

DETERMINACION DE MINERALES CON ESPECTROMETRIA DE RAYOS INFRARROJOS EN CUTTINGS. YACIMIENTO LA JARILLA

Ploszkiewicz, B. A.¹, Blasco, G.², Garrigou, J.³, Nullo, F.,^{3,4} Nullo, S.,² y Stinco, L. P.¹

¹ Tecpetrol S. A. Della Paolera 299, 23° Piso. 1001. Buenos Aires, Argentina.

Email: boris.ploszkiewicz@tecpetrol.com

luís.stinco@tecpetrol.com

² Newphoenix s.r.l., San Martín 551 Ap. 72, Buenos Aires, Argentina.

Email: nullo@newphoenixsrl.com

garrigou@newphoenixsrl.com

³ Universidad de Buenos Aires, Departamento de Geología

⁴ Conicet

Keywords: arcillas, determinación de minerales, cuttings

Abstract: *Determination of minerals through infrared ray-spectrometry in cuttings. La Jarilla Field.*

Mineral identification through infrared spectrometry based methods are widespread used among miners in the ore-mining exploration. The knowledge about shale content in reservoir thicknesses, the lithological correlation of wells and its unconformities in complex sedimentological settings, the mechanical behavior of the wellbore walls against drilling muds, are very closely related to the mineral composition of the rocks involved. Therefore, a qualitative discrimination of mineral content of well cuttings maybe a powerful tool in order to add valuable data to the hydrocarbon search, to help the development of gas/oil-fields and to improve the hydrocarbon production.

INTRODUCCION

Se analizaron muestras de recortes de perforación en un pozo del Yacimiento La Jarilla, área Agua Salada operada por Tecpetrol S.A. en la Provincia de Río Negro, mediante técnicas de espectrometría de reflectancia de rayos infrarrojos. Los espectros obtenidos de cada una de las muestras fueron analizados por medio de su comparación con respecto a espectros patrones de distintas especies minerales. De esta manera se identificaron cualitativamente, las especies minerales presentes y sus proporciones.

El objetivo del trabajo consistió en la aplicación de esta técnica de identificación de minerales sobre muestras de *cutting* del intervalo comprendido entre las formaciones Loma Montosa Superior y Punta Rosada, en el Yacimiento La Jarilla con el fin de establecer las relaciones mineralógicas y los cambios verticales de las secuencias, para su utilización en correlaciones laterales con otras secuencias cercanas.

En este trabajo se propone una forma de visualización de los datos junto a los perfiles de pozo y se discuten sus posibles aplicaciones tanto en la exploración como en el desarrollo y la producción de hidrocarburos.

METODOLOGIA

La espectrometría de reflectancia infrarroja (SWIR) es una técnica utilizada para la determinación de minerales en el campo geológico, de gran aplicación actual en el campo de la minería y la química.

Esta técnica espectral se basa en que la aplicación de SWIR detecta la vibración de la energía de un sólido por reflectancia molecular. En este caso se utiliza un barrido del rango de absorción entre 1,3 µm hasta 2,5 µm del espectro electromagnético.

La espectrometría de reflectancia infrarroja muestra una alta resolución espectral para la aplicación en la determinación de arcillas y otros minerales como carbonatos, sulfatos y sílice entre otros.

En el presente estudio se utilizó un espectrómetro PIMA II®, para la obtención de los espectros, determinándose con posterioridad, mediante su estudio y caracterización, la mineralogía presente.

Preparación de las muestras

En líneas generales las muestras no requieren preparación previa. Sólo se requiere que no hayan absorbido agua del ambiente ya que el agua que no forma parte de los minerales distorsiona los espectros de manera importante. Por ese motivo se procedió a un secado suave de las muestras a una temperatura que no excedió los 60°C. Para aumentar la superficie de reflectividad, sobre todo en el caso de muestras oscuras, muchas fueron molidas. La cantidad de muestra requerida no necesita ser mayor a 1 cm³. Esta toma de muestra podría realizarse *in-situ* en la cabina de control geológico, teniendo en cuenta el secado luego de la molienda si ésta fuera necesaria.

Obtención del espectro de cada muestra

Una vez separada la muestra se la expone al barrido sobre la lente del espectrómetro y se obtiene una respuesta (espectro) de las reflectancias infrarrojas de onda corta individuales para todas las longitudes de onda dentro de un rango determinado (1,3 - 2,5 µm) (Fig. 1).

