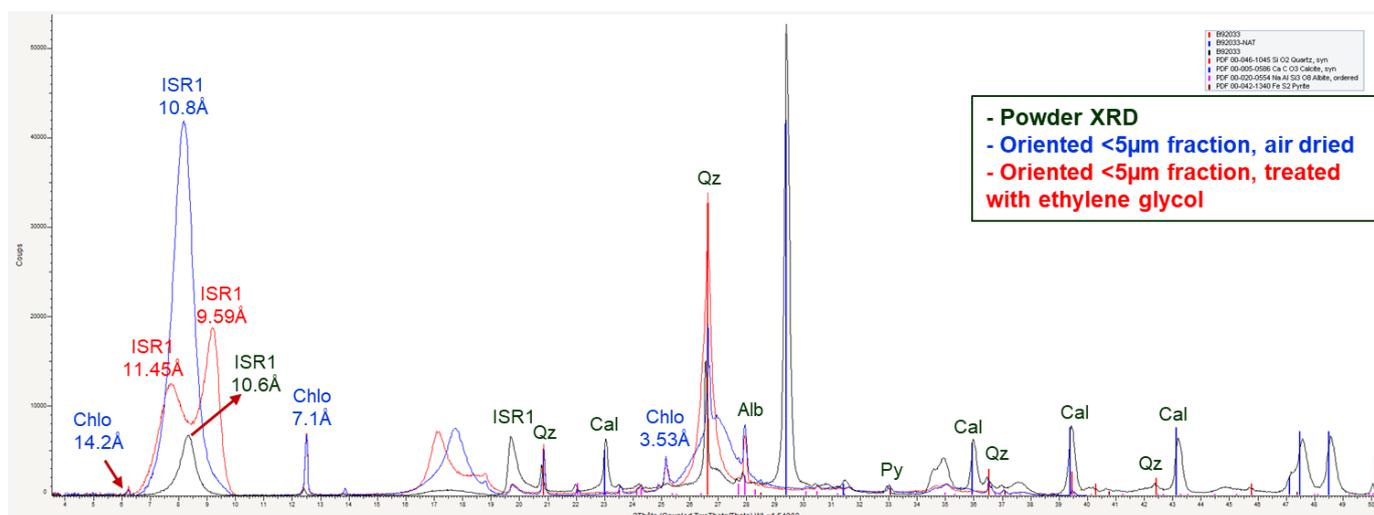


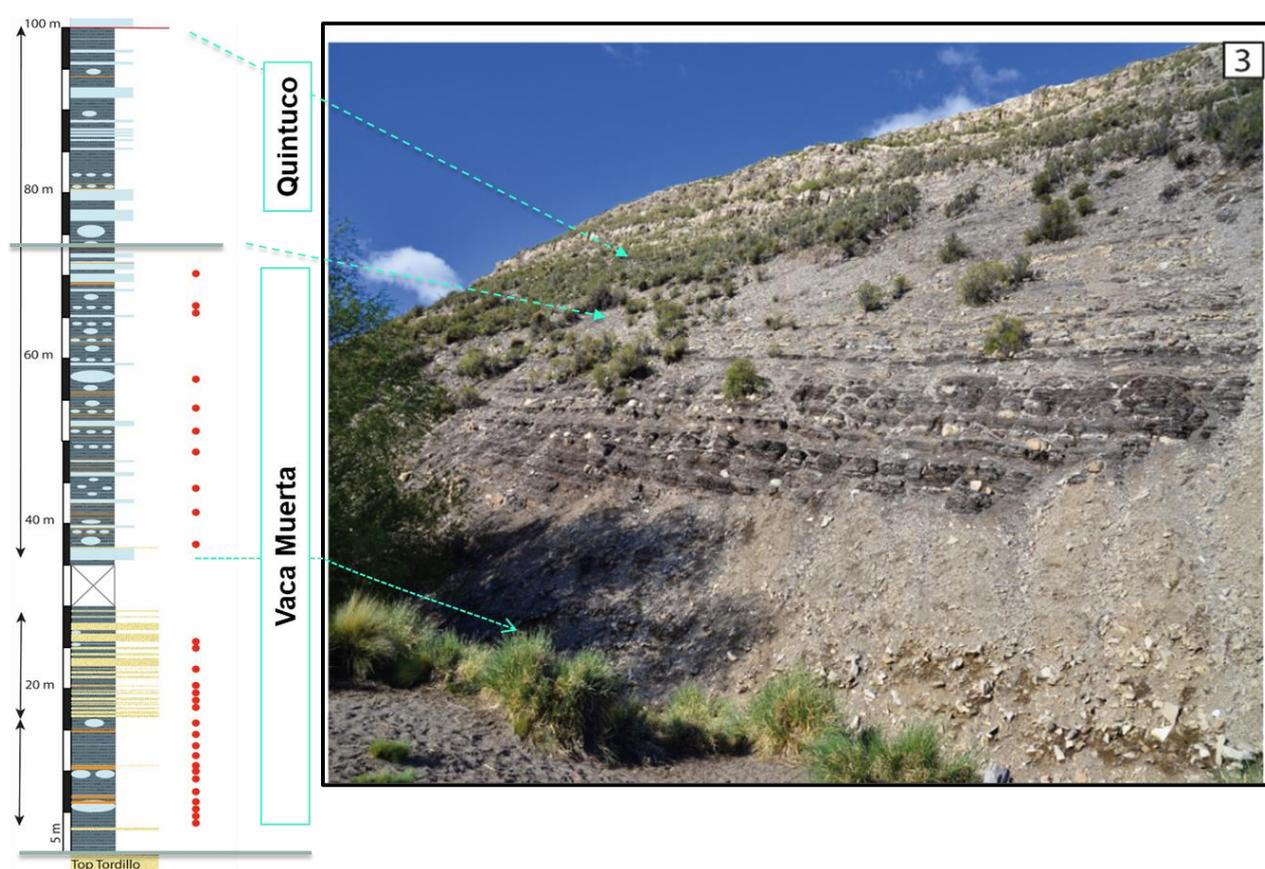
Figure V-13 : diffractograms of sample 2553.4 from well 2, performed on XRD powders (green curve), oriented <5 μm fraction, air dried (blue curve) and oriented <5 μm fraction, treated with ethylene glycol (red curve). ISR1: illite/smectite R1, Chlo: chlorite, Sm: smectite, Cal: calcite, Qz: quartz, Alb: albite and Py: pyrite.

## *II Etude diagenétique et des altérations des cendres volcanique de surface sur l’affleurement de Mallín de los Caballos.*

### **II.1 Description**

#### II.1.1 L’affleurement de Mallín de los Caballos

L’affleurement de Mallín de los Caballos se situe dans le Sud-Ouest du bassin de Neuquen. Sa localisation, son contexte géologique, et sa liste d’échantillons sont détaillés au Chapitre III et en particulier sur les [Figure III-2](#), [Figure III-3](#), [Figure III-6](#) et ci-dessous ([Figure V-14](#)). La maturité a été estimée de 0.5 à 0.7 VRo eq., en particulier à partir de la réflectivité des bitumes ([Tableau III-2](#)).



*Figure V-14 : localisation de l’échantillonnage sur l’affleurement de Mallín de los Caballos*

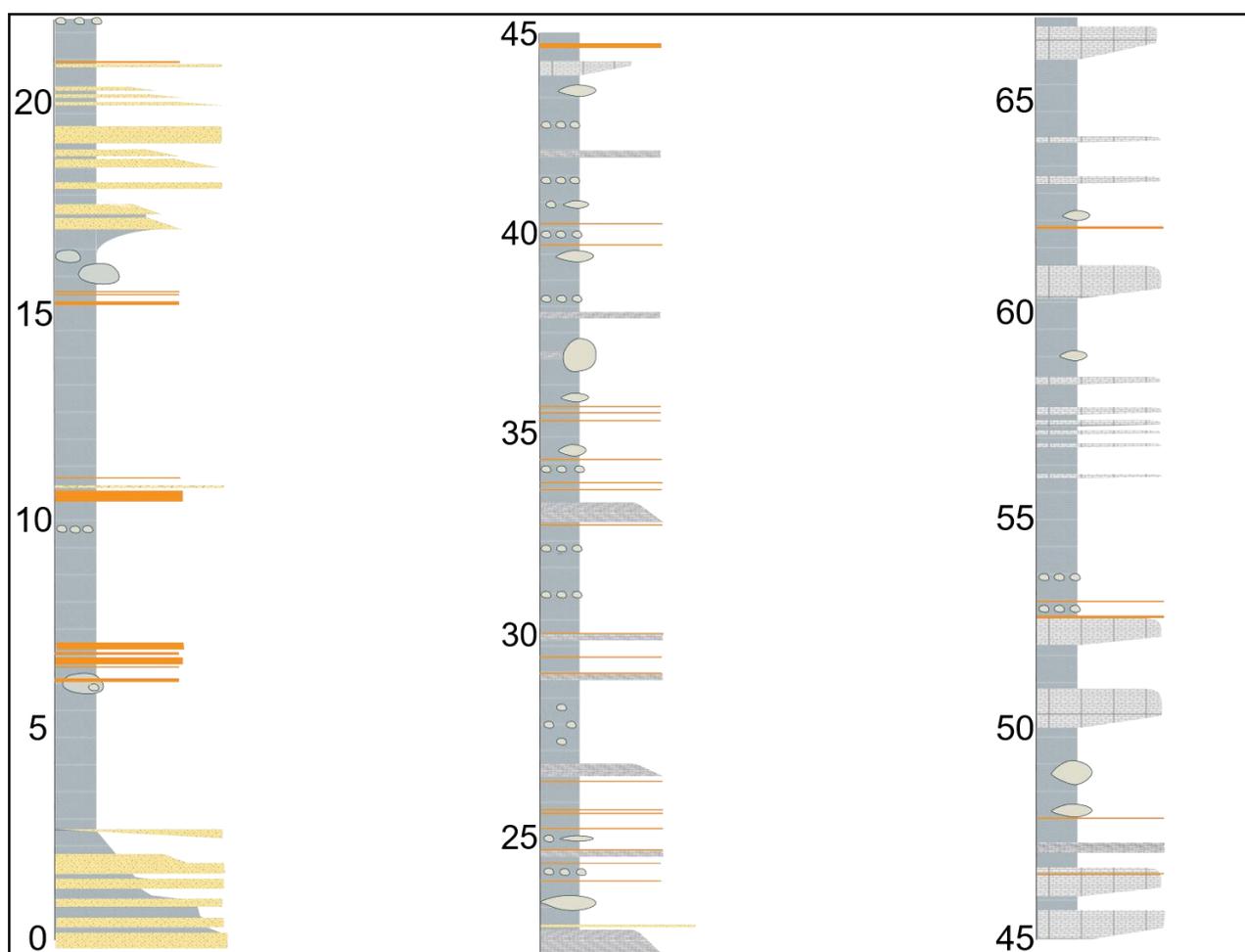


Figure V-15 : log lithologique de Mallín de los Caballos (Orange : cendres volcaniques, jaune : dépôts détritiques)

Les 20 premiers mètres de Vaca Muerta affleurent dans un ruisseau qui permet d'observer le contact avec les grès de la formation Tordillo (Figure V-15). Des dépôts de cendres d'épaisseur pluri-centimétriques (Figure V-16) ponctuent les dépôts de mudstones dans lesquels se développent de nombreuses concrétions carbonatées. Entre la cote 17 et 20m, apparaissent les niveaux détritiques (facies non observés sur les puits) qui pourraient être assimilés à des faciès de dépôts turbiditiques liés à l'instabilité de la plateforme dans cette zone relativement proche de l'arc volcanique andin (Figure V-16).

A la base de la falaise proprement dite, à partir de la cote 20m, se développent des bancs carbonatés qui comprennent des figures de courants gravitaires et interprétés comme dépôts de tempêtes ou turbidites de bas de plateforme (Figure V-17). Le cœur de l'affleurement, soit entre 25m et environ 65m est caractérisé par des alternances régulières de mudstones noires et de concrétions carbonatées de tailles pluri-décimétrique (Figure V-14).

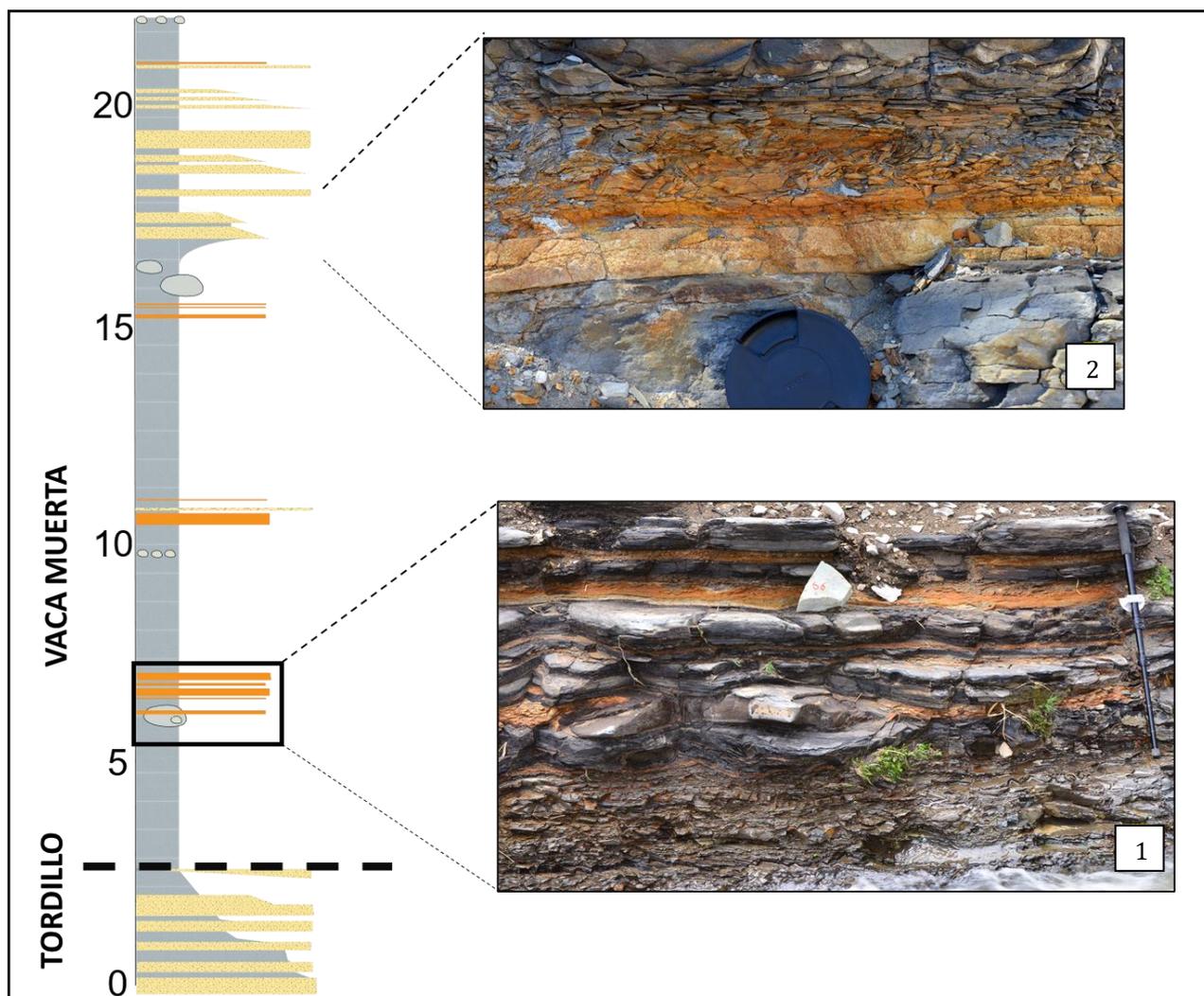


Figure V-16 : illustrations de quelques faciès remarquables de la base la Vaca Muerta. Photo 1 : cendres volcaniques (échantillons MC02 et 10, voir tableau III-5) et 2 : dépôts clastiques.

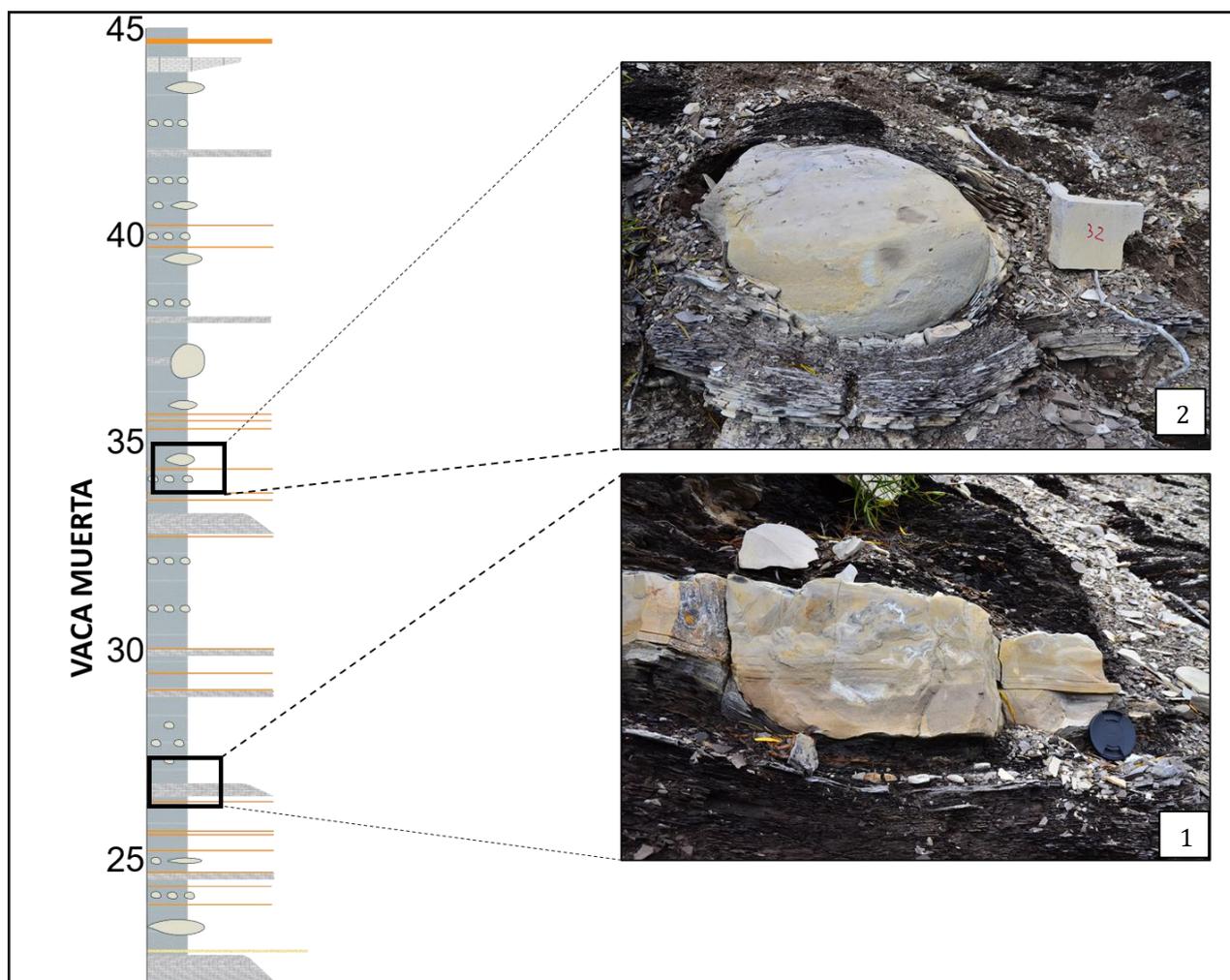


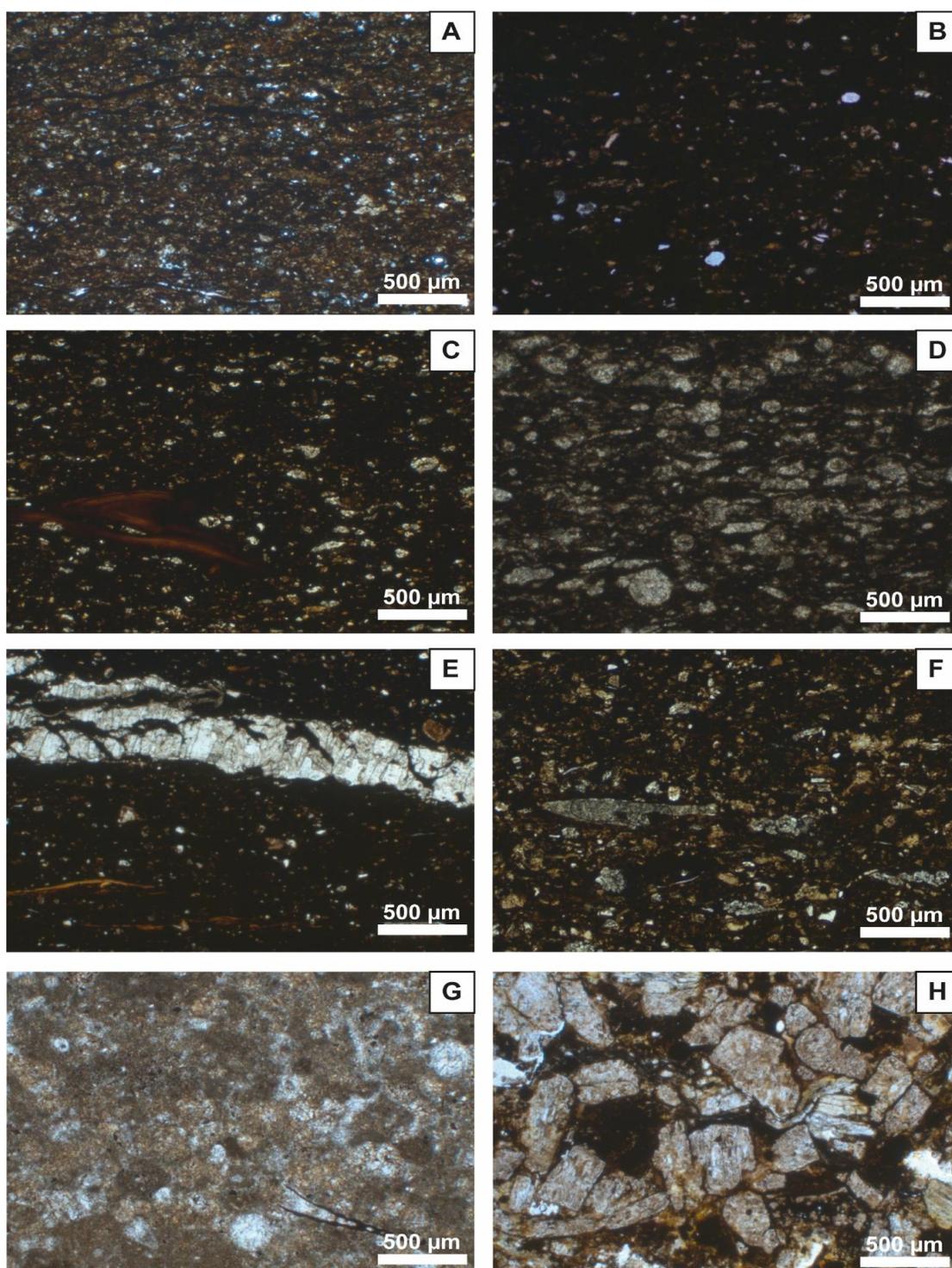
Figure V-17 : illustrations de quelques faciès remarquables de la partie médiane de la Vaca Muerta. Photo 1 : bancs carbonatés avec figures gravitaires (bases érosives ondulées, granoclassements, laminations parallèle) ; photo 2 : exemple de concrétions dans les mudstones.



*Figure V-18 : Sommet de la falaise caractérisé par le développement des faciès typiques du Quintuco.*

Le sommet de la falaise, soit à partir d'environ 70m, est marqué par l'épaississement et l'augmentation des bancs carbonatés (dans lesquels des figures typiques de turbidiques y ont été relevées) qui sont les faciès de la formation Quintuco (Figure V-18).

## II.1.2 Observations macroscopiques



*Figure V-19 : Faciès observés sur le log de Mallín de los Caballos. (A) Echantillon MC05 : mudstone à siltstone laminé riche en matière organique équivalent du faciès Fa2. (B) Echantillon MC20 : mudstone à claystone équivalent du faciès Fa1. (C) Echantillon MC13 : mudstone avec radiolaires et écailles de poissons équivalent du faciès Fb. (D) Echantillon MC10 : wackestone riche en radiolaires équivalent du faciès Fc. (E) Echantillon MC22 : mudstone bioclastique riche en matière organique équivalent du faciès Fd. (F) Echantillon MC14 : wackestone riche en crinoïdes équivalent du faciès Ff. (G) Echantillon MC08 : nodule (Fi). (H) Echantillon MC17 : cendres volcaniques argileuses (CRAB).*

Les faciès observés (Figure V-19) sur le terrain sont équivalents à ceux carottés (Chapitre II, Figure II-23, Figure II-24 et Figure II-25), mais ils ont quelques particularismes, comme une importante fraction détritique /volcano-clastique ou encore une abondance en chlorite. En effet la plupart des échantillons présentent des laminations de cendre de taille variables (< 1 mm à quelque cm) (Figure V-20). En plus de ces fines laminations dans les mudstones, les dépôts de cendres volcaniques sont particulièrement abondants (Figure V-15) et sont exploités dans la région pour les bentonites.

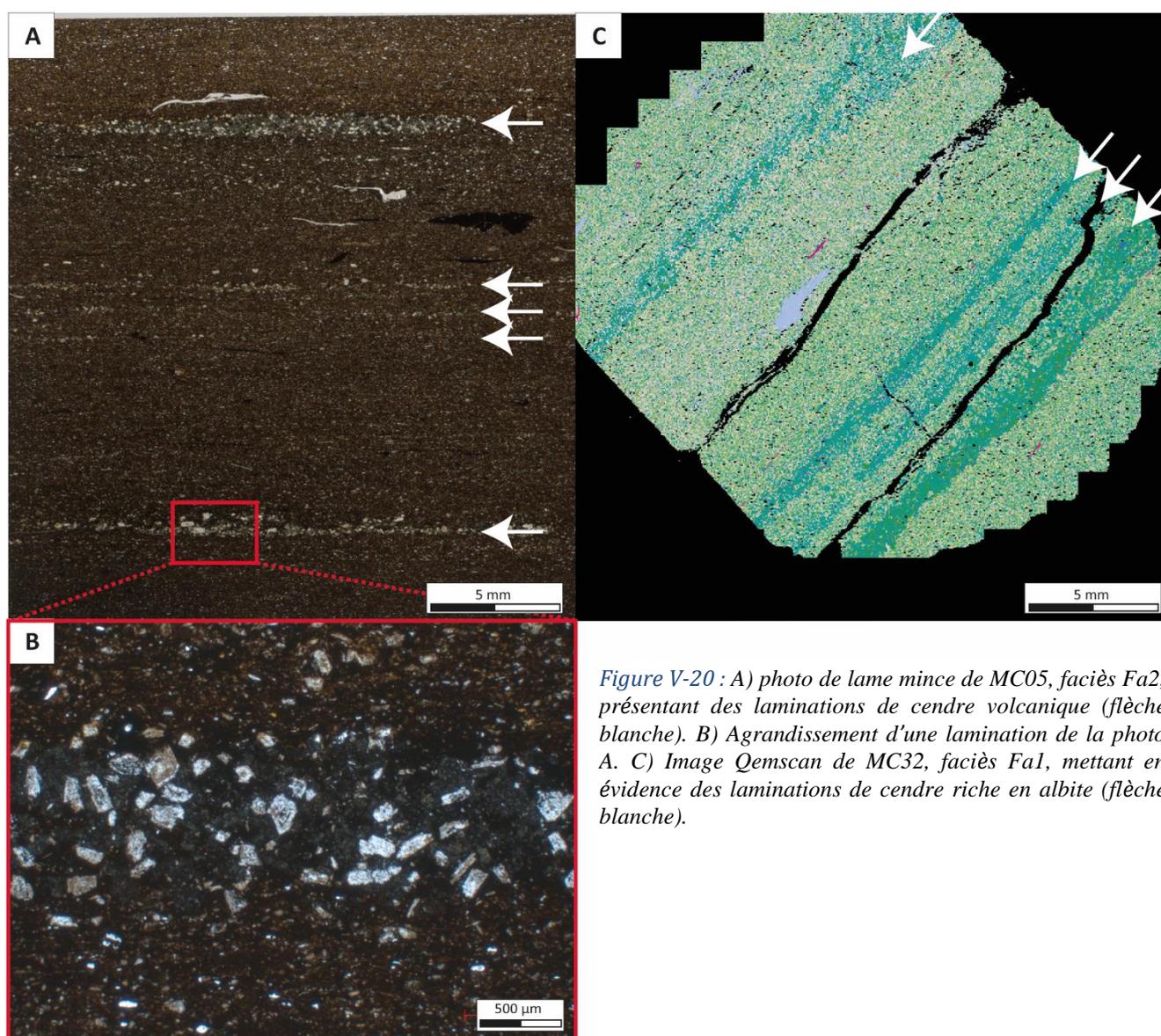


Figure V-20 : A) photo de lame mince de MC05, faciès Fa2, présentant des laminations de cendre volcanique (flèche blanche). B) Agrandissement d'une lamination de la photo A. C) Image Qemscan de MC32, faciès Fa1, mettant en évidence des laminations de cendre riche en albite (flèche blanche).

### **II.1.2.a Clay-rich ash beds (CRAB)**

Sur l’affleurement de Mallín de los Caballos, les cendres argileuses (CRAB) sont très abondantes, notamment à la base de la formation dans les 15 premiers mètres (Figure IV-14 et Figure V-21). Elles se caractérisent par des passées argileuses à silteuses latéralement continues facilement identifiables par leurs couleurs orangé/ocre allant de moins d’un 1 cm à 20 cm d’épaisseur. Latéralement, ces dernières peuvent évoluer et être cimentées dans des nodules et concrétions et ainsi présenter une épaisseur plus importante (Figure V-21C). Verticalement, des doublets cendre argileuse (CRAB) et cendre cimenté (CCAB) peuvent être observés (Figure V-21D). La base de certains lits (majoritairement les plus épais) présente une base érosive grossière, riche en feldspaths plagioclase de couleur ocre et une partie supérieure plus fine de couleur très orangée (Figure V-21B). Des laminations parallèles et légèrement ondulées peuvent être mises en évidence.

### **II.1.2.a Calcite-cemented ash beds (CCAB)**

Les cendres cimentées (CCAB) sont plus rares que les CRAB à la base de l’affleurement mais prédominent à partir de 40 m (Figure V-15), souvent associées aux nodules et aux concrétions (Figure V-22A). Elle se caractérisent par des bancs latéralement continus de couleurs gris clair allant de 2 à 40 cm d’épaisseur (Figure V-22B). Dans la plupart des cas, les CCAB sont massifs ne présentant que localement de petites laminations parallèles et légèrement ondulées (Figure V-22B). Ces dernières peuvent évoluer latéralement en s’argilisant. Une variation latérale d’épaisseur peut ainsi être mise en évidence (Figure V-21C).

