

TRABAJO FINAL DE GRADO

Universidad Nacional de Río Negro



Título:

**ESTRUCTURAS SEDIMENTARIAS INDUCIDAS POR ACTIVIDAD MICROBIANA
EN LA FORMACIÓN LOS MOLLES (JURÁSICO TEMPRANO - MEDIO),
CORDILLERA DEL VIENTO, NEUQUÉN, ARGENTINA: IMPLICANCIAS
GEOQUÍMICAS Y PALEOAMBIENTALES**

Tesista: Patricio A. Andrade

Director: Dr. Juan J. Ponce

Co-director: Dra. Maísa A. Tunik

2017

RESUMEN

El análisis sedimentológico de los depósitos marinos que constituyen la Formación Los Molles (Toarciano inferior-Bajociano inferior) en el flanco oriental de la Cordillera del Viento, cuenca Neuquina, permitió reconocer la presencia de estructuras sedimentarias inducidas por la actividad microbiana (MISS). Las mismas fueron analizadas aplicando técnicas de microscopía óptica y electrónica con el objetivo de reconocer los rasgos internos característicos y, a su vez, esta información se complementó con el análisis de biomarcadores para inferir las fuentes originarias de la materia orgánica. Entre las estructuras diagnósticas más frecuentes se reconoció la presencia de granos orientados, granos unidos por matas, niveles de pirita framboidal alineada a los planos de estratificación y concentraciones de sustancias poliméricas extracelulares (EPS), reemplazadas por sílice. Las MISS analizadas ocurren en ambientes de *offshore* y en facies distales de albardones de canales turbidíticos, donde las condiciones euxínicas producidas en la interfase agua-sedimento inhibieron el establecimiento de las comunidades bentónicas y favorecieron el crecimiento de las matas microbianas. En este sentido, el análisis y caracterización de las estructuras microbianas permitió refinar interpretaciones previas sobre las condiciones físico-químicas de la interfase agua-sedimento, así como evaluar su posible rol en la generación de hidrocarburos en ésta formación.

Palabras clave: matas microbianas, Formación Los Molles, geoquímica

ABSTRACT

Microbially induced sedimentary structures in Los Molles Formation (Lower-Middle Jurassic), Cordillera del Viento, Neuquén, Argentina: geochemical and paleoenvironmental implications

Sedimentological analyses of the marine sedimentites of Los Molles Formation (Lower Toarcian-Lower Bajocian) in the eastern flank of the Cordillera del Viento, Neuquén basin, allow recognizing the presence of microbially induced sedimentary structures (MISS). These structures were analyzing applying optic and electronic microscopy techniques in order to determine internal features that characterizes them, and in turn, complemented with biomarker analysis to infer sources of organic matter. Prevalent diagnostic features, such as oriented grains, mat-bound small grains, framboidal pyrite and extracellular polymeric substances (EPS) replaced by silica, were identified. The observed MISS developed in an offshore environment and in distal facies of turbidite levee channels, were euxinic (anoxic and sulfidic) conditions at the water-sediment interface promoted its growth and inhibit the establishment of benthic communities. Therefore, MISS constitute important indicators of specific physiochemical conditions at the water-sediment interface, which help refining previous paleoenvironmental interpretations and allow evaluating its possible role in hydrocarbons generation.

Keywords: microbial mats, Los Molles Formation, geochemistry

INTRODUCCIÓN

La acción microbiana produce depósitos finamente laminados, también llamados microbialitas, que se forman a partir de la interacción entre comunidades microbianas bentónicas (CMB) y sedimentos detríticos o químicos (Burne y Moore, 1987). La interacción de las CMB con el sustrato favorece el desarrollo de estructuras sedimentarias diagnósticas, que han sido ampliamente documentadas en el registro fósil (Schieber, 1998; Noffke *et al.*, 1996, 2002; Buatois y Mángano, 2002; Porada y Bouougri, 2008; Carmona *et al.*, 2012; Zhong-Wu y Zhong-Qiang, 2013) y que se denominan estructuras sedimentarias inducidas por actividad bacteriana (MISS). Desde una perspectiva sedimentológica, estas estructuras revisten gran importancia debido a que la actividad microbiana produce estabilización del sustrato (Paterson, 1994), afectando la manera en que los sedimentos responden a la acción erosiva de las corrientes (Noffke, 2010; Cuadrado *et al.*, 2011).

Las matas microbianas fueron objeto de numerosos estudios durante las últimas tres décadas (ej. Krumbein, 1983; Burne y Moore 1987; Cohen, 1989; Wachendörfer *et al.* 1994; Stolz, 2000; Decho, 2000; Noffke, 2010; entre otros) y pueden definirse de manera simplificada como biofilms (Neu, 1994). Sin embargo, un biofilm *sensu stricto*, es una capa de organismos sésiles adheridos a sustancias poliméricas extracelulares (EPS) que las fijan al sustrato (Characklis y Wilderer, 1989; Costerton *et al.*, 1995; Neu *et al.*, 2003), mientras que las matas microbianas son predominantemente móviles (Gerdes, 2010). De este modo se puede considerar a las matas microbianas como biofilms en un estadio avanzado, el cual se encuentra conformado por complejas comunidades microbianas mayormente integradas por diversas especies de bacterias, que forman sucesivas laminaciones sobre la superficie de estratificación (Ramsing *et al.*, 2000; Riding, 2011; Benzerara *et al.*, 2011). La importancia de las comunidades microbianas bentónicas radica en su gran influencia para modificar las condiciones físicas y químicas del medio que habitan. Es probable que las

cianobacterias sean los principales microorganismos constructores de matas microbianas (Verrecchia, 2000), y que su efectividad para desarrollarse y colonizar los sustratos se encuentre relacionada con la producción de exopolímeros o EPS (Stal, 2003). En este sentido, cuanto más continuo sea el crecimiento de las comunidades microbianas, mayor será su capacidad para captar y aglutinar materiales detríticos en suspensión e incluso sustancias orgánicas.

Recientes observaciones realizadas en los depósitos de la Formación Los Molles en el área de la Cordillera del Viento (Ponce *et al.* 2015), permitieron reconocer la presencia de diversas estructuras sedimentarias inducidas por actividad microbiana. En el área de estudio, la Formación Los Molles se encuentra integrada por niveles de pelitas finamente laminadas, acumuladas en ambientes de *offshore*-plataforma, y de manera subordinada por espesos bancos de conglomerados, areniscas tobáceas y heterolitas, que representan sistemas de canales y albardones producidos por corrientes de densidad (Llambías y Leanza, 2005; Ponce *et al.*, 2015). En la sucesión analizada, la presencia de MISS ha sido reconocida en depósitos de *offshore* y en las zonas distales de los albardones de canales producidos por corrientes de densidad. Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto, los objetivos principales de esta contribución son: 1- documentar y caracterizar, aplicando técnicas de microscopía óptica y electrónica, los niveles de pelitas y areniscas muy finas con presencia de matas microbianas; 2- analizar sus implicancias paleoambientales y geoquímicas; y 3- discutir su potencial vinculación con la generación de hidrocarburos.

MARCO GEOLÓGICO GENERAL

La cuenca Neuquina se encuentra ubicada en el centro-oeste de Argentina, cubriendo un área superior a los 200.000 km² (Fig. 1). Presenta un relleno de más de 6.000 m de espesor que comprende depósitos del Triásico Superior al Paleoceno (Howell *et al.*, 2005), acumulados en ambientes marinos, continentales y de transición. La evolución de estos depósitos estuvo relacionada con la actividad del margen convergente que limitó el borde occidental de la placa Sudamericana a finales del Triásico y durante la totalidad del Jurásico y Cretácico (Legarreta *et al.*, 1993). El relleno de esta cuenca resulta de una compleja interacción entre fenómenos eustáticos, tectónicos y climáticos que Groeber (1946) dividió en tres ciclos de sedimentación principales (Jurásico, Ándico y Riográndico), reconocidos también por Legarreta y Gulisano (1989). El ciclo Jurásico incluye depósitos cuyas edades van del Hettangiano al Oxfordiano Superior, e involucra a los Grupos Cuyo y Lotena. El Grupo Cuyo constituye la primera ingresión marina registrada en la cuenca Neuquina, de amplia extensión areal y que, a través de sucesivas oscilaciones de la línea de costa, depositó una espesa secuencia sedimentaria integrada por pelitas, areniscas, conglomerados e importantes niveles evaporíticos de ambientes marinos y continentales desde el Hettangiano al Caloviano Medio (Arregui *et al.*, 2011). En el ámbito neuquino de la cuenca, el Grupo Cuyo alcanza 2500 m de potencia y está integrado por las formaciones Los Molles, Lajas, Challaco y Tábanos (Gulisano y Gutierrez Pleimling, 1995; Arregui *et al.*, 2011; Ponce *et al.*, 2015).

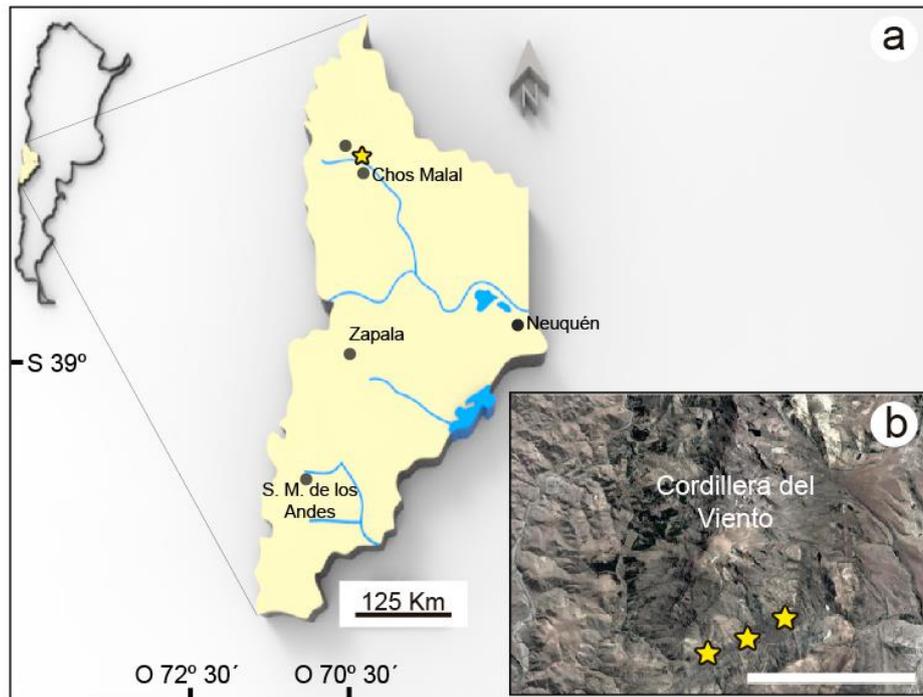


Figura 1. a) Localización del área de estudio al sur de la Cordillera del Viento (estrella). b) Detalle del sector suroriental de la Cordillera del Viento y los tres sitios de muestreo (estrellas de Este a Oeste): Chacay Melehue, Puesto Arévalo y La Estación. Escala = 10 km.

CARACTERÍSTICAS SEDIMENTOLÓGICAS E ICNOLÓGICAS DE LA SECCIÓN ANALIZADA

En el sector suroriental de la Cordillera del Viento (Fig. 1b), la Formación Los Molles alcanza 478 m de espesor y se encuentra principalmente integrada por pelitas negras finamente laminadas, areniscas tobáceas masivas con laminación paralela y óndulas escalantes y conglomerados masivos, o con estratificación entrecruzada en artesa y tangencial (Figs. 2 y 3; Tabla I). Estos depósitos se caracterizan por presentar una muy baja diversidad y abundancia de trazas fósiles, siendo *Phycosyphon*, *Chondrites* y *Thalassinoides* las estructuras más frecuentes (Fig. 2d). Ponce *et al.* (2015) interpretan a las pelitas finamente laminadas como acumuladas en ambientes de *offshore* a plataforma. Llambías y Leanza (2005) interpretaron a los depósitos de areniscas tobáceas con estructuras de deformación gravitacional o *slumps* de

la sección basal, como el producto de corrientes de densidad generadas a partir de lahares, mientras que los niveles de conglomerados reconocidos en la sección media se habrían acumulado por flujos hiperpícnicos (Ponce *et al.*, 2015) (Fig. 2c).