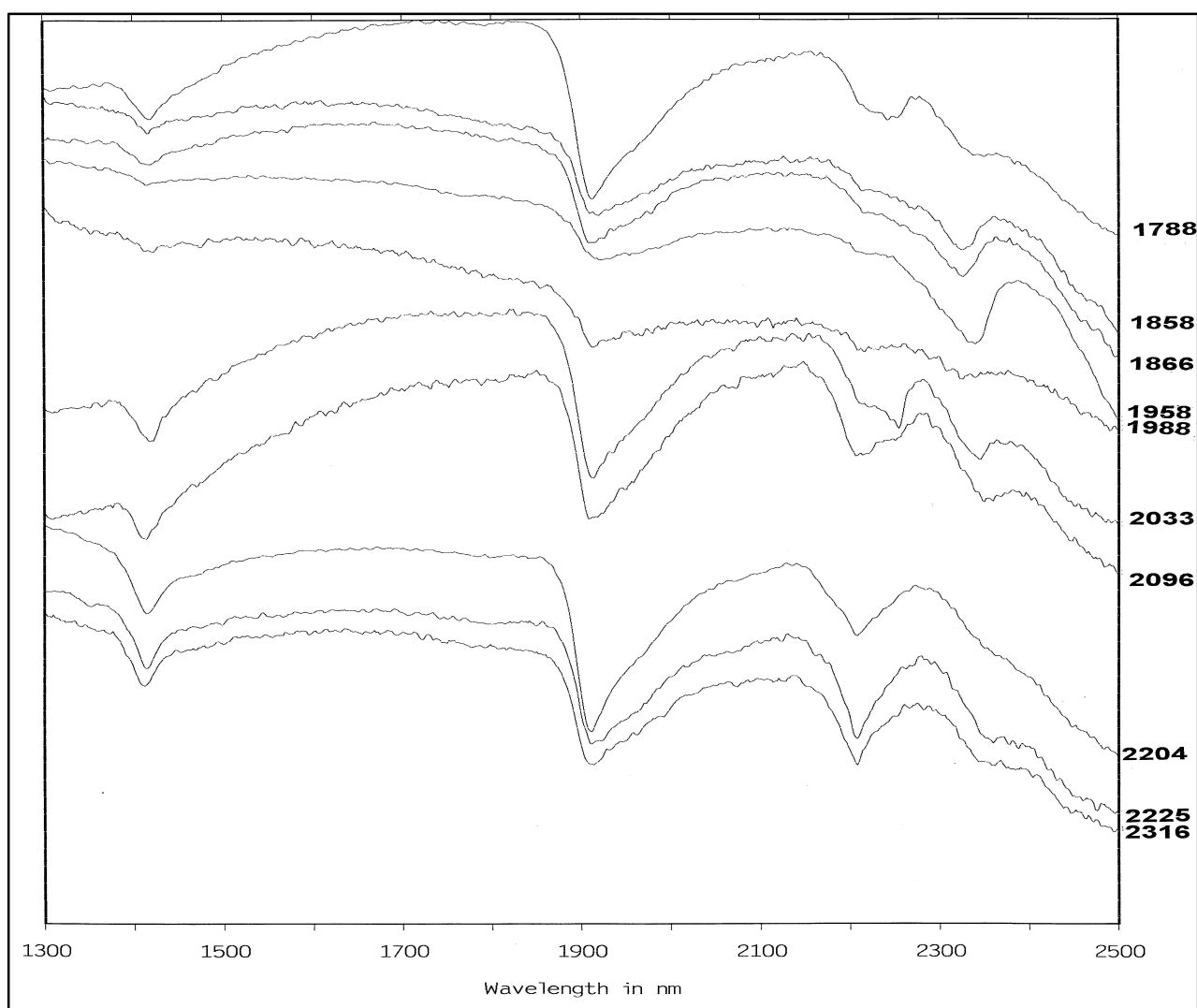


Figura 1: Algunos espectros obtenidos en muestras, característicos del pozo estudiado; illita, montmorillonita, vermiculita de la Formación Loma Montosa superior (1788). Montmorillonita, dolomita de la Formación Loma Montosa inferior (1858) y dolomita, vermiculita, montmorillonita (1866). Calcita, montmorillonita actinolita de la Formación Vaca Muerta (1958) y montmorillonita, sílice (1988). Illita, montmorillonita de la Formación Catriel (2033). Illita, halloysita, montmorillonita de la Formación Sierras Blancas (2096). Montmorillonita, halloysita de la Formación Punta Rosada superior (2204). Montmorillonita, halloysita de la Formación Punta Rosada inferior (2225) y montmorillonita, halloysita, muscovita (2316).

Determinación cualitativa de minerales

Una vez obtenido el espectro, se analiza el mismo estadísticamente determinando las asociaciones mineralógicas presentes.

Debido a que comúnmente las muestras analizadas presentan mezcla de espectros por la presencia de dos o más minerales, el análisis comparativo mediante la utilización de espectros patrones de minerales conocidos permite reconocer hasta tres minerales individuales de manera cualitativa.

En general se pueden determinar los minerales que contienen enlaces moleculares de OH, H₂O, CO₃⁻² y NH₄ (ión amonio) entre Al-OH, Mg-OH y Fe-OH.