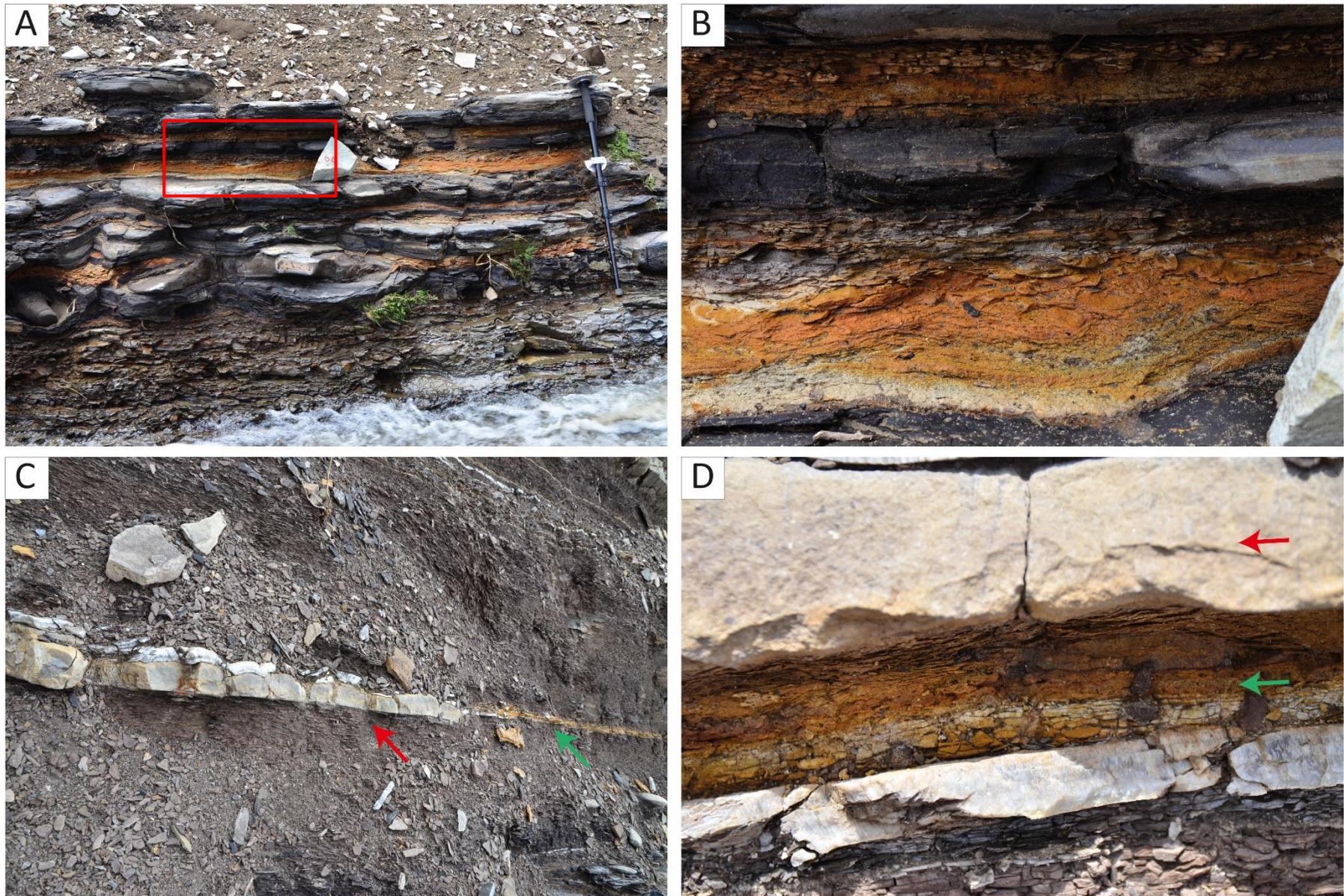
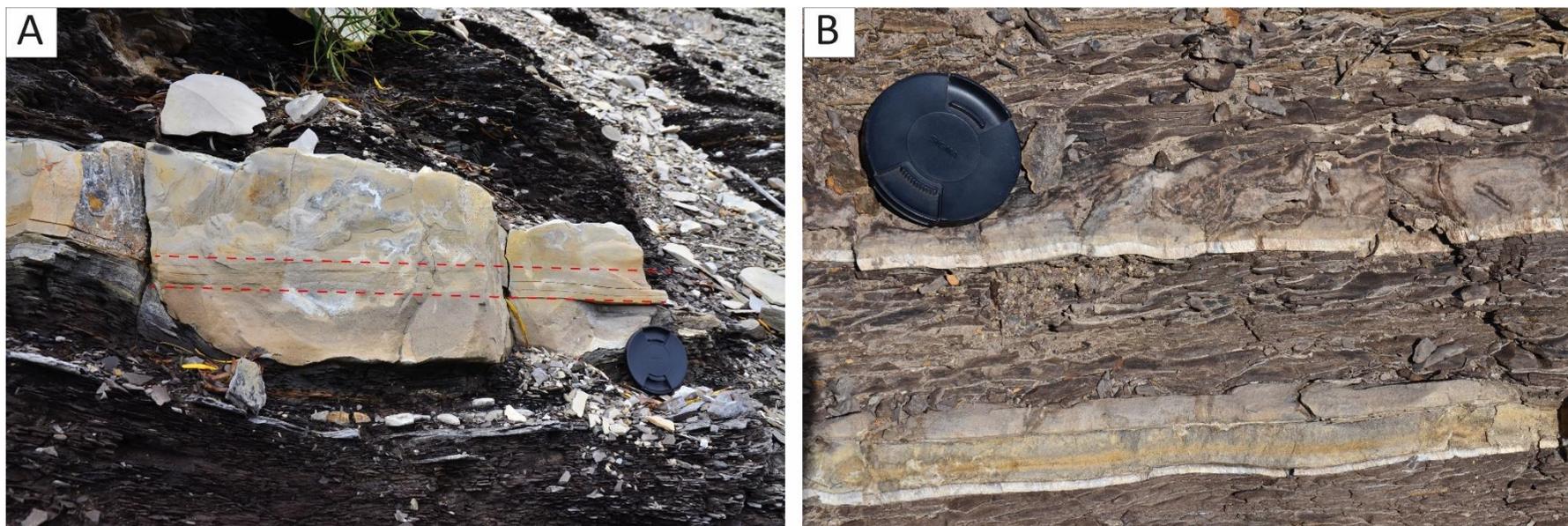


Figure V-21 : Photo l'affleurement de Mallin de los Caballos : A) cendre argileuse (CRAB) très abondantes à la base de l'affleurement présentant une altération orangée. C) Agrandissement de la photo A. C) cendre cimentée (CCAB) (flèche rouge) présentant une évolution latérale d'épaisseur et une évolution en CRAB (flèche verte). D) cendre argileuse (CRAB)(Flèche verte) sous une cendre cimentée (CCAB)(Flèche rouge).



*Figure V-22 : Photo l'affleurement de Mallin de los Caballos : A) Cendre cimentée (CCAB) associée à une concrétion. B) Cendre cimentée (CCAB) latéralement continue de couleurs gris clair présentant que localement de petites laminations parallèles à légèrement ondulées.*

### II.1.3 Observation pétrographique et minéralogique

Sur l’affleurement, 10 échantillons de cendres (6 CRAB ; 4 CCAB) ont été prélevés et analysés suivant le même protocole que les cendres issues des puits (Chapitre VI.2 :Sampling and analytical methods). Les pourcentages dans cette partie représentent des fractions massiques.

#### II.1.3.a Clay-rich ash beds (CRAB)

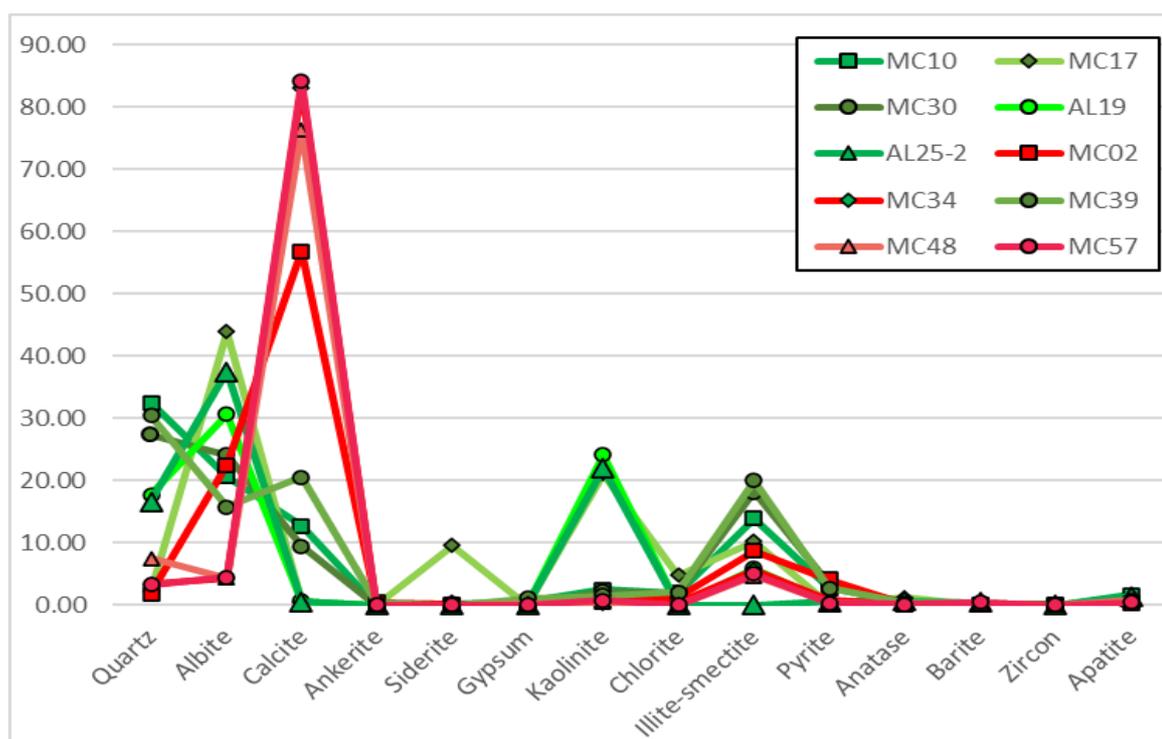


Figure V-23 : Composition minéralogique des 10 échantillons de terrain. CRAB (vert) sont caractérisés par une forte teneur en phyllosilicates, albite et quartz. CCAB (rouge) sont caractérisés principalement par une forte teneur en carbonate.

Les cendres argileuses sont composées de 28.7% de phyllosilicates (20.2 à 39.8 %). L’assemblage argileux se compose d’un assemblage Illite/Smectite (I/S) (10.2 à 18.2 %, 14.0 % en moyenne), de kaolinite (2.1 à 21.1 %, 8.6 % en moyenne), de Chlorite (0.8 à 1.9 %, 1.5% en moyenne) et de la vermiculite (2.9 à 5.7 % ; 2.07% en moyenne) (Figure V-23). La matrice argileuse est associée à des minéraux en proportion variable. Ces derniers sont constitués principalement par l'albite (20.6 à 43.9 %, 29.6 % en moyenne), le quartz (2.1 % à 32.5 %, 20.6 % en moyenne) et dans une moindre mesure par la pyrite (0.2 à 3.6 %, 2.1 % en moyenne) et la calcite (0.5 % à 12.8 %, 7.6 % en moyenne). Les autres minéraux observés comprennent l'apatite (1.2 % en moyenne), l’anatase (0.7 % en moyenne), la barytine et le zircon (< 0.1 % en moyenne) (Figure V-23).

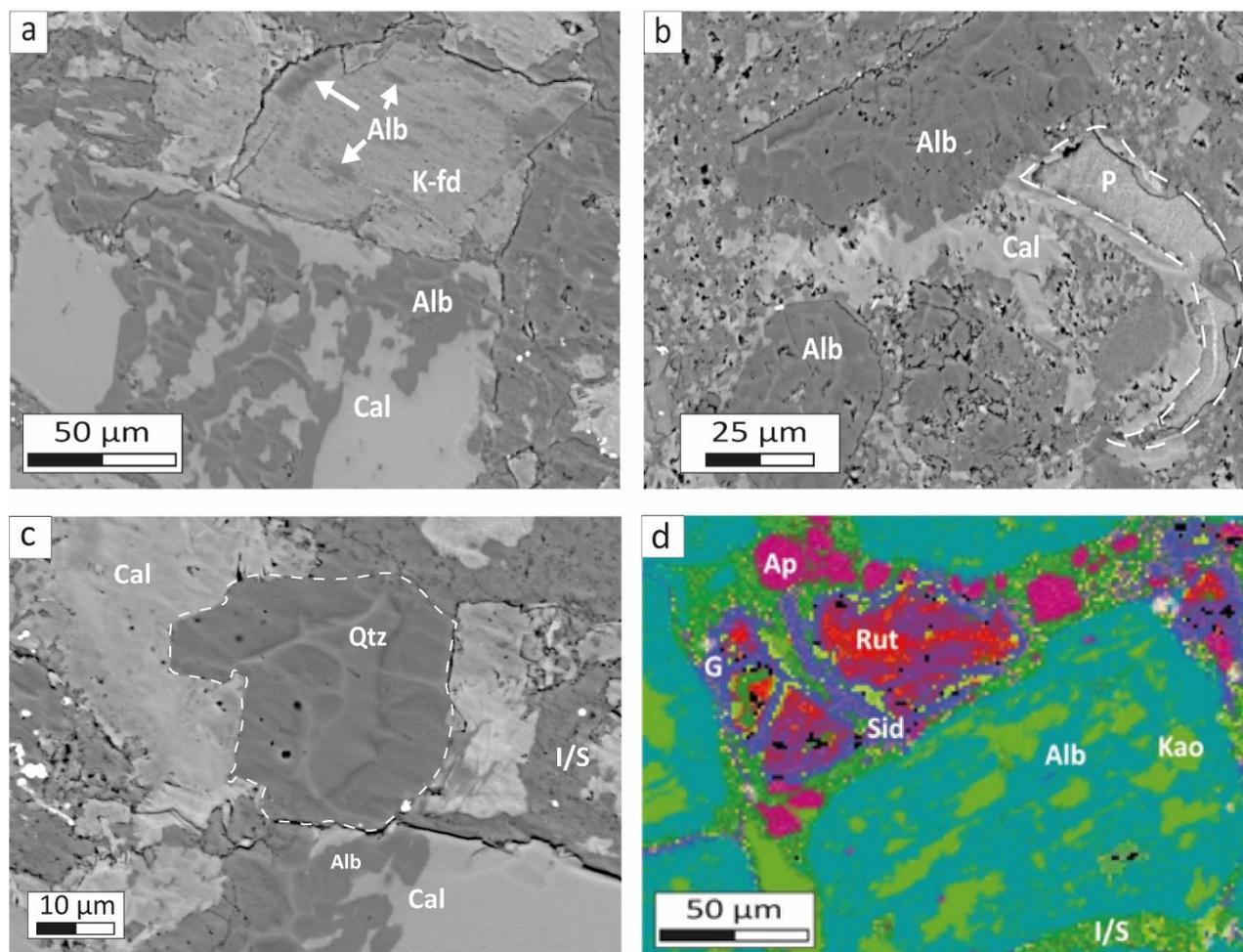
L'albite se présente sous forme de phénocristaux ou microlithes généralement de forme rectangulaire et de longueur variable (< 100 µm à 800 µm). Ces derniers résultent de l'albitisation de feldspaths potassiques mais également de feldspaths plagioclases calciques. L'albite peut présenter des reliquats de K-feldspath (Figure V-24a) et des altérations locales en Kaolinite et I/S ainsi que des pores de dissolution (Figure V-24b-d).

Les quartz semblent provenir majoritairement d'apports détritiques terrigènes mais également biogéniques même si quelques quartz d'origine volcanique, avec des golfs de corrosion, ont été mis en évidence (Figure V-24c).

Les minéraux opaques comprennent la pyrite, l'anatase, le rutile et des assemblages d'oxydes Fe-Ti-S. Ils se présentent sous forme de phénocristaux individuels, principalement associés à des niveaux riches en albite. Ils sont également associés à l'apatite, la sidérite et au gypse (Figure V-24d). A noter que les pyrites dans les CRAB sont beaucoup plus rares que dans les échantillons de puits.

Des grains de forme allongée et constitués d'un assemblage de cristaux de Fe-Mg-chlorite (100 à 400 µm) ont été identifiés et correspondent à d'anciens cristaux de biotite complètement altérés. La chlorite apparaît aussi en remplacement partiel de grain d'albite (<1 µm à 20 µm).

Certains échantillons de CRAB, présentent des bioclastes (Figure V-24b) pouvant suggérer un potentiel remaniement.



**Figure V-24 :** a) Image BSE d'un microcline commençant à s'albitiser, b) Image BSE de grains d'albite associés à une écaille de poisson phosphatée (pointillés). c) Image BSE d'un quartz volcanique présentant un golfe de corrosion. d) Image Qemscan d'un assemblage d'oxydes Fe-Ti-S associé à des albites partiellement kaolinisés. Alb (Albite), Rut (Rutile), Ap (Apatite), G (Gypse), Sid (Siderite), Kao (Kaolinite), I/S (Illite/Smectite). Alb (Albite), K-fd (microcline), Cal (Calcite), P (Phosphate).

### II.1.3.b Calcite-cemented ash beds (CCAB)

Les cendres cimentées par la calcite (CCAB) sont principalement composées de calcite (56.9 % à 84.2 %, 75.2 % en moyenne) formant le ciment matriciel ainsi que d'anciennes échardes de verre volcanique complètement illitisées (4.6 % à 8.6 %, 6.0% en moyenne) (Figure V-23). Elles présentent également d'autres minéraux mais en moindre abondance que dans les CRAB. Cette fraction est caractérisée par l'albite (4.3% à 22.5%, 8.9% en moyenne), le quartz (1.7 % à 7.4 %, 3.9 % en moyenne) et des minéraux opaques composés de pyrite, d'anatase, et d'assemblages d'oxydes Fe-Ti-S (0.3 % à 4.1%, 2.1% en moyenne) (Figure V-23). Les minéraux accessoires présents dans certains lits de cendres comprennent la barytine (< 0.1% à 0.5 %, 0.2 % en moyenne) et l'apatite (0,3 % à 0.7%, 0.5 % en moyenne).

La calcite se présente principalement comme un ciment présentant une texture poïkilotopique préservant la morphologie initiale des fragments de micro-ponce (100 à 800  $\mu\text{m}$ ) et des fragments de verre (<10  $\mu\text{m}$  à 200  $\mu\text{m}$ ) de la compaction mécanique (Figure V-25).

L'assemblage d'illite/smectite est le résultat de l'altération du verre volcanique. Il remplace entièrement les micro-ponces et les fragments de verre (Figure V-25).

L'albite est présente sous forme de microphénocristaux (<10  $\mu\text{m}$  à 200  $\mu\text{m}$ ) dont certains sont fragmentés (Figure V-25b).

Des quartz d'origine volcanique, avec des golfes de corrosion, sont également observés (Figure V-25b).

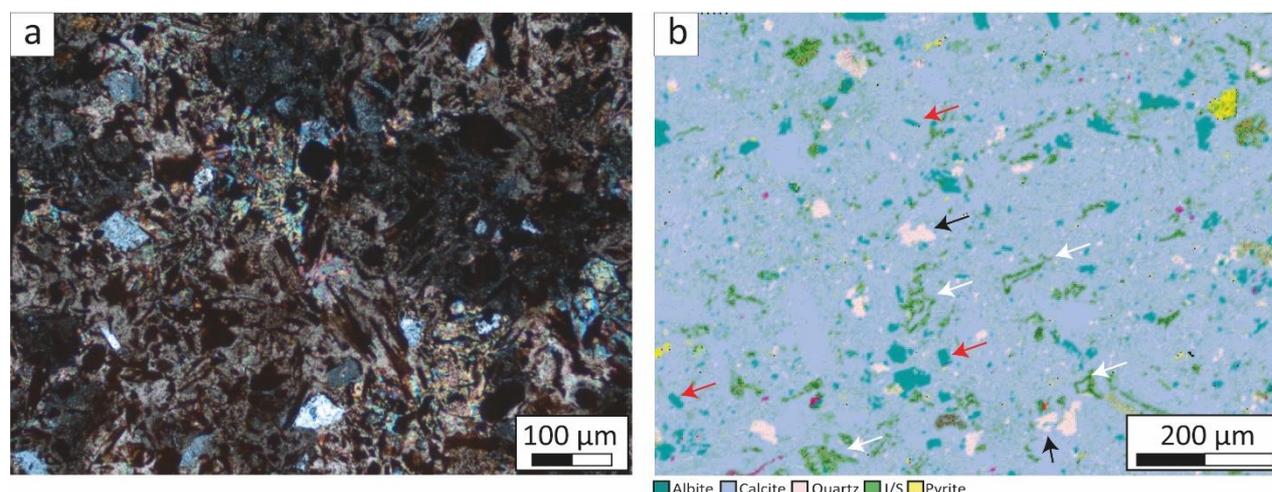


Figure V-25 : a) Photo lame mince en lumière analysée polarisée (LPA) d'une CCAB mettant en évidence texture poïkilotopique de la calcite ainsi que la morphologie des éclats de verre. c) Image Qemscan d'une CCAB. Les flèches blanches montrent des micro-ponces et vésicules, les flèches noires des quartz volcaniques et les flèches rouges des microlithes et fragments d'albite.

## II.2 Discussion

L'observation des cendres volcaniques à l'affleurement a permis de compléter et étayer les hypothèses émises via l'étude des échantillons issus des puits.

Le caractère continu et parallèle à la stratigraphie de ces dépôts est clairement visible sur le terrain. Les cendres cimentées (CCAB) sont en moyenne plus épaisses que les cendres argileuses (CRAB) car le ciment carbonaté mis en place lors de la diagenèse précoce protège ces dépôts de la compaction mécanique (Mørk et al., 2001; Capelli et al., 2021; Rutman et al., 2021). Si la précipitation de carbonates ne se produit pas, les cendres sont préservées sous forme de couches minces compactées riches en minéraux argileux (Rutman et al., 2021). Certains bancs de cendres de type CRAB, à la base de l'affleurement de Mallín de los Caballos présentent des variabilités latérales avec des changements d'épaisseur liés à une cimentation localisée (Figure V-21C). Cette cimentation semble être étroitement liée aux processus de formation des nodules très présents à la base de la Vaca Muerta dans un intervalle décrit sur les puits de subsurface, les « basal hot shales » riches en matière organique. Les nodules sont généralement initiés par un nucleus, tel qu'un bioclaste, servant de déclencheur à la réaction lors de la diagenèse précoce dans la zone de sulfato-réduction et/ ou au cours de la méthanogenèse (Leanza and Hugo, 2001; Rodrigues et al., 2009). La sédimentation de cendres volcaniques peut contribuer à ce processus : (i) en servant de nucleus via la porosité importante des téphras tels que les microponces, (ii) en favorisant la formation de carbonates via l'altération des phases silicatées des cendres par le CO<sub>2</sub> généré par la sulfato-réduction et la méthanogenèse (Torres et al., 2020; Rutman et al., 2021). L'apport important de cendres, lors de la mise en place de la Vaca Muerta, peut avoir ainsi contribué à la précipitation des nodules en tamponnant l'acidité générée par l'oxydation du méthane qui inhibe la précipitation de calcites (Wallmann et al., 2008). La présence de nodules de cendres a également été mise en évidence sur d'autres affleurements de la Vaca Muerta (Kietzmann et al., 2016; Capelli et al., 2018).

Les échantillonnages des CRAB sur le terrain se sont avérés complexes de par la taille des bancs qui sont généralement très fins (< 5cm) et le degré d'altération très avancé de ces derniers. Les cendres de type CRAB observées sur le terrain présentent des différences de composition minéralogique par rapport aux échantillons de puits. Les différences notables sont la présence plus importante de quartz (20.6 % en moyenne sur le terrain contre 8.0 % sur les carottes de forage), d'albite (29.6 % en moyenne sur le terrain contre 4.6 % sur les carottes de forage) et de kaolinite (12.2 % en moyenne sur le terrain contre <1% sur les carottes de forage) mais également la faible

proportion en I/S (10.6% en moyenne sur le terrain contre 45.8 % sur les carottes de forage) et en pyrite (2 % en moyenne sur le terrain contre 6% sur les carottes de forage) (Figure V-26).

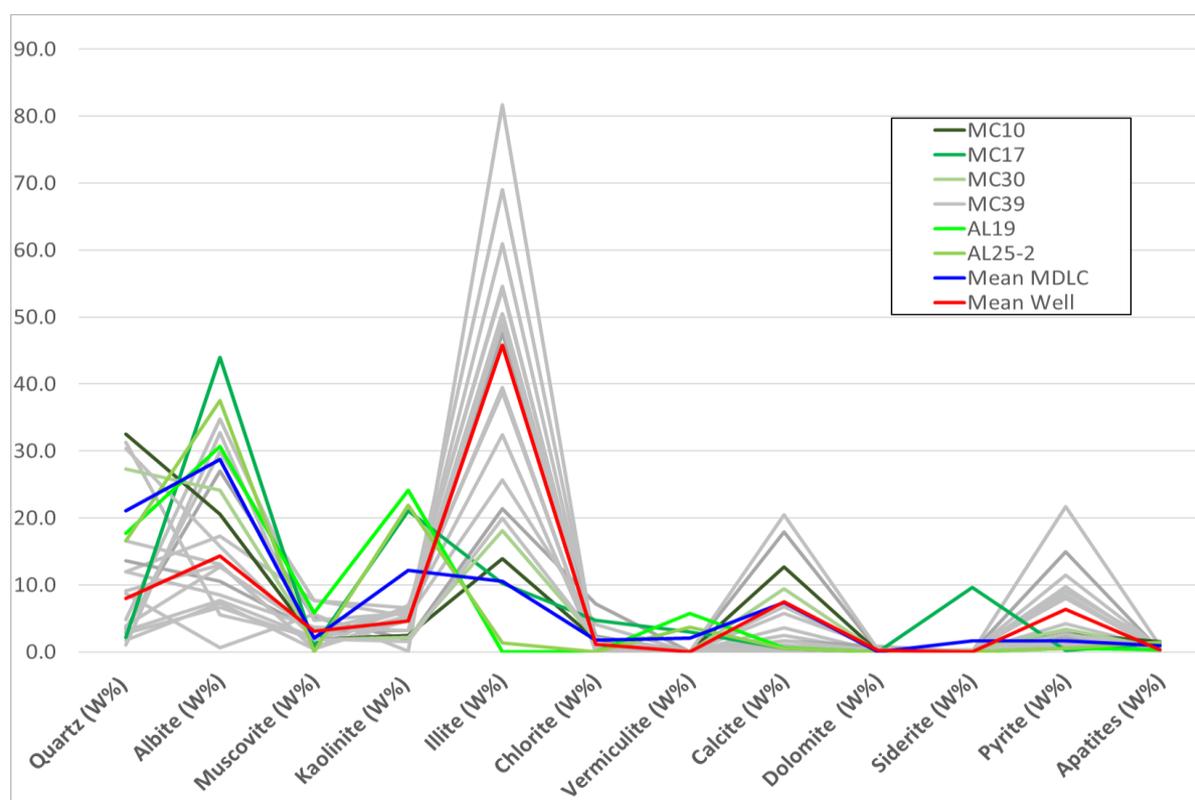


Figure V-26 : Compositions minéralogiques des 6 échantillons de CRAB de terrain (courbes vertes) comparées aux compositions minéralogiques de CRAB des puits (courbe grise). La courbe bleue présente la composition moyenne pour les CRAB de MDLC et la courbe rouge la composition moyenne pour les CRAB des puits.

De la vermiculite (2.1 % en moyenne) est également observable sur les CRAB de terrain contrairement aux CRAB des puits (Figure V-26).

La teneur plus élevée en quartz et plagioclase peut être liée à la localisation de l’affleurement en position plus proximale, plus proche de l’arc volcanique que les puits de forage. En effet les cendres riches en cristaux et particules de verre sont plus denses que les cendres riches en particules de verre vésiculaires et sont donc déposées plus près des édifices volcaniques (Berkley and Baird, 2002; Howell et al., 2005; Rutman et al., 2021) (Figure V-10). Ce processus de ségrégation gravitaire peut ainsi conduire à un enrichissement en quartz et en plagioclase au niveau de l’affleurement de Mallín de los Caballos (MDLC). Par ailleurs, la présence locale de laminations parallèles à légèrement ondulées et de contacts inférieurs érosifs sur les CRAB (Figure V-21) couplés à la présence abondante de quartz détritiques et la présence de bioclastes montrent que ces dépôts ont été remaniés (Figure V-24b). Kietzmann, et al., (2014) ont mis en évidence des remaniements de cendres via des courants de turbidites générés par les tempêtes qui se produisent le long de l’arc

volcanique. Il est à noter que l'activité volcanique peut également être à l'origine d'instabilités tectoniques et de ces écoulements gravitaires.

Les échantillons de terrain pourraient ainsi refléter des dépôts volcano-clastiques remaniés par rapport aux cendres déposées par décantation plus loin dans le bassin observable sur les carottes.

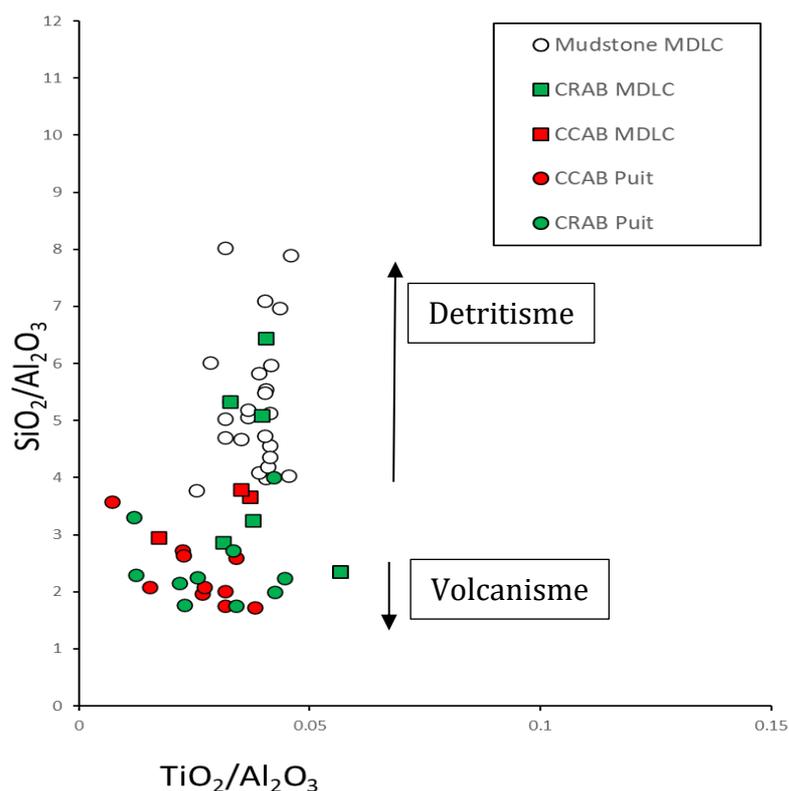


Figure V-27 : SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Vs TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour les CRAB (Vert) et les CCAB (rouge) issues des carottes des puits (rond) et du terrain MDLC (carré).