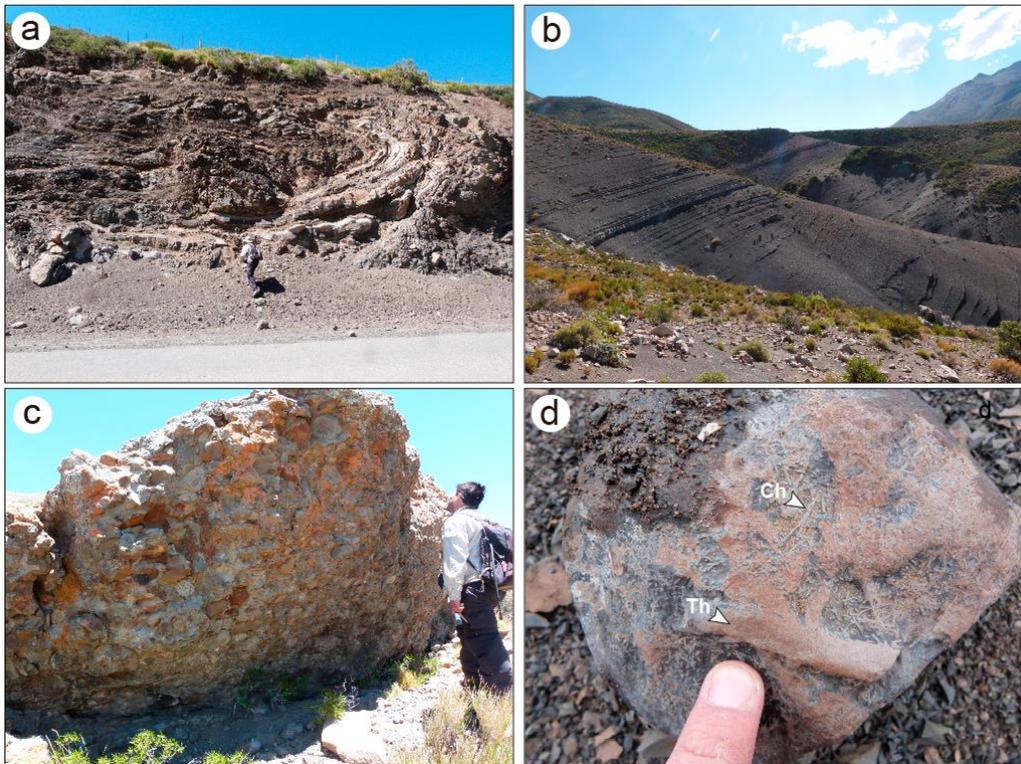


Figura 2. a) Depósitos de areniscas tobáceas afectados por deslizamientos gravitacionales de tipo *slumps*. b) Vista panorámica de niveles de pelitas negras con intercalaciones de areniscas tobáceas. c) Niveles de conglomerados acumulados en cuerpos de geometrías lenticulares. d) Detalle de pelitas negras concrecionadas, con ejemplares de *Thalassinoides* (Th) y *Chondrites* (Ch).

De acuerdo a su contenido fosilífero, varios autores (e.g. Ballent, 1987; Kielbowicz, 1987; Riccardi, 2008, entre otros), interpretaron que esta sucesión se habría acumulado en un ambiente marino poco profundo, menor a los 400 m de profundidad, y que su edad abarcaría desde el Toarciano temprano al Bajociano temprano (Arregui *et al.*, 2011). Estos depósitos pasan de manera transicional a niveles de evaporitas finamente laminados con desarrollo de matas microbianas correspondientes a la Formación Tábanos, la cual alcanza 25 m de espesor en esta localidad.

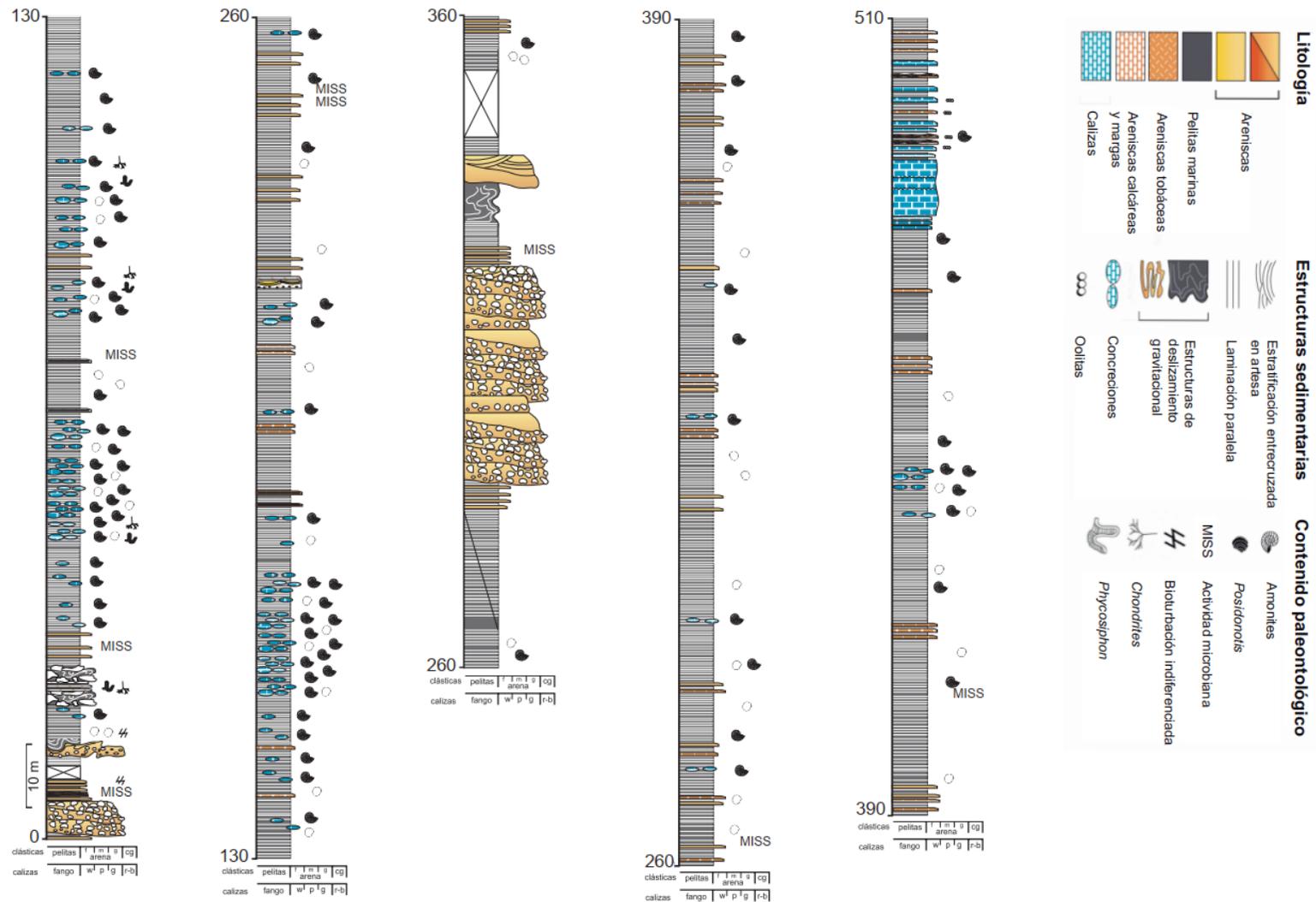


Figura 3. Secciones estratigráficas de la Formación Los Molles en el área de la Cordillera del Viento, indicando los niveles donde se reconocieron estructuras sedimentarias inducidas por actividad microbiana (MISS) (modificado de Ponce *et al.*, 2015).

Facies	Litología	Estructura sedimentaria	Trazas fósiles	Geometría	Origen	Ocurrencia				
						Offshore	Plataforma	Descargas de densidad		
								Albardón	Canal	Lóbulo
Mm	Fangolita con materia orgánica	Masiva	—	Tabular	Floculación y decantación desde una pluma hipopícnica y/o hiperpícnica					
	Fangolita sin materia orgánica									
MI	Fangolita con materia orgánica	Laminación paralela	<i>Phycosiphon</i> <i>Chondrites</i> <i>Thalassinoides</i>	Tabular	Decantación desde una pluma hipopícnica y/o hiperpícnica					
	Fangolita sin materia orgánica									
Sm	Arenisca tobácea fina a media	Masiva y con <i>slumps</i>	—	Tabular y lenticular	Depósitos producidos por agradación continua desde una corriente de densidad					
Set	Arenisca tobácea fina a media	Estratificación entrecruzada tangencial	—	Tabular y lenticular	Migración de formas de lecho 3D de gran escala producidas por corrientes de densidad					
Sea	Arenisca tobácea gruesa a media	Estratificación entrecruzada en artesa	—	Tabular y lenticular	Migración de formas de lecho 3D de gran escala producidas por corrientes de densidad					
SI	Arenisca tobácea fina a media	Laminación paralela	—	Tabular	Procesos tractivos en condiciones de bajo y alto régimen de flujo					
Scr	Arenisca tobácea fina a media	Óndulas escalantes	—	Tabular	Procesos de tracción-decantación generados por corrientes de densidad unidireccionales					
Sr	Arenisca tobácea fina	Laminación ondulítica y lenticular	<i>Phycosiphon</i> <i>Chondrites</i> <i>Thalassinoides</i>	Tabular y cuneiforme	Procesos tractivos producidos por corrientes de densidad unidireccionales diluidas					
Cg	Conglomerados	Masivos y con estratificación tangencial y en artesa	—	Lenticular	Agradación continua o migración de formas de lecho 3D producidas por corrientes de densidad					

Tabla I. Principales facies sedimentarias reconocidas y ocurrencia de las mismas en los diferentes subambientes.

METODOLOGÍA

Para la realización de este estudio se tomaron 100 muestras las cuales provienen de tres secciones sedimentológicas parciales que componen la columna estratigráfica completa de la Formación Los Molles (Fig. 3). Los sitios estudiados se denominan (de Este a Oeste): Chacay Melehue, Puesto Arévalo y La Estación (Fig. 1b). En cada sitio se realizó el levantamiento de una sección sedimentológica de detalle y un muestreo sistemático que consistió en: 1- la toma de 92 muestras de los niveles pelíticos finamente laminados para realizar estudios del carbono orgánico total (COT), biomarcadores, microscopía óptica y electrónica; y 2- la toma de 8 muestras de niveles de areniscas tobáceas para el análisis de microscopía óptica y electrónica. Las muestras fueron analizadas con un microscopio electrónico de barrido Zeiss Evo MA15 de presión variable, el cual cuenta con un detector de electrones retrodispersados (BSD) para la obtención de imágenes de contraste de fases composicionales, un detector de electrones secundarios (SE) para análisis topográfico de la muestra, y un sistema de microanálisis por dispersión de energía de rayos X (EDS) Oxford AZtec Energy Standard 20 para el análisis semi-cuantitativo de la composición química (Kramers y Rottenfusser, 1980), que le permite realizar microimágenes y microanálisis con una magnificación continuamente variable entre 5x y 1.000.000x. Las muestras presentan un espesor no mayor a los 10 mm y fueron metalizadas con carbono y oro, para obtener mejores resultados, mediante la técnica de *sputter coating*, siguiendo los procedimientos de Goldstein y Yakowitz (1978). Este análisis permite identificar características diagnósticas del microfítobentos y distintos tipos de evidencias de actividad microbiana (e.g. la relación con partículas minerales y sustancias poliméricas extracelulares) en diversas sedimentitas siliciclásticas.