Estas moléculas se encuentran en arcillas, cloritas, silicatos tales como epidoto, anfíboles, micas, sulfatos como alunita, jarosita, yeso, en carbonatos y en algunos feldespatos como la buggingtonita e hidróxidos como brucita y diásporo, entre otros (Clarke 1999).

Estos espectros se presentan en escala de colores con rangos desde 1300 a 2500 nm (azul, verde y rojo). El color se asocia con la intensidad de los picos y valles (Fig. 1).

En este trabajo, los espectros determinados se desplegaron de manera tal que es posible visualizarlos en continuidad vertical, como un registro de pozo y con las muestras ubicadas en su respectiva profundidad.

La utilización conjunta del perfil mineralógico, los registros de pozo y su evaluación de formaciones, propone una herramienta adicional para la correlación (Figs. 2 y 3).

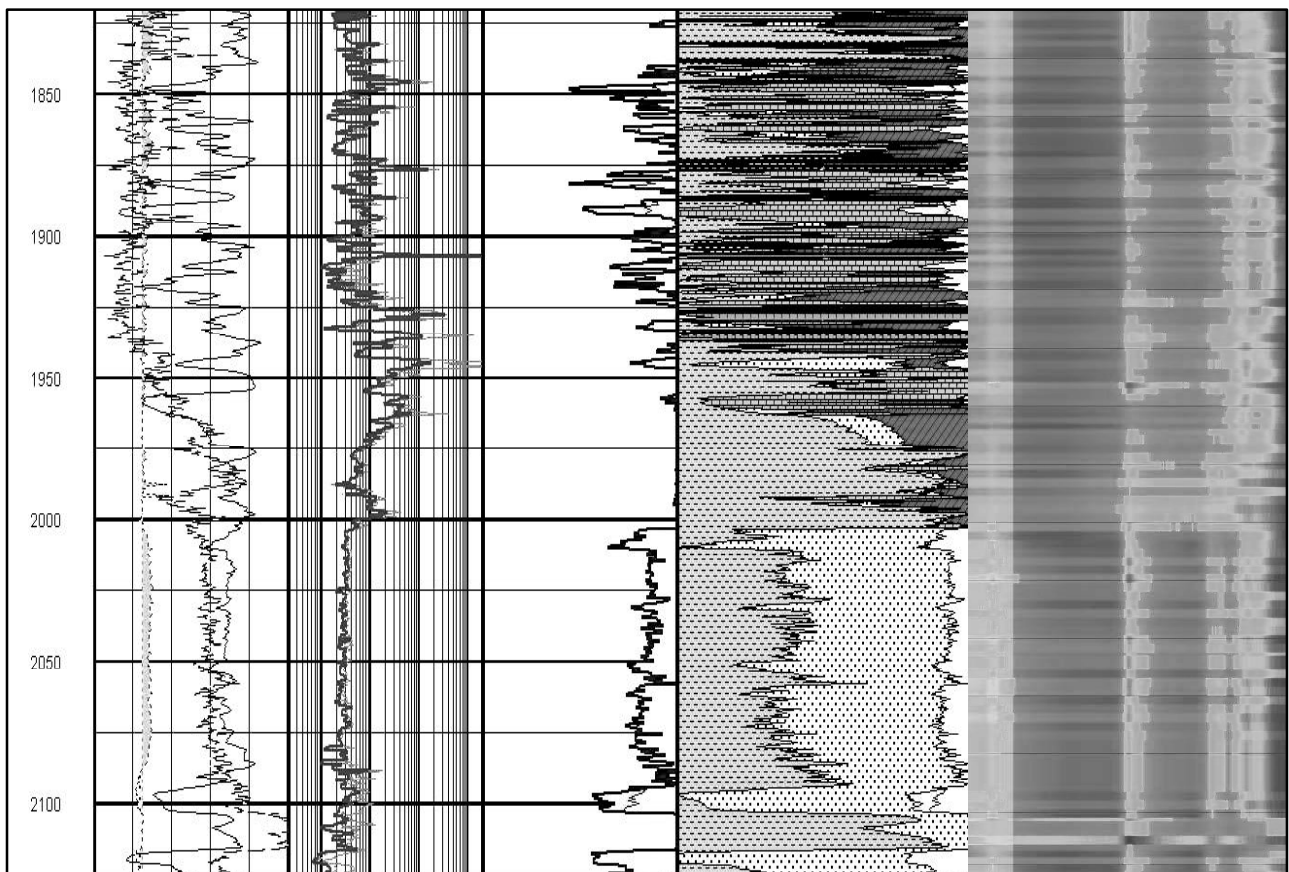


Figura 2: Evaluación de formaciones y espectrograma. Formaciones Loma Montosa, Vaca Muerta, Catriel y Sierras Blancas. De izquierda a derecha: profundidad, -GR, SP, calibre-, -resistividades-, -porosidad-, volúmenes porcentuales de minerales y porosidad-, -espectrograma (gris claro=verde, gris medio= rojo y gris oscuro=azul).