Pellenard et al., (2003) ont montré que le rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figure V-27) permet de distinguer les influences volcaniques des influences détritiques. Sur la Figure V-27, on observe clairement que certains échantillons CRAB de MDLC présentent une signature volcanique et détritique contrairement aux échantillons puits qui ont une signature volcanique. La présence importante de ciment de kaolinite sur 3 des échantillons de CRAB (Figure V-23 Figure V-26.) semble être liée à l'altération télogène. Sur l'affleurement, ces CRAB affleuraient au fond d'un torrent. L'altération de surface des cendres argileuses favorise la remobilisation des éléments mobiles, ce qui conduit à une superposition de la chimie d'origine avec la formation de nouveaux minéraux (Huff, 2016; Hong et al., 2019). La kaolinite semble résulter de processus d'altération type supergène ayant affectés les roches lors de la mise à l'affleurement de la formation. Par ailleurs,

la faible présence de pyrite peut également être liée à l'altération météoritique (télogène) qui a entraîné la formation de sidérite et de sulfates comme le gypse (Figure V-24d).

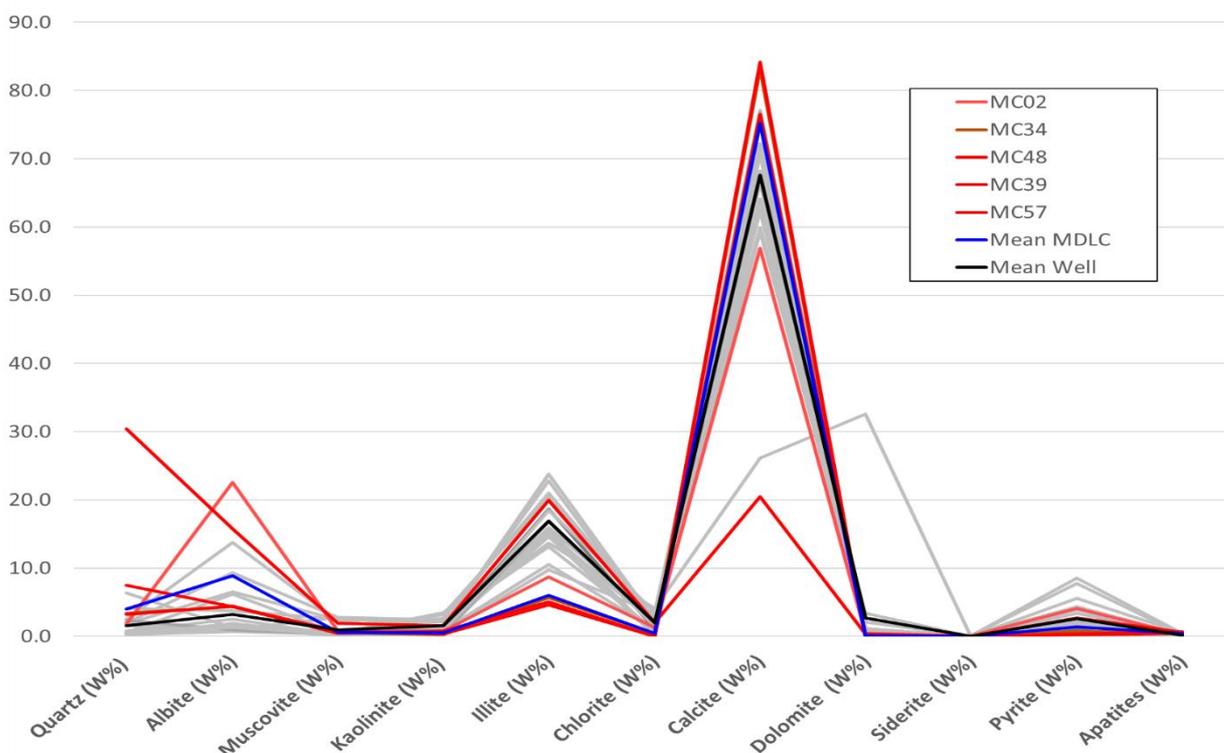


Figure V-28 ; Compositions minéralogiques des 4 échantillons de CCAB de terrains (courbes rouges) comparées aux compositions minéralogiques de CCAB des puits (courbes grises). La courbe bleue présente la composition moyenne pour les CCAB de MDLC et la courbe noire la composition moyenne pour les CCAB des puits.

Contrairement aux CRAB, les cendres de type CCAB observées sur le terrain présentent une composition minéralogique similaire aux CCAB échantillonnées sur les carottes de forage (Figure V-28). Les CCAB sont moins sensibles que les CRAB aux effets de l'altération grâce à la cimentation précoce de calcite qui réduit leurs porosités et leurs perméabilités. La présence de quelques bioclastes et de laminations dans certaines CCAB semble suggérer un remaniement de certaines cendres avant le processus de cimentation (Figure V-22). Sur la Figure V-27, on observe une potentielle influence détritique pour deux de ces échantillons, les deux autres suivent la même tendance que les CCAB de puits et présentent une signature volcanique.

Les échantillons de cendres de terrain montrent des valeurs de perte au feu (LOI) très élevées (Figure V-30) indiquant un degré important d'altération des roches. Comme pour les cendres de puits, un diagramme présentant l'indice d'altération (AI) de Ishikawa et al., (1976) et l'indice chlorite-carbonate-pyrite (CCPI) de Large et al., (2001), a été utilisé pour évaluer l'effet de l'altération (diagénétique/hydrothermique) sur les cendres de terrain (Figure V-29).

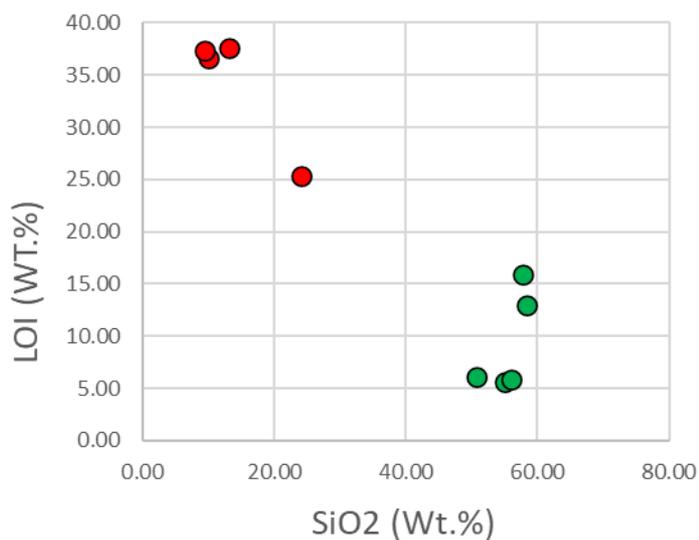


Figure V-30 LOI vs SiO<sub>2</sub> pour les CRAB (points verts), et les CCAB (points rouge).

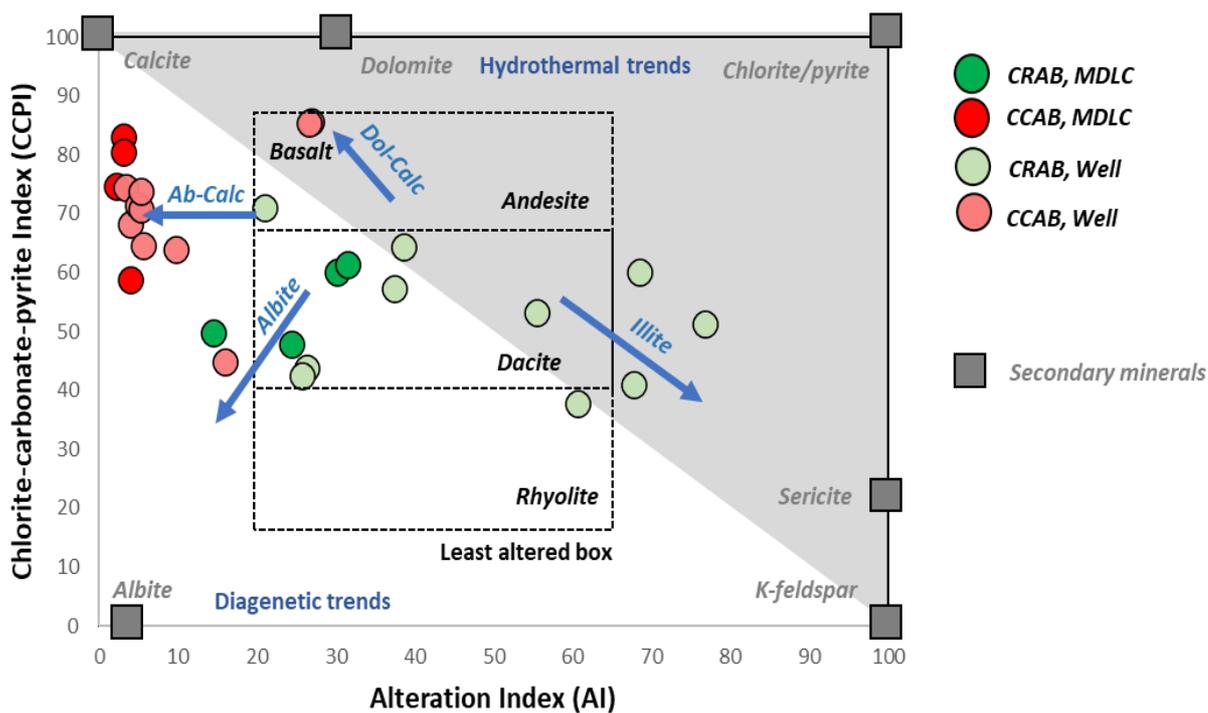


Figure V-29 : Diagramme d'altération (Large et al., 2001) avec l'indice de chlorite-carbonate-pyrite en fonction de l'indice d'altération des échantillons CCAB et CRAB de terrain (MDLC) et de puits (Well).

Les échantillons de CCAB de MDLC se localisent dans la partie diagénétique du diagramme CCPI vs AI et présentent la même tendance de calcitisation et albitisation que les CCAB de puits (Figure V-29). La cimentation précoce de ces échantillons a fortement influencé la signature de ces lits de cendres, présentant principalement une signature calcitique. L'enrichissement en Ca peut résulter de processus microbiens, ou de l'altération du plagioclase calcique thermodynamiquement instable (Aagaard et al., 1990; Rutman et al., 2021). Les échantillons de CRAB de MDLC se localisent également dans la partie diagénétique du diagramme en suivant la même tendance d'albitisation que les CRAB de puits riche en albite (Figure V-29). Ce processus implique un enrichissement en Na pendant l'altération qui est cohérent avec les observations pétrographiques et minéralogiques montrant une albitisation généralisée des plagioclases. Les sources de Na pour l'albitisation peuvent provenir de l'eau interstitielle et des transformations des minéraux argileux (Aagaard et al., 1990; Rutman et al., 2021).

L'étude des cendres sur l'affleurement de MDLC dans des domaines d'immaturité et d'entrée dans la fenêtre à huile (0.6 à 0.7 VRo eq) a permis de mieux contraindre leur paragenèse (Figure V-31). L'absence de dolomitisation et d'altération des albites par de la calcite sur les cendres de terrain suggère que ces processus diagénétiques sont plus tardifs comme envisagé dans l'étude des cendres sur les puits (Rutman et al., 2021). Le processus d'albitisation est très avancé au début de la fenêtre à huile et seulement quelques grains/cristaux de microclines ont pu être identifiés.

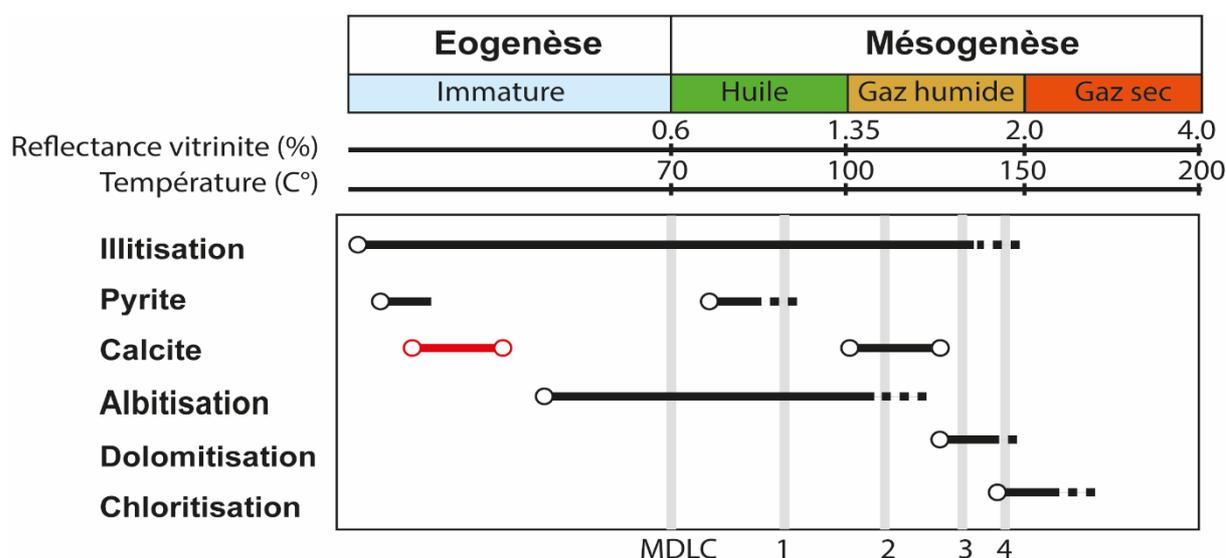


Figure V-31 : Séquence paragenétique des cendres volcaniques de la Vaca Muerta reconstituée à partir des observations pétrographiques. Les barres grises localisent les échantillons terrain de MDLC (Mallín de los Caballos) et les puits 1-2-3 et 4 par rapport à leurs valeurs de réflectance de la vitrinite. La première phase de calcite (barre rouge) est spécifique aux cendres cimentées (CCAB).



## Chapitre VI Synthèse et discussion

## *I Synthèse des résultats*

### **I.1 Type d'échantillons (carottes, terrain, nombre)**

Au cours de ce travail de thèse, nous avons étudié en détail la composition minéralogique et chimique d'échantillons de la Formation Vaca Muerta, roche mère d'âge Tithonien à Berriasien voire Valanginien, de classe mondiale et présentant un TOC généralement supérieur à 2 wt%, correspondant à du kérogène de type II et un HI élevé (> 600 mg HC/g TOC). L'objectif de cette étude était de contraindre les transformations diagénétiques ayant affecté les roches de la Vaca Muerta, et les conditions d'enfouissement ayant entraîné ces transformations. En particulier, dans une perspective pétrolière, il apparaissait de première importance de déterminer le rôle joué par la maturité thermique sur ces transformations, et leur conséquence sur la production d'huile et de gaz et leur exploitation. Pour parvenir à ces objectifs, nous nous sommes basés d'une part sur (i) un corpus de 173 échantillons prélevés dans 6 carottes de 18 m à 163 m de longueur, provenant de 5 puits situés sur les actifs de TotalEnergies dans la partie orientale du bassin de Neuquén et d'autre part sur (ii) 24 échantillons prélevés sur l'affleurement de Mallín de Los Caballos. Les intervalles étudiés sont représentatifs des principales séquences stratigraphiques de la Vaca Muerta (séquences 20 à 25), et couvrent des gammes de maturité allant de la fenêtre d'immaturité, du début de celle à huile (0.6% VRo eq ; échantillons terrain) jusqu'à la fenêtre à gaz (1.8% VRo eq).

### **I.2 Méthodes analytiques**

Compte tenu de la granulométrie argilo-silteuse de la formation, la caractérisation pétrographique des échantillons n'a pu se limiter à l'utilisation d'outils classiques tels que le microscope optique, dont la résolution est trop faible. Nous nous sommes donc largement appuyés sur la microscopie électronique, dont la résolution spatiale est inférieure au micron. Le MEB-EDS et le QEMSCAN sur lames minces ont donc été les outils de loin les plus utilisés, permettant la détermination des paragenèses et compositions minérales, mais également pour la cartographie minéralogique réalisée sur 91 échantillons. L'aspect innovant de ce travail a été de coupler la pétrographie à une approche de minéralogie quantitative avancée, basée sur les développements réalisés en interne à TotalEnergies (Fialips et al., 2013). La minéralogie quantitative repose sur de nombreux outils analytiques, permettant (i) l'étude de la composition et de la minéralogie sur roche totale (mesures DRX, XRF, Pertes au feu, Résidu insoluble, densité, CEC ICP-OES, ICP-MS) et (ii) la cartographie

minéralogique (WS-QEMSCAN et MEB couplé à un spectromètre  $\mu$ -XRF). Par ailleurs, des informations complémentaires sur les conditions de précipitation des carbonates ont été obtenues grâce à l'étude in situ des isotopes stables du carbone et de l'oxygène par SIMS.

### **I.3 Caractéristiques pétrographiques et minéralogiques des faciès de la Vaca Muerta**

Dans les intervalles étudiés, la Vaca Muerta correspond principalement à une succession de mudstones à wackestones (rarement packstones), de marnes silteuses laminées de couleur grise à noire, plus ou moins riches en matière organique et en bioclastes (essentiellement radiolaires). Au sein de ces faciès dominants, sont intercalées de nombreuses hétérogénéités telles que des niveaux de cendres volcaniques, des microbialites, des nodules calcitiques et des beefs (Veines de Calcite parallèles à la stratification, [Larmier, 2020](#)). L'étude pétrographique des échantillons (hors hétérogénéités) a mis en évidence la présence prépondérante de quartz (~20-40%), de calcite (~15-45%) et d'albite (~8-20%), tous de tailles généralement inférieures à 100  $\mu$ m, et de minéraux argileux (~15-25%). Leurs proportions variables permettent de définir trois lithologies dominantes : carbonatée, mixte silico-carbonate et mixte siliceuse. Les deux dernières sont les plus riches en matière organique (2 à 8 wt. %).

Le quartz, la calcite et l'albite sont présents à la fois sous forme de composants d'origine détritique, biogénique et authigène :

- Concernant le quartz, les grains détritiques, monocristallins (< 50  $\mu$ m), sont davantage représentés sur les échantillons de terrain peu mature en raison de leur position plus proximale dans le bassin. Les grains biogéniques correspondent principalement à des radiolaires (10 - 50  $\mu$ m). Le quartz authigène se présente en surcroissances autour de grains détritiques ou en remplissage de porosité. Dans ce cas, les grains sont essentiellement des micro-quartz automorphes à sphériques (< 1 - 3  $\mu$ m) pouvant former des agrégats (5 - 50  $\mu$ m). Ils sont entrecroisés avec les feuillets d'I/S ou comblent la porosité de bioclastes.

- Concernant la calcite, les grains observés correspondent principalement à des fragments de coquilles de mollusques (< 1 mm à plusieurs centimètres), ainsi que des tests de microfossiles tels que les coccolithophoridés et les radiolaires formant des débris fins et des agrégats (pellets, agrégats organo-minéraux). Les péloïdes sont également fréquents. Tous ces grains de calcite ainsi que les radiolaires peuvent être largement recristallisés. Des surcroissances de calcite sont fréquentes autour des bioclastes et des albites, pouvant déborder dans la matrice argileuse. Enfin, des cristaux

authigènes arrondis ou rhomboédriques (1 – 50  $\mu\text{m}$ ) sont dispersés dans la matrice ou remplissent les cavités des bioclastes.

- L'albite est le principal type de feldspath observé, généralement en remplacement de feldspaths plagioclases ou potassiques d'origine volcanoclastique. Dans les échantillons de terrain (peu matures), des microclines et feldspaths potassiques partiellement albitisés sont toujours visibles. Dans les puits, plus matures, ces derniers ont été totalement albitisés. Des albites authigènes peuvent également former des agrégats de microcristaux (1 - 50  $\mu\text{m}$ ) dans la matrice argileuse, des surcroissances le long des grains albitisés ou encore des ciments remplissant la porosité de la matrice et de bioclastes (1 - 10  $\mu\text{m}$ ).

Les minéraux argileux sont composés majoritairement d'interstratifiés illite/smectite R0 à R3, d'illite et de micas. Chlorite et kaolinite sont présents plus sporadiquement (< 3%) :

- Le type d'interstratifié I/S est corrélé à la maturité des puits, indiquant une transformation d'un précurseur de type smectite. Les I/S R3 (très ordonnés) sont surtout visibles à des maturités supérieures à 1.1% VRo eq, tandis que les I/S moins ordonnés sont limités aux maturités inférieures. Les I/S se présentent sous forme d'agglomérats ou de ciments fins constituant la matrice et interdigités à des grains de muscovite détritique.

- L'illite, authigène, remplit de la micro-porosité dans la matrice, les pellets et des grains d'albite. Elle présente alors une texture en fibres (< 1 à 5  $\mu\text{m}$ ). L'illite et les interstratifiés I/S peuvent également remplacer des grains d'albite par pseudomorphose.

- La kaolinite a été identifiée principalement dans les échantillons de maturité inférieure à 1.4% VRo eq. Elle est soit associée à l'illite comme phase d'altération des feldspaths plagioclases, soit sous une morphologie vermiculaire (2 - 5  $\mu\text{m}$ ). Dans ce cas, elle peut être associée à la chlorite et l'illite ou bien remplir de la porosité primaire ou secondaire (bioclastes, feldspaths plagioclases, micro-quartz)

- Les chlorites peuvent être d'origine détritique, correspondant à des fragments lithiques souvent associé à des micas, ou bien d'origine authigène. A très faible maturité (VRo eq  $\sim$  0.6%) les chlorites authigènes sont principalement observées en remplacement partiel de la kaolinite. A plus forte maturité, elles peuvent remplir de la porosité matricielle sous la forme de feuillets (2 - 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, 10 - 50  $\mu\text{m}$  de longueur) ou remplacer des minéraux préexistants. Dans ce cas, elles forment des feuillets distincts ou interdigités avec des grains de micas, ou bien des plages remplaçant partiellement du verre volcanique, des minéraux détritiques, des pellets ou des bioclastes.

Enfin, plusieurs minéraux accessoires d'origine authigène et/ou biogénique ont été identifiés : la dolomite, la pyrite et l'apatite.

- La dolomite apparaît sous forme de ciments ou en remplacement d'autres minéraux (calcite et albite). En remplissage de porosité primaire ou secondaire, elle forme des cristaux rhomboédriques ou subautomorphes (10 - 30  $\mu\text{m}$ ). Les remplacements sont toujours partiels.

- La pyrite est observée dans tous les échantillons de la Vaca Muerta où elle présente trois morphologies : framboïdale, xénomorphe et automorphe. Les pyrites framboïdales sont soit dispersées dans la matrice, soit concentrées dans les lamines riches en matière organique. Elles forment principalement des agrégats compacts et sphériques de microcristaux (2 - 20  $\mu\text{m}$ ). Les pyrites xénomorphes sont souvent associées à des bioclastes, ou alors sont localisées en bordure de grains d'albite. Elles peuvent également remplacer partiellement, en pseudomorphose, bioclastes, microfossiles et albites. Les pyrites automorphes (< 10  $\mu\text{m}$  - 50  $\mu\text{m}$ ) remplissent principalement de la porosité matricielle ou les cavités des bioclastes, mais peuvent être également associées aux cristaux d'albite et de quartz détritiques.

- L'apatite est d'origine biogénique (fragments d'écailles de poissons) ou authigène. Dans ce cas, elle apparaît sous forme de cristaux automorphes (< 20  $\mu\text{m}$ ) remplissant de la porosité secondaire, de cristaux xénomorphes (5 - 50  $\mu\text{m}$ ) dispersés dans la matrice, ou de micronodules (< 10 - 30  $\mu\text{m}$ ).

## **I.4 Paragenèses et conditions diagénétiques**

Les observations pétrographiques des paragenèses, couplées à la géochimie, ont permis de déterminer les conditions de précipitation et une séquence diagénétique pour ces différentes phases minérales (Figure IV-26). Les transformations impliquent à la fois la diagenèse précoce (< 70°C) et plus tardive.

### **I.4.1 L'éogénèse**

La diagenèse précoce comprend la précipitation de pyrite, calcite, apatite, quartz, kaolinite, ainsi que les premiers stades de l'illitisation des smectites. Les processus diagénétiques précoces (< 70°C) sont largement liés aux modifications de la composition de l'eau interstitielle dues à l'activité bactérienne. C'est le cas de :

- La précipitation précoce de pyrite essentiellement framboïdale (sulfato-réduction) (Figure IV-16) ;

- La précipitation de calcite (sulfato-réduction et méthanogénèse) (Figure IV-8). Cette génération peut remplacer l'opale des radiolaires, ainsi que des débris de verre volcanique dans les niveaux de cendres carbonatées ;

- La précipitation d'apatite (Figure IV-17), qui est couplée à la dissolution de l'opale-A des radiolaires et favorise une dissolution partielle de la calcite ;

Les autres transformations précoces comprennent :

- La précipitation de micro-quartz dans la porosité de la matrice, des radiolaires et des pellets, probablement due à la conversion de l'opale-A des radiolaires en opale-CT (Figure IV-15);

- La précipitation de kaolinite dans des microporosités de la matrice, de bioclastes et feldspaths, favorisée par une forte concentration en acides organiques, en silice et en oxy-hydroxides (dissolution de phase argileuse instable) (Figure IV-12).

#### I.4.2 La Mesogénèse

Les processus diagénétiques tardifs (> 70°C) comprennent :

- L'illitisation des interstratifiés I/S à partir de 50 - 90°C, alimentée par les éléments (Al, K) libérés par la dissolution de feldspaths potassiques et de micas (chloritisation de biotite) (Figure IV-11) ;

- Une chloritisation associée à la déstabilisation de la kaolinite (~70-100°C) et favorisée par les éléments (Fe, Mg) principalement libérés par la dissolution partielle de sulfures et/ou cendres volcaniques, ainsi que par l'illitisation (Figure IV-13) ;

- L'albitisation des feldspaths plagioclases à partir de 65 - 115°C (Figure IV-18) ;

- La précipitation de calcite dans la matrice, à partir de Ca pouvant provenir de plusieurs sources (Ca résiduel dans l'eau porale, dissolution de bioclastes, albitisation des feldspth, illitisation de la smectite) (Figure IV-9), dans un contexte d'augmentation l'alcalinité avec la maturation de la matière organique ;

- La précipitation de dolomite, après la calcite, à partir de Mg pouvant provenir de la transformation de l'opale-CT en quartz, des processus d'illitisation ou encore de la dissolution de chlorite (Figure IV-10) ;

- La précipitation de quartz résultant majoritairement du processus d'illitisation (Figure IV-11) ;

- La précipitation de pyrite tardive, à partir des sulfures antérieurs et/ou favorisée par les processus d'illitisation (Figure IV-16) ;

- La formation de chlorite tardive sous forme de remplacement (micas, calcite, dolomite) et de remplissage de porosité (Figure IV-13).

### **I.5 Cas des cendres volcaniques**

Parmi les hétérogénéités fréquemment observées dans la Vaca Muerta, notre attention s'est particulièrement focalisée sur les cendres volcaniques qui représentent jusqu'à 3% en épaisseur de l'ensemble de la formation (Figure V-2B). Ces cendres sont issues d'un volcanisme calco-alcalin de type andésitique-rhyodacitique (Figure V-8). Elles présentent deux faciès caractérisés par des paragenèses minérales et des évolutions diagenétiques distinctes : les CRAB (riches en minéraux argileux) et les CCAB (riches en calcite). Une fois déposées, l'évolution en CRAB ou CCAB est vraisemblablement expliquée par les différences de texture et le contenu distinct en verre volcanique et micro-phénocristaux :

- les CRAB sont principalement composés d'une matrice essentiellement constituée d'interstratifiés I/S, auxquels s'ajoutent essentiellement de l'albite et de la pyrite (Figure V-4). Les grains de feldspaths d'origine volcanoclastique, ont été albitisés et/ou transformés principalement en calcite, pyrite et/ou minéraux argileux (Figure V-5c-d). Les CRAB correspondent vraisemblablement à des produits volcaniques émis précocement lors d'éruptions, résultant en une texture compacte avec une quantité significative de micro-phénocristaux, affectés ultérieurement par des processus d'altération et des remobilisations gravitaires leur conférant leur texture actuelle (Figure V-10).

- les CCAB sont constitués pour partie d'éléments d'origine volcanique consistant en des échardes de verre et des fragments de ponces avec des textures vésiculaires localement bien préservés, ultérieurement transformés en minéraux argileux de type interstratifiés I/S (Figure V-5a-b). Ces éléments volcaniques altérés sont englobés par des ciments très abondants de calcite relativement précoce. La préservation des vésicules démontre que la cimentation calcitique a eu lieu avant la compaction mécanique, probablement sous l'action bactérienne (sulfato-réduction). Les éléments volcaniques des CCAB seraient issus plus probablement de phases volcaniques plus explosives, transportés loin de la source volcanique par voie aérienne (Figure V-10). Au moment du dépôt ce matériel devait présenter des porosités beaucoup plus importantes que les CRAB.

## ***II Transformation des roches de la Vaca Muerta et transferts d'éléments entre mudstone et cendre volcanique.***

Depuis leurs dépôts, les processus diagénétiques ont fortement modifié les compositions minéralogiques et chimiques des cendres volcaniques et des mudstones environnantes de la Vaca Muerta. Dissolution, remplacement et précipitation de phases secondaires affectent tout aussi bien les cendres que les mudstones.

Les roches pyroclastiques constituent un matériel particulièrement sensible à ces processus (Fisher and Schmincke, 1984). Les bentonites représentent l'aboutissement classique de ces transformations comme c'est le cas par exemple des cendres du Jurassique du Bassin Parisien et du Bassin Sub-Alpin traité par Pellenard et al., (2003). Au cours de ces transformations, certains éléments chimiques peuvent être mis en solution et transférés plus ou moins loin dans le système passant des niveaux de cendres aux roches environnantes ou inversement et ceci d'autant plus facilement que les éléments sont mobiles. Parmi les éléments majeurs, le potassium (K) et le sodium (Na) constituent les éléments les plus mobiles. L'un et l'autre participent à des processus majeurs ayant opéré dans les roches de la Vaca Muerta et décrits précédemment, l'albitisation et l'illitisation. En plus de ces deux processus de transformation, la carbonatation constitue le troisième processus majeur affectant les roches de la Vaca Muerta et impliquant des départs et arrivées importantes d'éléments chimiques bien identifiés :

- L'albitisation des feldspaths des mudstones et des cendres qui libère du calcium ou du potassium dans le système selon qu'il s'agisse de feldspaths plagioclases ou de feldspaths alcalins (microcline, orthose, feldspath perthitiques) mais qui implique une arrivée de sodium.
- L'argilisation des cendres qui est dominée par l'illitisation qui s'accompagne d'une hydratation du verre volcanique, d'une incorporation de potassium et d'une libération de silice dans le système.
- La dissolution de feldspath suivie d'un remplissage et/ou remplacement par des carbonates ainsi que l'altération des cinérites et des minéraux ferromagnésiens libèrent dans tous les cas de figure de la silice dans le système et selon le type de minéraux primaires du sodium, du calcium, de l'aluminium, du potassium (feldspaths alcalins), du fer et du magnésium dans le cas des (pyroxènes et des amphiboles).

La distribution et la proportion conséquente des niveaux de cendres (jusqu'à 3% en épaisseur de l'ensemble de la formation), font que les transferts d'éléments au cours de la diagenèse entre les cendres volcaniques, hautement sensibles à l'altération, et les mudstones ont pu ainsi être facilités. L'étude comparée des compositions chimiques des cendres et des mudstones peut permettre d'établir comment et dans quels sens se sont faits les principaux transferts d'éléments.