Asimismo se realizaron secciones delgadas y pulidas, las cuales fueron observadas con un microscopio óptico petrográfico Nikon Eclipse 50i POL para identificar texturas y constituyentes orgánicos que pudieran estar relacionados con el origen de matas microbianas.

Todas las secciones fueron observadas en superficies orientadas perpendiculares a los planos de estratificación. Las fotos fueron tomadas con una cámara digital Sony DSC con lente Zeiss, acoplada al mismo.

Para los análisis de COT, el carbono inorgánico fue removido de las muestras por medio de un tratamiento con HCl al 50%. La cuantificación del carbono orgánico se determinó con un analizador de combustión para análisis elemental orgánico LECO SC-632 (sistema con detector infrarrojo de CO₂).

Con respecto a los biomarcadores, se realizó un procedimiento para la extracción del bitumen mediante un extractor Soxhlet (250 ml) utilizando diclorometano P.A. como solvente. El bitumen extraído fue fraccionado en compuestos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, en una columna de vidrio (10 mm/ 25 cm) con una fase sólida compuesta por gel de sílice (1/3) y alúmina (2/3) y una fase móvil para la extracción de los compuestos saturados, hexano y, para los compuestos aromáticos, una mezcla de diclorometano P.A. y hexano. Se realizó cromatografía de gases con un cromatógrafo Agilent Serie 6890 acoplado a un espectrómetro de masas Agilent 5973 (GC/ MS) utilizando una columna capilar HP-5MS de J&W Scientific (30m/ 0.25mm/ 0.25mm) y helio como *carrier gas* (70-290°C; 6°C/ minuto).

RESULTADOS

Evidencias de MISS en los depósitos de la Formación Los Molles

Características reconocidas bajo el microscopio óptico petrográfico

Descripción: el análisis de las secciones delgadas correspondientes a los niveles de areniscas tobáceas y pelitas laminadas, permitió identificar distintas características texturales, entre las que se pueden mencionar: 1- una matriz orgánica con laminación ondulosa a lenticular, 2-

granos con sus ejes mayores paralelos al plano de estratificación y 3- abundante pirita framboidal diseminada o alineada a los planos de estratificación (Fig. 4). Las secciones analizadas muestran de manera recurrente una fábrica matriz-soportada integrada por la presencia de niveles de materia orgánica que define una estructura laminada ondulosa a lenticular, de aspecto rugoso o *wavy-crinkly lamination* (Schieber, 1986), con espesores que varían de ~0,05 a 0,20 mm, y granos de arenisca tobácea subredondeados flotando en ella (Figs. 4a, b, c). Los granos que se encuentran flotando en la matriz orgánica presentan una orientación preferencial de sus ejes mayores, los cuales se disponen paralelos a la laminación y que, a su vez, son coincidentes con los planos de estratificación (Fig. 4a). En menor medida también se han observado granos de menor tamaño y sin orientación preferencial. Las facies de pelitas negras carbonáticas presentan cristales de pirita framboidal, alineados de forma sub-paralela al plano de estratificación con forma similar a las láminas de materia orgánica (Fig. 4d). Estos cristales también se encuentra diseminados en facies menos carbonáticas o en donde las capas carbonáticas son más espesas (> a 0,1 mm) y mayormente muestran una laminación ondulosa y continua.

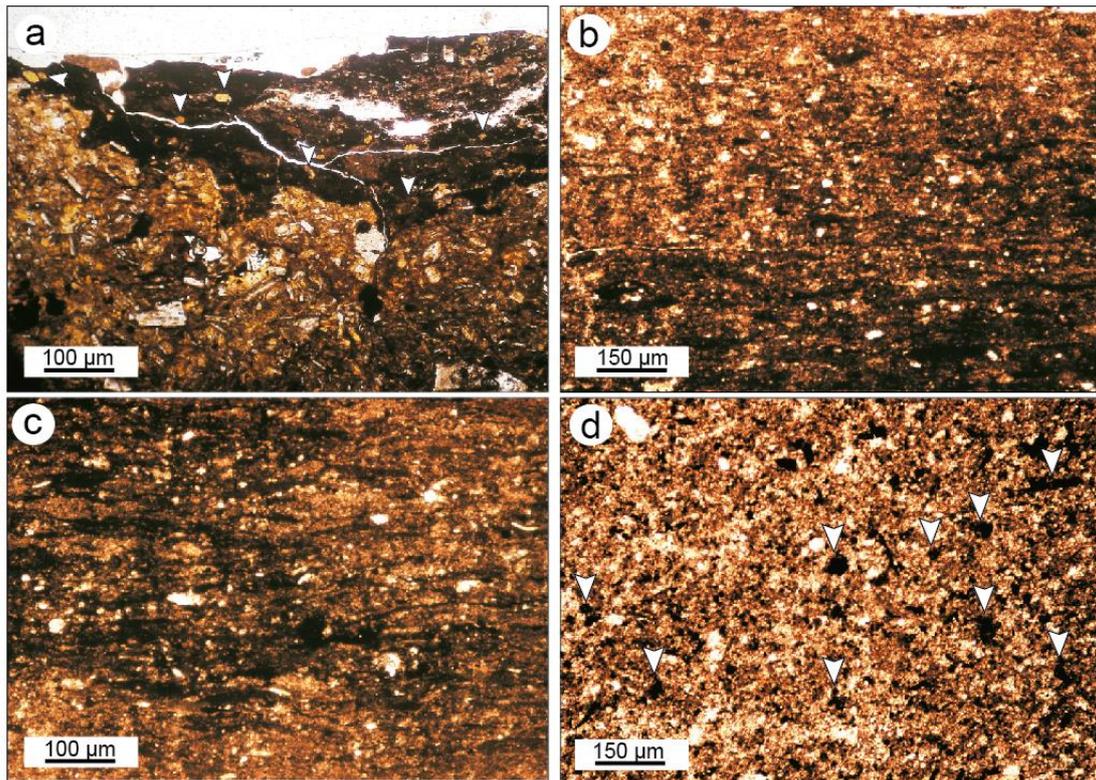


Figura 4. a) Sección delgada de una arenisca tobácea de grano fino en luz plano-polarizada. Hacia el sector superior de la muestra se observa una importante concentración de materia orgánica correspondiente a un nivel con matas microbianas. Obsérvese la presencia de clastos de arenisca tobácea flotando en la matriz orgánica (flechas blancas). b) Sección delgada de un nivel pelítico con abundantes láminas de materia orgánica de aspecto rugoso (*wavy-irregular lamination*) que muestra un mayor desarrollo hacia la base. c) Sección delgada de una arenisca tobácea rica en materia orgánica en luz plano-polarizada, donde se observan estructuras laminadas onduladas a lenticulares (*wavy-irregular lamination*) producidas por la actividad de matas microbianas. El espesor de las láminas es variable (0,05 a 0,20 mm). d) Sección delgada de una pelita con matriz carbonática en luz plano-polarizada. Se observan abundantes opacos en sectores de la muestra correspondientes a pirita framboidal (flechas blancas).

Interpretación: si bien la presencia de niveles de materia orgánica que muestran una laminación ondulada a lenticular, puede darse a partir de procesos de compactación diferencial de lentes limo-arcillosos (Schieber, 1999), los niveles de fangolitas y de areniscas de grano muy fino de la Formación Los Molles, presentan laminación ondulada en sectores en donde no hay presencia de lentes limo-arcillosos, sugiriendo que estas estructuras se habrían

producido a partir de procesos biológicos (Gerdes y Krumbein, 1987). La presencia de niveles de pelitas laminadas que incluyen granos de arenisca tobácea con sus ejes mayores dispuestos de manera paralela al plano de estratificación, flotando en una matriz orgánica, se conoce como textura de granos orientados o como *oriented grains* (Noffke *et al.*, 1997). Este tipo de arreglo es diagnóstico de la actividad de matas microbianas (Noffke, 2010), ya que no puede ser explicado como el producto derivado de un proceso de decantación. Por su parte, los granos de pequeño tamaño y sin orientación preferencial también fueron descritos por Noffke *et al.* (1997) como *mat layer-bound small grains*. Las facies pelíticas que muestran láminas ricas en materia orgánica, las cuales son mayormente de tipo amorfa y con pseudo-plegamientos, comúnmente denominada bituminita (Taylor *et al.*, 1998), representarían las fracciones orgánicas de origen marino (e.g. organismos nanoplanctónicos y nanobentónicos) que han sido degradadas por la actividad bacteriana (Holmer, 1999; Ruff *et al.*, 2014). La presencia de pirita framboidal alineada a los planos de estratificación copiando la forma de las láminas de materia orgánica, resulta de la interacción de las bacterias con los sedimentos (Sur *et al.*, 2006). Esta interacción es común en medios sedimentarios deficientes en oxígeno donde las bacterias inducen a la formación de sulfuro como componente para la formación de pirita sedimentaria (Canfield y Reisswell, 1991). El conjunto de las observaciones realizadas en los análisis de las secciones delgadas son consistentes con las reconocidas previamente en sedimentitas con típicas laminaciones de matas microbianas de ambientes modernos y fósiles (Krumbein y Cohen, 1977; Schieber, 1986; Gerdes y Krumbein, 1987; O'Brien, 1990).

Características reconocidas bajo el microscopio electrónico de barrido (MEB)

Bacterias

Descripción: las bacterias preservadas en la Formación Los Molles fueron reconocidas en niveles de pelitas negras con abundante materia orgánica constituida por tejidos leñosos resistentes vinculados a plantas terrestres. Las bacterias muestran morfología elongada y segmentada, con tamaños que varían de 2 a 6 μm , y normalmente se encuentran asociadas con EPS y pirita framboidal (Fig. 5). Tanto las bacterias como las sustancias poliméricas extracelulares son de composición silícea y fueron preservadas por reemplazo de las moléculas orgánicas originales (según el análisis EDS).

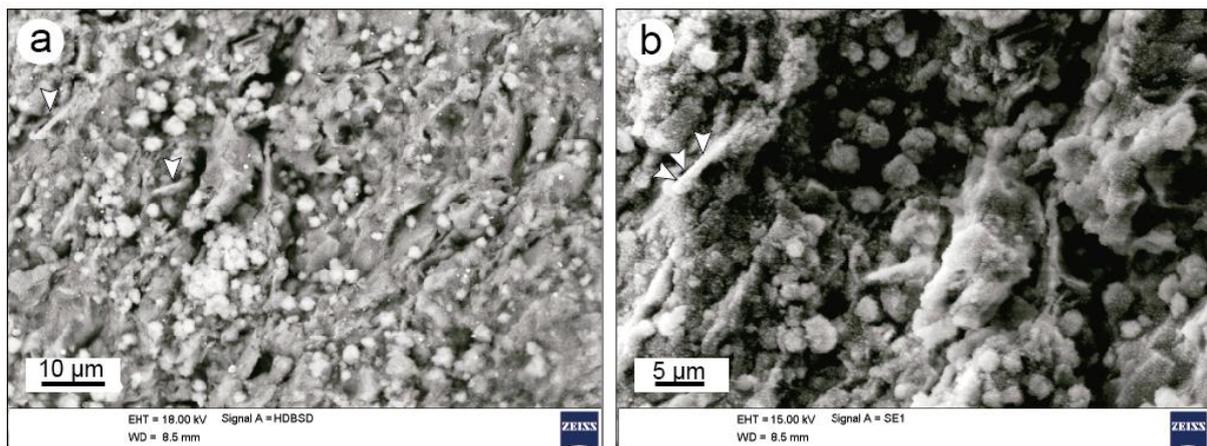


Figura 5. a) Imagen de microscopía electrónica de barrido donde se reconoce una importante concentración de pirita de hábito framboidal, EPS y la presencia de dos bacterias preservadas (flechas blancas). b) Detalle de “a” tomado con electrones secundarios donde se observa la morfología elongada y segmentada en una de las bacterias (flechas blancas) (SE-MEB).

