

EXPLORACIÓN GEOQUÍMICA EN EL *OFFSHORE* ARGENTINO: SECTOR NORTE DE LA CUENCA ARGENTINA

Alejandro Gómez Dacal^{1,3}, Fabián Brea¹, Ofelia Silio², Sebastián Principi^{1,3}, Fermín Palma^{1,3}, Néstor Bolatti²

1: YPF Tecnología S.A. (Y-TEC). alejandro.dacal@ypftecnologia.com, fabian.a.brea@ypftecnologia.com

2: YPF S.A. ofelia.silio@ypf.com, nestor.bolatti@ypf.com

3: Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). fermin.i.palma@gmail.com, sebaprincipi@gmail.com

Palabras clave: offshore, exploración geoquímica, isótopos estables, cromatografía

ABSTRACT

Surface geochemical analyses is an important tool for the exploration of areas without well data, even in offshore basins. In the Pampa Azul Project framework, Y-TEC and CONICET signed an agreement to study the Argentine Continental Margin with seafloor geochemistry. This paper describes the results obtained from the samples taken in the north sector of the offshore Argentina Basin during the YTEC-GTGM 4 cruise onboard the R/VAustral in 2019.

Thirty-three samples of three different areas were collected: north, central and south. These were analysed by organic geochemistry, gas chromatography (free and occluded/adsorbed gas), stable isotopes and energy-dispersive X-Ray fluorescence (ED-XRF) to identify the presence of seeps and differentiate them from the sedimentary dynamic features.

The results obtained show that the highest values of total organic carbon (TOC) are in the northern area and are related to the sedimentary accumulation. All the results obtained by organic geochemistry are poor and do not show anomalies related to seeps.

The origin of occluded/adsorbed gases is thermogenic and related to oil, with the best accumulations located in the southern area. Based on the stable isotope analysis the maturity of the hydrocarbons is in the oil window. Furthermore, no secondary and mixing processes have been interpreted in the deeper samples analysed by stable isotopes.

The ED-XRF shows that the high values of redox-sensitive proxies are in the northern area, coincident with the best TOC values. On the other hand, the higher carbonate productivity proxies are in the southern area coincident with the most mature kerogens.

Although a larger number of samples is necessary to make more robust conclusions, it is possible to determine potential directions of increasing migration distance. In central and southern areas, the distance increases from northeast to southwest while in the southern area the distance increases from south to north. In frontier areas without well data, this kind of information is very important to reduce exploratory risks.

INTRODUCCIÓN

En el marco de la Iniciativa Pampa Azul; Y-TEC y CONICET celebraron un acuerdo de trabajo para ejecutar campañas oceanográficas en el margen continental argentino, utilizando el Buque

Oceanográfico Austral (BOA). Los datos relevados y las muestras recolectadas son estratégicas para reducir el riesgo exploratorio en el *Offshore* argentino, que posee un área prospectable de unos 600.000 km² con potencial de albergar importantes recursos hidrocarburíferos.

El análisis de geoquímica de superficie del sedimento marino se utiliza para estudiar las características de los sistemas petroleros en el subsuelo. Esto es debido a que tanto las rocas generadoras como los reservorios, filtran hidrocarburos líquidos y gaseosos naturalmente desde el subsuelo hasta el fondo marino. Para poder estudiar estas manifestaciones, se tomaron muestras del sedimento del lecho durante las campañas a bordo del BOA. Posteriormente, se analizaron mediante geoquímica orgánica, cromatografía mediante HLS (gases adsorbidos y ocluidos) y headspace (HDSP), isótopos estables y fluorescencia de rayos X de energía dispersiva (FRX-ED), combinando las capacidades técnicas de DTP laboratorios e Y-TEC.