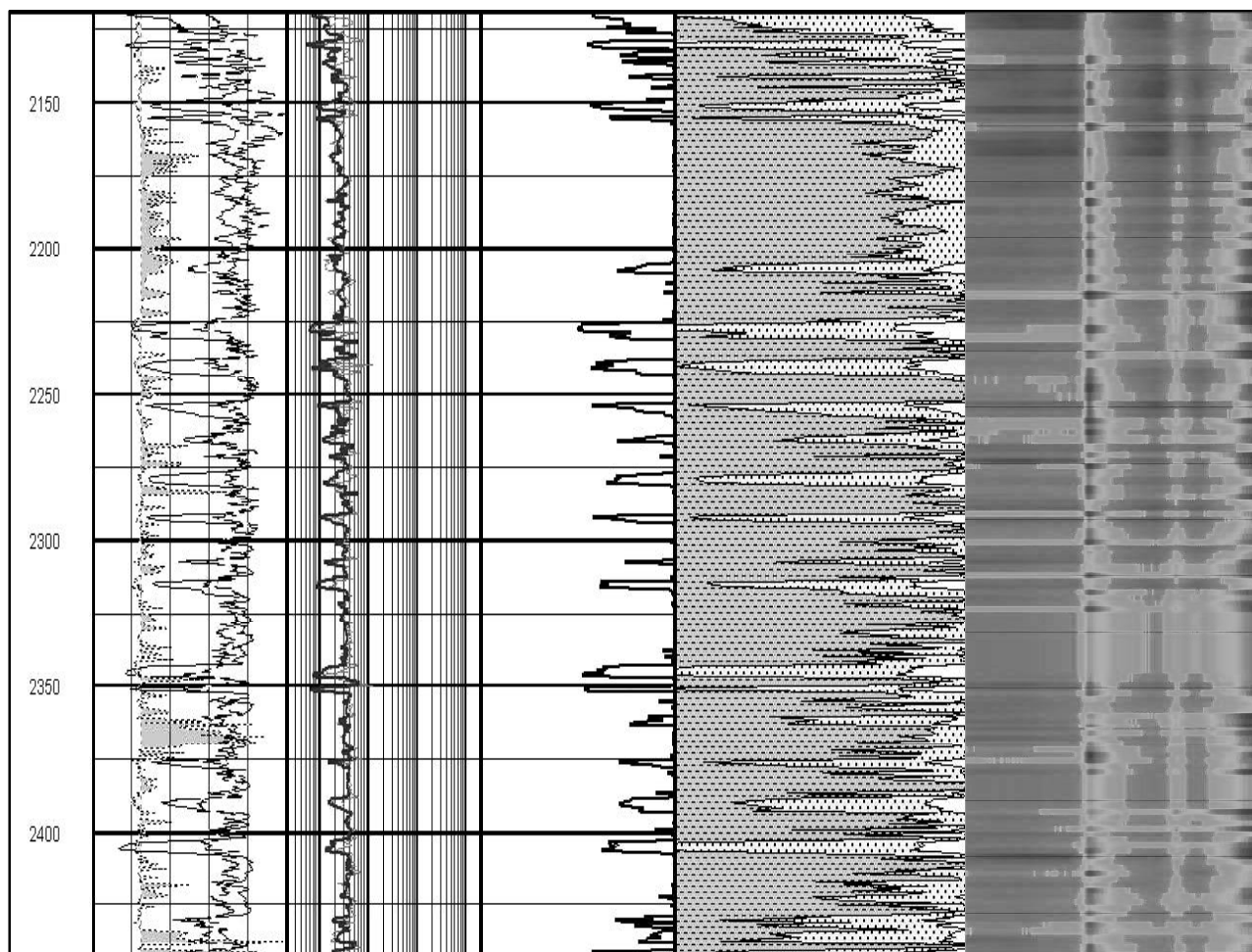


Figura 3: Evaluación de formaciones y espectrograma, Formación Punta Rosada Superior e Inferior. De izquierda a derecha: profundidad, -GR, SP, calibre, -resistividades-, -porosidad-, volúmenes porcentuales de minerales y porosidad-, -espectrograma (gris claro=verde, gris medio= rojo y gris oscuro=azul).

ALCANCES DEL METODO DE ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA

Entre los carbonatos (Gaffey 1986) las diferencias entre calcita y dolomita y sus transiciones se pueden establecer claramente debido a que presentan una diferencia característica de absorción en los 2,3 μm en los espectros obtenidos (Clark *et al.* 1993a, fig.24-a2).