Interpretación: el potencial de preservación de las bacterias en el registro fósil es muy bajo, debido principalmente a que sus membranas se degradan fácilmente, proceso a su vez acelerado por la actividad de otras bacterias, siendo lo más frecuente que se preserven sólo sus residuos metabólicos. Estos residuos son generados por la actividad conjunta de bacterias heterotrófas anaeróbicas reductoras de hierro y reductoras de sulfatos, y están representados

normalmente por la precipitación de pirita framboidal (Canfield y Raiswell, 1991; Canfield *et al.*, 1992; Coleman *et al.*, 1993). Las escasas bacterias preservadas en las pelitas de la Formación Los Molles se encuentran, tal como lo indican los análisis de EDS, reemplazadas por sílice. Este tipo de reemplazo es una de las formas de preservación más comunes que presentan las bacterias (Krumbein y Werner, 1983; Banfield y Hamers, 1997; Druschel y Kappler, 2015).

Sustancias poliméricas extracelulares (EPS)

Descripción: el EPS se encuentra en grandes concentraciones, comúnmente en forma de mantos, como filamentos y con formas espiculadas, por lo general asociados a niveles de pirita framboidal (Fig. 5). En algunas ocasiones el EPS se encuentra recubriendo los niveles de pirita framboidal, generando mantos con morfologías onduladas (Figs. 6a, b), mientras que en otras ocasiones recubren los cristales de pirita de manera parcial. Un aspecto muy interesante y frecuente en las muestras analizadas, es que los mantos de EPS se adelgazan y traslucen por encima de los relieves positivos formados por los framboides de pirita que se encuentran inmersos en la matriz orgánica (Figs. 6c, d). En muchas ocasiones, el EPS se adelgaza considerablemente por sobre los framboides de pirita, a tal punto que los delgados mantos adquieren la morfología irregular de la superficie de los framboides, formada por múltiples y diminutos cristales. También es recurrente la presencia de mantos de EPS con texturas caracterizadas por pequeñas oquedades con bordes facetados, a veces menos definidos o hasta redondeados, con un diámetro promedio de $\sim 5 \mu\text{m}$ (Fig. 7).

Interpretación: tanto los biofilms como las matas microbianas contienen importantes cantidades de EPS que forman una matriz orgánica mucilaginosa en donde los microorganismos pueden generar un ambiente estable, con condiciones óptimas para su crecimiento (Decho, 2000). El EPS favorece además la adhesión de los organismos a las

superficies y puede servir como floculante, uniendo pequeñas partículas de arcilla o como emulsionante ayudando a proteger sitios hidrofóbicos en la envoltura celular y permitir a los organismos cambiar entre un estado hidrofóbico y un estado hidrofílico (Stal, 2003). En las muestras de la Formación Los Molles, el EPS presenta diferentes preservaciones, siendo común encontrarlo constituyendo delgados mantos que presentan propiedades altamente adhesivas (Egan, 1987) que copian la morfología de los materiales depositados directamente por debajo, posibilitando la preservación de los mismos, principalmente pirita framboidal (Fig. 6). De mismo modo, pueden preservarse los materiales depositados sobre los mantos, actuando el EPS como trampas sedimentarias. En estos casos, es común observar calcos dejados por partículas que fueron expelidas de los mantos, conformando una textura tipo *boxwork* (Fig. 7).

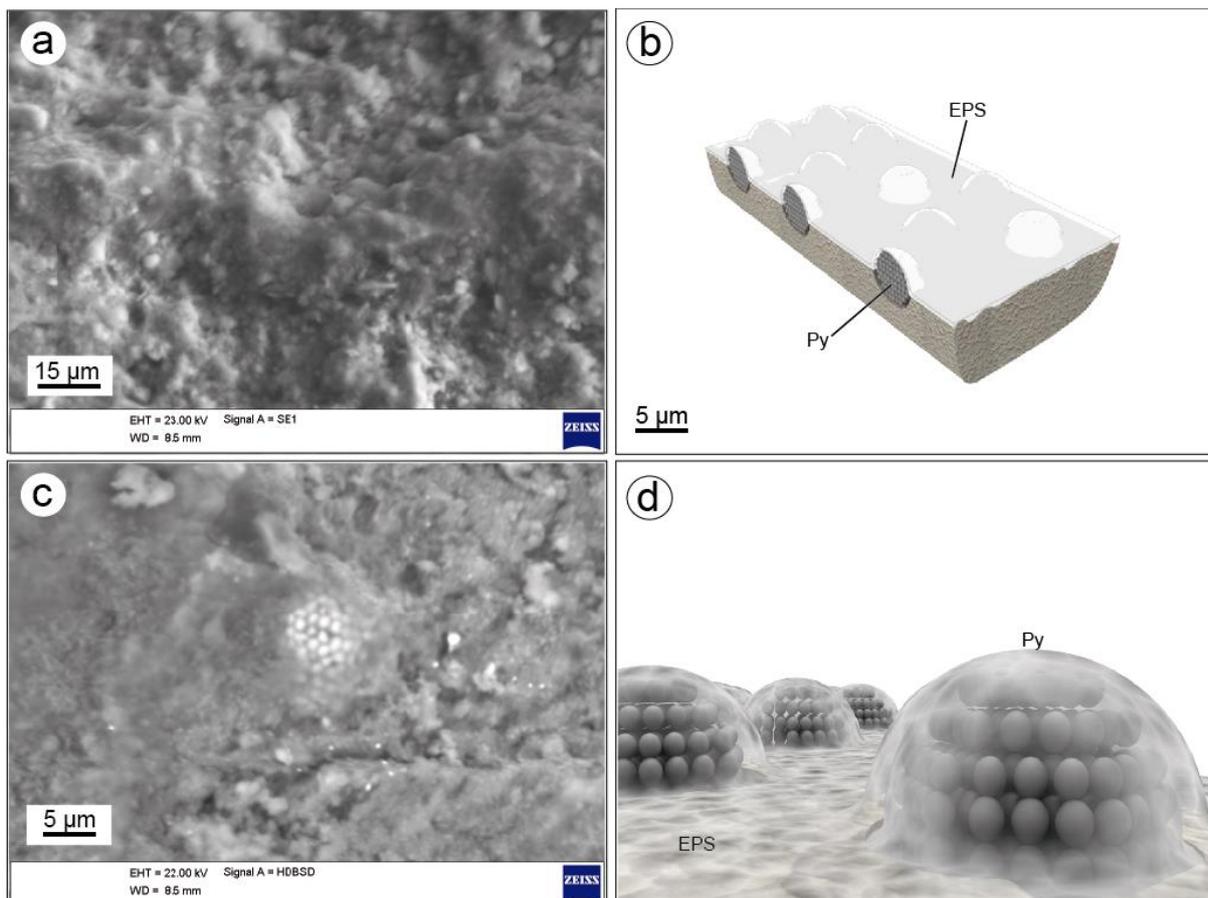


Figura 6. a) Manto de EPS ondulado recubriendo framboides de pirita (Py). Obsérvese como el delgado manto copia los relieves positivos generados por cada uno los framboides (SE-MEB). b) Modelo esquemático en donde puede observarse la relación entre los framboides de pirita y el manto de EPS. c) Manto de EPS adelgazado sobre un framboide de pirita (centro de la imagen) (BSD-MEB). d) Modelo idealizado donde se observa las irregularidades del manto de EPS y el recubrimiento de los framboides.

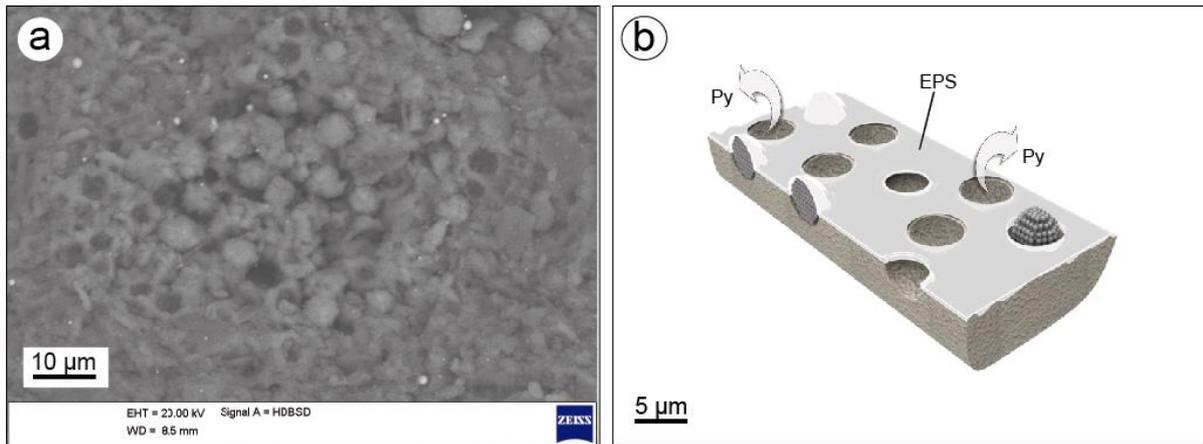


Figura 7. Textura *boxwork*. a) Poliframboides de pirita (Py) y oquedades producidas por la remoción de algunos individuos (BSD-MEB). b) Modelo esquemático en donde pueden observarse numerosas oquedades generadas a partir de la remoción de framboides (flechas), mientras que otros individuos se encuentran recubiertos por un manto de EPS, ya sea de manera parcial o total. La remoción de un framboide deja un borde bien conservado en el manto de EPS.

Pirita (FeS₂)

Descripción: se han observado importantes concentraciones de pirita en 14 de las muestras analizadas (Figs. 4d, 5, 7, 8). Estos sulfuros se presentan principalmente como agregados framboidales, microframboidales, y en menor medida como poliframboides aislados y cristales con hábito octaédrico y piritoédrico (Figs. 8a, b). Se han realizado determinaciones cualitativas y estimaciones semicuantitativas a partir de análisis EDS (Fig. 8c), y posteriormente se procesaron mapas de elementos o *EDS mapping* (Goldstein *et al.*, 2012) (Fig. 8d), que permitieron reconocer una elevada concentración de hierro y azufre que corresponde a la mineralización de sulfuros de hierro, principalmente pirita. Se ha observado

una gran cantidad de framboides con tamaños que oscilan entre 2-10 μm , siendo comúnmente de $\sim 5 \mu\text{m}$ y con morfología típicamente redondeada, constituidos por microframboides con tamaños de entre 0,5-1,5 μm , o diminutos cristales cuyo hábito no puede reconocerse fácilmente, y con un empaquetamiento muy cerrado. Los framboides se encuentran generalmente alineados a los planos de estratificación de las pelitas laminadas.