En el siguiente trabajo se presenta la información relevada durante la Campaña YTEC-GTGM 4 (Fig. 1), realizada durante el año 2019. Los principales objetivos relacionados a la detección de hidrocarburos fueron:

- Caracterizar geoquímicamente la fracción orgánica presente en los sedimentos con el objetivo de identificar su origen, acumulaciones anómalas y reconocer hidrocarburos migrados.
- Estudiar las concentraciones, relaciones moleculares e isotópicas de los gases presentes en los sedimentos, con especial énfasis en el reconocimiento de evidencias de generación y migración de hidrocarburos.
- En caso de reconocerse hidrocarburos migrados, establecer su distribución, origen, madurez e inferir vías de migración, así como los procesos secundarios que afectaron a los mismos.
- Analizar geoquímicamente la fracción inorgánica de los sedimentos para caracterizar la oxigenación, y productividad carbonática del ambiente en el cual dichos sedimentos fueron depositados.
- Integrar los resultados obtenidos de las distintas disciplinas con el objetivo de discriminar los rasgos propios de la dinámica sedimentaria de aquellos que reflejen la influencia de los hidrocarburos migrados.

Los resultados interpretados resultan fundamentales ya que la zona estudiada se ubica en el Talud Argentino Norte (Fig. 1), cuya área se caracteriza por la ausencia de perforaciones que hayan confirmado la presencia de un sistema petrolero en aguas profundas. De esta forma, la integración de las disciplinas posibilitó un análisis robusto en un área poco explorada, así como un importante antecedente para la discriminación de los rasgos propios de la dinámica sedimentaria de aquellos que reflejen la influencia de los hidrocarburos migrados.

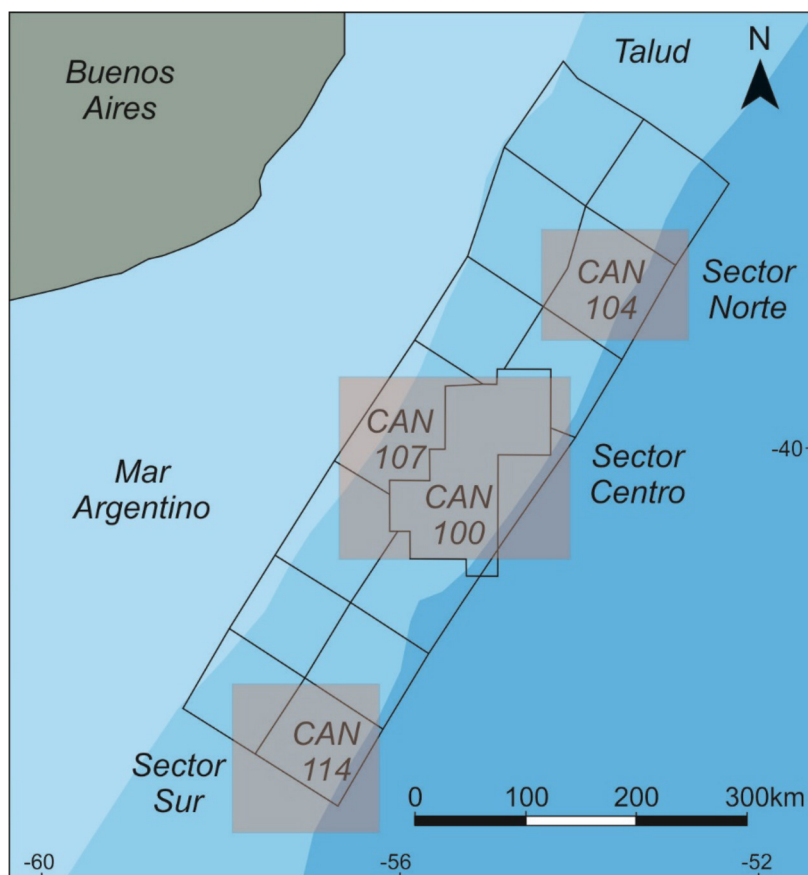


Figura 1. Mapa del talud del Margen Continental Argentino Norte con ubicación de los sectores estudiados durante la campaña YTEC-GTGM 4.