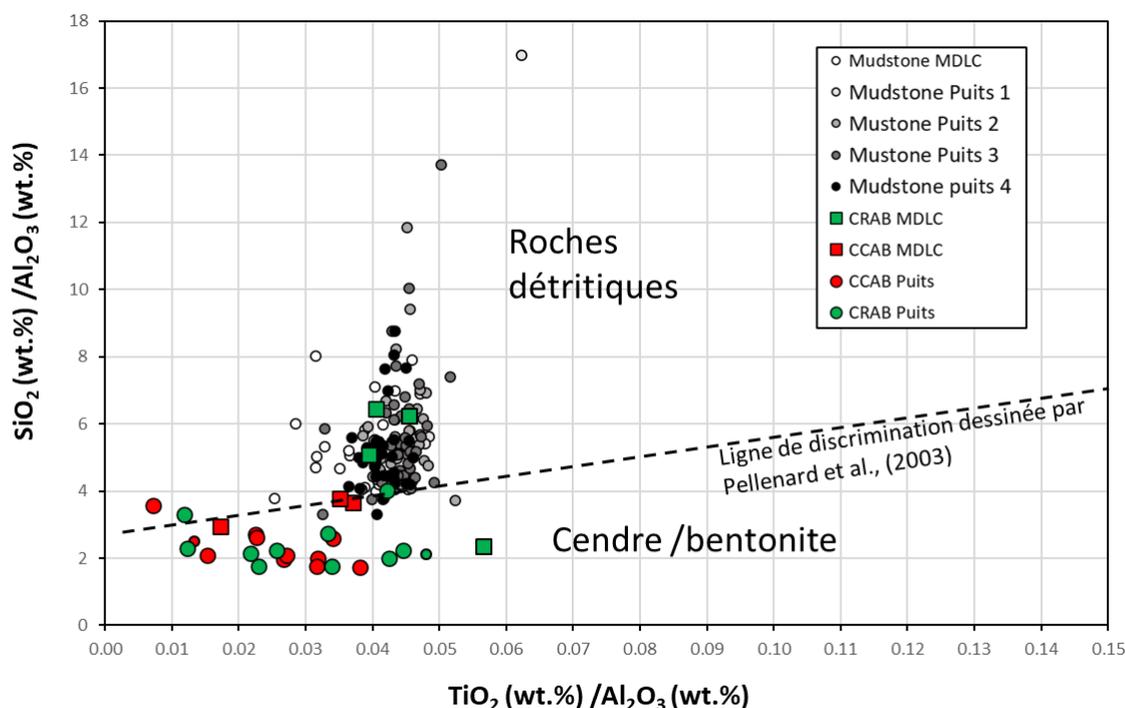


Figure VI-1 : Graphique présentant  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  en fonction de  $\text{TiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  pour les échantillons de mudstones et de cendres des puits (1,2,3 et 4) et de terrain (MDLC).

Les échantillons de cendres et de mudstones montrent des compositions chimiques très différentes avec des rapports élémentaires pour les mudstones très homogènes comparés aux cendres. Tout cela est en parfaite cohérence avec les compositions minéralogiques des roches.

Les mudstones présentent en moyenne des rapports  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  supérieurs à 4 (Figure VI-1) et compris pour l'essentiel entre 4 et 6 alors que pour les cinérites (CCAB et CRAB), en faisant abstraction des échantillons de terrain (dont certains sont contaminés par remaniement synsédimentaire), ce rapport est inférieur 4 et en moyenne de l'ordre de 2. Ce qui est tout à fait conforme à la ligne de discrimination dessinée par Pellenard et al., (2003) pour les roches du Bassin de Paris et qui sépare les niveaux de bentonites des roches silico-clastiques dans lesquels ils sont intercalés. Les rapports  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  sont supérieurs dans les mudstones du fait de la présence de plus de grains détritiques de quartz et/ou d'apport de silice biologique par les radiolaires.

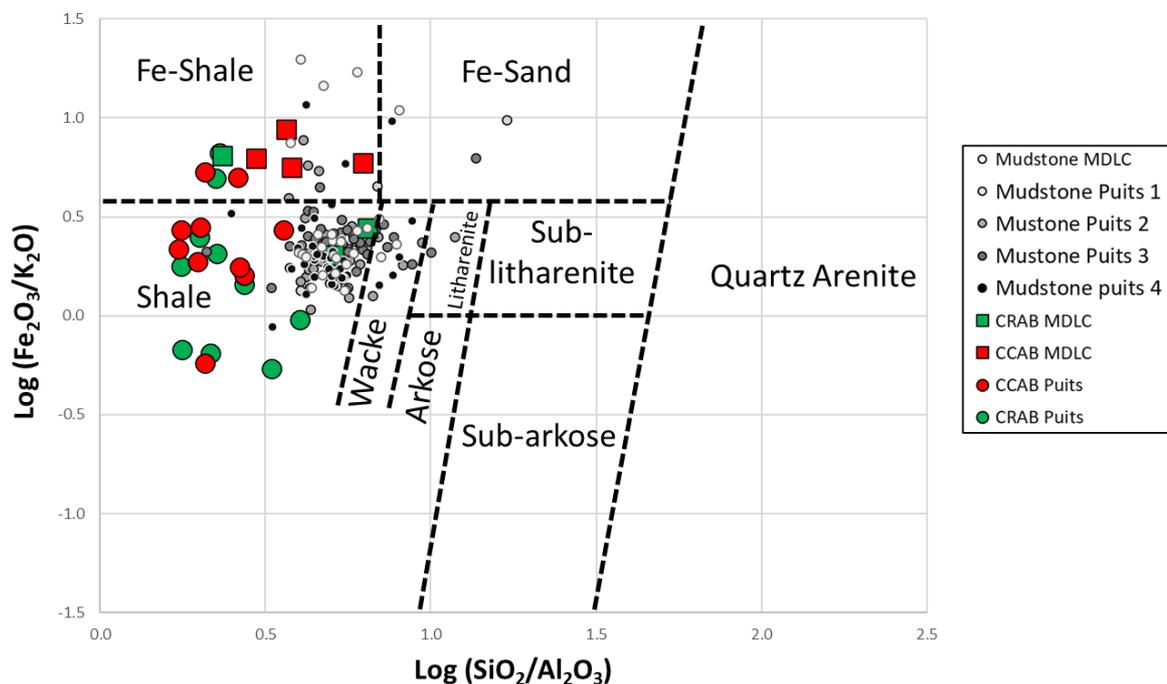


Figure VI-2 : Graphique de  $\text{Log}(\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O})$  en fonction de  $\text{Log}(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$  associé à la classification d'Herron (1988) pour les échantillons de mudstone et de cendre de puits (1,2,3 et 4) et de terrain (MDLC).

Dans le diagramme d'Herron (1988) (Figure VI-2), l'essentiel des échantillons de mudstones tombent dans le champ des « shales » avec pour l'essentiel des valeurs  $\text{Log}(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$  et  $\text{Log}(\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O})$  très similaires (Figure VI-2). Les cendres, tombent à la fois dans le domaine des « Shales » et des « Fe-shale » avec des valeurs  $\text{Log}(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$  plus faibles et une gamme de valeurs  $\text{Log}(\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O})$  bien plus étendue que les mudstones. Les teneurs en  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_2\text{O}$  (Figure VI-3) pour les mudstones sont très homogènes compris pour l'essentiel entre 1 et 2% avec des rapports moyens autour de 1. Pour les cendres les teneurs en  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_2\text{O}$  sont très variables avec des rapports compris entre 0,5 et 8. Les teneurs en  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_2\text{O}$  et les rapports  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  sont beaucoup plus variés pour les cendres argileuses, les teneurs en  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_2\text{O}$  dépassant 2% et allant jusqu'à 6% alors qu'elles sont pour l'essentiel des échantillons de cendres calcitisées inférieures à 1%. Les teneurs en potassium beaucoup plus élevées dans les cinérites argileuses sont cohérentes avec les quantités beaucoup plus importantes en interstratifiés I/S.

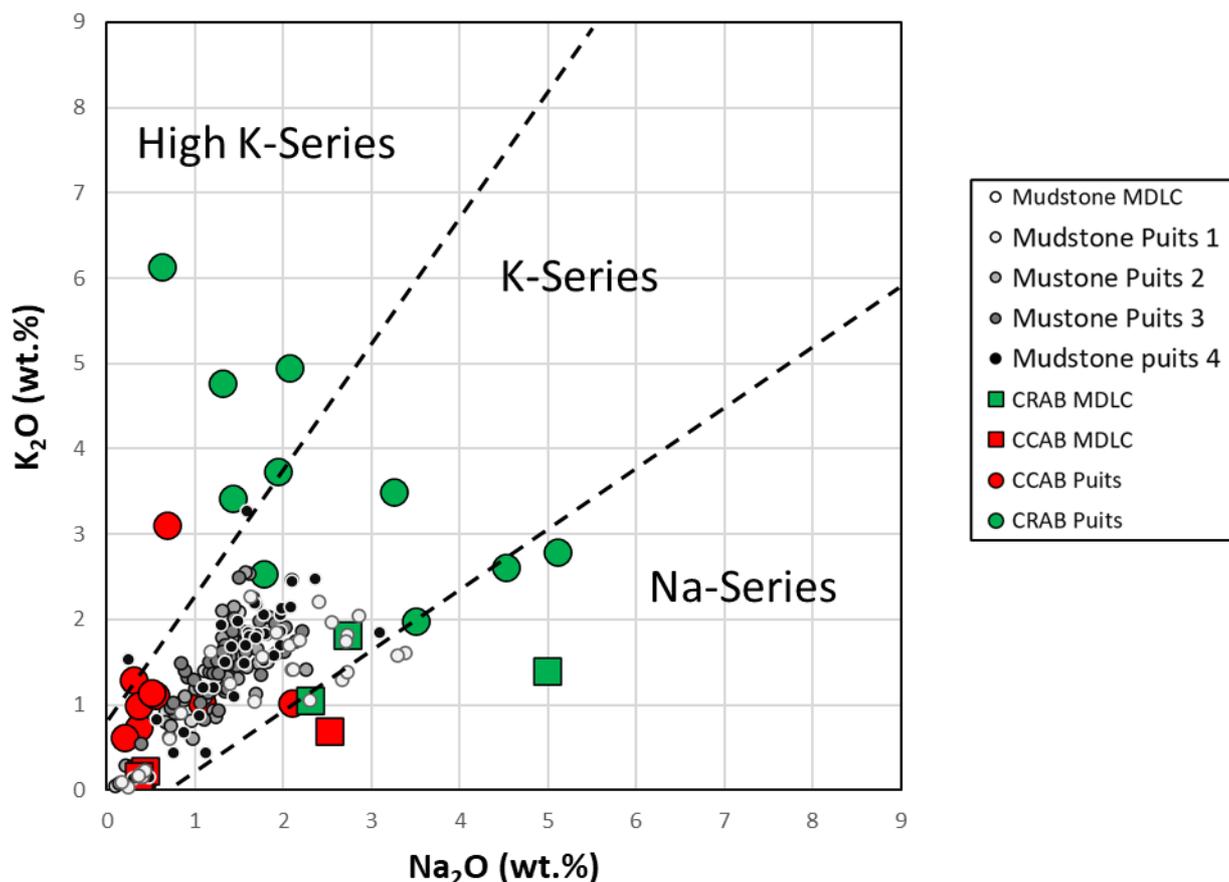


Figure VI-3 : Graphique de  $K_2O$  en fonction de  $Na_2O$  avec la classification de Middlemost, (1975) pour les échantillons de mudstone et de cendre de puits (1,2,3 et 4) et de terrain (MDLC).

Les diagrammes de variation élémentaire présentés sur les Figure VI-4 et Figure VI-5, montrent pour la plupart des oxydes des mudstones des évolutions nettes et continues qui s'expliquent tout simplement en considérant les proportions de chacun des composants détritiques à savoir proportions de quartz et feldspaths, proportions de minéraux argileux, proportions de fossiles carbonatés et ou siliceux. Les échantillons avec des valeurs en magnésium et en fer sortant des tendances évolutives dominantes, s'expliquent, elles, simplement par des abondances beaucoup plus importantes en dolomite et pyrite.

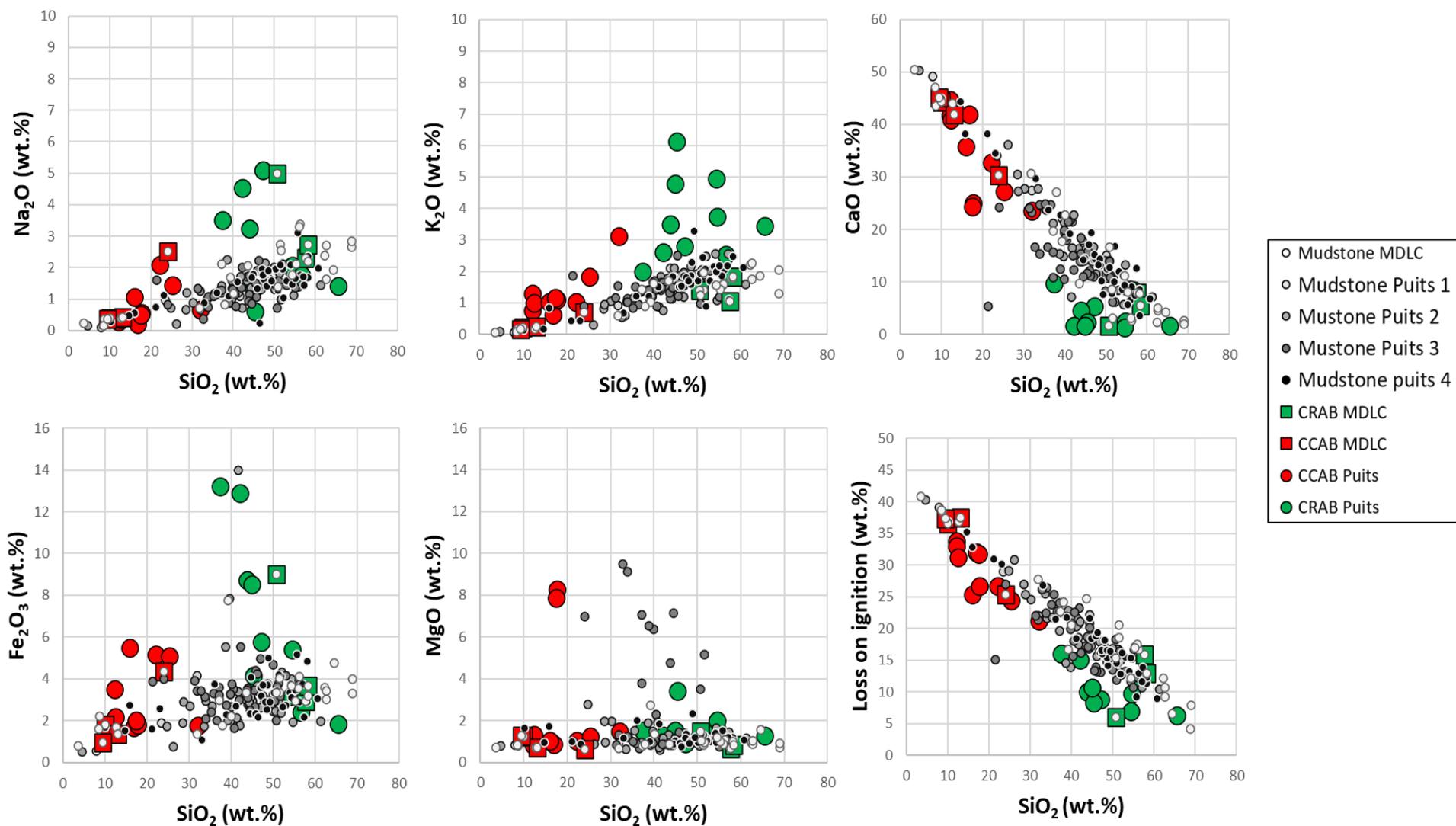


Figure VI-4 : Graphiques de  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  et les pertes au feu en fonction de  $\text{SiO}_2$  pour les échantillons de mudstone et de cendre de puits (1,2,3 et 4) et de terrain (MDLC).

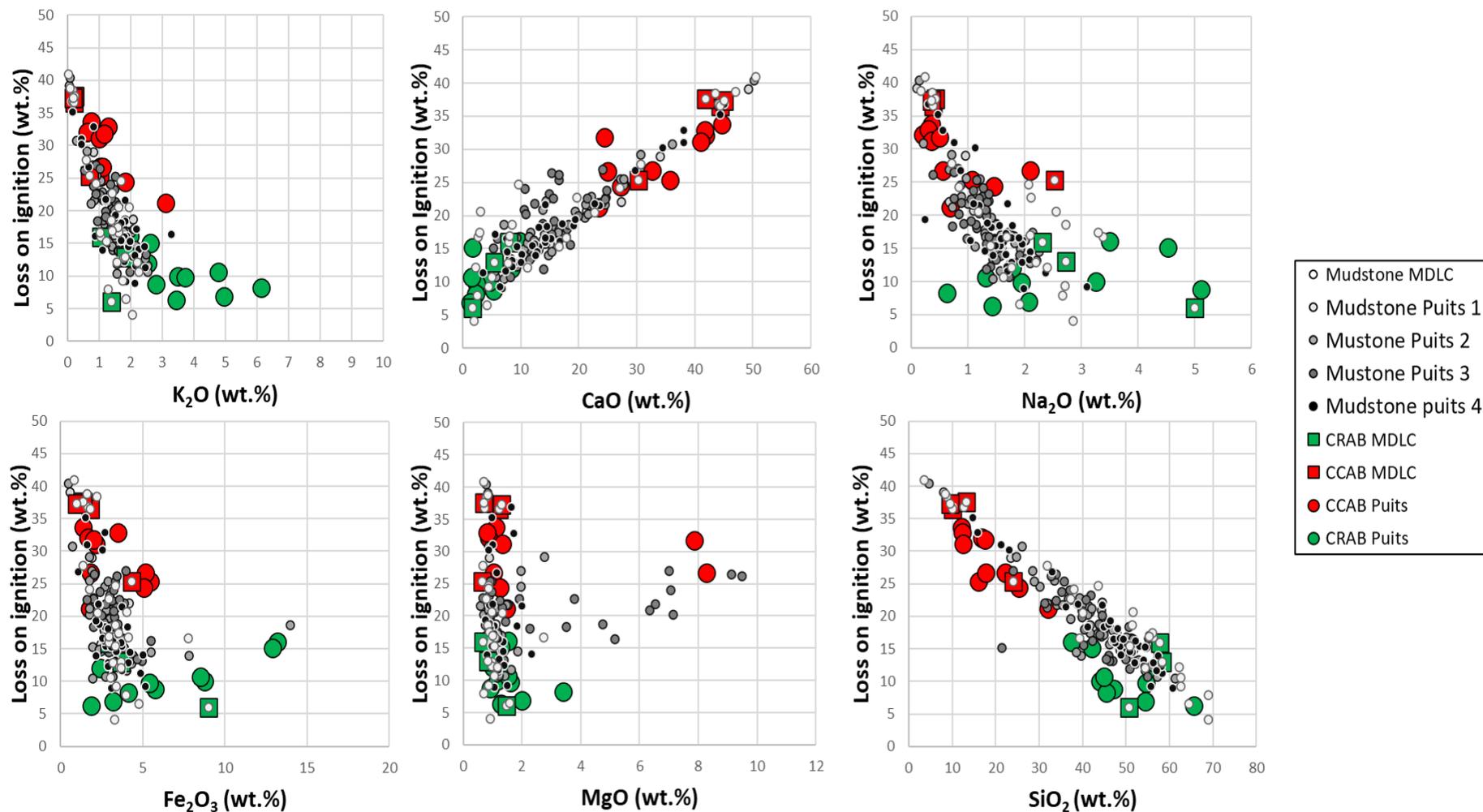


Figure VI-5 : Graphiques des pertes aux feu en fonction de,  $K_2O$ ,  $CaO$ ,  $Na_2O$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MgO$  et  $Si_2O$  pour les échantillons de mudstone et de cendre de puits (1,2,3 et 4) et de terrain (MDLC).

Les éléments considérés comme immobiles tels que  $TiO_2$  et  $Al_2O_3$  (Figure VI-6) montrent des teneurs variables dans les échantillons de la Vaca Muerta, beaucoup plus variables pour les échantillons de cendres. Cependant le rapport  $Al_2O_3/TiO_2$  dans les mudstones avec une valeur de 10 à 25 est très bien défini comparé aux cinérites et atteste d'une même source détritique et continue quel que soit les faciès sédimentaires. On notera que dans ce diagramme, les CRAB et CCAB tombent essentiellement dans le champ des roches felsiques ou à la limite des roches intermédiaires volcaniques que représentent les dacites et les andésites respectivement, typiques des séries calco-alcalines. L'évolution d' $Al_2O_3$  avec les autres oxides (Figure VI-7), montre une source potentiellement très homogène tout au long du dépôt des séries clastiques de la Vaca Muerta. A noter les CRAB bien démarquées avec les plus fortes valeurs d' $Al_2O_3$  et les mudstones avec des valeurs systématiquement plus élevées en  $SiO_2$ .

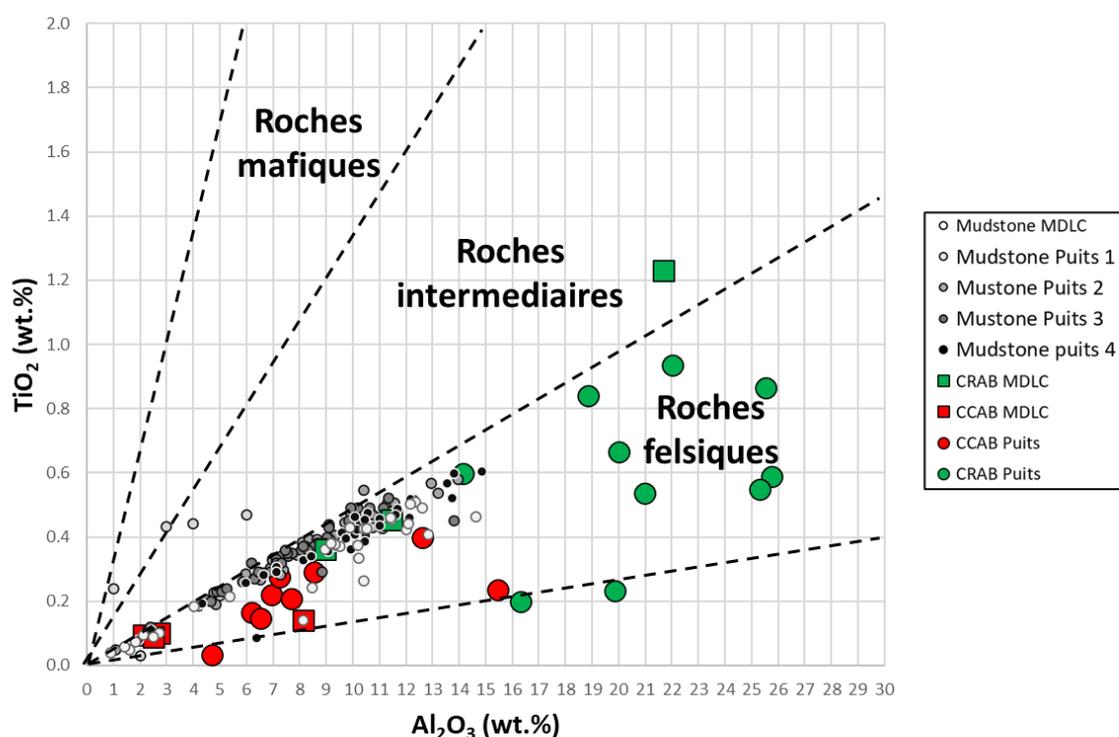


Figure VI-6 : Graphique de  $Ti_2O$  en fonction de  $Al_2O_3$  pour les échantillons de mudstone et de cendre de puits (1,2,3 et 4) et de terrain (MDLC)

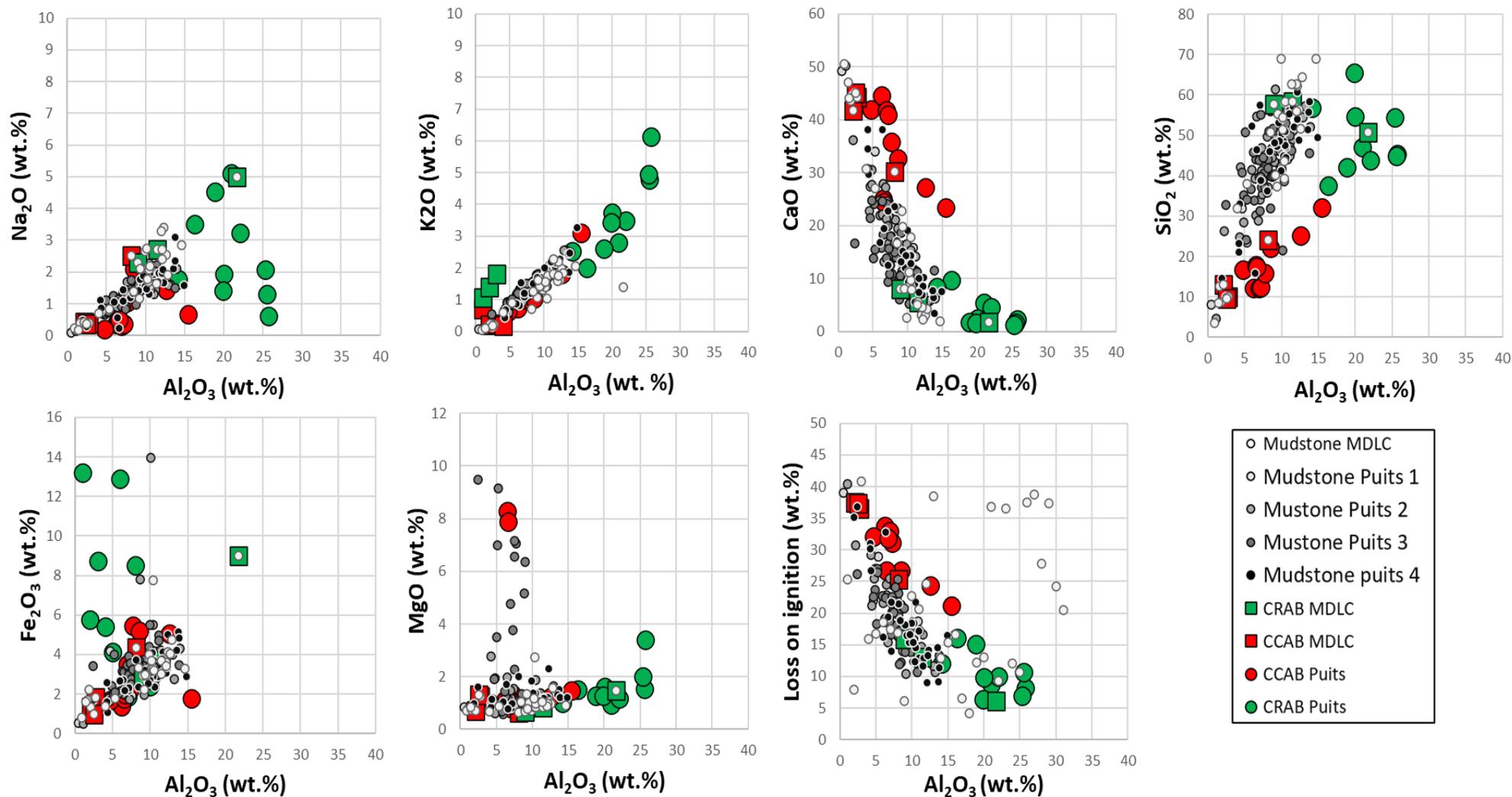


Figure VI-7 : Graphique de  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  et des pertes au feu en fonction de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pour les échantillons de mudstone et de cendre de puits (1,2,3 et 4) et de terrain (MDLC)

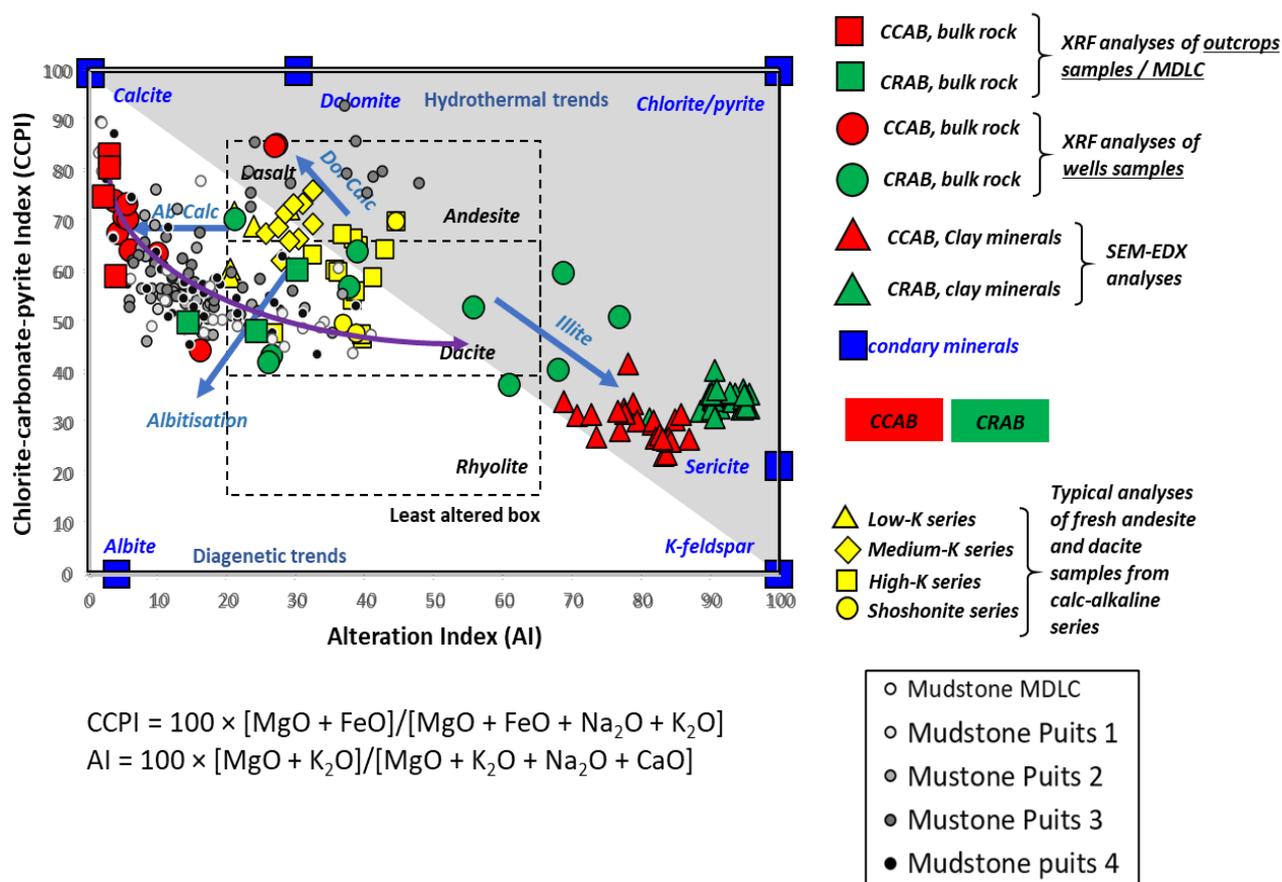


Figure VI-8 : Diagramme d'altération (Large et al., 2001) avec l'indice de chlorite-carbonate-pyrite en fonction de l'indice d'altération des échantillons de mudstone, CCAB et CRAB de terrain (MDLC) et de puits (Well).