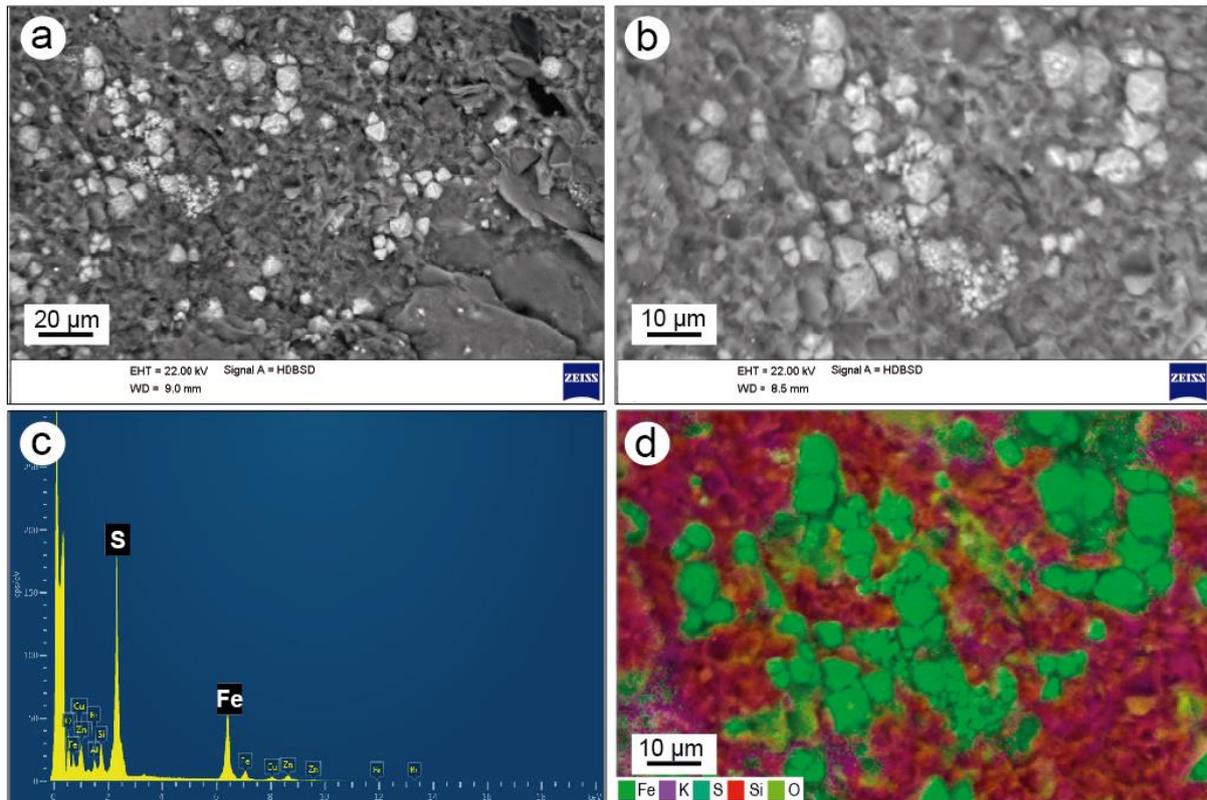


Figura 8. Concentración de pirita con distintos hábitos cristalinos. a) Se observan pequeños agregados de pirita framboidal en el centro de la imagen, junto a microframboides e individuos cristalinos del mismo sulfuro con hábito octaédrico y piritoédrico (BSD-MEB). b) Detalle de “a” en donde pueden observarse framboides parcialmente desagregados. Nótese la presencia de oquedades que quedan por la remoción de framboides (BSD-MEB). c) Espectrograma en donde se observan las elevadas concentraciones de azufre y hierro que confirman la presencia de pirita (FeS_2). d) Mapa de elementos en función de Fe, K, S, Si y O (*EDS mapping*).

Interpretación: la pirita es un mineral característico de la diagénesis temprana que se forma como resultado de la interacción de comunidades microbianas con los sedimentos (Schieber, 2002). En el ambiente marino, dentro de zonas metaestables con aguas euxínicas (anóxicas y

sulfídicas), el H₂S es producido por bacterias heterótrofas anaeróbicas sulfato-reductoras (Berner, 1984), las cuales metabolizan la materia orgánica presente en los sedimentos superficiales, reducen los sulfatos conforme oxidan al carbono orgánico, y producen piritita (FeS₂) típicamente con hábito framboidal (Baumgartner *et al.*, 2006). Cabe destacar que si bien esta morfología cristalina puede producirse abióticamente (Sweeney y Kaplan, 1973), la presencia de sustancias poliméricas extracelulares (EPS) en los sectores donde existe abundante piritita framboidal, sugiere un origen relacionado con la actividad microbiana.

Análisis de los biomarcadores

Los biomarcadores son moléculas orgánicas fósiles compuestas por carbono, hidrógeno y otros elementos con estructura compleja, que presentan poca o ninguna modificación de su molécula biológica precursora (Peters *et al.*, 2005). Estos indicadores moleculares proporcionan información relevante que permite inferir sobre las fuentes originarias de la materia orgánica y, a su vez, evaluar cambios en las estructuras moleculares o isomerización, inducidos por el estrés térmico utilizando parámetros preestablecidos, los cuales sirven para analizar la evolución térmica de la materia orgánica (Mackenzie *et al.*, 1980; Peters *et al.*, 2005). En este sentido, se realizó una evaluación de la contribución de los organismos procariontos (bacterias) en relación a los organismos eucariotas (principalmente algas y vegetales superiores), considerando la relación entre esteranos regulares y 17 α -hopanos (mayores picos detectados en las muestras), obtenidos a partir del análisis de los iones (m/z 217) y (m/z 191), respectivamente (Fig. 9). Al estudiar la relación entre hopanos y alcanos lineales de bajo peso molecular (m/z 85) se obtiene información sobre la proporción de bacterias anaeróbicas y aeróbicas. Es por este motivo que la relación entre hopanos y alcanos lineales de bajo peso molecular (n-C₁₆, n-C₁₇ e n-C₁₈) es comúnmente utilizada en estudios de evaluación de comunidades microbianas (Luo *et al.*, 2013). También fue evaluado el índice metilfrenantreno (MF-index), la relación Ts/ Tm, 22S/ 22R (hopanos extendidos) y hopanos/

moretanos que son comúnmente utilizados como indicadores de la evolución térmica (Radke, 1988; Peters *et al.*, 2005) (Fig. 9).

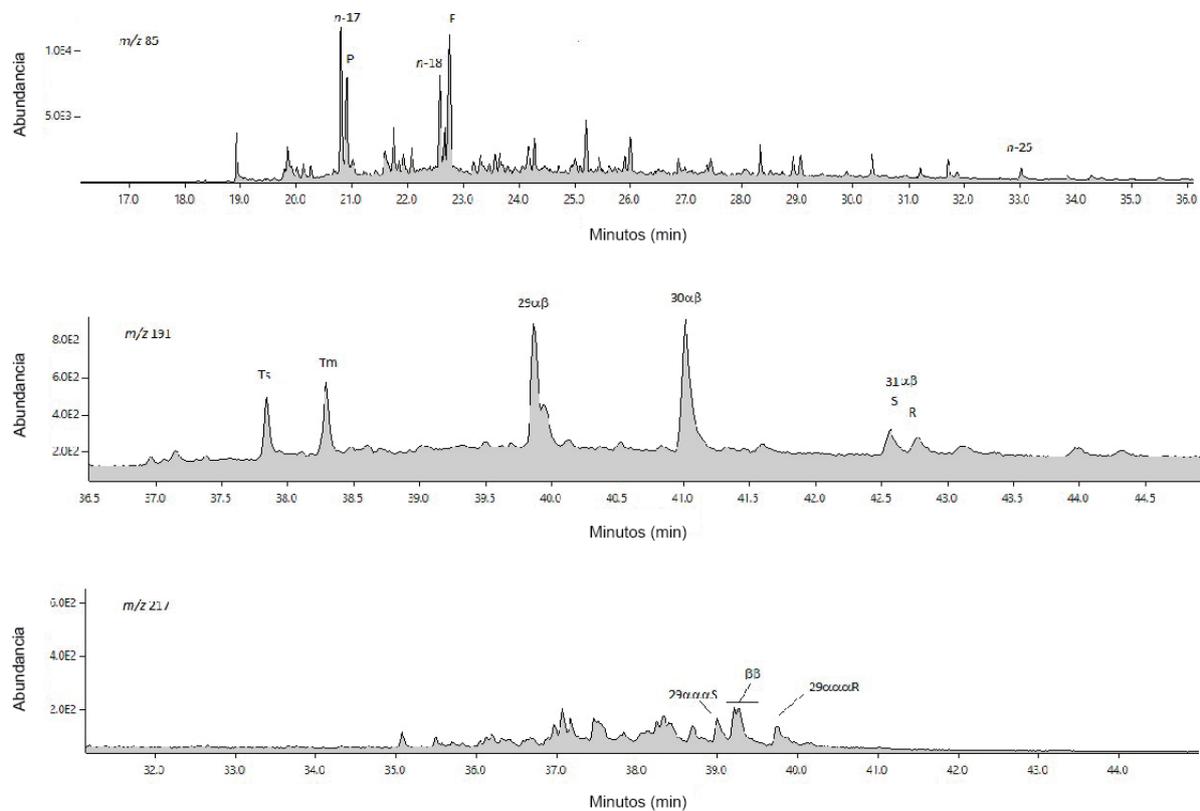


Figura 9. Iones m/z 85, 191 y 217 para una de las muestras estudiadas, donde se observa la distribución de los alcanos, terpanos y esteranos, respectivamente. La abundancia de los hopanos es cerca de 4 veces mayor que la de los esteranos, indicando una mayor proporción de organismos procaríotas. Aún así, la abundancia de los alcanos lineales $n-C_{17}$ y $n-C_{18}$ es 12,5 veces mayor que la de los hopanos más abundantes $C_{29}(\alpha\beta)$ y $C_{30}(\alpha\beta)$ y, considerando la baja proporción de esteranos regulares, sugiere la contribución de bacterias anaeróbicas.

Las muestras analizadas, correspondientes a niveles próximos a la ocurrencia de matas microbianas, presentan una relación hopano/esterano igual a 4,1; esto sugiere que para la materia orgánica preservada hubo una mayor contribución de organismos procaríotas (bacterias) en relación a los eucariotas. En los mismos niveles fue posible verificar que la abundancia de los alcanos lineales $n-C_{17}$ y $n-C_{18}$ es 12,5 veces mayor que la de los hopanos

más abundantes [$C_{29}(\alpha\beta)$ y $C_{30}(\alpha\beta)$], lo que sugiere una mayor contribución de organismos sintetizadores de alcanos lineales de bajo peso molecular, teniendo en cuenta la baja proporción de esteranos observados en las muestras. Por otro lado, la relación 22S/ 22R de los 17 α (H), 21 β (H)-homopanos (C_{31} y C_{32}), resultó en un valor superior a 1, mientras que el índice metilfrenantreno (MF-index) presentó valores de alrededor de 1,2 indicando que hubo proceso de isomerización, o que hubo estrés térmico actuante en la materia orgánica.

DISCUSIÓN

Implicancias paleoambientales y geoquímicas

Los depósitos de la Formación Los Molles expuestos en la Cordillera del Viento representan principalmente ambientes de *offshore*-plataforma integrados por espesas sucesiones de pelitas laminadas y masivas con estructuras de deformación por carga, acumuladas por procesos de decantación y floculación (Tabla I). Estos ambientes son portadores de una gran abundancia de macrofauna integrada mayormente por amonites y bivalvos, y una marcada ausencia de bioturbación. La presencia de espesos paquetes integrados por areniscas tobáceas (Tabla I) con estructuras de deslizamiento gravitacional de tipo *slumps*, sugiere que durante la estructuración de los hemigrábenes se producían desestabilizaciones de las pendientes que dieron lugar al desarrollo y evolución de corrientes de densidad. Niveles de conglomerados, areniscas tobáceas y fangolitas, acumuladas en cuerpos de geometría tabular y lenticular y portadoras de una gran concentración de materia orgánica particulada de origen continental, indican que la generación de corrientes de densidad fluvio-derivadas o hiperpicnitas, fue un proceso sumamente frecuente en la sucesión (Ponce *et al.*, 2015). Los niveles con matas microbianas han sido reconocidos solamente en sucesiones de *offshore* y en las facies más distales de sistemas de albardón de canales turbidíticos (Fig. 3). En estos niveles la ausencia

de trazas fósiles sugiere que las condiciones físico-químicas del fondo fueron marcadas por eventos de disoxia-anoxia que inhibieron el desarrollo del bentos y propiciaron el desarrollo de las comunidades microbianas reconocidas en esta contribución.