METODOLOGÍA

El muestreo se efectuó durante la campaña oceanográfica YTEC-GTGM 4, coordinada por el Grupo de Trabajo de Geología Marina de Pampa Azul (GTGM). Allí se realizaron un total de treinta y tres tomas en tres sectores seleccionados del talud del Margen Continental Argentino: norte, centro y sur (Fig. 1). Se utilizaron dos metodologías distintas para la extracción de las muestras del fondo marino: *Gravity Corer* y *Box Corer* (Fig. 2).

Las muestras de *Gravity Corer* (GC) consisten en testigos cilíndricos de 95 mm de diámetro y longitud variable (máxima 7 m) dada por el tamaño de grano y compactación del suelo del sitio, siendo los lugares con sedimento más finos los de mayor penetración. Una vez que el equipo llega a cubierta, el testigo es cortado en tramos de 1 m que se identifican con pares de letras: el tramo más profundo (que es lo primero que se recupera) se identifica con la sigla AB, y si hay más de un metro recuperado se continúa con: BC, CD, DE, etc.

El *Box Corer* (BC) es una herramienta de muestreo del fondo marino superficial la cual fue diseñada para lograr una perturbación mínima de la superficie del sedimento. Las dimensiones

de la caja utilizada son de 0,5 m x 0,5 m, y profundidad de 0,6 m lo que indica un volumen de muestreo de 0,15 m³.

En el laboratorio de geología del BOA se realizaron los submuestreos para los distintos estudios (Fig. 3). Por un lado, se extrajo ~200 cm³ de sedimento del tope de los tramos más basales y se los colocó en frascos Iso-Jar® con agua destilada (considerando dejar unos centímetros de espacio de aire) y 10 gotas de cloruro de benzalconio (Principi *et al.* 2020), siendo almacenadas en la cámara de frío a 5°C. Por otro lado, se cortó el testigo en dos mitades: 'Archivo' y 'Working', extrayendo de la sección 'Working' submuestras para análisis geoquímico que son almacenadas en cámara fría a -18°C (Principi *et al.* 2020).

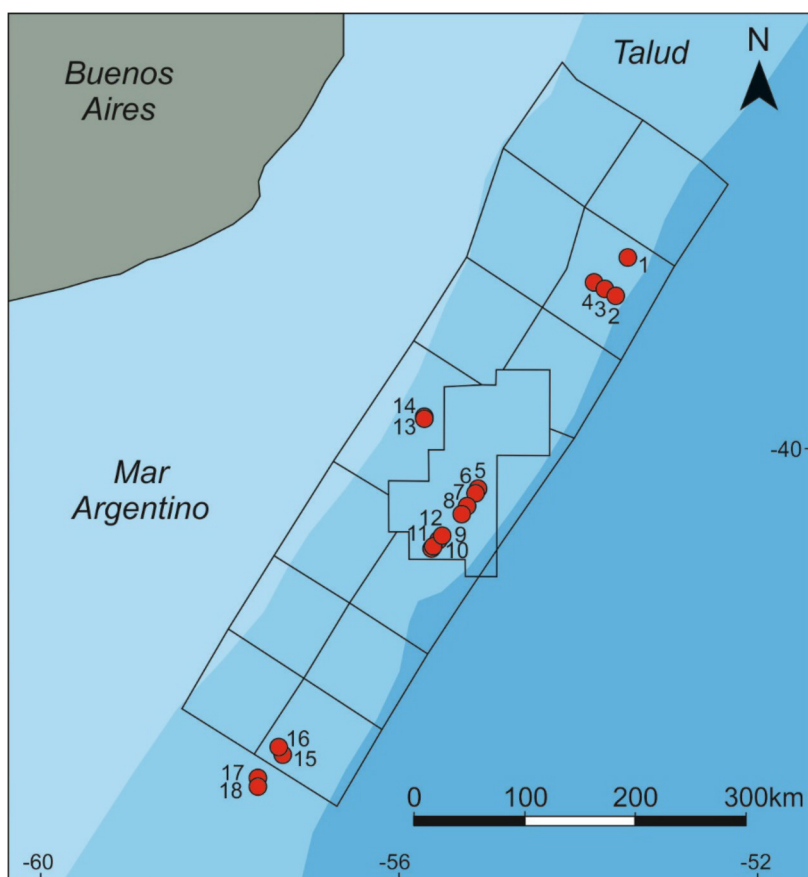


Figura 2. Mapa con la ubicación de las treinta y tres muestras tomadas durante la campaña YTEC-GTGM 4.