Dans le diagramme d'Ishikawa (Figure VI-8), l'essentiel des échantillons de mudstones que l'on a reporté se place en dehors de l'«Alteration box» (Large et al., 2001) c'est-à-dire la zone attribuée aux roches volcaniques des différentes séries calco-alkalines et pouvant correspondre aux cendres de la Vaca Muerta avant leur altération. La position de l'essentiel des CCAB s'explique par une précipitation de calcite très abondante et précoce des cendres et pour partie de l'albitisation des feldspaths, ce qui implique une arrivée de calcium et de sodium. L'essentiel des mudstones présente des AI compris entre 5 et 25 pour des valeurs de CCPI compris entre 45 et 70 et décrit une évolution allant des roches comparables au CCAB (en moyenne AI < 15) et pouvant aller jusqu'aux CRAB présentant des AI > 55. La position des CRAB avec AI > 55 s'explique elle, par une argilisation très abondante (illitisation essentiellement) du verre volcanique des cinérites et pour partie par une chloritisation/pyritisation des minéraux ferromagnésiens magmatiques, ce qui implique dans une arrivée conséquente de potassium dans le système. L'origine du calcium dans les CCAB peut être associée à la dissolution/remplacement des feldspaths calciques par de l'albite. L'origine du sodium pour l'albitisation peut être associée aux eaux de réservoirs qui à l'origine étaient des eaux de mer.

Le potassium qui participe à l'illitisation peut très bien provenir des feldspaths alcalins de type potassiques ou sodi-potassiques (microcline/orthose/perthites). Aujourd'hui dans les quatre puits étudiés il n'y a pas ces types de feldspaths alcalins, en effet tous les feldspaths des mudstones des échantillons de puits sont des albites ou constituent des remplacements par de la calcite, ils ont cependant été identifiés en faible quantité dans les échantillons de mudstones de terrain.

### ***III Impact de la diagenèse sur la porosité***

La qualité réservoir de la roche est définie par ses valeurs de porosité et de perméabilité qui sont fonction des processus de dépôts sédimentaires ( taille des grains, granoclassement) et des processus diagenétiques (cimentation, compaction) (Schmid et al., 2004; Milliken et al., 2019).

En se basant sur la classification de Loucks et al. (2012) (Figure I-8), la porosité de la Vaca Muerta peut être divisée en trois catégories : i) la porosité inter particulaire, ii) la porosité intra particulaire et iii) la porosité organique (liée à la matière organique). La matière organique regroupe le kérogène (partie insoluble) et le bitume (partie soluble), résultant de l'enfouissement et du craquage thermique du kérogène qui peut migrer dans la porosité adjacente.

Dans les échantillons étudiés, la matière organique ayant migré se présente dans les pores inter particulaires entre les feuillets argileux (I/S, Kaolinite, Chlorite) (Figure IV-19d-h), entre les grains de feldspaths et de quartz, et les débris bioclastiques comme les coccolithes (Figure IV-19a-b-c-e-f-g). Cette matière organique, dans ce type porosité, présente en générale une porosité organique de type spongieuse (Figure IV-19d-f.) présentant des pores sphériques <1 µm à 10 µm. Ce type de porosité est généralement formé dans la fenêtre à huile (Schieber, 2010; Driskill et al., 2013). La matière organique se retrouve également dans la porosité intra particulaire. Cette porosité peut être liée à la dissolution complète ou partiel de grain précurseur durant la diagenèse, comme les feldspaths (albite, Figure IV-19g) et la calcite, ou encore la porosité interne des pellets comportant des débris coccolithes dans nos échantillons (Figure IV-20). Les pellets composés de coccolithes peuvent représenter jusqu'à 35% du volume de la roche sur certains intervalles de la Vaca Muerta (Kietzmann et al., 2020). Cette porosité a également été mise en évidence dans la formation de l'Eagle Ford (Schieber et al., 2016; Kietzmann et al., 2020).

Les observations microscopiques et l'étude diagenétique des échantillons de la Vaca Muerta montrent que la composition minérale initiale au moment du dépôt et les processus diagenétiques ont un impact prédominant sur la porosité résiduelle. La porosité initiale est grandement réduite par la compaction physique dans les débuts de la diagenèse. La précipitation de calcite précoce et de micro-quartz contribuent à la réduction de cette porosité inter granulaire (Figure VI-9). Les argiles authigènes (I/S, Kaolinite et chlorite), la pyrite, l'albite et les phases plus tardives de calcite et de quartz contribuent également à la diminution de la porosité inter granulaire de la roche mais ces phases peuvent présenter des espaces poreux significatifs, de l'ordre du nanomètre ou du micron.

Toutefois, la calcite et les quartz précoces peuvent contribuer à la préservation de la porosité intra et inter particulaire, que ce soit par exemple la porosité des pellets et des fragments de

coccolithes préservée pendant la compaction (Figure IV-20) ou que ce soit la porosité liée aux micro-quartz de par leur effet de soutènement (Figure IV-22 Figure IV-25). Les grains de feldspaths (albite) contribuent également à inhiber les effets de la compaction et à préserver la porosité primaire (Baruch et al., 2015).

La porosité secondaire est principalement formée pendant la diagenèse tardive, lors de la maturation des hydrocarbures qui libèrent des acides organiques et du CO<sub>2</sub> entraînant la corrosion et dissolution partielle des grains de calcite de feldspaths (Figure VI-9) (Worden and Burley, 2003; Baruch et al., 2015).

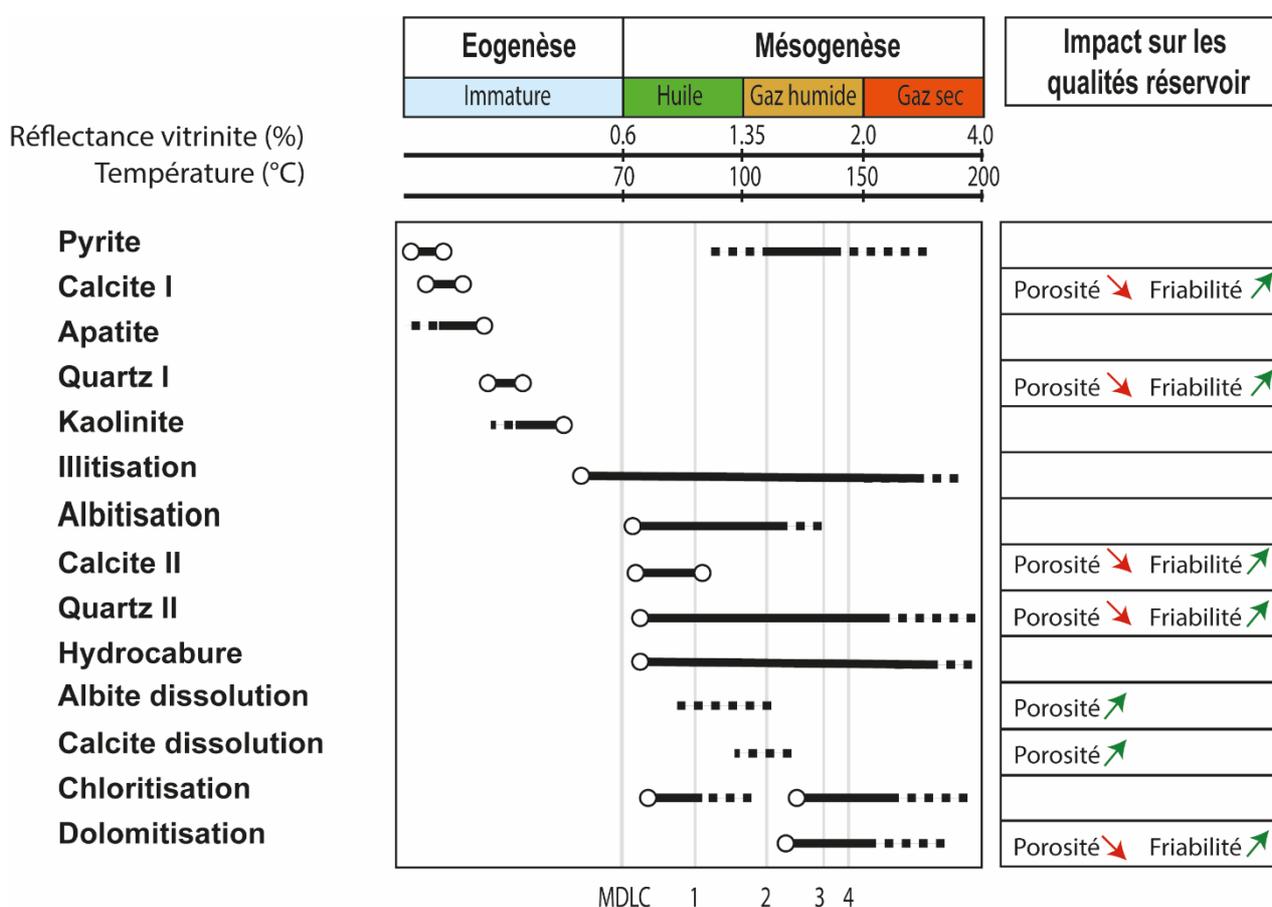


Figure VI-9 : Séquence paragenétique de la Vaca Muerta reconstituée à partir des observations pétrographiques et les impacts de ces phases sur les qualités réservoir de la roche. Les barres grises localisent les échantillons terrain de MDLC (Mallín de los Caballos) et les puits 1-2-3 et 4 par rapport à leur valeur de réflectance de la vitrinite.

## ***Conclusion et perspectives***

L'objectif de ce travail portait sur l'analyse diagenétique de la roche mère de la Vaca Muerta à différents gradients de maturité sur des échantillons de surface et de subsurface afin d'éventuellement observer une évolution de la diagenèse avec cette dernière. L'utilisation de la microscopie électronique de haute résolution et de la minéralogie quantitative a permis d'acquérir un ensemble de données importantes et d'avoir une vision plus claire sur des différents processus diagenétiques affectant cette formation.

Les conclusions majeures de ce travail sont :

- Une meilleure description des caractérisations pétrographique et minéralogique des faciès distaux de la Vaca Muerta .
- Une étude pétrographique permettant de définir (i) trois lithologies dominantes : carbonatée, mixte carbonatée-siliceuse et mixte-siliceuse, (ii) la proportion minéralogique variable des échantillons composés majoritairement du quartz (~20-40%) et d'albite (~8-20%), de la calcite (~15-45%) et des minéraux argileux (~15-25%), tous de tailles généralement inférieures à 100  $\mu\text{m}$ .
- La proposition d'une paragenèse et des conditions diagenétiques ayant affecté les faciès distaux de la Vaca Muerta.

Les observations pétrographiques des paragenèses, couplées à la géochimie, ont permis de déterminer une séquence diagenétique (Figure VI-10). La diagenèse précoce comprend la précipitation de pyrite, calcite, apatite, quartz, kaolinite, ainsi que les premiers stades de l'illitisation des smectites. Les processus diagenétiques tardifs ( $> 70^\circ\text{C}$ ) prennent place en continu au cours de l'enfouissement de telle sorte qu'il y a peu d'évolution notable, aisément identifiable, entre un mudstone en début de maturité (à partir de 0,7 VRo Eq) et en fin de maturité ( $> 1,8$  VRo Eq, échantillon le plus mature). Ils comprennent l'illitisation des interstratifiés I/S, une chloritisation associée à la déstabilisation de la kaolinite, l'albitisation des feldspaths plagioclases la précipitation de calcite, dolomite, quartz, pyrite et de chlorite tardive.

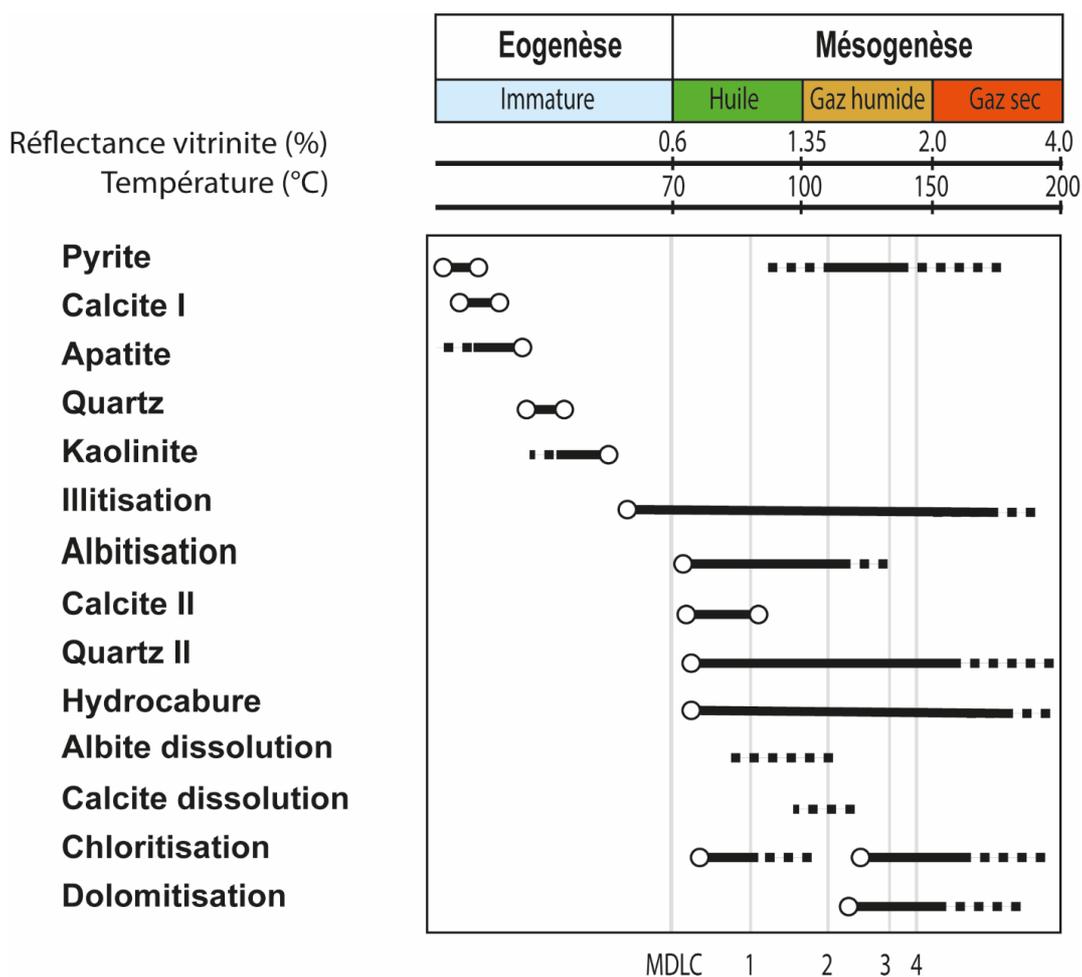


Figure VI-10 : Séquence paragénétique de la Vaca Muerta reconstituée à partir des observations pétrographiques. Les barres grises localisent les échantillons terrain de MDLC (Mallín de los Caballos) et les puits 1-2-3 et 4 par rapport à leur valeur de réflectance de la vitrinite.

- La caractérisation pétrographique et minéralogique des cendres volcaniques de la Vaca Muerta

Les cendres sont issues d'un volcanisme calco-alcalin de type andésitique-rhyodacitique et présentent deux faciès distincts : les CRAB (riches en minéraux argileux) et les CCAB (riches en calcite). Les CRAB correspondent vraisemblablement à des produits volcaniques émis précocement lors d'éruptions, transportés sur de faibles distances, résultant en une texture compacte avec une quantité significative de micro-phénocristaux. Les CCAB seraient issus plus probablement de phases volcaniques plus explosives, transportés loin de la source volcanique par voie aérienne et présentant, au moment du dépôt, des porosités beaucoup plus importantes que les CRAB.

Elles présentent deux faciès caractérisés par des paragenèses minérales et des évolutions diagénétiques distinctes : les CRAB (riches en minéraux argileux) et les CCAB (riches en

calcite). Suite au dépôt, l'évolution en CRAB ou CCAB est vraisemblablement expliquée par les différences de texture et le contenu distinct en verre volcanique et micro-phénocristaux

- Les processus d'altération et les conditions diagenétiques ayant affecté les cendres volcaniques de la Vaca Muerta

Les deux faciès se caractérisent par des paragenèses distinctes résultant de la présence ou non d'une cimentation calcique précoce préservant ainsi les échardes de verre et les fragments de ponces de la compaction. Les grains de feldspaths, d'origine volcanoclastique, ont été albitisés et/ou transformés. Le verre est transformé en interstratifiés I/S.

La paragenèse construite dans cette étude se base principalement sur des observations pétrographiques. L'analyse d'inclusion de fluides dans les minéraux authigènes (surcroissances de quartz, carbonates) peut permettre des mesures microthermométriques donnant des informations sur la composition des phases fluides et sur les températures d'homogénéisation et d'ainsi mieux contraindre la paragenèse. Des mesures isotopiques de l'oxygène ( $\delta^{18}\text{O}$ ) et de l'hydrogène ( $\delta\text{D}$ ) dans les verres des cendres volcaniques et dans la fraction argileuse des mudstones pourraient venir également compléter les informations sur la composition isotopique de l'eau à l'origine des néoformations argileuses.

Cette étude vient compléter et conforter les observation minéralogiques des études antérieures de la formation de la Vaca Muerta (Kietzmann, Ambrosio, et al., 2014; González Tomassini et al., 2015a; Kietzmann et al., 2016, 2020; Capelli et al., 2018, 2021; Milliken et al., 2019). Les différentes phases minérales, séquence paragenétique, type de porosité, et teneur en matière organique mis en évidence dans ce travail sont très semblables aux résultats observés sur les formations d'Haynesville (USA, Oxfordien-thithonien) (Benton, 2013; Dowe and Taylor, 2019) et d'Eagle Ford (USA, Cenomanien-Turonien) (Driskill et al., 2013; Milliken et al., 2016; Schieber et al., 2016). Il serait intéressant de confronter nos résultats avec d'autre mudstones dans différents contextes afin de contraindre et valider au mieux ce modèle diagenétique afin de développer un outil prédictif pour estimer l'évolution pétrophysique en fonction de la minéralogie, de la teneur en matière organique et de la maturité.

Ce travail peut également s'appliquer à l'étude comparative avec d'autre mudstones présentant des dépôts volcaniques.





## Références bibliographique

- Aagaard, P., Z. P. K. Egeberg, G. C. Saigal, S. Morad, K. Bjorlykke, and D. O. Mineralogy, 1990, Diagenetic albitization of detrital K-feldspars in Jurassic, Lower Cretaceous, and Tertiary clastic reservoir rocks from offshore: *Journal of Sedimentary Petrology*, p. 575–581.
- Aagaard, P., J. S. Jahren, A. O. Harstad, O. Nilsen, and M. Ramm, 2000, Formation of grain-coating chlorite in sandstones. Laboratory synthesized vs. natural occurrences: *Clay Minerals*, v. 35, no. 1, p. 261–269.
- Aguirre-Urreta, B., and P. F. Rawson, 2012, Lower Cretaceous ammonites from the Neuquén Basin, Argentina: a new heteromorph fauna from the uppermost Agrio Formation: *Cretaceous Research*, v. 35, p. 208–216.
- Aguirre-Urreta, B., M. Tunik, M. Naipauer, P. Pazos, E. Ottone, M. Fanning, and V. A. Ramos, 2011, Malargüe Group (Maastrichtian–Danian) deposits in the Neuquén Andes, Argentina: Implications for the onset of the first Atlantic transgression related to Western Gondwana break-up: *Gondwana Research*, v. 19, no. 2, p. 482–494.
- Al-Aasm, I. S., and J. Veizer, 1986, Diagenetic stabilization of aragonite and low-Mg calcite; II, Stable isotopes in rudists: *Journal of Sedimentary Research*, v. 56, no. 6, p. 763–770.
- Al-Ramadan, K., S. Morad, J.-N. Proust, and I. Al-Aasm, 2005, Distribution of diagenetic alterations in siliciclastic shoreface deposits within a sequence stratigraphic framework: evidence from the Upper Jurassic, Boulonnais, NW France: *Journal of Sedimentary Research*, v. 75, no. 5, p. 943–959.
- Ambrose, R. J., R. C. Hartman, M. Diaz Campos, I. Y. Akkutlu, and C. Sondergeld, 2010, New pore-scale considerations for shale gas in place calculations, *in* SPE unconventional gas conference: Society of Petroleum Engineers.
- Andra, 2005, Dossier 2005 Argile.
- Aplin, A. C., A. J. Fleet, and J. H. Macquaker, 1999, Muds and mudstones: Physical and fluid-flow properties: Geological Society, London, Special Publications, v. 158, no. 1, p. 1–8.
- Aplin, A. C., and J. H. Macquaker, 2011, Mudstone diversity: Origin and implications for source, seal, and reservoir properties in petroleum systems: *AAPG bulletin*, v. 95, no. 12, p. 2031–2059.
- Arndt, S., B. B. Jørgensen, D. E. LaRowe, J. J. Middelburg, R. D. Pancost, and P. Regnier, 2013, Quantifying the degradation of organic matter in marine sediments: A review and synthesis: *Earth-science reviews*, v. 123, p. 53–86.
- Arostegui, J., F. J. Sanguesa, F. Nieto, and J. A. Uriarte, 2006, Thermal models and clay diagenesis in the Tertiary-Cretaceous sediments of the Alava block (Basque-Cantabrian basin, Spain): *Clay Minerals*, v. 41, no. 4, p. 791–809.
- Arregui, C., O. Carbone, and R. Martínez, 2011, El Grupo Cuyo (Jurásico Temprano-Medio) en la Cuenca Neuquina, *in* Geología y Recursos Naturales de la Provincia del Neuquén: Buenos Aires, Relatorio del 18 Congreso Geológico Argentino: p. 77–89.

- Baker, P. A., and M. Kastner, 1981, Constraints on the formation of sedimentary dolomite: *Science*, v. 213, no. 4504, p. 214–216.
- Balashov, V. N., G. D. Guthrie, C. L. Lopano, J. A. Hakala, and S. L. Brantley, 2015, Reaction and diffusion at the reservoir/shale interface during CO<sub>2</sub> storage: Impact of geochemical kinetics: *Applied Geochemistry*, v. 61, p. 119–131.
- Barrenechea, J. F., M. Rodas, M. Frey, J. Alonso-Azcárate, and J. R. Mas, 2001, Clay diagenesis and low-grade metamorphism of Tithonian and Berriasian sediments in the Cameros Basin (Spain): *Clay Minerals*, v. 36, no. 3, p. 325–333.
- Baruch, E. T., M. J. Kennedy, S. C. Löhr, and D. N. Dewhurst, 2015, Feldspar dissolution-enhanced porosity in Paleoproterozoic shale reservoir facies from the Barney Creek Formation (McArthur Basin, Australia): *AAPG Bulletin*, v. 99, no. 9, p. 1745–1770.
- Baudin, F., E. Stetten, J. Schnyder, K. Charlier, P. Martinez, B. Dennielou, and L. Droz, 2017, Origin and distribution of the organic matter in the distal lobe of the Congo deep-sea fan—A Rock-Eval survey: *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, v. 142, p. 75–90.
- Beaufort, D., C. Rigault, S. Billon, V. Billault, A. Inoue, S. Inoué, P. Patrier, and E. Ferrage, 2015, Chlorite and chloritization processes through mixed-layer mineral series in low-temperature geological systems—a review: *Clay Minerals*, v. 50, no. 4, p. 497–523.
- Behl, R. J., 2011, Chert spheroids of the Monterey Formation, California (USA): early-diagenetic structures of bedded siliceous deposits: *Sedimentology*, v. 58, no. 2, p. 325–351.
- Benton, A., 2013, Integrated Paleomagnetic and diagenetic study of the Haynesville Shale, Texas, *in* 2013 GSA Annual Meeting in Denver.
- Berg, M. D. V., and L. P. Birgenheier, 2016, Evaluation of the Upper Green River Formation's Oil Shale Resource in the Uinta Basin, Utah, *in* *Utah Oil Shale*: CRC Press, p. 93–120.
- Berger, A., S. Gier, and P. Krois, 2009, Porosity-preserving chlorite cements in shallow-marine volcanoclastic sandstones: Evidence from Cretaceous sandstones of the Sawan gas field, Pakistan: *AAPG bulletin*, v. 93, no. 5, p. 595–615.
- Berkley, J. L., and G. C. Baird, 2002, Calcareous K-bentonite deposits in the Utica Shale and Trenton Group (Middle Ordovician), of the Mohawk Valley, New York State: *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, v. 27, no. 1–3, p. 265–278, doi:10.1016/S1474-7065(01)00009-2.
- Berner, R. A., 1980, *Early diagenesis: a theoretical approach*: Princeton University Press, 1.
- Berner, R. A., 1970, Sedimentary pyrite formation: *American journal of science*, v. 268, no. 1, p. 1–23.
- Berry, R. W., 1999, Eocene and Oligocene Otay-Type Waxy Bentonites of San Diego County and Baja California: Chemistry, Mineralogy, Petrology and Plate Tectonic Implications: *Clays and Clay Minerals*, v. 47, no. 1, p. 70–83, doi:10.1346/CCMN.1999.0470108.

- Bilbao, E. H., 2016, High-resolution chemostratigraphy, sequence stratigraphic correlation, porosity and fracture characterization of the Vaca Muerta Formation, Neuquén Basin, Argentina: Colorado School of Mines.
- Bjørlykke, K., 1998, Clay mineral diagenesis in sedimentary basins—a key to the prediction of rock properties. Examples from the North Sea Basin: *Clay minerals*, v. 33, no. 1, p. 15–34.
- Bjørlykke, K., and P. K. Egeberg, 1993, Quartz cementation in sedimentary basins: *AAPG bulletin*, v. 77, no. 9, p. 1538–1548.
- Blanco, R., n.d., Distribution and Source of Carbonate-Rich Intervals within the Vaca Muerta-Quintuco Mixed System, Neuquén Basin, Argentina: p. 157.
- Blanco, L. R., 2016, Distribution and Source of Carbonate-Rich Intervals within the Vaca Muerta-Quintuco Mixed System, Neuquén Basin, Argentina, PhD Thesis: University of Miami.
- Blanco, M. Á. del, and M. Barbieri, 1999, Depósitos de baritina y celestina, relacionados a las formaciones La Manga y Auquilco, Mendoza y Neuquén: *Anales del Instituto de Geología y Recursos Minerales*.
- Blanco, L. R., G. P. Eberli, R. J. Weger, P. K. Swart, M. Tenaglia, L. E. R. Sanchez, and D. F. McNeill, 2020, Periplatform ooze in a mixed siliciclastic-carbonate system-Vaca Muerta Formation, Argentina: *Sedimentary geology*, v. 396, p. 105521.
- Blatt, H., 1982, *Sedimentary petrology*. New York, W'H: Freeman and Company.
- Blatt, H., G. V. Middleton, and R. C. Murray, 1972, *Origin of sedimentary rocks*.
- Blatt, H., R. J. Tracy, and E. G. Ehlers, 1996, *Petrology: igneous, sedimentary, and metamorphic*: New York, W.H. Freeman, 529 p.
- Bobko, C. P., 2008, Assessing the mechanical microstructure of shale by nanoindentation : the link between mineral composition and mechanical properties, Thesis: Massachusetts Institute of Technology.
- Bohacs, K. M., G. J. Grabowski Jr, A. R. Carroll, P. J. Mankiewicz, K. J. Miskell-Gerhardt, J. R. Schwalbach, M. B. Wegner, and J. T. Simo, 2005, Production, destruction, and dilution—the many paths to source-rock development.
- Bojanowski, M. J., Z. Dubicka, F. Minoletti, D. Olszewska-Nejbert, and M. Surowski, 2017, Stable C and O isotopic study of the Campanian chalk from the Mielnik section (eastern Poland): Signals from bulk rock, belemnites, benthic foraminifera, nannofossils and microcrystalline cements: *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 465, p. 193–211.
- Boles, J. R., 1982, Active albitization of plagioclase, gulf coast Tertiary: *American Journal of Science*, v. 282, no. 2, p. 165–180.
- Bouma, H., 1962, Size of the static pupil as a function of wave-length and luminosity of the light incident on the human eye: *Nature*, v. 193, no. 4816, p. 690–691.

Bouma, A. H., and C. G. Stone, 2000, Fine-Grained Turbidite Systems: AAPG Memoir 72: AAPG, 322 p.

Bourdelle, F., 2021, Low-Temperature chlorite geothermometry and related recent analytical advances: A review: *Minerals*, v. 11, no. 2, p. 130.

Bourg, I. C., 2015, Sealing shales versus brittle shales: a sharp threshold in the material properties and energy technology uses of fine-grained sedimentary rocks: *Environmental Science & Technology Letters*, v. 2, no. 10, p. 255–259.

Bowker, K. A., 2007, Barnett shale gas production, Fort Worth Basin: Issues and discussion: *AAPG bulletin*, v. 91, no. 4, p. 523–533.

Branellec, M., J.-P. Callot, C. Aubourg, B. Nivière, and J.-C. Ringenbach, 2015, Matrix deformation in a basement-involved fold-and-thrust-belt: A case study in the central Andes, Malargüe (Argentina): *Tectonophysics*, v. 658, p. 186–205, doi:10.1016/j.tecto.2015.07.022.

Bréhéret, J.-G., M. Hanzo, A. El Albani, and A. Iatzoura, 2004, Impact de la vie benthique sur la genèse de nodules calcaires dans les black shales: *Comptes Rendus Geoscience*, v. 336, no. 15, p. 1355–1362.

Breyer, J. A., R. Denne, J. Funk, T. Kosanke, and J. Spaw, 2013, Stratigraphy and Sedimentary Facies of the Eagle Ford Shale (Cretaceous) between the Maverick Basin and the San Marcos Arch, Texas, USA: *Search and Discovery article*, v. 50899.

Bridge, J., and R. Demicco, 2008, Earth surface processes, landforms and sediment deposits: *espl*.

Broens, S., and D. M. Pereira, 2005, Structural evolution of the transition zone between the Aconcagua and Malargüe fold and thrust belts, province of Mendoza: *Revista de la Asociacion Geologica Argentina*, v. 60, no. 4, p. 685–695.

Broska, I., C. T. Williams, P. Uher, P. Konečný, and J. Leichmann, 2004, The geochemistry of phosphorus in different granite suites of the Western Carpathians, Slovakia: the role of apatite and P-bearing feldspar: *Chemical Geology*, v. 205, no. 1–2, p. 1–15, doi:10.1016/j.chemgeo.2003.09.004.

Brylinsky, M., and K. Mann, 1973, An Analysis of Factors Governing Productivity in Lakes and Reservoirs: *Limnology and Oceanography*, v. 18, no. 1, p. 1–14.

Buchardt, B., and S. Weiner, 1981, Diagenesis of aragonite from Upper Cretaceous ammonites: a geochemical case-study: *Sedimentology*, v. 28, no. 3, p. 423–438.