La diferenciación entre las arcillas tiene excelente solución con el uso de la espectroscopía de reflectancia en el tramo de onda corta de infrarrojo y en la espectroscopía de reflectancia en general. Es posible distinguir entre montmorillonitas, caolinita, halloysita, bentonita, beidellita, etc. Un ejemplo de las diferencias entre los espectros de caolinita, halloysita y dickita puede verse en Clark *et al.* (1993a, fig.10-d2.).

El contenido de aluminio en muscovita e illita se refleja también en la posición de absorción del espectro (Clark *et al.* 1993a, fig. 18a).

La transformación de esmectita/illita en illita es un proceso relacionado con los incrementos de calor y sobrecarga que ocurren durante el soterramiento normal de una cuenca sedimentaria (Heroux *et al.* 1979). Mediante la utilización de un espectrómetro por infrarrojo es posible determinar, con rapidez y precisión, la presencia de ambas especies mineralógicas. Indirectamente puede establecerse su temperatura de estabilidad. Dentro de una misma secuencia sedimentaria, el aumento de la cristalinidad de la illita es directamente proporcional al incremento de la temperatura, siendo un índice aproximado del grado de maduración térmica alcanzado. La cristalinidad de la illita puede evaluarse mediante técnicas de espectrometría por infrarrojo. La presencia de ciertos valles en el espectro y la profundidad del valle relacionado con el agua permiten discriminar la cristalinidad y la presencia de esmectitas.

Estudios comparativos de reflectancia de vitrinita y cristalinidad de illita, como los efectuados por Guthrie *et al.* (1986) han corroborado que, en ausencia de vitrinita, la cristalinidad de la illita puede ser utilizada como medio para conocer el nivel de maduración de una potencial roca generadora.

La fijación de amonio (NH_4^+) en illitas, incluidas en sedimentos que contienen materia orgánica, puede ser también una manifestación del grado de madurez térmica alcanzada por el kerógeno. Durante la diagénesis el amonio, generado por cracking térmico, puede fijarse en arcillas por adsorción e intercambio iónico y también por la sustitución de K^+ en minerales autigénicos tales como, illitas, feldespatos o zeolitas (Williams *et al.* 1989). Una vez fijado, el amonio permanece estructuralmente ligado a los silicatos y es difícilmente removido bajo condiciones diagenéticas normales (Keeney y Nelson 1982) permitiendo de esta manera disponer de un registro estable de la historia geoquímica, luego de la migración de los hidrocarburos. A su vez, el paso de las corrientes migratorias de hidrocarburos puede dejar como huella la presencia anómala de amonio en sedimentos que han servido como vía de tránsito. La investigación de estas anomalías es posible mediante la identificación del contenido de amonio por métodos espectrométricos

MINERALOGIA DE UN POZO DEL YACIMIENTO LA JARILLA

El tramo del pozo estudiado corresponde al intervalo comprendido entre 1740 y 2446 mbbp, en el que se identificaron diferentes asociaciones mineralógicas que abarcan los siguientes minerales: cuarzo, illita, montmorillonita, calcita, dolomita, siderita, vermiculita, actinolita, halloysita, antigorita y muscovita.

Formación Punta Rosada inferior (2444-2222): La asociación mineralógica obtenida está compuesta por montmorillonita, casi siempre preponderante, trazas de antigorita, casi siempre presente y niveles bien definidos de illita o muscovita. La illita se encuentra entre 2329 y 2361, 2377 y 2417-2421 mbbp donde es preponderante. La muscovita se presenta entre 2316 y 2314 y en 2317 metros.

La sílice es abundante en algunos tramos y relevante en otros, como en la parte media de la unidad. Algunos niveles muestran trazas de sulfatos indeterminados, estos son: 2435, 2415, 2409, 2403, 2371 a 2363 y 2333 metros. Desde 2162 hasta el tope de la unidad, parte superior, se observaron niveles con algún enriquecimiento en hierro posiblemente estén asociados a la illita.

Formación Punta Rosada superior (2222-2127): la asociación está compuesta por montmorillonita, illita, halloysita, muscovita y sílice. El tercio inferior presenta solamente montmorillonita y halloysita, con preponderancia de montmorillonita. Los dos tercios superiores presentan una clara asociación de montmorillonita-illita con halloysita subordinada, con alternancia en la preponderancia entre montmorillonita e illita. La muscovita se presenta sólo en un nivel en el tope de la sección. La sílice es relevante solamente en el tercio superior y está casi ausente en los dos tercios inferiores.

Las pendientes de los espectros entre 1400 nm y 1700 nm muestran un contenido en hierro posiblemente asociado con la illita.