La actividad microbiana puede producir condiciones de sobresaturación localizada y precipitación de minerales dentro de la interfase agua-sedimento. Como ya se expresó anteriormente, en los niveles de matas microbianas que ocurren en la Formación Los Molles, es muy común la precipitación de pirita framboidal producto de la actividad metabólica de los microorganismos. La pirita producida por actividad bacteriana ocurre cuando los microorganismos alteran la composición geoquímica de su entorno, mediante el intercambio iónico con una solución o a partir de la producción de compuestos orgánicos e inorgánicos que generan cambios en las condiciones redox, principalmente en la interfase agua-sedimento (Chafetz y Buczinski, 1992; Fortin *et al.*, 1997). La capacidad que tienen las comunidades microbianas bentónicas de migrar verticalmente, contrarrestan a la de la tasa de sedimentación, colonizando la superficie del depósito reciente y bioestabilizándolo eficientemente gracias a la secreción de sustancias poliméricas extracelulares (Yallop *et al.*, 1994; Noffke y Paterson, 2008). En las muestras analizadas, es frecuente observar granos de cuarzo y líticos orientados que se encuentran incorporados en la materia orgánica producida por las matas microbianas, dando lugar a una micro-fábrica de tipo matriz-soportada. Este ordenamiento de los granos no puede ser explicado considerando procesos de depositación por decantación normal. Estos fragmentos serían incorporados a la mata mediante procesos de adherencia o *trapping*, un mecanismo facilitado por la concentración de sustancias poliméricas extracelulares (Noffke *et al.*, 1997). De este modo, serían incluidos gradualmente en la matriz orgánica a partir de procesos de fijación o *binding*, conforme la mata microbiana se va desarrollando (Noffke *et al.*, 1997; Gerdes *et al.*, 2000).

Diversos trabajos han evaluado los procesos de formación de la pirita framboidal, sus texturas, tamaños y relación con la materia orgánica y la actividad bacteriana (Sweeney y Kaplan, 1973; Sawlowicz, 1993; Wilkin y Barnes, 1997a; entre otros). Se sabe que las bacterias sirven como sitios de nucleación de minerales autigénicos (Ferris *et al.*, 1987), y que estos constituyen un indicador de las condiciones geoquímicas en el sedimento al momento de su depositación. En particular, la presencia de pirita framboidal indica condiciones reductoras, al menos en la interfase agua sedimento. Wilkin y Barnes (1997b) sugirieron que el tamaño de los framboides puede estar controlado por el tiempo de residencia en la interface óxica-anóxica. De esta manera, es de esperarse que el tiempo de crecimiento de los framboides sea menor en ambientes euxínicos que en ambientes óxicos-disóxicos debido a la inestabilidad hidrodinámica de las partículas de pirita en suspensión. Así, los framboides singenéticos desarrollados bajo condiciones euxínicas son pequeños y con un rango de tamaño limitado, mientras que los framboides diagenéticos desarrollados en sedimentos infrayacentes a la columna de agua óxica-disóxica presentan mayor diámetro y rango de tamaño (Wilkin *et al.*, 1996; Wilkin y Arthur, 2001), lo que explica la gran abundancia y similitud en los diámetros de los framboides de pirita presentes en la mayor parte de las muestras analizadas. También es posible que la similitud de tamaños de los framboides de pirita sea causada por una alta densidad de nucleación de sulfuros de hierro bajo condiciones euxínicas (Morse y Wang, 1996). Las matas bien desarrolladas suelen presentar un nivel inferior anóxico donde se concentran las bacterias sulfato-reductoras (Stal *et al.*, 1985; Paerl *et al.*, 2000). Estos niveles constituyen microzonas anóxicas sucesivas donde la difusión de oxígeno se ve considerablemente disminuida por efecto de la laminación y el EPS (Paerl *et al.*, 2000), favoreciendo la precipitación de minerales *in situ*, principalmente pirita en su forma más abundante, ya sean framboides aislados o agregados poliframboidales, como se ve especialmente en los niveles de pelitas laminadas más oscuros de la Formación Los Molles.

En algunas ocasiones, la precipitación de minerales puede darse por degradación de las matas microbianas o *mat-decay mineralization* ante cambios ligeros en las condiciones físico-químicas de la masa de agua (Schieber, 1999). Es común observar en las muestras analizadas, una distribución homogénea de los framboides en la mata que puede ser resultado de la compleja fábrica interna (Gerdes, 2010), o formando agregados poliframboidales regulares o irregulares que pueden estar aislados y mostrar una textura tipo *boxwork*, producto de la acumulación y posterior remoción de framboides en manto.

Al estudiar los terpanos, se observó que la mayoría de los hopanos se asocian con la molécula precursora *bacterihopaneolepolyols*, sintetizada principalmente por bacterias aeróbicas, entre ellas las metanotróficas, las heterotróficas y las cianobacterias (Ourisson y Rohmer, 1992; Innes *et al.*, 1997; Pancost *et al.*, 2000). Bacterias anaeróbicas y aeróbicas, sin embargo, sintetizan precursores de los alcanos lineales de bajo peso molecular. Así, los principales organismos que pueden contribuir con las moléculas precursoras de alcanos de bajo peso molecular, sin contribuir con precursores de hopanos, son las algas eucariotas y bacterias anaeróbicas (con algunas excepciones como *G. sulfurreducens*) (Luo *et al.*, 2013). Aunque la distribución de los alcanos lineales pudo haber sido afectada por la evolución térmica (Peters *et al.*, 2005), la baja proporción de indicadores de organismos eucariotas (esteranos) y la características de las matas microbianas de los niveles estudiados, permiten proponer que la alta abundancia de alcanos lineales de bajo peso molecular tenga su origen relacionado con las bacterias anaeróbicas. Por lo tanto, es probable que las condiciones anóxicas hayan favorecido el desarrollo de las comunidades microbianas bentónicas.

Potenciales implicancias de la presencia de matas microbianas en la generación de hidrocarburos

La geología del petróleo centra su estudio en la evaluación de las rocas generadoras de hidrocarburos, las cuales se caracterizan por la alteración que experimentan los componentes orgánicos conforme aumenta la maduración térmica (Levorsen, 1967). En la práctica, el estudio de las rocas generadoras de hidrocarburos se basa principalmente en el análisis de los remanentes orgánicos que están presentes en los sedimentos, como lo indican por ejemplo, los valores de COT, que representan de manera general, el carbono orgánico dejado en las rocas con posterioridad a la migración de los hidrocarburos (Xiaoying *et al.*, 2008). En la última década, se han propuesto algunas metodologías útiles en la evaluación de las rocas generadoras, que difieren de los modelos tradicionales y que hacen énfasis en los procesos geobiológicos (Xie *et al.*, 2007; Franco *et al.*, 2016). Estas metodologías parten de la premisa de que la producción primaria y el potencial de soterramiento de la materia orgánica, junto con la variación de las facies redox en el ambiente depositacional, son críticos a la hora de evaluar las rocas madre y permiten comprender mejor los mecanismos de transformación de la materia orgánica, derivados de la actividad bacteriana (Pflüger, 1999). En este contexto, la geobiología provee nuevos principios para descifrar los procesos dinámicos relacionados con la evolución orgánica, desde la biomasa hasta el soterramiento de la materia orgánica (Xie *et al.*, 2007). En el caso particular de las matas microbianas, se han realizado estudios sobre el comportamiento de cianobacterias y su relación con los hidrocarburos (Höckelmann *et al.*, 2009; Al-Thani y Potts, 2012; Franco *et al.*, 2016, entre otros), y si bien muchas de sus funciones fisiológicas son aún desconocidas, hay evidencias claras de que las bacterias alteran considerablemente la química de los fluidos porales, particularmente en sedimentitas de grano fino (e.g. Aharon, 2000), y que son capaces de generar diversos productos secundarios de hidrocarburos (Wakeham, 1990; Jüttner, 1991). Potts (1979) documentó la generación de

hidrocarburos (principalmente gas etileno) a partir de la concentración de abundantes niveles de matas microbianas en la laguna hipersalina *Solar Lake*, en el Golfo de Áqaba. Si bien, existe consenso de que el petróleo es producido a partir de la descomposición térmica del querógeno y que una amplia variedad de organismos planctónicos y bentónicos son los principales fijadores del carbono que los constituye (Collister *et al.*, 2004), no existen estudios que se enfoquen en la importancia que estos microorganismos podrían llegar a tener en la generación de hidrocarburos a partir de procesos termogénicos y biogénicos combinados, y su contribución al volumen acumulado de un yacimiento. En la Formación Los Molles, la recurrencia de matas microbianas sumado a las características geoquímicas de las sucesiones de pelitas, podrían haber generado condiciones favorables para que se lleven a cabo procesos de metanogénesis microbiana o la generación de productos secundarios de hidrocarburos. Al aplicar el índice metilfenantreno a las muestras asociadas con niveles cercanos a matas microbianas, los valores son consistentes e ingresan en la ventana de generación (Hunt, 1996). Para poder definir el potencial de los intervalos estratigráficos portadores de niveles con matas microbianas se sugiere realizar a futuro análisis complementarios de isótopos del $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ de la materia orgánica, microscopía de fluorescencia e hidropirólisis.

CONCLUSIONES

Las sedimentitas marinas de la Formación Los Molles, aflorantes en el flanco oriental de la Cordillera del Viento (Toarciano inferior-Bajociano inferior), están representadas principalmente por pelitas negras finamente laminadas y con alta concentración de materia orgánica, e intercalan con areniscas tobáceas y conglomerados. Esta sucesión se habría acumulado en un ambiente de plataforma a *offshore* durante el primer evento transgresivo registrado en la cuenca Neuquina. Estos depósitos se caracterizan por presentar una muy baja

diversidad y abundancia de trazas fósiles y niveles con presencia de matas microbianas bien desarrollados, reconocidos en facies distales de albardones generados por descargas hiperpícnicas y en numerosos niveles de pelitas negras laminadas acumuladas en un ambiente de *offshore*.

Los análisis de microscopía óptica y electrónica permitieron identificar características texturales propias de sectores con desarrollo de matas microbianas, entre las que se pueden mencionar una matriz orgánica con laminación ondulosa a lenticular, granos con sus ejes mayores paralelos al plano de estratificación y abundante pirita framboidal diseminada o alineada a los planos de estratificación. La pirita framboidal se presenta íntimamente relacionada a concentraciones de sustancias poliméricas extracelulares (EPS) y, en conjunto con este sulfuro, son una de las principales evidencias de la actividad bacteriana. En algunas muestras de pelitas negras laminadas se observaron bacterias muy bien preservadas, asociadas a mantos de EPS y reemplazadas por sílice.

Por medio de las técnicas de geoquímica orgánica aplicada, se constató que si bien la materia orgánica de las muestras ricas en COT y cercanas a los niveles con matas microbianas sufrió una evolución térmica significativa, los indicadores moleculares (biomarcadores) presentan un patrón bien definido, siendo correlacionables con las observaciones realizadas en el microscopio electrónico de barrido (MEB) y permitiendo definir como fuente principal de la materia orgánica preservada a organismos procariotas (bacterias anaeróbicas).