Burgess, P. M., S. Flint, and S. Johnson, 2000, Sequence stratigraphic interpretation of turbiditic strata: an example from Jurassic strata of the Neuquén basin, Argentina: *Geological Society of America Bulletin*, v. 112, no. 11, p. 1650–1666.

Burley, S. D., 1993, Models of burial diagenesis for deep exploration plays in Jurassic fault traps of the Central and Northern North Sea, *in Geological Society, London, Petroleum Geology Conference Series: Geological Society of London*, p. 1353–1375.

- Bustin, R. M., 1988, Sedimentology and characteristics of dispersed organic matter in Tertiary Niger Delta: origin of source rocks in a deltaic environment: AAPG bulletin, v. 72, no. 3, p. 277–298.
- Calvin, C., H. G. Diaz, L. Mosse, C. Miller, and K. Fisher, 2015, Evaluating the Diagenetic Alteration and Structural Integrity of Volcanic Ash Beds within the Eagle Ford Shale: Society of Petroleum Engineers, doi:10.2118/175961-MS.
- Camp, W. K., S. Egenhoff, J. Schieber, and R. M. Slatt, 2016, A Compositional Classification For Grain Assemblages In Fine-Grained Sediments and Sedimentary Rocks—Discussion: Journal of Sedimentary Research, v. 86, no. 1, p. 1–5, doi:10.2110/jsr.2015.100.
- Campbell, A. S., and W. S. Fyfe, 1965, Analcime-albite equilibria: American Journal of Science, v. 263, no. 9, p. 807–816, doi:10.2475/ajs.263.9.807.
- Capelli, I. A., R. A. Scasso, D. A. Kietzmann, M. F. Cravero, D. Minisini, and J. P. Catalano, 2018, Mineralogical and geochemical trends of the Vaca Muerta-Quintuco system in the Puerta Curaco section, Neuquén Basin: Revista de la Asociación Geológica Argentina, v. 75, no. 2.
- Capelli, I. A., R. A. Scasso, J. E. Spangenberg, D. A. Kietzmann, F. Cravero, M. Duperron, and T. Adatte, 2021, Mineralogy and geochemistry of deeply-buried marine sediments of the Vaca Muerta-Quintuco system in the Neuquén Basin (Chacay Melehue section), Argentina: Paleoclimatic and paleoenvironmental implications for the global Tithonian-Valanginian reconstructions: Journal of South American Earth Sciences, v. 107, p. 103103, doi:10.1016/j.jsames.2020.103103.
- Cashman, K. V., and B. Scheu, 2015, Chapter 25 - Magmatic Fragmentation, *in* H. Sigurdsson, ed., The Encyclopedia of Volcanoes (Second Edition): Amsterdam, Academic Press, p. 459–471, doi:10.1016/B978-0-12-385938-9.00025-0.
- Chamley, H., 1997, Clay mineral sedimentation in the ocean, *in* Soils and sediments: Springer, p. 269–302.
- Chamley, H., 1989, Clay mineralogy.
- Choquette, P. W., and L. C. Pray, 1970, Geologic nomenclature and classification of porosity in sedimentary carbonates: AAPG bulletin, v. 54, no. 2, p. 207–250.
- Christidis, G. E., 1998, Comparative study of the mobility of major and trace elements during alteration of an andesite and a rhyolite to bentonite, in the islands of Milos and Kimolos, Aegean, Greece: Clays and Clay minerals, v. 46, no. 4, p. 379–399.
- Cobbold, P. R., and E. A. Rossello, 2003, Aptian to recent compressional deformation, foothills of the Neuquén Basin, Argentina: Marine and Petroleum Geology, v. 20, no. 5, p. 429–443.
- Cohen, A. S., 2003, Paleolimnology: the history and evolution of lake systems: Oxford University Press.

Combina, A., and F. Nullo, 2005, Tertiary volcanism and sedimentation in the southern Cordillera Principal, Mendoza, Argentina, *in* Extended Abstracts, 6th International Symposium on Andean Geodynamics: p. 174–177.

Compton, R. R., 1977, *Interpreting the earth.*: inea.

Coombs, D. S., 1954, The nature and alteration of some Triassic sediments from Southland, New Zealand, *in* Transactions of the Royal Society of New Zealand: p. 65–109.

da Costa, G., A. Hofmann, and A. Agangi, 2020, A revised classification scheme of pyrite in the Witwatersrand Basin and application to placer gold deposits: *Earth-Science Reviews*, v. 201, p. 103064.

Crousse, L. C., S. A. Cuervo, D. Vallejo, L. E. Mosse, T. Fischer, and D. McCarty, 2015, Unconventional Shale Pore System Characterization in El Trapial Area, Vaca Muerta, Argentina, *in* Unconventional Resources Technology Conference, San Antonio, Texas, 20-22 July 2015: Society of Exploration Geophysicists, American Association of Petroleum Geologists, Society of Petroleum Engineers, SEG Global Meeting Abstracts, p. 1–17, doi:10.15530/urtec-2015-2154603.

Cruz, C. E., A. Boll, R. Gómez Omil, E. A. Martínez, C. Arregui, C. Gulisano, G. Laffitte, and H. J. Villar, 2002, Hábitat de hidrocarburos y sistemas de carga Los Molles y Vaca Muerta en el sector central de la Cuenca Neuquina, Argentina, *in* Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos.

Cruz, C. E., and H. J. Villar, n.d., Los sistemas petroleros del grupo mendoza en la fosa de chos malal. Cuenca Neuquina, Argentina.: p. 16.

Cuervo\*, S., E. Lombardo, D. Vallejo, L. Crousse, C. Hernandez, and L. Mosse, 2016, Towards a simplified petrophysical model for the Vaca Muerta Formation, *in* Unconventional Resources Technology Conference, San Antonio, Texas, 1-3 August 2016: Society of Exploration Geophysicists, American Association of Petroleum ..., p. 778–796.

Cullers, R. L., 2000, The geochemistry of shales, siltstones and sandstones of Pennsylvanian–Permian age, Colorado, USA: implications for provenance and metamorphic studies: *Lithos*, v. 51, no. 3, p. 181–203, doi:10.1016/S0024-4937(99)00063-8.

Curtis, C. D., 1985, Clay mineral precipitation and transformation during burial diagenesis: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, v. 315, no. 1531, p. 91–105.

Curtis, C. D., 1995, Post-depositional evolution of mudstones I: early days and parental influences: *Journal of the Geological Society*, v. 152, no. 4, p. 577–586, doi:10.1144/gsjgs.152.4.0577.

Curtis, C. D., and M. L. Coleman, 1986, Controls on the precipitation of early diagenetic calcite, dolomite and siderite concretions in complex depositional sequences.

Daneshy, A. A., 2009, Factors Controlling the Vertical Growth of Hydraulic Fractures: Society of Petroleum Engineers, doi:10.2118/118789-MS.

- Ddani, M., A. Meunier, M. Zahraoui, D. Beaufort, M. El Wartiti, C. Fontaine, B. Boukili, and B. El Mahi, 2005, Clay Mineralogy and Chemical Composition of Bentonites from the Gourougou Volcanic Massif (Northeast Morocco): *Clays and Clay Minerals*, v. 53, no. 3, p. 250–267, doi:10.1346/CCMN.2005.0530305.
- De Geer, G., 1912, A geochronology of the last 22,000 years: *Congrès International de Géologie*, v. 11, p. 24–258.
- Dean, W. E., M. Leinen, and D. A. Stow, 1985, Classification of deep-sea, fine-grained sediments: *Journal of Sedimentary Research*, v. 55, no. 2, p. 250–256.
- Demaison, G. J., and G. T. Moore, 1980, Anoxic environments and oil source bed genesis: *AApG Bulletin*, v. 64, no. 8, p. 1179–1209.
- DeMaster, D. J., 2003, The diagenesis of biogenic silica: chemical transformations occurring in the water column, seabed, and crust.
- Dennie, D., R. D. Elmore, J. Deng, E. Manning, and J. Pannalal, 2012, Palaeomagnetism of the Mississippian Barnett Shale, Fort Worth Basin, Texas: *Geological Society, London, Special Publications*, v. 371, no. 1, p. 89–106.
- Domínguez, R. F., H. A. Leanza, M. Fantín, D. Marchal, and E. Cristallini, 2020, Basin configuration during the Vaca Muerta times.
- Dong, T., Q. He, S. He, G. Zhai, Y. Zhang, S. Wei, C. Wei, Y. Hou, and X. Guo, 2021, Quartz types, origins and organic matter-hosted pore systems in the lower cambrian Niutitang Formation, middle yangtze platform, China: *Marine and Petroleum Geology*, v. 123, p. 104739.
- Dove, P. M., 1999, The dissolution kinetics of quartz in aqueous mixed cation solutions: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 63, no. 22, p. 3715–3727.
- Dowey, P. J., D. M. Hodgson, and R. H. Worden, 2012, Pre-requisites, processes, and prediction of chlorite grain coatings in petroleum reservoirs: A review of subsurface examples: *Marine and Petroleum Geology*, v. 32, no. 1, p. 63–75.
- Dowey, P., and K. Taylor, 2019, Early & Late Diagenetic Mineral Development within the Upper Jurassic Haynesville-Bossier Shale, USA, *in Sixth EAGE Shale Workshop: European Association of Geoscientists & Engineers*, p. 1–5.
- Dreher, P., and E.-A. Niederbudde, 1994, Potassium Release from Micas and Characterization of the Alteration Products: *Clay Minerals*, v. 29, no. 1, p. 77–85, doi:10.1180/claymin.1994.029.1.09.
- Driskill, B., J. Walls, J. DeVito, and S. W. Sinclair, 2013, 11 Applications of SEM Imaging to Reservoir Characterization in the Eagle Ford Shale, South Texas, USA.
- Dunham, R. J., 1962, Classification of carbonate rocks according to depositional textures.

- Durand, B., and B. Alpern, 1986, Reflectance of vitrine as a control of thermal history of sediments, *in* Thermal Modeling in Sedimentary Basins: 1st IFP Exploration Research Conference, Carcans, France, June 3-7, 1985: Editions Technip, p. 441.
- Ehrenberg, S. N., and O. Walderhaug, 2015, Preferential calcite cementation of macropores in microporous limestones: *Journal of Sedimentary Research*, v. 85, no. 7, p. 780–793.
- Einsele, G., 2000, Sedimentary basins: evolution, facies, and sediment budget: Springer Science & Business Media.
- Elias, R., and F. Gelin, 2015, Vertical Heterogeneity of Kerogen and Fluid Compositions in the Vaca Muerta Unconventional Shale Play and Assessment of Producing Fluid Composition and Quality: International Petroleum Technology Conference, doi:10.2523/IPTC-18351-MS.
- Elser, J. J., M. E. Bracken, E. E. Cleland, D. S. Gruner, W. S. Harpole, H. Hillebrand, J. T. Ngai, E. W. Seabloom, J. B. Shurin, and J. E. Smith, 2007, Global analysis of nitrogen and phosphorus limitation of primary producers in freshwater, marine and terrestrial ecosystems: *Ecology letters*, v. 10, no. 12, p. 1135–1142.
- Emmanuel, S., J. J. Ague, and O. Walderhaug, 2010, Interfacial energy effects and the evolution of pore size distributions during quartz precipitation in sandstone: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 74, no. 12, p. 3539–3552.
- Espitalie, J., G. Deroo, and F. Marquis, n.d., 1985-1986. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications: *Revue Institut Français du Pétrole*, v. 40, no. 5, p. 563–579.
- Fantin, M., F. Gonzalez Tomassini, L. Crousse, S. Cuervo, D. Vallejo, H. Reijenstein, and L. Christopher, 2014, Vaca Muerta Stratigraphy in Central Neuquén Basin: Impact on Emergent Unconventional Project, *in* Unconventional Resources Technology Conference, Denver, Colorado, 25-27 August 2014: Society of Exploration Geophysicists, American Association of Petroleum Geologists, Society of Petroleum Engineers, SEG Global Meeting Abstracts, p. 2741–2751, doi:10.15530/urtec-2014-1923793.
- Fernández Barrenechea, J. M., M. Rodas, M. Frey, J. Alonso Azcárate, and J. R. Mas Mayoral, 2000, Chlorite, corrensite, and chlorite-mica in Late Jurassic fluvio-lacustrine sediments of the Cameros Basin of Northeastern Spain: *Clays and clay minerals*, v. 48, no. 2, p. 256–265.
- Fialips, C., J. P. Laurent, B. Labeyrie, V. Burg, P. Simeone, T. Kinderstuth, J. P. Girard, J. M. Kluska, F. Umbhauer, and C. Fialips, 2013, Accurate Quantitative Mineralogy in Gas Shales Based on Integrating Multiple Chemical and Physical Measurements with XRD Analyses: Improvement from Use of SEM  $\mu$ -XRF Chemical Analysis, *in* AAPG 2013 Annual Convention and Exhibition, Pittsburgh, Pennsylvania.
- Fisher, R. V., and H.-U. Schmincke, 1984, Alteration of Volcanic Glass, *in* R. V. Fisher, and H.-U. Schmincke, eds., *Pyroclastic Rocks*: Berlin, Heidelberg, Springer, p. 312–345, doi:10.1007/978-3-642-74864-6\_12.

- Fishman, N. S., G. S. Ellis, A. R. Boehlke, S. T. Paxton, and S. O. Egenhoff, 2013, Gas storage in the Upper Devonian–Lower Mississippian Woodford Shale, Arbuckle Mountains, Oklahoma: How much of a role do chert beds play?
- Flemming, B. W., 2000, A revised textural classification of gravel-free muddy sediments on the basis of ternary diagrams: *Continental shelf research*, v. 20, no. 10–11, p. 1125–1137.
- Folk, R. L., 1968, *Petrology of Sedimentary Rocks*, Hemphills, Austin, Texas: Op.
- Föllmi, K. B., 1996, The phosphorus cycle, phosphogenesis and marine phosphate-rich deposits: *Earth-Science Reviews*, v. 40, no. 1–2, p. 55–124.
- Föllmi, K. B., C. Badertscher, E. de Kaenel, P. Stille, C. M. John, T. Adatte, and P. Steinmann, 2005, Phosphogenesis and organic-carbon preservation in the Miocene Monterey Formation at Naples Beach, California—The Monterey hypothesis revisited: *Geological Society of America Bulletin*, v. 117, no. 5–6, p. 589–619.
- Forte, G. L., F. Ortí, and L. Rosell, 2005, Isotopic characterization of Jurassic evaporites. Aconcagua-Neuquén Basin, Argentina: *Geologica Acta: an international earth science journal*, v. 3, no. 2, p. 155–161.
- Franzese, J. R., and L. A. Spalletti, 2001, Late Triassic–early Jurassic continental extension in southwestern Gondwana: tectonic segmentation and pre-break-up rifting: *Journal of South American Earth Sciences*, v. 14, no. 3, p. 257–270, doi:10.1016/S0895-9811(01)00029-3.
- Franzese, J., L. Spalletti, I. G. Pérez, and D. Macdonald, 2003, Tectonic and paleoenvironmental evolution of Mesozoic sedimentary basins along the Andean foothills of Argentina (32–54 S): *Journal of South American Earth Sciences*, v. 16, no. 1, p. 81–90.
- Franzese, J. R., G. D. Veiga, E. Schwarz, and I. Gómez-Pérez, 2006, Tectonostratigraphic evolution of a Mesozoic graben border system: the Chachil depocentre, southern Neuquén Basin, Argentina: *Journal of the Geological Society*, v. 163, no. 4, p. 707–721.
- French, K. L., N. J. Tosca, C. Cao, and R. E. Summons, 2012, Diagenetic and detrital origin of moretane anomalies through the Permian–Triassic boundary: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 84, p. 104–125, doi:10.1016/j.gca.2012.01.004.
- Friedrichs, C. T., and L. D. Wright, 2004, Gravity-driven sediment transport on the continental shelf: implications for equilibrium profiles near river mouths: *Coastal Engineering*, v. 51, no. 8–9, p. 795–811.
- Fritz, R. D., M. K. Horn, and S. D. Joshi, 1991, Geological aspects of horizontal drilling.
- Gamero-Diaz, H., C. Miller, and R. Lewis, 2012, sCore: a classification scheme for organic mudstones based on bulk mineralogy: *Search and Discovery article*, v. 40951.
- Gaucher, É. C., P. Blanc, F. Bardot, G. Braibant, S. Buschaert, C. Crouzet, A. Gautier, J.-P. Girard, E. Jacquot, and A. Lassin, 2006, Modelling the porewater chemistry of the Callovian–Oxfordian formation at a regional scale: *Comptes Rendus Geoscience*, v. 338, no. 12–13, p. 917–930.

Giambiagi, L. B., V. A. Ramos, and J. F. Mescua, 2013, Late Cretaceous uplift in the Malargüe fold-and-thrust belt (35° S), southern Central Andes of Argentina and Chile: *Andean Geology*, v. 40, no. 1, p. 102–116.

Gieskes, J. M., 2016, The chemistry of interstitial waters of deep sea sediments: interpretation of deep sea drilling data., *in* J. P. Riley, and R. Chester, eds., *Chemical Oceanography*.: p. 221–269.

González Tomassini, F., D. A. Kietzmann, M. A. Fantín, L. C. Crousse, and H. M. Reijenstein, 2015a, Estratigrafía y análisis de facies de la Formación Vaca Muerta en el área de El Trapial.

González Tomassini, F., D. A. Kietzmann, M. A. Fantín, L. C. Crousse, and H. M. Reijenstein, 2015b, Estratigrafía y análisis de facies de la Formación Vaca Muerta en el área de El Trapial.

Haaland, H. J., H. Furnes, and O. J. Martinsen, 2000, Paleogene tuffaceous intervals, Grane Field (Block 25 / 11), Norwegian North Sea: their depositional, petrographical, geochemical character and regional implications: *Marine and Petroleum Geology*, v. 17, no. 1, p. 101–118, doi:10.1016/S0264-8172(99)00009-4.

Hackley, P. C., and B. J. Cardott, 2016, Application of organic petrography in North American shale petroleum systems: A review: *International Journal of Coal Geology*, v. 163, p. 8–51.

Hanson, M. E., R. J. Shaffer, and G. D. Anderson, 1981, Effects of Various Parameters on Hydraulic Fracturing Geometry: *Society of Petroleum Engineers Journal*, v. 21, no. 04, p. 435–443, doi:10.2118/8942-PA.

Hart, B. S., J. H. Macquaker, and K. G. Taylor, 2013, Mudstone (“shale”) depositional and diagenetic processes: Implications for seismic analyses of source-rock reservoirs: *Interpretation*, v. 1, no. 1, p. B7–B26.

Hein, J. R., J. R. O’neil, and M. G. Jones, 1979, Origin of authigenic carbonates in sediment from the deep Bering Sea: *Sedimentology*, v. 26, no. 5, p. 681–705, doi:10.1111/j.1365-3091.1979.tb00937.x.

Henrichs, S. M., 1992, Early diagenesis of organic matter in marine sediments: progress and perplexity: *Marine Chemistry*, v. 39, no. 1–3, p. 119–149.

Hernandez-Bilbao, E., J. R. Sarg, and S. A. Sonnenberg, 2021, Micron to nanometre-scale pore characterisation of the early oil window Vaca Muerta Formation, Neuquén Basin, Argentina: *The Depositional Record*, v. 7, no. 1, p. 4–24.

Herron, M. M., 1988, Geochemical classification of terrigenous sands and shales from core or log data: *Journal of Sedimentary Research*, v. 58, no. 5, p. 820–829.

Hillier, S., 1995, Erosion, sedimentation and sedimentary origin of clays, *in* *Origin and mineralogy of clays*: Springer, p. 162–219.

Hillier, S., 1993, Origin, diagenesis, and mineralogy of chlorite minerals in Devonian lacustrine mudrocks, Orcadian Basin, Scotland: *Clays and Clay Minerals*, v. 41, no. 2, p. 240–259.

- Hints, R., K. Kirsimäe, P. Somelar, T. Kallaste, and T. Kiipli, 2006, Chloritization of Late Ordovician K-bentonites from the northern Baltic Palaeobasin—influence from source material or diagenetic environment? *Sedimentary Geology*, v. 191, no. 1, p. 55–66, doi:10.1016/j.sedgeo.2006.01.004.
- Hints, R., K. Kirsimäe, P. Somelar, T. Kallaste, and T. Kiipli, 2008, Multiphase Silurian bentonites in the Baltic Palaeobasin: *Sedimentary Geology*, v. 209, no. 1, p. 69–79, doi:10.1016/j.sedgeo.2008.06.009.
- Hoareau, G., C. Monnin, and F. Odonne, 2011, The stability of gypsum in marine sediments using the entire ODP/IODP porewater composition database: *Marine Geology*, v. 279, no. 1, p. 87–97, doi:10.1016/j.margeo.2010.10.014.
- Hong, H., T. J. Algeo, Q. Fang, L. Zhao, K. Ji, K. Yin, C. Wang, and S. Cheng, 2019, Facies dependence of the mineralogy and geochemistry of altered volcanic ash beds: An example from Permian-Triassic transition strata in southwestern China: *Earth-Science Reviews*, v. 190, p. 58–88.
- Hong, D., J. Cao, T. Wu, S. Dang, W. Hu, and S. Yao, 2020, Authigenic clay minerals and calcite dissolution influence reservoir quality in tight sandstones: Insights from the central Junggar Basin, NW China: *Energy Geoscience*, v. 1, no. 1–2, p. 8–19.
- Hong, H., Q. Fang, L. Zhao, S. Schoepfer, C. Wang, N. Gong, Z. Li, and Z.-Q. Chen, 2017, Weathering and alteration of volcanic ashes in various depositional settings during the Permian-Triassic transition in South China: *Mineralogical, elemental and isotopic approaches: Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 486, p. 46–57, doi:10.1016/j.palaeo.2016.12.033.
- Hooson, W., 1747, *The Miners Dictionary*: W. Hooson and T. Payne.
- Horseman, S. T., M. G. Winter, and D. C. Entwistle, 1987, Geotechnical characterization of Boom clay in relation to the disposal of radioactive waste.
- Horsrud, P., E. F. Sønstebo, and R. Bøe, 1998, Mechanical and petrophysical properties of North Sea shales: *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, v. 35, no. 8, p. 1009–1020, doi:10.1016/S0148-9062(98)00162-4.
- Horton, B. K., and F. Fuentes, 2016, Sedimentary record of plate coupling and decoupling during growth of the Andes: *Geology*, v. 44, no. 8, p. 647–650.
- Howell, J. A., E. Schwarz, L. A. Spalletti, and G. D. Veiga, 2005, *The Neuquén Basin : a case study in sequence stratigraphy and basin dynamics.*: Geological Society, London, Special Publications, v. 252, no. 1, p. 1–14, doi:10.1144/GSL.SP.2005.252.01.01.
- Hower, J., E. V. Eslinger, M. E. Hower, and E. A. Perry, 1976, Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediment: 1. Mineralogical and chemical evidence: *Geological Society of America Bulletin*, v. 87, no. 5, p. 725–737.

- Hu, Z., J. Klaver, J. Schmatz, J. Dewanckele, R. Littke, B. M. Krooss, and A. Amann-Hildenbrand, 2020, Stress sensitivity of porosity and permeability of Cobourg limestone: *Engineering geology*, v. 273, p. 105632.
- Huc, A. Y., 1995, Paleogeography, paleoclimatology and source rocks AAPG studies in geology no. 40: Tulsa: AAPG (347 pp.).
- Huff, W. D., 2016, K-bentonites: A review: *American Mineralogist*, v. 101, no. 1, p. 43–70, doi:10.2138/am-2016-5339.
- Huff, W. D., T. B. Anderson, C. C. Rundle, and G. S. Odin, 1991, Chemostratigraphy, K-Ar ages and illitization of Silurian K-bentonites from the Central Belt of the Southern Uplands–Down–Longford terrane, British Isles: *Journal of the Geological Society*, v. 148, no. 5, p. 861–868.
- Huggett, J., J. N. Hooker, and J. Cartwright, 2017, Very early diagenesis in a calcareous, organic-rich mudrock from Jordan: *Arabian Journal of Geosciences*, v. 10, no. 12, p. 1–12.
- Hunt, J. M., 1995, *Petroleum geochemistry and geology*.
- Hurley, N. F., H. C. Tanner, and C. Barcat, 1995, Unconformity-Related Porosity Development in the Quintuco Formation (Lower Cretaceous), Neuquén Basin, Argentina.
- Huyghe, D., C. Bonnel, B. Nivière, B. Fasentieux, and Y. Hervouët, 2015, Neogene tectonostratigraphic history of the southern Neuquén basin (39°–40°30'S, Argentina): implications for foreland basin evolution: *Basin Research*, v. 27, no. 5, p. 613–635, doi:10.1111/bre.12091.
- Ibach, L. E. J., 1982, Relationship between sedimentation rate and total organic carbon content in ancient marine sediments: *AAPG Bulletin*, v. 66, no. 2, p. 170–188.
- Ingram, R. L., 1953, Fissility of mudrocks: *Geological Society of America Bulletin*, v. 64, no. 8, p. 869–878.
- Irwin, H., C. Curtis, and M. Coleman, 1977, Isotopic evidence for source of diagenetic carbonates formed during burial of organic-rich sediments, 5625: *Nature*, v. 269, no. 5625, p. 209–213, doi:10.1038/269209a0.
- Ishii, E., H. Sanada, H. Funaki, Y. Sugita, and H. Kurikami, 2011, The relationships among brittleness, deformation behavior, and transport properties in mudstones: An example from the Horonobe Underground Research Laboratory, Japan: *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, v. 116, no. B9.
- Ishikawa, Y., T. SAWAGUCHI, S. IWAYA, and M. HORIUCHI, 1976, Delineation of prospecting targets for Kuroko deposits based on: *Mining Geology*, v. 26, no. 136, p. 105–117.
- Jaboyedoff, M., F. Bussy, B. Kübler, and P. Thelin, 2001, Illite “crystallinity” revisited: *Clays and clay minerals*, v. 49, no. 2, p. 156–167.

- Jacob, H., 1989, Classification, structure, genesis and practical importance of natural solid oil bitumen (“migrabitumen”): *International Journal of coal geology*, v. 11, no. 1, p. 65–79.
- Jagodzinski, H., 1949, Eindimensionale Fehlordnung in Kristallen und ihr Einfluss auf die Röntgeninterferenzen. I. Berechnung des Fehlordnungsgrades aus den Röntgenintensitäten: *Acta crystallographica*, v. 2, no. 4, p. 201–207.
- Jarvie, D. M., 2012, Shale resource systems for oil and gas: Part 2—Shale-oil resource systems.
- Jeans, C. V., D. S. Wray, R. J. Merriman, and M. J. Fisher, 2000, Volcanogenic clays in Jurassic and Cretaceous strata of England and the North Sea Basin: *Clay Minerals*, v. 35, no. 1, p. 25–55, doi:10.1180/000985500546710.
- Jenkyns, H. C., 2010, Geochemistry of oceanic anoxic events: *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, v. 11, no. 3, doi:https://doi.org/10.1029/2009GC002788.
- Jiang, W.-T., and D. R. Peacor, 1994, Formation of corrensite, chlorite and chlorite-mica stacks by replacement of detrital biotite in low-grade pelitic rocks: *Journal of Metamorphic Geology*, v. 12, no. 6, p. 867–884, doi:10.1111/j.1525-1314.1994.tb00065.x.
- Johannes, W., and D. Puhan, 1971, The calcite-aragonite transition, reinvestigated: *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 31, no. 1, p. 28–38.
- de Jonge-Anderson, I., J. Ma, X. Wu, and D. Stow, 2022, Determining reservoir intervals in the Bowland Shale using petrophysics and rock physics models: *Geophysical Journal International*, v. 228, no. 1, p. 39–65, doi:10.1093/gji/ggab334.
- Jurkowska, A., E. Świerczewska-Gładysz, M. Bąk, and S. Kowalik, 2019, The role of biogenic silica in the formation of Upper Cretaceous pelagic carbonates and its palaeoecological implications: *Cretaceous Research*, v. 93, p. 170–187.
- Kaniraj, S. R., and V. Gayathri, 2004, Permeability and Consolidation Characteristics of Compacted Fly Ash: *Journal of Energy Engineering*, v. 130, no. 1, p. 18–43, doi:10.1061/(ASCE)0733-9402(2004)130:1(18).
- Kastner, M., J. B. Keene, and J. M. Gieskes, 1977, Diagenesis of siliceous oozes—I. Chemical controls on the rate of opal-A to opal-CT transformation—an experimental study: *Geochimica et cosmochimica acta*, v. 41, no. 8, p. 1041–1059.
- Kay, S. M., O. Mancilla, and P. Copeland, 2006, Evolution of the late Miocene Chachahuen volcanic complex at 37° S over a transient shallow subduction zone under the Neuquen Andes: *SPECIAL PAPERS-GEOLOGICAL SOCIETY OF AMERICA*, v. 407, p. 215.
- Kay, S. M., V. A. Ramos, C. Mpodozis, and P. Sruoga, 1989, Late Paleozoic to Jurassic silicic magmatism at the Gondwana margin: Analogy to the Middle Proterozoic in North America? *Geology*, v. 17, no. 4, p. 324–328.
- Kietzmann, D. A., A. L. Ambrosio, J. Suriano, M. S. Alonso, F. G. Tomassini, G. Depine, and D. Repol, 2016, The Vaca Muerta–Quintuco system (Tithonian–Valanginian) in the Neuquén

Basin, Argentina: A view from the outcrops in the Chos Malal fold and thrust belt: AAPG Bulletin, v. 100, no. 5, p. 743–771, doi:10.1306/02101615121.

Kietzmann, D. A., A. Ambrosio, J. Suriano, S. Alonso, V. V. Vennari, M. B. Aguirre-Urreta, G. Depine, and D. Repol, 2014, Variaciones de facies de las secuencias basales de la Formación Vaca Muerta en su localidad tipo (Sierra de la Vaca Muerta), Cuenca Neuquina.

Kietzmann, D. A., J. Martín-Chivelet, R. M. Palma, J. López-Gómez, M. Lescano, and A. Concheyro, 2011, Evidence of precessional and eccentricity orbital cycles in a Tithonian source rock: The mid-outer carbonate ramp of the Vaca Muerta Formation, northern Neuquén Basin, Argentina: AAPG Bulletin, v. 95, no. 9, p. 1459–1474, doi:10.1306/01271110084.

Kietzmann, D. A., R. M. Palma, A. C. Riccardi, J. Martín-Chivelet, and J. López-Gómez, 2014, Sedimentology and sequence stratigraphy of a Tithonian–Valanginian carbonate ramp (Vaca Muerta Formation): A misunderstood exceptional source rock in the Southern Mendoza area of the Neuquén Basin, Argentina: Sedimentary Geology, v. 302, p. 64–86, doi:10.1016/j.sedgeo.2014.01.002.

Kietzmann, D. A., F. G. Tomassini, and T. Smith, 2020, Grain association, petrography, and lithofacies.

Kiipli, T., E. Kiipli, T. Kallaste, R. Hints, P. Somelar, and K. Kirsimäe, 2007, Altered volcanic ash as an indicator of marine environment, reflecting pH and sedimentation rate—example from the Ordovician Kinnekulle bed of Baltoscandia.: Clays and Clay Minerals, v. 55, no. 2, p. 177–188, doi:10.1346/CCMN.2007.0550207.