Formación Sierras Blancas (2127-2048): La asociación está compuesta por illita, montmorillonita, halloysita, muscovita subordinada y sílice. La illita y montmorillonita están presentes en casi todos los niveles, con clara preponderancia de la illita. Las trazas de muscovita y antigorita se restringen a la mitad inferior. La sílice está presente en toda la secuencia salvo en 2105 metros. Las pendientes de los espectros muestran un contenido en hierro posiblemente asociado con la illita.

Formación Catriel (2048-2003): Presenta una asociación de illita, montmorillonita, cuarzo y trazas de antigorita. La illita predomina netamente, la sílice esta siempre presente y las trazas de antigorita se presentan en dos niveles del tope de la unidad. La antigorita, silicato hidratado de magnesio, pertenece al grupo de las serpentinas. Hacia el techo, nivel 2009 m, el contenido en hierro es más acentuado.

Formación Vaca Muerta (2003-1955): La asociación mineralógica está compuesta por montmorillonita, carbonatos, vermiculita, actinolita, halloysita, antofilita y sílice. La montmorillonita está presente en todos los niveles, salvo en 1964 m, que es muy rico en carbonatos. Entre los carbonatos se encuentran la calcita y la dolomita, predominando solamente en la parte superior; generalmente se encuentran asociados a vermiculita o actinolita, esta última como trazas. La dolomita y la calcita están ausentes entre la base de la secuencia y el nivel de 2973 m. En la parte inferior y asociada con halloysita se observan las trazas de antigorita. La sílice está presente en todos los niveles.

En esta unidad no se han observado niveles con enriquecimiento en hierro ni niveles con presencia detectable de illita. Los niveles 2000 y 2003 m, base de la unidad, muestran un aumento en el contenido en hierro, que no se observa en ningún otro nivel de la unidad, salvo en el último nivel del techo.

Formación Loma Montosa inferior (1955-1816): La asociación cuenta con montmorillonita, carbonatos, vermiculita, actinolita, halloysita, antigorita y sílice. Se observan trazas de illita en el nivel 1952 y es importante cerca del techo. La montmorillonita está presente en casi todo el tramo. Entre los carbonatos la calcita está presente cerca de la base y el techo, mientras que la dolomita está en el resto de los niveles, salvo los de calcita. La dolomita está asociada con siderita en el nivel 1844 m. Es común que la vermiculita se asocie a la dolomita. La antigorita se presenta principalmente entre 1884 y 1874 m, luego aparece ocasionalmente hacia el techo. No presenta niveles enriquecidos en hierro, salvo en la base.

Formación Loma Montosa superior (1816-1629): La asociación de minerales está compuesta por: illita, montmorillonita, carbonato, actinolita, antigorita y sílice. La illita está presente entre 1803 y 1785 m y es relevante; se asocia a montmorillonita y a siderita. La dolomita se presenta solamente en un nivel cerca de la base al igual que la actinolita. La antigorita se presenta cerca de la base y entre 1776 y 1763 metros. Presenta varios niveles enriquecidos en hierro, especialmente los correspondientes con la presencia de siderita (coincidentes con la illita) cerca de la base, la actinolita también es un mineral con alto contenido en óxido de hierro. El aumento de hierro en niveles superiores a estos, no está asociado ni a illita ni a carbonatos.

CONCLUSIONES

Se obtuvo un elemento adicional de correlación práctico y rápido (Figs. 2 y 3). Si bien muchos de los minerales identificados ya se conocían por medio de otros métodos analíticos, muchos fueron determinados con mayor precisión, y/o corregidos (Fig. 4).

Otros se establecieron por primera vez. Los cambios verticales en la composición de las arcillas coinciden con las principales discontinuidades litológicas y formacionales.

- Las secciones carbonáticas de la Formación Loma Montosa superior se distinguen de forma clara de las secuencias dolomitizadas de la Formación Loma Montosa inferior, coincidentemente con la descripción litológica de la columna atravesada. Según esta última, existe una predominancia de dolomías entre los niveles 1840 y 1920 mbbp (Figs. 2, 3 y 4).
- La identificación de muestras con alto contenido en Fe, utilizando la espectroscopía de reflectancia, coincide con los niveles descritos como piritizados u oxidados en la descripción litológica-petrográfica convencional hacia la base de la Formación Vaca Muerta y algunos intervalos en la Formación Loma Montosa superior (Fig. 4), en estos últimos también se destaca la presencia de antigorita, aquí determinada.
- Los minerales cloríticos identificados como cemento intergranular en los estudios petrográficos de la Formación Catriel, estarían identificados como antigoritas en las muestras estudiadas en el presente trabajo.
- La variación mineralógica observada entre las muestras de la Formación Punta Rosada superior, con presencia de halloysita y la Formación Punta Rosada inferior con predominio de montmorillonita y presencia de muscovita, reflejaría una mayor participación volcánica en los sedimentos por debajo de los 2260 mbbp, como se desprende de la descripción petrográfica.
- La presencia de halloysita perteneciente al grupo de las caolinitas, en las muestras de la Formación Punta Rosada, estaría relacionada con el origen continental de estas sedimentitas. La halloysita frecuentemente se corresponde con fenómenos de meteorización.
- La identificación de sulfatos indeterminados en la Formación Punta Rosada Inferior coincide con secuencias arenosas y conglomerádicas de matriz tobácea.
- La determinación de minerales guía asociados a discordancias o secuencias sedimentarias constituye una útil herramienta de correlación. A menudo los niveles con enriquecimiento en hierro se corresponden con discordancias.