Desde el punto de vista hidrocarburífero las matas microbianas son capaces de generar diversos productos de hidrocarburos y los procesos biogénicos y termogénicos combinados pueden ser de gran relevancia en el desarrollo de un yacimiento. Por consiguiente, la integración de la información sedimentológica con los estudios geoquímicos y geobiológicos

de las pelitas negras de la Formación Los Molles, permitirá a futuro evaluar la posible vinculación de la presencia de matas microbianas con la generación de hidrocarburos.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a mi director y co-directora por sus valorables aportes y acompañamiento, a Silvio Casadío por el apoyo brindado y sus comentarios críticos los cuales sirvieron para enriquecer este trabajo, a Osvaldo Carbone, Martín Parada y Francisco Hoffman por su colaboración en las tareas de campo, a Martín Arce por sus aportes técnicos en el laboratorio de microscopía electrónica (IIPG-UNRN-CONICET), y a Francisco Bonansea por su colaboración en el modelado 3D. Parte del financiamiento para realizar estos estudios fue aportado por los proyectos “Intercambio tecnológico entre universidades de Brasil y Argentina, con aplicación en la caracterización de reservorios convencionales y no convencionales en cuenca Neuquina y cuenca del Golfo de San Jorge”- Programa PIESCI de la SPU, REDES Internacionales (convocatoria IX), PI UNRN 40-A-468 y PI UNRN 40-A-166.

LISTA DE TRABAJOS CITADOS EN EL TEXTO

Aharon, P. 2000. Microbial processes and products fueled by hydrocarbons at submarine seeps. En Riding, R.E. y Awramik, S.M. (eds.) Microbial sediments, Springer: 270-281, Berlin.

Algeo, T.J., Shen, Y., Zhang, T., Lyons, T.W., Bates, S.M., Rowe, H. y Nguyen, T.K.T. 2008. Association of 34S-depleted pyrite layers with negative carbonate $\delta^{13}\text{C}$ excursions at the

Permian/Triassic boundary: evidence for upwelling of sulfidic deep-ocean water masses. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 9: 1-10.

Al-Thani, R.F. y Potts, M. 2012. Cyanobacteria, oil - and cyanofuel?. En Whitton, B.A. (ed.) *Ecology of cyanobacteria II: their diversity in space and time*, Springer: 427-440, Netherlands.

Arregui, C., Carbone, O. y Martínez, R. 2011. El Grupo Cuyo (Jurásico Temprano-Medio) en la cuenca Neuquina. 18° Congreso Geológico Argentino, Relatorio: 77-89, Buenos Aires.

Ballent, S.C. 1987. Foraminíferos y ostrácodos del Jurásico Inferior de Argentina. *Revista del Museo de La Plata, Paleontología* 9: 43-130.

Banfield, J.F. y Hamers, R.J. 1997. Geomicrobiology: interactions between microbes and minerals. En: Banfield, J.F y Nealson, K.H. (eds.) *Reviews in Mineralogy*, Mineralogical Society of America 35: 86-122, Washington D.C.

Baumgartner, L.K., Reid, R.P., Dupraz, C., Decho, A.W., Buckley, D.H., Spear, J.R., Przekop, K.M. y Visscher, P.T. 2006. Sulfate reducing bacteria in microbial mats: changing paradigms, new discoveries. *Sedimentary Geology* 185: 131-145.

Benzerara, K., Miot, J., Morin, G., Ona-Nguema, G., Skouri-Panet, F. y Ferard, C. 2011. Significance, mechanisms and environmental implications of microbial biomineralization. *Comptes Rendus Geoscience* 343: 160-167.

Berner, D.F. 1984. Sedimentary pyrite formation: an update. *Geochimica et Cosmochimica* 48: 605-615.

Buatois, L.A. y Mángano, M.G. 2002. Ichnology of the Puncoviscana Formation in northwest Argentina: Anactuaristic ecosystems and the Precambrian–Cambrian transition. First International Palaeontological Congress, Abstracts: 25-26, Sydney.

Burne, R.V. y Moore, L.S. 1987. Microbialites: organosedimentary deposits of benthic microbial communities. *Palaios* 2: 241-254.

Canfield, D.E. y Raiswell, R. 1991. Pyrite formation and fossil preservation. En Allison, P.A. y Briggs, D.E. (eds.) *Taphonomy*, Plenum Press: 338-387, New York.

Canfield, D.E., Raiswell, R. y Bottrell, S.H. 1992. The reactivity of sedimentary iron minerals toward sulfide. *American Journal of Science* 292: 659-683.

Carmona, N.B., Ponce, J.J., Wetzel, A., Bournod, C.N. y Cuadrado, D.G. 2012. Microbially induced sedimentary structures in Neogene tidal flats from Argentina: paleoenvironmental, stratigraphic and taphonomic implications. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 353/355: 1-9.

Chafetz, H.S. y Buczynski, C. 1992. Bacterially induced lithification of microbial mats. *Palaios* 7: 277-293.

Characklis, W.G. y Wilderer, P.A. 1989. Structure and function of biofilms. Dahlem Workshop Reports. Life Sciences Research Report 46, 386 p., United Kingdom.

Cohen, Y. 1989. Photosynthesis in cyanobacterial mats and its relation to the sulfur cycle: a model for microbial sulfur interactions. En Cohen, Y. y Rosenberg, E. (eds.) *Microbial mats-physiological ecology of benthic microbial communities*, ASM: 270-281, Washington D.C.

Coleman, M.L., Hedrick, D.B., Loveley, D.R., White, D.C. y Pye, K. 1993. Reduction of Fe (III) in sediments by sulfate reducing bacteria. *Nature* 261: 436-438.

Collister, J., Ehrlich, R., Mango, F. y Johnson, G. 2005. Modifications of the petroleum system concept: Origins of alkanes and isoprenoids in crude oils: Reply. *AAPG Bulletin* 89: 1245-1250.

Costerton, J.W., Lewandowski, Z., Caldwell, D.E., Korber, D.R. y Lappin-Scott, H.M. 1995. Microbial biofilms. *Annual Reviews in Microbiology* 49: 711-745.

Cuadrado, D.G., Carmona, N.B. y Bournod, C.N. 2011. Biostabilization of sediments by microbial mats in a temperate siliciclastic tidal flat, Bahía Blanca estuary (Argentina). *Sedimentary Geology* 237: 95-101.

Decho, A.W. 2000. Exopolymer microdomains as structuring agent for heterogeneity within microbial biofilms. En Riding, R.E. y Awwramik, S.M. (eds.) *Microbial sediments*, Springer: 9-15, Berlin.

Druschel, G.K. y Kappler, A. 2015. Geomicrobiology and microbialgeochemistry. *Elements* 11: 389-394.

Egan, B. 1987. Marine microbial adhesion and its consequences. En Sleight, M.A. (ed.) *Microbes in the sea*, Wiley: 220-238, New York.

Ferris, F.G., Fyfe, W.S. y Beveridge, T.J. 1987. Bacteria as nucleation sites for authigenic minerals in a metal-contaminated lake sediment. *Chemical Geology* 63: 225-232.

Fortin, D., Ferris, F.G. y Beveridge, T.J. 1997. Surface-mediated mineral development by bacteria. *Reviews in mineralogy and geochemistry* 35: 161-180.

Franco, N., Mendonça Filho, J.G., Silva, T.F., Stojanović, K., Fontana, L.F., Carvalhal-Gomes, S.B.V., Silva, F.S. y Furukawa, G.G. 2016. Geochemical characterization of the

hydrous pyrolysis products from a recent cyanobacteria-dominated microbial mat. *Geologica Acta* 14: 385-401.

Gerdes, G. 2010. What are microbial mats?. En Seckbach, J. y Oren, A. (eds.) *Microbial mats: modern and ancient microorganisms in stratified systems*, Springer: 5-25, London.

Gerdes, G. y Krumbein, W.E. 1987. Biolaminated deposits. En Bhattacharji, S., Friedman, G.M., Neugebauer, H.J. y Seilacher, A. (eds.) *Lecture notes in Earth sciences*, Springer-Verlag: 183, Berlin.

Gerdes, G., Krumbein, W.E. y Reineck, H.E. 1991. Biolaminations: ecological versus depositional dynamics. En Einsele, G., Ricken, W. y Seilacher, A. (eds.) *Cycles and events in stratigraphy*, Springer-Verlag: 592-607, Berlin.

Gerdes, G., Klenke, T. y Noffke, N. 2000. Microbial signatures in peritidal siliciclastic sediments: a catalogue. *Sedimentology* 47: 279-308.

Goldstein, J.I. y Yakowitz, H. 1978. *Practical scanning electron microscopy*. Plenum Press, 582 p., New York.

Goldstein, J., Newbury, D.E., Echlin, P., Joy, D.C., Romig Jr, A.D., Lyman, C.E. y Lifshin, E. 2012. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: a text for biologists, materials scientists, and geologists*. Springer, 840 p., New York.

Grice, K., Twitchett, R.J., Alexander, R., Foster, C.B. y Looy, C.V. 2005. A potential biomarker for the Permian-Triassic ecological crisis. *Earth and Planetary Science Letters* 236: 315-321.

Groeber, P. 1946. *Observaciones geológicas a lo largo del meridiano 70°*. Asociación Geológica Argentina, Reimpresiones 1980, 174 p., Buenos Aires.

Gulisano, C.A., y Gutierrez Pleimling, A.R. 1995. The Jurassic of the Neuquén Basin. Neuquén Province. Secretaria de Minería de la Nación-Asociación Geológica Argentina, 111p., Buenos Aires.

Höckelmann, C., Becher, P.G., von Reuss, S.H. y Jüttner, F. 2009. Sesquiterpenes of the geosmin-producing cyanobacterium *Calothrix* PCC 7507 and their toxicity to invertebrates. *Z Naturforsch* 64: 49-55.

Holmer, M. 1999. The effect of oxygen depletion on anaerobic organic matter degradation in marine sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 48: 383-390.

Howell, J.A., Schwarz, E., Spalletti, L.A. y Veiga, G.G. 2005. The Neuquén basin: an overview. En Veiga, G.D., Spalletti, L.A., Howell, J.A. y Schwarz, E. (eds.) *The Neuquén basin, Argentina: a case study in sequence Stratigraphy and basin dynamics*, Geological Society Special Publications: 83-107, London.

Hunt, J.M. 1996. *Petroleum Geochemistry and Geology*. W.H. Freeman, 743 p., New York.

Iglesia Llanos, M.I. y Riccardi, A.C. 2000. The Neuquén composite section: magnetostratigraphy and biostratigraphy of the marine lower Jurassic from the Neuquén basin (Argentina). *Earth and Planetary Science Letters* 181: 443-457.

Innes, H.E., Bishop, A.N., Head, I.M. y Farrimond, P. 1997. Preservation and diagenesis of hopanoids in recent lacustrine sediments of Priest Pot, England. *Organic Geochemistry* 26: 565-576.

Jüttner, F. 1991. Quantitative trace analysis of volatile organic compounds. *Method Enzymol* 167: 609-616.

- Kielbowicz, A.A. 1987. Foraminíferos del Toarciano Inferior y del Aaleniano-Bajociano de la Fm. Los Molles, cuenca Neuquina, Argentina. 10° Congreso Geológico Argentino, Actas 3: 139-141, Tucumán.
- Kramers, J.W. y Rottenfusser, B.A. 1980. Techniques for SEM and EDX characterization of oil sands. *Scanning Electron Microscopy* 4: 97-102.
- Krumbein, W.E. 1983. Stromatolites: the challenge of a term in space and time. *Precambrian Research* 20: 493-531.
- Krumbein, W.E. y Cohen, Y. 1977. Primary production, mat formation and lithification: contribution of oxygenic and facultative anoxygenic cyanobacteria. En Flügel, E. (ed.) *Fossil Algae*, Springer-Verlag: 37-56, New York.
- Krumbein, W.E. y Werner, D. 1983. The microbial silica cycle. En: Krumbein, W.E. (ed.) *Microbial Geochemistry*, Blackwell Science: 125-157, London.
- Legarreta, L. y Gulisano, C.A. 1989. Análisis estratigráfico-secuencial de la cuenca Neuquina (Triásico Superior-Terciario Inferior). En Chebli, G. y Spalletti, L. (eds.) *Cuencas sedimentarias argentinas*, Serie de Correlación Geológica 6: 221-243, Buenos Aires.
- Legarreta, L., Gulisano, C.A., Uliana, M.A. 1993. Las secuencias sedimentarias jurásico-cretácicas. 12° Congreso Geológico Argentino y 2° Congreso de Exploración de Hidrocarburos, Relatorio: 87-114, Mendoza.
- Levorsen, A.I. 1967. *Geology of petroleum*. W.H. Freeman, 724 p., San Francisco.
- Llambías, E.J. y Leanza, H.A. 2005. Depósitos laháricos en la Formación Los Molles en Chacay Melehue, Neuquén. Evidencia de volcanismo jurásico en la cuenca Neuquina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 60: 552-558.