Kissinger, A., R. Helmig, A. Ebigbo, H. Class, T. Lange, M. Sauter, M. Heitfeld, J. Klünker, and W. Jahnke, 2013, Hydraulic fracturing in unconventional gas reservoirs: risks in the geological system, part 2: Environmental Earth Sciences, v. 70, no. 8, p. 3855–3873, doi:10.1007/s12665-013-2578-6.

Kitty L. Milliken, 1992, Chemical Behavior of Detrital Feldspars in Mudrocks Versus Sandstones, Frio Formation (Oligocene), South Texas: SEPM Journal of Sedimentary Research, v. Vol. 62, doi:10.1306/D42679DD-2B26-11D7-8648000102C1865D.

Kokogian, D. A., L. A. Spalletti, E. M. Morel, A. E. Artabe, R. N. Martínez, O. A. Alcober, J. P. Milana, A. M. Zavattieri, and O. Papú, 2001, Estratigrafía del Triásico argentino: El Sistema Triásico en la Argentina. Fundación Museo de La Plata “Francisco Pascasio Moreno”, La Plata, v. 23, p. 54.

van Krevelen, D. W., 1961, Coal: Typology-Chemistry-Physics-Constitution: with 76 Tables: Elsevier.

Krim, N., 2015, Architecture stratigraphique, dynamique sédimentaire et distribution de la matière organique de la formation de la Vaca Muerta (Bassin de Neuquén, Argentine), PhD Thesis: Université de Pau et des Pays de l’Adour.

- Krim, N., C. Bonnel, N. Tribovillard, P. Imbert, C. Aubourg, A. Riboulleau, V. Bout-Roumazielles, G. Hoareau, and B. Fasentieux, 2017, Paleoenvironmental evolution of the southern Neuquén basin (Argentina) during the Tithonian-Berriasian (Vaca Muerta and Picún Leufú Formations): a multi-proxy approach. *Évolution paléoenvironnementale de la partie sud du bassin de Neuquén (Argentine) pendant l'intervalle tithonien-berriasien (formations Vaca Muerta et Picún Leufú): approche multi-proxy*: Bulletin de la Société géologique de France, v. 188, no. 5.
- Krim, N., N. Tribovillard, A. Riboulleau, V. Bout-Roumazielles, C. Bonnel, P. Imbert, C. Aubourg, G. Hoareau, and B. Fasentieux, 2019, Reconstruction of palaeoenvironmental conditions of the Vaca Muerta formation in the southern part of the Neuquén Basin (Tithonian-Valanginian): evidences of initial short-lived development of anoxia: *Marine and Petroleum Geology*, v. 103, p. 176–201.
- Lamont, N., and F. W. Jessen, 1963, The Effects of Existing Fractures in Rocks on the Extension of Hydraulic Fractures: *Journal of Petroleum Technology*, v. 15, no. 02, p. 203–209, doi:10.2118/419-PA.
- Lander, R. H., R. E. Larese, and L. M. Bonnell, 2008, Toward more accurate quartz cement models: The importance of euhedral versus noneuhedral growth rates: *AAPG bulletin*, v. 92, no. 11, p. 1537–1563.
- Lanusse Noguera, I., M. A. Fantin, P. A. Crespo, L. C. Crousse, H. Reijenstein, R. A. Varela, A. Bonelli, and F. Morales, 2017, Multi-Disciplinary Approach for a Landing Point Criteria in Vaca Muerta Formation, *in Unconventional Resources Technology Conference, Austin, Texas, 24-26 July 2017: Society of Exploration Geophysicists, American Association of Petroleum Geologists, Society of Petroleum Engineers, SEG Global Meeting Abstracts*, p. 1245–1262, doi:10.15530/urtec-2017-2670565.
- Large, R. R., J. B. Gemmill, H. Paulick, and D. L. Huston, 2001, The alteration box plot: A simple approach to understanding the relationship between alteration mineralogy and litho-geochemistry associated with volcanic-hosted massive sulfide deposits: *Economic geology*, v. 96, no. 5, p. 957–971.
- Larmier, S., 2020, Génération de fluides, migration et fracturation au sein des roches mères: cas de la formation de la Vaca Muerta, bassin de Neuquén, Argentine, PhD Thesis: Le Mans.
- Larmier, S., A. Zanella, J. Pironon, C. La, A. Lejay, R. Mourgues, and F. Gelin, n.d., Geochemical and Fluid Inclusions Analyses of Several Calcite Veins and Matrix Within the Vaca Muerta Formation, Neuquén Basin, Argentina, *in 2019 AAPG Annual Convention and Exhibition*:
- Larmier, S., A. Zanella, J. Pironon, C. La, A. Lejay, R. Mourgues, and F. Gelin, n.d., Geochemical and Fluid Inclusions Analyses of Several Calcite Veins and Matrix Within the Vaca Muerta Formation, Neuquén Basin, Argentina, *in 2019 AAPG Annual Convention and Exhibition*:
- Last, W. M., and J. P. Smol, 2002, Tracking environmental change using lake sediments: volume 2: physical and geochemical methods: Springer Science & Business Media.

- Lazar, O. R., K. M. Bohacs, J. H. S. Macquaker, J. Schieber, and T. M. Demko, 2015, Capturing Key Attributes of Fine-Grained Sedimentary Rocks In Outcrops, Cores, and Thin Sections: Nomenclature and Description Guidelines MUDSTONES: NOMENCLATURE AND DESCRIPTION GUIDELINES: *Journal of Sedimentary Research*, v. 85, no. 3, p. 230–246, doi:10.2110/jsr.2015.11.
- Lazar, O. R., K. M. Bohacs, J. H. S. Macquaker, J. Schieber, R. Lazar, and K. Bohacs, 2010, Fine-grained rocks in outcrops: Classification and description guidelines, *in* *Sedimentology and stratigraphy of shales: AAPG 2010 Annual Convention and Exhibition, Field Guide for Post-Convention Field Trip*: p. 3–14.
- Lazar, O. R., K. M. Bohacs, J. Schieber, J. H. Macquaker, and T. M. Demko, 2015, Mudstone Primer: Lithofacies variations, diagnostic criteria, and sedimentologic-stratigraphic implications at lamina to bedset scales: *SEPM (Society for Sedimentary Geology)*.
- Leanza, H. A., 2009, Las principales discordancias del Mesozoico de la Cuenca Neuquina según observaciones de superficie: *Revista del Museo Argentino de Ciencias Naturales*, v. 11, no. 2, p. 145–184.
- Leanza, H., 2012, The Vaca Muerta Formation (Late Jurassic—Early Cretaceous): History, Stratigraphic Context and Events of this Emblematic Unit of the Neuquén Basin, Argentina: *AAPG Search and Discovery Article*, v. 90165.
- Leanza, H. A., and C. A. Hugo, 2001, Cretaceous red beds from southern Neuquén Basin (Argentina): age, distribution and stratigraphic discontinuities: *Publicación Electrónica de la Asociación Paleontológica Argentina*, v. 7, no. 1.
- Leanza, H. A., C. A. Hugo, D. Repol, R. González, J. C. Danieli, and A. Lizuaín, 2001, Hoja Geológica 3969-I Zapala: Servicio Geológico Minero Argentino. Instituto de Geología y Recursos Minerales.
- Leanza, H. A., D. A. Kietzmann, M. P. I. Llanos, and M. K. Martínez, 2020, Stratigraphic Context: Cyclostratigraphy, Magnetostratigraphy, and Seismic Stratigraphy: p. 39–59, doi:10.1306/13682223M1203829.
- Leanza, H. A., H. G. Marchese, and J. C. Riggi, 1973, Estudio sobre los cambios faciales de los estratos limítrofes Jurásico-Cretácicos entre Loncopué y Picún Leufú, provincia del Neuquén, República Argentina: *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, v. 28, no. 2, p. 97–132.
- Leanza, H. A., F. Sattler, R. S. Martinez, and O. Carbone, 2011, La Formación Vaca Muerta y Equivalentes (Jurásico Tardío–Cretácico Temprano) en la Cuenca Neuquina: *Geología y Recursos Naturales de la Provincia del Neuquén, Neuquén*. Buenos Aires: Asociación Geológica Argentina, p. 113–129.
- Leanza, H., and A. Zeiss, 1990, Upper Jurassic lithographic limestones from Argentina (Neuquén Basin): stratigraphy and fossils: *Facies*, v. 22, no. 1, p. 169–185.

- Leat, P. T., S. E. Jackson, R. S. Thorpe, and C. J. Stillman, 1986, Geochemistry of bimodal basalt-subalkaline/peralkaline rhyolite provinces within the Southern British Caledonides: *Journal of the Geological Society*, v. 143, no. 2, p. 259–273.
- Legarreta, L., 1991, Evolution of a Callovian-Oxfordian carbonate margin in the Neuquén Basin of west-central Argentina: facies, architecture, depositional sequences and global sea-level changes: *Sedimentary Geology*, v. 70, no. 2–4, p. 209–240.
- Legarreta, L., and C. A. Gulisano, 1989, Análisis estratigráfico secuencial de la Cuenca Neuquina (Triásico superior-Terciario inferior), *in* Cuenclas sedimentarias argentinas: Universidad Nacional de Tucumán San Miguel de Tucumán, p. 221–243.
- Legarreta, L., and M. A. Uliana, 1991, Jurassic—Marine Oscillations and Geometry of Back-Arc Basin Fill, Central Argentine Andes, *in* Sedimentation, Tectonics and Eustasy: John Wiley & Sons, Ltd, p. 429–450, doi:10.1002/9781444303896.ch23.
- Legarreta, L., and M. A. Uliana, 1996, The Jurassic succession in west-central Argentina: stratal patterns, sequences and paleogeographic evolution: *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 120, no. 3, p. 303–330, doi:10.1016/0031-0182(95)00042-9.
- Legarreta, L., and H. J. Villar, 2011, Geological and Geochemical Keys of the Potential Shale Resources, Argentina Basins: Search and Discovery Article, v. 80196.
- Legarreta, L., and H. J. Villar, 2012, Las facies generadoras de hidrocarburos de la Cuenca Neuquina: *Petrotecnia*, v. 53, no. 4, p. 14–39.
- Legarreta, L., and H. J. Villar, 2015, The Vaca Muerta Formation (late jurassic-early cretaceous), neuquen basin, Argentina: sequences, facies and source rock characteristics, *in* Extended Abstracts.
- Legarreta, L., H. J. Villar, G. A. Laffitte, C. E. Cruz, and G. Vergani, 2005, Cuenca Neuquina: Balance de masa enfocado a la evaluación del potencial exploratorio de los distritos productivos y de las zonas no productivas: VI Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos: Actas, p. 233–250.
- Lejay, A., S. Larmier, P. Rutman, and F. Gelin, 2017, The Role of Porosity in the Development of Parallel Bedded Calcite Filled Fractures (or Beef) in the Vaca Muerta: An Integrated Analysis From High Resolution Core Data, *in* Unconventional Resources Technology Conference, Austin, Texas, 24-26 July 2017: Society of Exploration Geophysicists, American Association of Petroleum Geologists, Society of Petroleum Engineers, SEG Global Meeting Abstracts, p. 394–409, doi:10.15530/urtec-2017-2668071.
- Lejay, A., J. Monkenbusch, L. Martinez, G. Boitnott, L. Louis, and F. Gelin, 2018, When the syn-depositional climatic variations influence my source rock properties—the case study of the Vaca Muerta, *in* AAPG Annual Convention and Exhibition.
- Likens, G. E., 1975, Primary production of inland aquatic ecosystems, *in* Primary productivity of the biosphere: Springer, p. 185–202.

Littke, R., and L. Zieger, 2020, Formation of Organic-Rich Sediments and Sedimentary Rocks: Hydrocarbons, Oils and Lipids: Diversity, Origin, Chemistry and Fate, p. 475–492.

Liu, G., G. Hu, X. Shi, Y. Ma, X. Yin, and A. Li, 2021, Carbonate cementation patterns and diagenetic reservoir facies of the triassic Yanchang Formation deep-water sandstone in the huangling area of the Ordos Basin, northwest China: *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 203, p. 108608.

Llambías, E. J., L. E. Kleiman, and J. A. Salvarredi, 1993, El magmatismo gondwánico, *in* *Geología y Recursos Naturales de Mendoza* (Ramos, V.; editor). Congreso Geológico Argentino: p. 53–64.

Longman, J., M. R. Palmer, T. M. Gernon, and H. R. Manners, 2019, The role of tephra in enhancing organic carbon preservation in marine sediments: *Earth-Science Reviews*, v. 192, p. 480–490, doi:10.1016/j.earscirev.2019.03.018.

López-Gómez, J., J. Martín-Chivelet, and R. M. Palma, 2009, Architecture and development of the alluvial sediments of the Upper Jurassic Tordillo Formation in the Cañada Ancha Valley, northern Neuquén Basin, Argentina: *Sedimentary Geology*, v. 219, no. 1–4, p. 180–195.

Loucks, R. G., R. M. Reed, S. C. Ruppel, and U. Hammes, 2012, Spectrum of pore types and networks in mudrocks and a descriptive classification for matrix-related mudrock pores: *AAPG bulletin*, v. 96, no. 6, p. 1071–1098.

Loucks, R. G., R. M. Reed, S. C. Ruppel, and D. M. Jarvie, 2009, Morphology, genesis, and distribution of nanometer-scale pores in siliceous mudstones of the Mississippian Barnett Shale: *Journal of sedimentary research*, v. 79, no. 12, p. 848–861.

Loucks, R. G., and S. C. Ruppel, 2007, Mississippian Barnett Shale: Lithofacies and depositional setting of a deep-water shale-gas succession in the Fort Worth Basin, Texas: *AAPG bulletin*, v. 91, no. 4, p. 579–601.

Loughnan, F. C., 1962, Some considerations in the weathering of the silicate minerals: *Journal of Sedimentary Research*, v. 32, no. 2, p. 284–290, doi:10.1306/74D70C9F-2B21-11D7-8648000102C1865D.

Macdonald, D., I. Gomez-Perez, J. Franzese, L. Spalletti, L. Lawver, L. Gahagan, I. Dalziel, C. Thomas, N. Trewin, and M. Hole, 2003, Mesozoic break-up of SW Gondwana: implications for regional hydrocarbon potential of the southern South Atlantic: *Marine and Petroleum Geology*, v. 20, no. 3–4, p. 287–308.

Machel, H. G., 2004, Concepts and models of dolomitization: a critical reappraisal: *Geological Society, London, Special Publications*, v. 235, no. 1, p. 7–63.

Mackie, S., K. Cashman, H. Ricketts, A. Rust, and M. Watson, 2016, *Volcanic Ash: Hazard Observation*: Elsevier, 300 p.

Macquaker, J. H. S., 1994, A lithofacies study of the Peterborough Member, Oxford Clay Formation (Jurassic), UK: an example of sediment bypass in a mudstone succession: *Journal of the Geological Society*, v. 151, no. 1, p. 161–172.

- Macquaker, J. H., and A. E. Adams, 2003, Maximizing information from fine-grained sedimentary rocks: An inclusive nomenclature for mudstones: *Journal of Sedimentary Research*, v. 73, no. 5, p. 735–744.
- Macquaker, J. H., S. J. Bentley, and K. M. Bohacs, 2010a, Wave-enhanced sediment-gravity flows and mud dispersal across continental shelves: Reappraising sediment transport processes operating in ancient mudstone successions: *Geology*, v. 38, no. 10, p. 947–950.
- Macquaker, J. H., and K. M. Bohacs, 2007, On the accumulation of mud: *Science*, v. 318, no. 5857, p. 1734–1735.
- Macquaker, J. H. S., and J. K. Howell, 1999, Small-scale (< 5.0 m) vertical heterogeneity in mudstones: implications for high-resolution stratigraphy in siliciclastic mudstone successions: *Journal of the Geological Society*, v. 156, no. 1, p. 105–112.
- Macquaker, J. H., M. A. Keller, and S. J. Davies, 2010, Algal blooms and “marine snow”: Mechanisms that enhance preservation of organic carbon in ancient fine-grained sediments: *Journal of sedimentary Research*, v. 80, no. 11, p. 934–942.
- Macquaker, J. H. S., and K. G. Taylor, 1996, Discussion on a sequence-stratigraphic interpretation of a mudstone-dominated succession: the Lower Jurassic Cleveland Ironstone Formation, UK: *Journal*, vol, v. 153, p. 759–770.
- Macquaker, J. H. S., K. G. Taylor, M. Keller, and D. Polya, 2014, Compositional controls on early diagenetic pathways in fine-grained sedimentary rocks: Implications for predicting unconventional reservoir attributes of mudstones: *Diagenesis of Organic-Rich Mudstones: AAPG Bulletin*, v. 98, no. 3, p. 587–603, doi:10.1306/08201311176.
- Manceda, R., and D. Figueroa, 1995, Inversion of the Mesozoic Neuquén Rift in the Malargüe Fold and Thrust Belt, Mendoza, Argentina: p. 369–382.
- Manning, E. B., and R. D. Elmore, 2015, An integrated paleomagnetic, rock magnetic, and geochemical study of the Marcellus shale in the Valley and Ridge province in Pennsylvania and West Virginia: *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, v. 120, no. 2, p. 705–724, doi:10.1002/2014JB011418.
- Maretto, H., and F. Pangaro, 2005, Edad de formación de algunas de las grandes estructuras del engolfamiento de la Cuenca Neuquina: actividad tectónica durante la depositación de la Fm, *in* Quintuco. 6° Congreso de exploración y Desarrollo de Hidrocarburos (Mar del Plata), CD-ROM.
- Marin-Carbonne, J., C. Rollion-Bard, and B. Luais, 2011, In-situ measurements of iron isotopes by SIMS: MC-ICP-MS intercalibration and application to a magnetite crystal from the Gunflint chert: *Chemical Geology*, v. 285, no. 1, p. 50–61, doi:10.1016/j.chemgeo.2011.02.019.
- Marschall, P., S. Horseman, and T. Gimmi, 2005, Characterisation of gas transport properties of the Opalinus Clay, a potential host rock formation for radioactive waste disposal: *Oil & gas science and technology*, v. 60, no. 1, p. 121–139.

Marshall, J. D., 1982, Isotopic composition of displacive fibrous calcite veins; reversals in pore-water composition trends during burial diagenesis: *Journal of Sedimentary Research*, v. 52, no. 2, p. 615–630.

Mata, P., F. López Aguayo, A. Gilmaz, and A. Pocoví Juan, 1999, Intercrecimientos de filosilicatos en la Cuenca de Cameros y su relación con la génesis de la esquistosidad en la etapa metamórfica de bajo grado.

Mathieu\*, J.-P., J.-P. Leduc\*, J. Pelletier\*, S. Vidal-Gilbert, K. Su, and M. F. Raverta, 2016, Assessment of rock types properties in a south american unconventional shale play, *in* Unconventional Resources Technology Conference, San Antonio, Texas, 1-3 August 2016: Society of Exploration Geophysicists, American Association of Petroleum ..., p. 1951–1966.

McHargue, T. R., and R. C. Price, 1982, Dolomite from clay in argillaceous or shale-associated marine carbonates: *Journal of Sedimentary Research*, v. 52, no. 3, p. 873–886.

McIlroy, D., S. Flint, J. A. Howell, and N. Timms, 2005, Sedimentology of the tide-dominated Jurassic Lajas Formation, Neuquén Basin, Argentina: Geological Society, London, Special Publications, v. 252, no. 1, p. 83–107.

McIntosh, J. C., L. M. Walter, and A. M. Martini, 2004, Extensive microbial modification of formation water geochemistry: Case study from a Midcontinent sedimentary basin, United States: *Geological Society of America Bulletin*, v. 116, no. 5–6, p. 743–759.

McKinley, J. M., R. H. Worden, and A. H. Ruffell, 1999, Smectite in sandstones: a review of the controls on occurrence and behaviour during diagenesis: *Clay mineral cements in sandstones*, p. 109–128.

Mcnutt, R., S. Frape, P. Fritz, M. Jones, and M. Macdonald, n.d., The  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  values of Canadian Shield brines and fracture minerals with applications to groundwater mixing, fracture history, and geochronology: p. 11.

Mechrouk, A., 2021, Etude sédimentologique et caractérisation diagénétique du réservoir silicoclastiques du silurien supérieur- dévonien inférieur (le F6) du bassin d'Ilizi, Thesis: Université Mouloud Mammeri.

Medina, R. A., R. A. Scasso, and F. A. Medina, 2016, Geology and stratigraphy of lower cretaceous phosphate beds in the cerro Salado Area, Neuquén Basin, Argentina: *Revista de la Asociacion Geologica Argentina*, v. 73, no. 4, p. 520–537.

Meissinger, V., and G. Lo Forte, 2014, El Shale desde el punto de vista Diagenético : El aporte volcánico en la Diagénesis temprana de la Formación Vaca Muerta.: *in* IAPG, ed., IX Congreso de Exploracion y Desarrollo de Hidrocarburos, p. 403–426.

Merriman, R. J., and B. Roberts, 1990, Metabentonites in the Moffat Shale Group, Southern Uplands of Scotland: Geochemical evidence of ensialic marginal basin volcanism: *Geological Magazine*, v. 127, no. 3, p. 259–271, doi:10.1017/S0016756800014527.

Mescua, J. F., J. Suriano, L. J. Schencman, L. B. Giambiagi, P. Sruoga, E. Balgord, and F. Bechis, 2020, Controls on Deposition of the Tordillo Formation in Southern Mendoza (34°–36° S):

Implications for the Kimmeridgian Tectonic Setting of the Neuquén Basin, *in* Opening and closure of the Neuquén Basin in the southern Andes: Springer, p. 127–157.

Mews, Alhubail, and Barati, 2019, A Review of Brittleness Index Correlations for Unconventional Tight and Ultra-Tight Reservoirs: *Geosciences*, v. 9, no. 7, p. 319, doi:10.3390/geosciences9070319.

Meybeck, M., 1982, Carbon, nitrogen, and phosphorus transport by world rivers: *Am. J. Sci*, v. 282, no. 4, p. 401–450.

Mignard, S., 2017, Transport et accumulation de matière organique dans le système turbiditique de l'Ogooué (Gabon), phdthesis: Université de Bordeaux.

Milliken, K., 2014, A Compositional Classification For Grain Assemblages In Fine-Grained Sediments and Sedimentary Rocks CLASSIFICATION OF FINE-GRAINED SEDIMENTS AND ROCKS: *Journal of Sedimentary Research*, v. 84, no. 12, p. 1185–1199, doi:10.2110/jsr.2014.92.

Milliken, K. L., 1989, Petrography and composition of authigenic feldspars, Oligocene Frio Formation, south Texas: *Journal of Sedimentary Research*, v. 59, no. 3, p. 361–374.

Milliken, K. L., 2013, SEM-based cathodoluminescence imaging for discriminating quartz types in mudrocks, *in* SPE/AAPG/SEG Unconventional Resources Technology Conference: OnePetro.

Milliken, K. L., and R. J. Day-Stirrat, 2013, Cementation in mudrocks: brief review with examples from cratonic basin mudrocks.

Milliken, K. L., S. M. Ergene, and A. Ozkan, 2016, Quartz types, authigenic and detrital, in the Upper Cretaceous Eagle Ford Formation, south Texas, USA: *Sedimentary Geology*, v. 339, p. 273–288.

Milliken, K. L., W. L. Esch, R. M. Reed, and T. Zhang, 2012, Grain assemblages and strong diagenetic overprinting in siliceous mudrocks, Barnett Shale (Mississippian), Fort Worth Basin, Texas Properties of Siliceous Mudrocks, Barnett Shale, Texas: *Aapg Bulletin*, v. 96, no. 8, p. 1553–1578.

Milliken, K. L., and T. Olson, 2017, Silica Diagenesis, Porosity Evolution, and Mechanical Behavior In Siliceous Mudstones, Mowry Shale (Cretaceous), Rocky Mountains, U.S.A.K.L. MILLIKEN AND T. OLSON CEMENT IN SILICEOUS MUDSTONE: *Journal of Sedimentary Research*, v. 87, no. 4, p. 366–387, doi:10.2110/jsr.2017.24.

Milliken, K. L., R. M. Reed, D. K. McCarty, J. Bishop, C. J. Lipinski, T. B. Fischer, L. Crousse, and H. Reijenstein, 2019, Grain assemblages and diagenesis in the Vaca Muerta Formation (Jurassic-Cretaceous), Neuquén Basin, Argentina: *Sedimentary Geology*, v. 380, p. 45–64, doi:10.1016/j.sedgeo.2018.11.007.

Milliken, K. L., M. Rudnicki, D. N. Awwiller, and T. Zhang, 2013, Organic matter-hosted pore system, Marcellus formation (Devonian), Pennsylvania: *AAPG bulletin*, v. 97, no. 2, p. 177–200.

- Min, H., T. Zhang, Y. Li, S. Zhao, J. Li, D. Lin, and J. Wang, 2019, The albitization of K-feldspar in organic-and silt-rich fine-grained rocks of the lower Cambrian Qiongzhusi Formation in the southwestern Upper Yangtze region, China: *Minerals*, v. 9, no. 10, p. 620.
- Minisini, D., 2017, Applicability of Bentonites to Early Development Areas, TOC Prediction and Quantification of Lateral Facies Variation: A Case in Vaca Muerta Formation (Argentina), *in* AAPG Annual Convention and Exhibition.
- Mitchum Jr, R. M., and M. A. Uliana, 1985, Seismic Stratigraphy of Carbonate Depositional Sequences, Upper Jurassic-Lower Cretaceous, Neuquen Basin, Argentina: Chapter 15.
- Miwa, T., N. Geshi, and H. Shinohara, 2013, Temporal variation in volcanic ash texture during a vulcanian eruption at the Sakurajima volcano, Japan: *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, v. 260, p. 80–89, doi:10.1016/j.jvolgeores.2013.05.010.
- Moore, C. H., 2001, Carbonate reservoirs. *Developments in sedimentology*.
- Moore, T. S., R. W. Murray, A. C. Kurtz, and D. P. Schrag, 2004, Anaerobic methane oxidation and the formation of dolomite: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 229, no. 1–2, p. 141–154.
- Morad, S., 1988, Diagenesis of titaniferous minerals in Jurassic sandstones from the Norwegian Sea: *Sedimentary Geology*, v. 57, no. 1–2, p. 17–40, doi:10.1016/0037-0738(88)90016-4.
- Morad, S., 1990, Mica Alteration Reactions in Jurassic Reservoir Sandstones from the Haltenbanken Area, Offshore Norway: *Clays and Clay Minerals*, v. 38, no. 6, p. 584–590, doi:10.1346/CCMN.1990.0380603.
- Morad, S., M. Bergan, R. Knarud, and J. P. Nystuen, 1990, Albitization of detrital plagioclase in Triassic reservoir sandstones from the Snorre Field, Norwegian North Sea: *Journal of Sedimentary Research*, v. 60, no. 3, p. 411–425.
- Morad, S., J. M. Ketzer, and L. F. De Ros, 2000, Spatial and temporal distribution of diagenetic alterations in siliciclastic rocks: implications for mass transfer in sedimentary basins: *Sedimentology*, v. 47, p. 95–120.
- Mørk, M. B. E., D. A. Leith, and S. Fanavoll, 2001, Origin of carbonate-cemented beds on the Naglfar Dome, Vøring Basin, Norwegian Sea: *Marine and Petroleum Geology*, v. 18, no. 2, p. 223–234, doi:10.1016/S0264-8172(00)00062-3.
- Morrison, G. W., 1980, Characteristics and tectonic setting of the shoshonite rock association: *Lithos*, v. 13, no. 1, p. 97–108, doi:10.1016/0024-4937(80)90067-5.
- Mosquera, A., and V. A. Ramos, 2006, Intraplate deformation in the Neuquén Embayment.
- Mulder, T., and J. P. M. Syvitski, 1995, Gravity currents descending a ramp in a stratified tank: *J. Geol.*, v. 103, p. 285–299.

- Murray, N. A., J. McManus, M. R. Palmer, B. Haley, and H. Manners, 2018, Diagenesis in tephra-rich sediments from the Lesser Antilles Volcanic Arc: Pore fluid constraints: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 228, p. 119–135, doi:10.1016/j.gca.2018.02.039.
- Nelson, P. H., 2009, Pore-throat sizes in sandstones, tight sandstones, and shales: *AAPG bulletin*, v. 93, no. 3, p. 329–340.
- Nelson, C. S., and N. P. James, 2000, Marine cements in mid-Tertiary cool-water shelf limestones of New Zealand and southern Australia: *Sedimentology*, v. 47, no. 3, p. 609–629.
- Neuzil, C. E., 1994, How permeable are clays and shales? *Water resources research*, v. 30, no. 2, p. 145–150.
- Newport, S. M., 2019, The Bowland Shale (UK): development of new sedimentological and diagenetic models for a Palaeozoic fine-grained succession: p. 376.
- Nichols, G., 2009, *The marine realm: Morphology and processes: Sedimentology and stratigraphy*, 2nd ed. West Sussex, UK: Wiley-Blackwell, p. 163–178.
- Nicolás-López, R., and O. C. Valdiviezo-Mijangos, 2016, Rock physics templates for integrated analysis of shales considering their mineralogy, organic matter and pore fluids: *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 137, p. 33–41.
- Norberg, N., G. Neusser, R. Wirth, and D. Harlov, 2011, Microstructural evolution during experimental albitization of K-rich alkali feldspar: *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 162, no. 3, p. 531–546.
- O'Brien, G. W., A. R. Milnes, H. H. Veeh, D. T. Heggie, S. R. Riggs, D. J. Cullen, J. F. Marshall, and P. J. Cook, 1990, Sedimentation dynamics and redox iron-cycling: controlling factors for the apatite—glauconite association on the East Australian continental margin: *Geological Society, London, Special Publications*, v. 52, no. 1, p. 61–86.
- Ohiara, T., 2019, *Facies, Diagenesis and Pore Characterisation of The Lower Carboniferous Hodder Mudstone Formation, Bowland Basin, Uk: The University of Manchester (United Kingdom)*.
- Omil, R. G., J. Caniggia, and P. Borghi, 2014, La Formación Vaca Muerta en la faja plegada de neuquén y mendoza. Procesos que controlaron su madurez.: in IAPG, ed., *IX Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos*.
- Osborne, M., R. S. Haszeldine, and A. E. Fallick, 1994, Variation in kaolinite morphology with growth temperature in isotopically mixed pore-fluids, Brent Group, UK North Sea: *Clay Minerals*, v. 29, no. 4, p. 591–608.
- Palma, R. M., and G. S. Bressan, 2008, Diagenesis of a bioclastic oyster deposit from the Lower Cretaceous (Chachao Formation). Neuquén basin. Mendoza Province, Argentina: *Carbonates and Evaporites*, v. 23, no. 1, p. 39–49.
- Palma, R. M., D. A. Kietzmann, G. S. Bressan, J. Martín-Chivelet, J. López-Gómez, M. E. Farias, and M. P. I. Llanos, 2013, Peritidal cyclic sedimentation from La Manga Formation

(Oxfordian), Neuquén Basin, Mendoza, Argentina: *Journal of South American Earth Sciences*, v. 47, p. 1–11.

Pandian, N. S., and S. Balasubramonian, 1999, Permeability and consolidation behavior of fly ashes: *Journal of testing and evaluation*, v. 27, no. 5, p. 337–342.

Parras, A., and M. Griffin, 2013, Late Cretaceous (Campanian/Maastrichtian) freshwater to restricted marine mollusc fauna from the Loncoche Formation, Neuquén Basin, west-central Argentina: *Cretaceous Research*, v. 40, p. 190–206.