	Cutting	Y	CA	DO	Fe	GL	Sh	Sio	CL	Muestra	CA	DO	SID	ILL	MT	Ver	Act	HA	AN	Mu	Qz
Fm. Loma Montosa Superior	1740	*	♦				♦			bo1740					♦						
	1743	*	♦				♦			bo1743					♦						
	1746	*	♦				♦			bo1746					♦						
	1749	*	♦				♦			bo1749					♦						
	1752	*	♦				♦			bo1752					♦						
	1755	*	♦				♦			bo1755					♦						
	1758	*	♦				♦			bo1758					♦						
	1761	*	♦		*					bo1761					♦						
	1764	*	♦			*				bo1764					♦						
	1767	*	♦			*				bo1767					♦						
	1770	*	♦			*				bo1770					♦						
	1773	*	♦	*		*				bo1773					♦				*		
	1776	*	♦	*		*				bo1776					♦				*		
	1779	*					♦			bo1779					♦						
	1782	*					♦			bo1782					♦						
	1785	*								bo1785					♦	*					
	1788	*						♦		bo1788			*	♦	*						
	1791	*						♦		bo1791			*	♦	*						
	1794	*						♦		bo1794			*	♦	*						
	1797	*						♦		bo1797			*	♦	*						
Fm. Loma Montosa Inferior	1800	*	*	*			♦			bo1800					♦	*					
	1803	*								bo1803			♦	*	*						
	1806	*	*	*			♦			bo1806					*						
	1809	*	*	*			♦			bo1809					♦						
	1812	*	♦	*		*				bo1812					♦				*		
	1815	*	♦	*		*				bo1815	*				♦		*				
	1818	*		♦						bo1818					♦				*		
	1821	*		*			♦			bo1821					♦						
	1824	*					♦			bo1824					♦			*			
	1827	*					♦			bo1827					♦			*			
	1830	*		*			♦			bo1830					♦	*					
	1832	*					♦			bo1832				♦	*						
	1834	*					♦			bo1834					♦			*			
	1836	*								bo1836				♦	*						
	1838	*		*			♦			bo1838	*				♦	*					
	1840	♦		*			*			bo1839					♦						
	1842	*								bo1840		*			♦						
	1844	*	*	♦						bo1842					♦			*			
	1846	♦	*	*						bo1844	*	♦	*	*	*						
	1848	♦	*	*						bo1846					♦			*			
1850	*	*	♦						bo1848	*				♦			*				
1852	C	*		♦					bo1850	*				♦			*				
1854	C	*		♦					bo1852	*				♦			*				
1856	*	♦	*		*				bo1854	*				♦			*				
1858	*	*	♦						bo1856	*				♦			*				
1860	*		*			♦			bo1858	*				♦			*				
1862	C	*	*	♦					bo1860	*				♦	*		*				
1864	*	*	♦						bo1862	*				♦	*		*				
1866	*	*	♦						bo1864	♦				♦	*		*				
1868	*	*	♦						bo1866	♦				♦	*		*				
1870	*	*	♦			*			bo1868	*				♦	*		*				
1872	*	*	♦			*			bo1870	♦				♦	*		*				
1874	*	*	♦			*			bo1872	♦				♦	*		*				
1876	♦								bo1874	*				*				♦			
1878	C	*	♦			*			bo1876	*				*	♦		*		*		
1880	*	*	♦						bo1878	*				*	♦		*		*		
1882	*	♦	*						bo1880	*				*	♦		*		*		
Fm. Loma Montosa Inferior	1884	♦	*	*						bo1882	*				*	♦		*		*	
	1884	♦	*	*						bo1884						♦		*		*	
	1886	*	♦	*						bo1886	*				*	♦		*			
	1888	*	♦	*						bo1888	*				*	♦		*			
	1888	*	♦	*						bo1888	*				*	♦		*			
	1890	*	♦	*						bo1890	*				*	♦		*			
	1892	C	*	♦	*					bo1892	*				*	♦	*	*			
	1894	♦	*	*						bo1894	*				*	♦	*	*			
	1896	C	*	♦	*					bo1896	♦				*	*	*	*			
	1898	*		♦						bo1898	*				*	*	*	*			
	1900	*	*	♦						bo1898	*				*	*	*	*			
	1902	*		♦						bo1900	*				*	*	*	*			
	1902	*		♦						bo1902	*				*	♦	*	*			
	1904	*		♦						bo1904	*				*	♦	*	*			
	1906		♦	*	*					bo1906	*				*	♦	*	*			
	1908	*		♦	*					bo1908	*				*	♦	*	*			
	1910	*		♦	*					bo1910	♦				*	♦	*	*			
	1912	C	*	♦	*					bo1912	♦				*	*	*	*			
	1914	*		♦	*					bo1914	♦				*	*	*	*			
	1917	*	*	♦	*					bo1917	*				*	♦	*	*			
1920	*	*	♦	*					bo1920	*				*	♦	*	*				
1923	♦	*				*			bo1923	*				*	♦	*	*				
1926	♦	*				*			bo1926	*				*	♦	*	*				
1929	*		♦	*		*			bo1929	*				*	♦	*	*				
1932	*		♦	*		*			bo1932	*				*	♦	*	*				
1935	♦	*				*			bo1935	*				*	♦	*	*		*		
1938	C	*	♦	*					bo1938	*				*	♦	*	*		*		
1941	*	*				♦			bo1941	*				*	♦	*	*		*		
1944	*		♦	*					bo1944	*				*	♦	*	*		*		
1947	*	♦	*						bo1947	*				*	♦	*	*		*		
1950	C	*	♦	*					bo1950	*				*	♦	*	*		*		
Fm. Vaca Muerta	1952	*								bo1952	*			*	♦	*	*	*		*	
	1954	*								bo1954	*			*	♦	*	*	*		*	
	1956	*	♦	*						bo1956	*			*	♦	*	*	*		*	
	1958	*	♦	*						bo1958	♦			*	♦	*	*	*		*	
	1960	*		♦	*					bo1960	*			*	♦	*	*	*		*	
	1962	*	♦	*						bo1962	*			*	♦	*	*	*		*	
	1964	*	*	♦	*					bo1964	*	♦	*	*	♦	*	*	*		*	
	1966	*	♦	*	*					bo1966	*			*	♦	*	*	*		*	
	1968	*	♦	*	*					bo1968	*			*	♦	*	*	*		*	
	1970	*	♦	*			*			bo1970	*			*	♦	*	*	*		*	
	1973	*	♦	*		*				bo1973	*			*	♦	*	*	*		*	
	1976	*		♦	*					bo1976	*			*	♦	*	*	*		*	
	1979	*	♦	*			*			bo1979	*			*	♦	*	*	*		*	
	1982	*	♦	*		*				bo1982	*			*	♦	*	*	*		*	
	1985	*	♦	*			*			bo1985	*			*	♦	*	*	*		*	
	1988	*	*	*			♦			bo1988	*			*	♦	*	*	*		*	
	1991	*	*	*			♦			bo1991	*			*	♦	*	*	*		*	
	1994	*	*	*			♦			bo1994	*			*	♦	*	*	*		*	
	1997	*	*	*	*		*		*	bo1997	*			*	♦	*	*	*		*	
	2000	*	♦	*	*				*	bo2000	*			*	♦	*	*	*		*	
Fm. Catriel	2003	*	*			</															