Luo, G.M., Wang, Y.B., Grice, K., Kershaw, S., Ruan, X., Algeo, T.J., Yang, H., Jia, C. y Xie, S.C. 2013. Microbial-algal community changes during the latest Permian ecological crisis: evidence from lipid biomarkers at Cili, South China. *Global and Planetary Change* 105: 36-51.

Luo, G.M., Kump, L.R., Wang, Y.B., Arthur, M.A., Yang, H., Huang, J.H., Yin, H.F. y Xie, S.C. 2010. Isotopic evidence for an anomalously low oceanic sulfate concentration following end-Permian mass extinction. *Earth and Planetary Science Letters* 300: 101-111.

Mackenzie, A.S., Quirke, J.M.E. y Maxwell, J.R. 1980. Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France-II evolution of metalloporphyrins. *Physics and Chemistry of the Earth* 12: 239-248.

Morse, J.W. y Wang, Q. 1996. Factors influencing the grain size distribution of authigenic minerals. *American Journal of Science* 296: 989-1003.

Neu, T.R. 1994. Biofilms and microbial mats. En Krumbein, W.E., Paterson, D.M. y Stal, L.J. (eds.) *Biostabilization of sediments*, Bibliotheks-Information System: 9-16, Oldenburg.

Neu, T.R., Eitner, A. y Paje, M.L. 2003. Development and architecture of complex environmental biofilms. En Krumbein, W.E., Paterson, D.M. y Zavarzin, G.A. (eds.) *Fossil and recent biofilms*, Springer: 29-45, Netherlands.

Noffke, N. 2010. *Geobiology: microbial mats in sandy deposits from the Archean Era to today*. Springer, 194 p., Berlin.

Noffke, N. y Paterson, D. 2008. Microbial interactions with physical sediment dynamics, and their significance for the interpretation of Earth's biological history. *Geobiology* 6: 1-4.

Noffke, N., Gerdes, G., Klenke, T., Krumbein, W.E. 1996. Microbially induced sedimentary structures-examples from modern sediments of siliciclastic tidal flats. *Zentralblatt für Geologie und Paläontologie Teil I*, 1995: 307-316.

Noffke, N., Gerdes, G., Klenke, T. y Krumbein, W.E. 1997. A microscopic sedimentary succession of graded sand and microbial mats in modern siliciclastic tidal flats. *Sedimentary Geology* 110: 1-6.

Noffke, N., Gerdes, G., Klenke, T. y Krumbein, W.E. 2001. Microbially induced sedimentary structures: a new category within the classification of primary sedimentary structures. *Journal of Sedimentary Research* 71: 649-656.

Noffke, N., Knoll, A.H. y Grotzinger, J.P. 2002. Sedimentary controls on the formation and preservation of microbial mats in siliciclastic deposits: a case study from the Upper Neoproterozoic Nama Group, Namibia. *Palaios* 17: 533-544.

O'Brien, N.R. 1990. Significance of lamination in the Toarcian (Lower Jurassic) shales from Yorkshire, Great Britain. *Sedimentary Geology* 67: 25-34.

Ourisson, G. y Rohmer, M. 1992. Hopanoids. 2. Biohopanoids: a novel class of bacterial lipids. *Accounts of Chemical Research* 25: 403-408.

Paerl, H.W., Pinckney, J.L. y Steppe, T.F. 2000. Cyanobacterial–bacterial mat consortia: examining the functional unit of microbial survival and growth in extreme environments. *Environmental Microbiology* 2: 11-26.

Pancost, R.D., Damste, J.S.S., de Lint, S., van der Maarel, M.J.E.C. y Gottschal, J.C. 2000. Biomarker evidence for widespread anaerobic methane oxidation in Mediterranean sediments by a consortium of methanogenic archaea and bacteria. *Applied and Environmental Microbiology* 66: 1126-1132.

Pángaro, F., Pereira, D. y Micucci, E. 2009. El sinrift de la Dorsal de Huincul, cuenca Neuquina: evolución y control sobre la estratigrafía y estructura del área. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 65: 265-277.

Parrish, J.T. y Curtis, R.L. 1982. Atmospheric circulation, upwelling, and organic-rich rocks in the Mesozoic and Cenozoic eras. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 40: 31-66.

Paterson, D.M. 1994. Microbiological mediation of sediment structure and behavior. En Stal, L.J. y Caumette, P. (eds.) *Microbial mats*, Springer: 97-109, Berlin.

Peters, K.E., Walters, C.C. y Moldowan, J.M. 2005. *The biomarker guide: biomarkers and isotopes in the environment and human history*. Cambridge University Press, 1155 p., Cambridge.

Pflüger, F. 1999. Matground structures and redox facies. *Palaios* 14: 25-39.

Ponce, J.J., Montagna, A.O. y Carmona, N.B. 2015. *Geología de la cuenca Neuquina y sus sistemas petroleros: una mirada integradora desde los afloramientos al subsuelo*. Fundación YPF-UNRN, 145 p., Buenos Aires.

Porada, H. y Bouougri, E. 2008. Neoproterozoic trace fossils vs. Microbial mat structures: examples from the Tandilia Belt of Argentina. *Gondwana Research* 13: 480-487.

Potts, M. 1979. Ethylene production in a hot brine environment. *Arch Hydrobiol* 87:198-204.

Radke, M. 1988. Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils. *Marine and Petroleum Geology* 5: 224-236.

- Ramsing, N.B., Ferris, M.J. y Ward, D.M. 2000. Highly ordered vertical structure of *Synechococcus* Populations within the one-millimeter-thick photic zone of a hot spring cyanobacterial mat. *Applied and environmental microbiology* 66: 1038-1049.
- Riccardi, A.C. 2008. El Jurásico de la Argentina y sus Amonites. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 63: 625-643.
- Riding, R. 2011. Microbialites, stromatolites, and thrombolites. En Reitner, J. y Thiel, V. (eds.) *Encyclopedia of Geobiology*, Springer: 635-654, Dordrecht.
- Ruff, S.E., Probandt, D., Zinkann, A.C., Iversen, M.H., Klaas, C., Würzberg, L., Krombholz, N., Wolf-Gladrow, D., Amann, R. y Knittel, K. 2014. Indications for algae-degrading benthic microbial communities in deep-sea sediments along the Antarctic Polar Front. *Deep Sea Research II* 108: 6-16.
- Sawlowicz, Z. 1993. Pyrite framboids and their development: a new conceptual mechanism. *Geologische Rundschau* 82: 148-156.
- Schieber, J. 1986. The possible role of benthic microbial mats during the formations of carbonaceous shales in shallow Mid-Proterozoic basins. *Sedimentology* 33: 521-536.
- Schieber, J. 1998. Possible indicators of microbial mat deposits in shales and sandstones: examples from the Mid-Proterozoic Belt Supergroup, Montana, U.S.A. *Sedimentary Geology* 120: 105-124.
- Schieber, J. 1999. Microbial mats in terrigenous clastics: the challenge of identification in the rock record. *Palaios* 14: 3-12.
- Schieber, J. 2002. Sedimentary pyrite: a window into the microbial past. *Geology* 30: 531-534.

- Scotese, C.R. 2003. Paleomap, Earth history, Jurassic. <http://www.scotese.com/jurassic.htm>
- Stal, L.J. 2003. Microphytobenthos, their extracellular polymeric substances, and the morphogenesis of intertidal sediments. *Geomicrobiology Journal* 20: 463-478.
- Stal, L.J., van Gemerden, H. y Krumbein, W.E. 1985. Structure and development of a benthic marine microbial mat. *FEMS Microbiology Ecology* 31: 111-125.
- Stolz, J.F. 2000. Structure of microbial mats and biofilms. En Riding, R.E. y Awramik, S.M. (eds.) *Microbial sediments*, Springer: 1-8, Berlin.
- Sur, S., Schieber, J. y Banerjee, S. 2006. Petrographic observations suggestive of microbial mats from Rampur Shale and Bijaiagarh Shale, Vindhyan basin, India. *Journal of Earth System Science* 115: 61-66.
- Sweeney, R.E. y Kaplan, I.R. 1973. Pyrite framboid formation; laboratory synthesis and marine sediments. *Economic Geology* 68: 618-634.
- Taylor, G.H., Teichmüller, M. y Davis, C. 1998. *Organic petrology*. Gebrüder Borntraeger, 704 p., Stuttgart.
- Vergani, G.D., Tankard, A.J., Belotti, H.J. y Welsink, H.J. 1995. Tectonic evolution and paleogeography of the Neuquén Basin, Argentina. En Tankard, A.J., Suárez, S. y Welsink, H.J. (eds.) *Petroleum basins of South America*, AAPG: 383-402, Tulsa.
- Verrecchia, E.P. 2000. Fungi and sediments. En Riding, R.E. y Awramik, S.M. (eds.) *Microbial sediments*, Springer: 68-75, Berlin.
- Volkheimer, W., Rauhut, O.W., Quattrocchio, M.E. y Martinez, M.A. 2008. Jurassic paleoclimates in Argentina, a review. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 63: 549-556.

Wachendörfer, V., Krumbein, W.E., y Schellnhuber, H.J. 1994. Bacteriogenic porosity of marine sediments: a case of biomorphogenesis of sedimentary rocks. *Bibliotheks-Information System* 1: 203-220.

Wakeham, S.G. 1990. Algal and bacterial hydrocarbons in particulate matter and interfacial sediment of the Cariaco Trench. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54: 1325-1336.

Wilkin, R.T. y Barnes, H.L. 1997a. Formation processes of framboidal pyrite. *Geochimica et Cosmochimica* 61: 323-339.

Wilkin, R.T. y Barnes, H.L. 1997b. Pyrite formation in an anoxic estuarine basin. *American Journal of Science* 297: 620-650.

Wilkin, R.T., Barnes, H.L. y Brantley, S.L. 1996. The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: an indicator of redox conditions. *Geochimica et Cosmochimica* 60: 3897-3912.

Wilkin, R.T. y Arthur, M.A. 2001. Variations in pyrite texture, sulfur isotope composition, and iron systematics in the Black Sea: evidence for late Pleistocene to Holocene excursions of the O₂-H₂S redox transition. *Geochimica et Cosmochimica* 65: 1399-1416.

Xiaoying, S., Chuanheng, Z., Ganqing, J., Juan, L., Yi, W. y Dianbo, L. 2008. Microbial mats in the Mesoproterozoic carbonates of the North China platform and their potential for hydrocarbon generation. *Journal of China University of Geosciences* 19: 549-566.

Xie, X.N., Yin, H.F. y Xie, S.C. 2007. Comparison on forward and inverse analysis methods of marine hydrocarbon source rocks. *Journal of China University of Geosciences* 32: 861-867.

Yallop, M.L., de Winder, B., Paterson, D.M. y Stal, L.J. 1994. Comparative structure, primary production and biogenic stabilization of cohesive and non-cohesive marine sediments inhabited by microphytobenthos. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 39: 565-582.

Zhong-Wu, L. y Zhong-Qiang, C. 2013. Proliferation of MISS-forming microbial mats after the late Neoproterozoic glaciations: evidence from the Kimberley region, NW Australia. *Precambrian Research* 224: 529-550.