Passey, Q. R., K. Bohacs, W. L. Esch, R. Klimentidis, and S. Sinha, 2010, From oil-prone source rock to gas-producing shale reservoir-geologic and petrophysical characterization of unconventional shale gas reservoirs, *in* International oil and gas conference and exhibition in China: Society of Petroleum Engineers.

Pedersen, G. K., and B. Buchardt, 1996, The calcareous concretions (cementsten) in the Fur Formation (Paleogene, Denmark): isotopic evidence of early diagenetic growth: *Bulletin of the Geological Society of Denmark*, v. 43, no. 1, p. 78–86.

Pellenard, P., J.-F. Deconinck, W. D. Huff, J. Thierry, D. Marchand, D. Fortwengler, and A. Trouiller, 2003, Characterization and correlation of Upper Jurassic (Oxfordian) bentonite deposits in the Paris Basin and the Subalpine Basin, France: *Sedimentology*, v. 50, no. 6, p. 1035–1060.

Peltonen, C., Ø. Marcussen, K. Bjørlykke, and J. Jahren, 2009, Clay mineral diagenesis and quartz cementation in mudstones: The effects of smectite to illite reaction on rock properties: *Marine and Petroleum Geology*, v. 26, no. 6, p. 887–898, doi:10.1016/j.marpetgeo.2008.01.021.

Peng, J., K. L. Milliken, and Q. Fu, 2020, Quartz types in the Upper Pennsylvanian organic-rich Cline Shale (Wolfcamp D), Midland Basin, Texas: Implications for silica diagenesis, porosity evolution and rock mechanical properties: *Sedimentology*, v. 67, no. 4, p. 2040–2064.

Perdikouri, C., A. Kasiopas, T. Geisler, B. C. Schmidt, and A. Putnis, 2011, Experimental study of the aragonite to calcite transition in aqueous solution: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 75, no. 20, p. 6211–6224.

Perez, R. J., and J. R. Boles, 2005, An empirically derived kinetic model for albitization of detrital plagioclase: *American Journal of Science*, v. 305, no. 4, p. 312–343.

Petrash, D. A., O. M. Bialik, T. R. Bontognali, C. Vasconcelos, J. A. Roberts, J. A. McKenzie, and K. O. Konhauser, 2017, Microbially catalyzed dolomite formation: From near-surface to burial: *Earth-Science Reviews*, v. 171, p. 558–582.

Pleimling, A. R. G., A. Ambrosio, C. Gómez, G. Bustos, J. M. González, C. Guzmán, and F. Tapia, 2021, Sequence-stratigraphic study of Cuyo Group in the Agua del Cajón Block, Neuquén Basin, Argentina: *Journal of South American Earth Sciences*, v. 110, p. 103373.

Pörtner, H. O., D. C. Roberts, H. Adams, C. Adler, P. Aldunce, E. Ali, R. A. Begum, R. Betts, R. B. Kerr, and R. Biesbroek, 2022, Climate change 2022: impacts, adaptation and vulnerability.

Pose, F., A. Gangui, and S. Galeazzi, 2014, Estratigrafía secuencial del intervalo Vaca Muerta-Quintuco en el Engolfamiento Neuquino, Cuenca Neuquina, Argentina. Simposio de Recursos No Convencionales, *in* Ampliando el Horizonte Energético. IX° Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos: p. 211–230.

Potter, P. E., J. B. Maynard, and P. J. Depetris, 2005, Mud and mudstones: Introduction and overview: Springer Science & Business Media.

Potter, P. E., J. B. Maynard, and W. A. Pryor, 1980, Sedimentology of Shale• Springer-Verlag: New York, v. 306.

Poursoltani, M. R., 2021, Diagenetic history of Cretaceous sandstones of the Neyzar Formation, Kopet-Dagh Basin, NE Iran: a case study of albitization: Arabian Journal of Geosciences, v. 14, no. 12, p. 1–18.

Prokoph, A., G. A. Shields, and J. Veizer, 2008, Compilation and time-series analysis of a marine carbonate  $\delta^{18}O$ ,  $\delta^{13}C$ ,  $87Sr/86Sr$  and  $\delta^{34}S$  database through Earth history: Earth-Science Reviews, v. 87, no. 3–4, p. 113–133.

Pyle, D. M., 1989, The thickness, volume and grainsize of tephra fall deposits: Bulletin of Volcanology, v. 51, no. 1, p. 1–15, doi:10.1007/BF01086757.

Quine, M., and D. Bosence, 1991, Stratal geometries, facies and sea-floor erosion in Upper Cretaceous Chalk, Normandy, France: Sedimentology, v. 38, no. 6, p. 1113–1152.

Raiswell, R., and D. E. Canfield, 1998, Sources of iron for pyrite formation in marine sediments: American Journal of Science, v. 298, no. 3, p. 219–245.

Raiswell, R., and Q. J. Fisher, 2000, Mudrock-hosted carbonate concretions: a review of growth mechanisms and their influence on chemical and isotopic composition: Journal of the Geological Society, v. 157, no. 1, p. 239–251.

Ramos, V. A., 1999, Evolución tectónica de la Argentina: Geología Argentina Servicio Geológico Minero Argentino. Buenos Aires: Anales, v. 29, p. 715–784.

Ramos, V. A., and S. M. Kay, 2006, Overview of the tectonic evolution of the southern Central Andes of Mendoza and Neuquén (35–39 S latitude): Geological Society of America, Special Paper, v. 407, p. 1–18.

Reijenstein, H. M., H. W. Posamentier, M. Fantin, F. González Tomassini, and C. Lipinski, 2014, Vaca Muerta Seismic stratigraphy and Geomorphology: regional architectural trends for unconventional exploration, *in* IX Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos IAPG, Mendoza, Argentina.

Riccardi, A. C., S. E. Damborenea, M. O. Manceñido, and H. A. Leanza, 2011, Megainvertebrados del Jurásico y su importancia geobiológica: Geología y Recursos Naturales de la Provincia del Neuquén, p. 441–464.

Riding, J. B., M. E. Quattrocchio, and M. A. Martínez, 2011, Mid Jurassic (Late Callovian) dinoflagellate cysts from the Lotena Formation of the Neuquén Basin, Argentina and their

- palaeogeographical significance: *Review of Palaeobotany and Palynology*, v. 163, no. 3–4, p. 227–236.
- Roberts, J., and R. D. Elmore, 2017, A Paleomagnetic and Diagenetic Study of the Woodford Shale, Oklahoma, USA: The Timing of Hydrothermal Alteration, *in* AGU Fall Meeting Abstracts: p. GP14A-06.
- Robinet, J.-C., P. Sardini, D. Coelho, J.-C. Parneix, D. Prêt, S. Sammartino, E. Boller, and S. Altmann, 2012, Effects of mineral distribution at mesoscopic scale on solute diffusion in a clay-rich rock: Example of the Callovo-Oxfordian mudstone (Bure, France): *Water Resources Research*, v. 48, no. 5.
- Rodrigues, N., P. R. Cobbold, H. Loseth, and G. Ruffet, 2009, Widespread bedding-parallel veins of fibrous calcite ('beef') in a mature source rock (Vaca Muerta Fm, Neuquén Basin, Argentina): evidence for overpressure and horizontal compression: *Journal of the Geological Society*, v. 166, no. 4, p. 695–709.
- Rodriguez\*, L., E. Chiapello, L. Lambert, J. P. Leduc, L. Mosse, and M. J. Sanchez, 2015, Quantitative and comparative evaluation of mineralogy and TOC analysis from cores, cuttings and logs in Vaca Muerta unconventional shale play, *in* Unconventional Resources Technology Conference, San Antonio, Texas, 20-22 July 2015: Society of Exploration Geophysicists, American Association of Petroleum ..., p. 2003–2023.
- Rollion-Bard, C., D. Blamart, J.-P. Cuif, and A. Juillet-Leclerc, 2003, Microanalysis of C and O isotopes of azooxanthellate and zooxanthellate corals by ion microprobe: *Coral Reefs*, v. 22, no. 4, p. 405–415, doi:10.1007/s00338-003-0347-9.
- Romankevich, E. A., A. A. Vetrov, and V. I. Peresyphkin, 2009, Organic matter of the World Ocean: *Russian Geology and Geophysics*, v. 50, no. 4, p. 299–307, doi:10.1016/j.rgg.2009.03.013.
- Romero-Sarmiento, M.-F., S. Ramiro-Ramirez, G. Berthe, M. Fleury, and R. Littke, 2017, Geochemical and petrophysical source rock characterization of the Vaca Muerta Formation, Argentina: Implications for unconventional petroleum resource estimations: *International Journal of Coal Geology*, v. 184, p. 27–41, doi:10.1016/j.coal.2017.11.004.
- del Rosario Lanz, M., K. Azmy, N. N. Cesaretti, and N. B. Fortunatti, 2021, Diagenesis of the Vaca Muerta Formation, Neuquén Basin: Evidence from petrography, microthermometry and geochemistry: *Marine and Petroleum Geology*, v. 124, p. 104769.
- Ross, D. J., and R. M. Bustin, 2009, The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs: *Marine and petroleum Geology*, v. 26, no. 6, p. 916–927.
- Rundberg, Y., 1989, Tertiary sedimentary history and basin evolution of the Norwegian North Sea between 60-62—An integrated approach [Ph. D. thesis]: Trondheim: Norway, University of Trondheim.

- Rusk, B. G., M. H. Reed, J. H. Dilles, and A. J. Kent, 2006, Intensity of quartz cathodoluminescence and trace-element content in quartz from the porphyry copper deposit at Butte, Montana: *American Mineralogist*, v. 91, no. 8–9, p. 1300–1312.
- Rutgers Van der Loeff, M. M., 1990, Oxygen in pore waters of deep-sea sediments: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, v. 331, no. 1616, p. 69–84.
- Rutman, P., G. Hoareau, J.-M. Kluska, A. Lejay, C. Fialips, F. Gelin, C. Aubourg, and E. H. Bilbao, 2021, Diagenesis and alteration of subsurface volcanic ash beds of the Vaca Muerta Formation, Argentina: *Marine and Petroleum Geology*, v. 132, p. 105220.
- Rutman, P., G. Hoareau, A. Lejay, J.-M. Kluska, E. Hernandez-Bilbao, C. Aubourg, and F. Gelin, 2019, Diagenetic Processes Affecting Source Rock Properties in Various Maturity Ranges– Case Study of the Vaca Muerta Formation, Neuquén Basin, Argentina, *in AAPG Ice 2019*.
- Ruttenberg, K. C., and R. A. Berner, 1993, Authigenic apatite formation and burial in sediments from non-upwelling, continental margin environments: *Geochimica et cosmochimica acta*, v. 57, no. 5, p. 991–1007.
- Sagasti, G., 2005, Hemipelagic record of orbitally-induced dilution cycles in Lower Cretaceous sediments of the Neuquén Basin: *Geological Society, London, Special Publications*, v. 252, no. 1, p. 231–250.
- Sanders, D., 2003, Syndepositional dissolution of calcium carbonate in neritic carbonate environments: geological recognition, processes, potential significance: *Journal of African Earth Sciences*, v. 36, no. 3, p. 99–134.
- Scasso, R. A., M. S. Alonso, S. Lanés, H. J. Villar, and G. Laffitte, 2005, Geochemistry and petrology of a Middle Tithonian limestone-marl rhythmite in the Neuquén Basin, Argentina: depositional and burial history: *Geological Society, London, Special Publications*, v. 252, no. 1, p. 207–229.
- Schacht, U., K. Wallmann, S. Kutterolf, and M. Schmidt, 2008, Volcanogenic sediment–seawater interactions and the geochemistry of pore waters: *Chemical Geology*, v. 249, no. 3, p. 321–338, doi:10.1016/j.chemgeo.2008.01.026.
- Schieber, J., 2010, Common themes in the formation and preservation of intrinsic porosity in shales and mudstones–illustrated with examples across the Phanerozoic, *in SPE Unconventional Gas Conference: OnePetro*.
- Schieber, J., 2003, Depositional fabric of mudstones: *Encyclopadia of Sediments and Sedimentary Rocks*, Kluwer Academic Press Publishers, Dordrecht, p. 203–206.
- Schieber, J., 2002, Sedimentary pyrite: A window into the microbial past: *Geology*, v. 30, no. 6, p. 531–534.
- Schieber, J., D. Krinsley, and L. Riciputi, 2000, Diagenetic origin of quartz silt in mudstones and implications for silica cycling: *Nature*, v. 406, no. 6799, p. 981–985.

Schieber, J., R. Lazar, K. Bohacs, R. Klimentidis, M. Dumitrescu, and J. Ottmann, 2016, An SEM study of porosity in the Eagle Ford Shale of Texas—Pore types and porosity distribution in a depositional and sequence-stratigraphic context.

Schmid, S., R. H. Worden, and Q. J. Fisher, 2004, Diagenesis and reservoir quality of the Sherwood Sandstone (Triassic), Corrib field, Slyne basin, west of Ireland: *Marine and Petroleum Geology*, v. 21, no. 3, p. 299–315.

Schwarz, E., and L. A. Buatois, 2012, Substrate-controlled ichnofacies along a marine sequence boundary: The Intra-Valanginian Discontinuity in central Neuquén Basin (Argentina): *Sedimentary Geology*, v. 277, p. 72–87.

Schwarz, E., L. A. Spalletti, and J. A. Howell, 2006, Sedimentary response to a tectonically induced sea-level fall in a shallow back-arc basin: the Mulichinco Formation (Lower Cretaceous), Neuquén Basin, Argentina: *Sedimentology*, v. 53, no. 1, p. 55–81.

Shaw, H. F., and T. J. Primmer, 1991, Diagenesis of mudrocks from the Kimmeridge clay formation of the Brae area, UK North Sea: *Marine and Petroleum Geology*, v. 8, no. 3, p. 270–277.

Slatt, R. M., and N. R. O'Brien, 2011, Pore types in the Barnett and Woodford gas shales: Contribution to understanding gas storage and migration pathways in fine-grained rocks: *AAPG bulletin*, v. 95, no. 12, p. 2017–2030.

Song, L., T. Warner, and T. Carr, 2019, An efficient, consistent, and trackable method to quantify organic matter-hosted porosity from ion-milled scanning electron microscope images of mudrock gas reservoirs: *AAPG Bulletin*, v. 103, no. 6, p. 1473–1492.

Song, J., and D. Zhang, 2013, Comprehensive Review of Caprock-Sealing Mechanisms for Geologic Carbon Sequestration: *Environmental Science & Technology*, v. 47, no. 1, p. 9–22, doi:10.1021/es301610p.

Spalletti, L. A., J. R. Franzese, D. I. M. MacDonald, and I. Gomez Perez, 1999, Paleogeographic evolution of southern South America during the Cretaceous, *in* Boletim do 5º Simposio sobre o Cretaceo do Brasil y 1º Simposio sobre el Cretácico de America del Sur, Sao Paulo: p. 87–95.

Spalletti, L. A., J. R. Franzese, S. D. Matheos, and E. Schwarz, 2000, Sequence stratigraphy of a tidally dominated carbonate-siliciclastic ramp; the Tithonian–Early Berriasian of the Southern Neuquén Basin, Argentina: *Journal of the Geological Society*, v. 157, no. 2, p. 433–446.

Spalletti, L. A., D. G. Poiré, E. Schwarz, and G. D. Veiga, 2001, Sedimentologic and sequence stratigraphic model of a Neocomian marine carbonate-siliciclastic ramp: Neuquén Basin, Argentina: *Journal of South American Earth Sciences*, v. 14, no. 6, p. 609–624.

Spinelli, G. A., P. S. Mozley, H. J. Tobin, M. B. Underwood, N. W. Hoffman, and G. M. Bellew, 2007, Diagenesis, sediment strength, and pore collapse in sediment approaching the Nankai Trough subduction zone: *Geological Society of America Bulletin*, v. 119, no. 3–4, p. 377–390.

- Steullet, A., and R. Elmore, 2014, An integrated Diagenetic and Paleomagnetic Study of the Marcellus Shale within the Plateau Province of the Appalachian Basin, *in Geological Society of America Abstracts with Programs*: p. 270.
- Stinco, L. P., and S. P. Barredo, 2014, Vaca Muerta Formation: An Example of Shale Heterogeneities Controlling Hydrocarbon Accumulations, *in Proceedings of the 2nd Unconventional Resources Technology Conference*, Denver, Colorado, USA: American Association of Petroleum Geologists, doi:10.15530/urtec-2014-1922563.
- Stinco, L., and A. Mosquera, 2003, Estimación del contenido total de carbono orgánico a partir de registros de pozo para las formaciones Vaca Muerta y los Molles, Cuenca Neuquina, Argentina, *in II Congreso de Hidrocarburos*, Buenos Aires, Actas.
- Stoeff belkenoff, P. E., and L. Uberti, 2014, Depósitos piroclásticos de caída asociados a facies de cuenca en la formación Vaca Muerta, cuenca Neuquina, Argentina.: IX Congreso de Exploracion y Desarrollo de Hidrocarburos, p. 229–237.
- Stow, D. A., 1981, Fine-grained sediments: Terminology: *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology*, v. 14, no. 4, p. 243–244.
- Stow, D. A., 2005, *Sedimentary Rocks in the Field: A color guide*: Gulf Professional Publishing.
- Stow, D. A. V., A.-Y. Huc, and P. Bertrand, 2001, Depositional processes of black shales in deep water: *Marine and Petroleum Geology*, v. 18, no. 4, p. 491–498, doi:10.1016/S0264-8172(01)00012-5.
- Stroker, T. M., N. B. Harris, W. Crawford Elliott, and J. Marion Wampler, 2013, Diagenesis of a tight gas sand reservoir: Upper Cretaceous Mesaverde Group, Piceance Basin, Colorado: *Marine and Petroleum Geology*, v. 40, p. 48–68, doi:10.1016/j.marpetgeo.2012.08.003.
- Suess, E., 1980, Particulate organic carbon flux in the oceans—surface productivity and oxygen utilization: *Nature*, v. 288, no. 5788, p. 260–263.
- Sylwan, C., 2014, Source rock properties of Vaca Muerta formation, Neuquina basin, Argentina, *in Simposio de Recursos No Convencionales. IX Congreso Argentino de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos*. IAPG. Mendoza, Argentina.
- Talbot, M. R., P. A. Allen, and H. G. Reading, 1996, *Sedimentary environments: Processes, Facies and Stratigraphy*: Oxford, UK, Blackwell Publishing Inc, p. 83–124.
- Talling, J. F., 1960, Self-shading effects in natural populations of a planktonic diatom: *Wetter und Leben*, v. 12, no. 9–10, p. 235–242.
- Talling, P. J., L. A. Amy, R. B. Wynn, J. Peakall, and M. Robinson, 2004, Beds comprising debrite sandwiched within co-genetic turbidite: origin and widespread occurrence in distal depositional environments: *Sedimentology*, v. 51, no. 1, p. 163–194.
- Taylor, K. G., and J. H. S. Macquaker, 2014, Diagenetic alterations in a silt-and clay-rich mudstone succession: an example from the Upper Cretaceous Mancos Shale of Utah, USA: *Clay Minerals*, v. 49, no. 2, p. 213–227.

- Taylor, K. G., and J. H. S. Macquaker, 2000, Early diagenetic pyrite morphology in a mudstone-dominated succession: the Lower Jurassic Cleveland Ironstone Formation, eastern England: *Sedimentary Geology*, v. 131, no. 1–2, p. 77–86.
- Tenaglia, M., G. P. Eberli, R. J. Weger, L. R. Blanco, L. E. Rueda Sánchez, and P. K. Swart, 2020, Total organic carbon quantification from wireline logging techniques: A case study in the Vaca Muerta Formation, Argentina: *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 194, p. 107489, doi:10.1016/j.petrol.2020.107489.
- Thiry, M., 2000, Palaeoclimatic interpretation of clay minerals in marine deposits: an outlook from the continental origin: *Earth-Science Reviews*, v. 49, no. 1–4, p. 201–221.
- Thyberg, B., J. Jahren, T. Winje, K. Bjørlykke, J. I. Faleide, and Ø. Marcussen, 2010, Quartz cementation in Late Cretaceous mudstones, northern North Sea: Changes in rock properties due to dissolution of smectite and precipitation of micro-quartz crystals: *Marine and Petroleum Geology*, v. 27, no. 8, p. 1752–1764, doi:10.1016/j.marpetgeo.2009.07.005.
- Tissot, B. P., and D. H. Welte, 1984, From kerogen to petroleum, *in* *Petroleum formation and occurrence*: Springer, p. 160–198.
- Torres, M. E., W.-L. Hong, E. A. Solomon, K. Milliken, J.-H. Kim, J. C. Sample, B. M. A. Teichert, and K. Wallmann, 2020, Silicate weathering in anoxic marine sediment as a requirement for authigenic carbonate burial: *Earth-Science Reviews*, v. 200, p. 102960, doi:10.1016/j.earscirev.2019.102960.
- Tournassat, C., A. Neaman, F. Villiéras, D. Bosbach, and L. Charlet, 2003, Nanomorphology of montmorillonite particles: Estimation of the clay edge sorption site density by low-pressure gas adsorption and AFM observations: *American Mineralogist*, v. 88, no. 11–12, p. 1989–1995.
- Toxopeus, J. B., 1983, Selection criteria for the use of vitrinite reflectance as a maturity tool: Geological Society, London, Special Publications, v. 12, no. 1, p. 295–307.
- Tucker, M. E., and V. P. Wright, 1990, *Carbonate sedimentology*: John Wiley & Sons.
- Tyson, R. V., 1995, Abundance of organic matter in sediments: TOC, hydrodynamic equivalence, dilution and flux effects, *in* *Sedimentary organic matter*: Springer, p. 81–118.
- Tyson, R. V., and B. Follows, 2000, Palynofacies prediction of distance from sediment source: a case study from the Upper Cretaceous of the Pyrenees: *Geology*, v. 28, no. 6, p. 569–571.
- Ukar, E., R. G. Lopez, J. F. Gale, S. E. Laubach, and R. Manceda, 2017, New type of kinematic indicator in bed-parallel veins, Late Jurassic–Early Cretaceous Vaca Muerta Formation, Argentina: EW shortening during Late Cretaceous vein opening: *Journal of Structural Geology*, v. 104, p. 31–47.
- Uliana, M. A., K. T. Biddle, and J. Cerdan, 1989, Mesozoic extension and the formation of Argentine sedimentary basins: chapter 39: analogs.

- Urien, C. M., and J. J. Zambrano, 1994, Petroleum Systems in the Neuquen Basin, Argentina: Chapter 32: Part V. Case Studies–Western Hemisphere.
- Uysal, I. T., S. D. Golding, and M. Glikson, 2000, Petrographic and isotope constraints on the origin of authigenic carbonate minerals and the associated fluid evolution in Late Permian coal measures, Bowen Basin (Queensland), Australia: *Sedimentary Geology*, p. 18.
- Valcarce, G. Z., T. Zapata, D. del Pino, and A. Ansa, 2006, Structural evolution and magmatic characteristics of the Agrio fold-and-thrust belt.
- Vanorio, T., T. Mukerji, and G. Mavko, 2008, Emerging methodologies to characterize the rock physics properties of organic-rich shales: *The Leading Edge*, v. 27, no. 6, p. 780–787.
- Veblen, D. R., and J. M. Ferry, 1983, A TEM study of the biotite-chlorite reaction and comparison with petrologic observations: *American Mineralogist*, v. 68, no. 11–12, p. 1160–1168.
- Veiga, G. D., L. A. Spalletti, and S. Flint, 2002, Aeolian/fluvial interactions and high-resolution sequence stratigraphy of a non-marine lowstand wedge: the Avilé Member of the Agrio Formation (Lower Cretaceous), central Neuquén Basin, Argentina: *Sedimentology*, v. 49, no. 5, p. 1001–1019.
- Ver Straeten, C. A., 2008, Volcanic tephra bed formation and condensation processes: a review and examination from Devonian stratigraphic sequences: *The Journal of Geology*, v. 116, no. 6, p. 545–557.
- Vergani, G. D., A. J. Tankard, H. J. Belotti, and H. J. Welsink, 1995, Tectonic evolution and paleogeography of the Neuquén Basin, Argentina.
- Vernik, L., and J. Milovac, 2011, Rock physics of organic shales: *The Leading Edge*, v. 30, no. 3, p. 318–323.
- Vidal, O., P. Lanari, M. Munoz, F. Bourdelle, and V. De Andrade, 2016, Deciphering temperature, pressure and oxygen-activity conditions of chlorite formation: *Clay Minerals*, v. 51, no. 4, p. 615–633.
- Volkheimer, W., O. W. Rauhut, M. E. Quattrocchio, and M. A. Martinez, 2008, Jurassic paleoclimates in Argentina, a review: *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, v. 63, no. 4, p. 549–556.
- Wallmann, K., G. Aloisi, M. Haeckel, P. Tishchenko, G. Pavlova, J. Greinert, S. Kutterolf, and A. Eisenhauer, 2008, Silicate weathering in anoxic marine sediments: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 72, no. 12, p. 2895–2918.
- Warpinski, N. R., and L. W. Teufel, 1987, Influence of geologic discontinuities on hydraulic fracture propagation (includes associated papers 17011 and 17074): *Journal of Petroleum Technology*, v. 39, no. 02, p. 209–220.
- Warren, J., 2000, Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations: *Earth-Science Reviews*, v. 52, no. 1–3, p. 1–81.

- Weedon, G. P., 2003, Time-series analysis and cyclostratigraphy: examining stratigraphic records of environmental cycles: Cambridge University Press.
- Wentworth, C. K., 1922, A scale of grade and class terms for clastic sediments: *The journal of geology*, v. 30, no. 5, p. 377–392.
- White, R. J., G. A. Spinelli, P. S. Mozley, and N. W. Dunbar, 2011, Importance of volcanic glass alteration to sediment stabilization: offshore Japan: *Sedimentology*, v. 58, no. 5, p. 1138–1154.
- Wickard, A. K., R. D. Elmore, and G. Heij, 2016, A Diagenetic Study of the Wolfcamp Shale, Midland Basin, West Texas, *in* Proceedings of the 4th Unconventional Resources Technology Conference, San Antonio, Texas, USA: American Association of Petroleum Geologists, doi:10.15530/urtec-2016-2460784.
- Wignall, P. B., R. Newton, and M. E. Brookfield, 2005, Pyrite framboid evidence for oxygen-poor deposition during the Permian–Triassic crisis in Kashmir: *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 216, no. 3–4, p. 183–188.
- Wilkin, R. T., and H. L. Barnes, 1997, Formation processes of framboidal pyrite: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 61, no. 2, p. 323–339.
- Winchester, J. A., and P. A. Floyd, 1977, Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements: *Chemical geology*, v. 20, p. 325–343.
- Wood, D. A., 1980, The application of a ThHfTa diagram to problems of tectonomagmatic classification and to establishing the nature of crustal contamination of basaltic lavas of the British Tertiary Volcanic Province: *Earth and planetary science letters*, v. 50, no. 1, p. 11–30.
- Woods, A. W., 1995, The dynamics of explosive volcanic eruptions: *Reviews of geophysics*, v. 33, no. 4, p. 495–530.
- Worden, R. H., and S. D. Burley, 2003, Sandstone diagenesis: the evolution of sand to stone: *Sandstone diagenesis: Recent and ancient*, v. 4, p. 3–44.
- Worden, R. H., J. Griffiths, L. J. Wooldridge, J. E. P. Utley, A. Y. Lawan, D. D. Muhammed, N. Simon, and P. J. Armitage, 2020, Chlorite in sandstones: *Earth-Science Reviews*, v. 204, p. 103105, doi:10.1016/j.earscirev.2020.103105.
- Worden, R. H., and S. Morad, 1999, Clay minerals in sandstones: controls on formation, distribution and evolution: *Clay mineral cements in sandstones*, p. 1–41.
- Wright, J., 2001, Making loess-sized quartz silt: data from laboratory simulations and implications for sediment transport pathways and the formation of ‘desert’ loess deposits associated with the Sahara: *Quaternary International*, v. 76, p. 7–19.
- Wright, V. P., and T. P. Burchette, 1996, *Sedimentary environments: Processes, facies and stratigraphy*.

- Wright, L. D., and C. T. Friedrichs, 2006, Gravity-driven sediment transport on continental shelves: A status report: *Continental Shelf Research*, v. 26, no. 17–18, p. 2092–2107, doi:10.1016/j.csr.2006.07.008.
- Xu, J., K. Fisher, F. Qiu, R. Malpani, E. Ejofodomi, and A. Viswanathan, 2016, Impact of Ash Beds on Production in Eagle Ford Shale, *in* SPE Hydraulic Fracturing Technology Conference: Society of Petroleum Engineers.
- Yang, Y., and A. C. Aplin, 2010, A permeability–porosity relationship for mudstones: *Marine and Petroleum Geology*, v. 27, no. 8, p. 1692–1697, doi:10.1016/j.marpetgeo.2009.07.001.
- Yang, Y., and A. C. Aplin, 2007, Permeability and petrophysical properties of 30 natural mudstones: *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, v. 112, no. B3.
- Yrigoyen, M. R., 1991, Hydrocarbon resources of Argentina, *in* World Petroleum Congress, Buenos Aires. Petrotecnia: p. 38–54.
- Zapata, T., I. Brissón, and F. Dzelalija, 1999, The role of basement in the Andean fold and thrust belt of the Neuquén Basin: *Thrust tectonics*, v. 99, p. 122–124.
- Zavala, C., 2005, Tracking sea bed topography in the Jurassic: the Lotena Group in the Sierra de la Vaca Muerta (Neuquén Basin, Argentina): *Geologica Acta: an international earth science journal*, v. 3, no. 2, p. 107–118.
- Zavala, C., J. J. Ponce, M. Arcuri, D. Drittanti, H. Freije, and M. Asensio, 2006, Ancient lacustrine hyperpycnites: a depositional model from a case study in the Rayoso Formation (Cretaceous) of west-central Argentina: *Journal of Sedimentary Research*, v. 76, no. 1, p. 41–59.
- Zeller, M., G. P. Eberli, R. F. Weger, D. L. Giunta, and J. L. Massaferro, 2014, Seismic expressions of the Quintuco–Vaca Muerta system based on outcrop facies and geometry, *in* IX Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos.
- Zeller, M., K. Verwer, G. P. Eberli, J. L. Massaferro, E. Schwarz, and L. Spalletti, 2015, Depositional controls on mixed carbonate–siliciclastic cycles and sequences on gently inclined shelf profiles: *Sedimentology*, v. 62, no. 7, p. 2009–2037.
- Zhu, S., X. Wang, Y. Qin, Y. Jia, X. Zhu, J. Zhang, and Y. Hu, 2017, Occurrence and origin of pore-lining chlorite and its effectiveness on preserving porosity in sandstone of the middle Yanchang Formation in the southwest Ordos Basin: *Applied Clay Science*, v. 148, p. 25–38.
- Zielinski, R. A., 1980, Stability of glass in the geologic environment: some evidence from studies of natural silicate glasses: *Nuclear technology*, v. 51, no. 2, p. 197–200.
- Zimmerle, W., 1985, New aspects on the formation of hydrocarbon source rocks: *Geologische Rundschau*, v. 74, no. 2, p. 385–416.
- Zimmerle, W., 1987, Vestiges of volcanic activity in Cretaceous sediments of Europe, *in* Cretaceous of the Western Tethys. Proceedings of the 3rd International Cretaceous Symposium, Tübingen: p. 951–987.