Digital Spectral Library: Version 1 (0.2 to 3.0 μ m).U.S. Geological Survey, Open File Report 93-592.

Clark, R.N., G.A. Swayze, y A. Gallagher, 1993a, Mapping Minerals with Imaging Spectroscopy, *U.S. Geological Survey, Office of Mineral Resources Bulletin 2039*, pp. 141-150.

Gaffey, S.J., 1986. Spectral reflectance of carbonate minerals in the visible and near-infrared (0.35-2.55 nm): Calcite, aragonite and dolomite. *American Mineralogist*, 71: 151-162.

Guthrie J. M., Houseknecht D. W. y Johns W. D., 1986. Relations among vitrinite reflectance, illite crystallinity, and organic geochemistry in carboniferous strata, Ouachita Mountains, Oklahoma and Arkansas: *American Association Petroleum Geologist, Bulletin 70* (1): 26-33.

Heroux Y., Chagnon A. y Bertrand R., 1979. Compilation and correlation of major thermal maturation indicators: *American Association Petroleum Geologist, Bulletin 63*: 2128-2144.

Keeney D. R. y Nelson D. W., 1982. Nitrogen-inorganic forms: in Methods of soil analysis part 2, Page A.. L., Miller R. H., Keeney D. R. , eds., *American Society Agronomy, Soil Science, Soc. Amer.*, Madison, Wisconsin, 643-698.

Williams B. W. y Ferrell R. E., Jr, 1991. Ammonium substitution in illite during maturation of organic matter: *Clays and Clay Minerals*, 39 (4): 400-408.