Los estudios de geoquímica orgánica fueron realizados en los laboratorios de Y-TEC. La secuencia de preparación consistió en: selección, molienda y homogenización a tamaño aproximado de 250 micrones. Las muestras fueron analizadas con un equipo de pirólisis Rock-Eval VI Turbo, utilizando cantidades de entre 60 y 70 mg. El método utilizado fue el *Bulk Rock*.

Además de los parámetros estándar de pirólisis, se obtuvo el contenido de carbono orgánico total (COT) y el parámetro MinC el cual corresponde al contenido de carbono mineral total (carbonatos), ambos expresados en % en peso.

Los análisis de gases libres y adsorbidos fueron realizados por DTP Laboratorios mediante la técnica de cromatografía gaseosa. Se estudiaron dos tipos de gases: libres (*headspace*) en muestras conservadas en frascos Iso-Jar®, y adsorbidos más ocluidos (HLS).

La técnica de headspace consiste en tomar una muestra de gas del espacio de aire que hay en el interior del frasco Iso-Jar®. El frasco con sedimento es previamente agitado para lograr una mayor liberación del gas. Se toma un volumen determinado con una jeringa especial, para luego inyectarlo en un cromatógrafo gaseoso (GC-FID).

En el caso de los gases ocluidos/adsorbidos se utilizó el método HLS (desarrollado por DTP Laboratorios) que es una técnica de desorción que permite superar las limitaciones de los habituales métodos de desorción ácida (Horvitz, 1939). Los gases desorbidos en el proceso de laboratorio son recogidos y analizados mediante cromatografía de gases con detector de ionización a la llama (GC-FID) para determinar las concentraciones de hidrocarburos livianos.

La composición isotópica del carbono en hidrocarburos y dióxido de carbono se midió en el Instituto de Geocronología y Geología Isotópica (INGEIS), utilizando un cromatógrafo de gas acoplado a un espectrómetro de masas de relaciones isotópicas (GC-IRMS). La expresión de los resultados isotópicos se realiza con notación delta:

$$\delta(\text{‰}) = 1000 * (R_M - R_E) / R_E$$

Donde δ es la desviación isotópica en por mil, R_M es la relación isotópica de la muestra y R_E es la relación isotópica del estándar, (en el caso del carbono se utilizó el fósil de belemnite de la Formación Peedee). La incertidumbre en las determinaciones es $\pm 0.2\text{‰}$ para las relaciones isotópicas.

El análisis de la matriz inorgánica se realizó en DTP Laboratorios, allí se prepararon pastillas prensadas de muestras de sedimento (aproximadamente 10 gramos) previamente secadas y homogenizadas las cuales fueron analizadas en sus elementos. Para el ensayo se utilizó un Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X de Energía Dispersiva (EDXRF) Shimadzu modelo EDX 720.

La interpretación e integración de los resultados de geoquímica, llevada a cabo por Y-TEC, consistió en estudio de los datos y resultados de geoquímica orgánica (Pirólisis Rock Eval), matriz inorgánica (EDXRF), cromatografía e isótopos de carbono en gases libres y adsorbidos/ocuidos. Para la correlación entre los distintos sondeos se utilizaron tres diferentes criterios: los tramos más someros de cada Gravity Core, los más profundos, y el promedio (Fig. 4). Finalmente se optó por correlacionar a partir de los tramos más profundos, ya que es una variable significativa para los resultados de cromatografía e isótopos estables.

Campaña	Bloque	Muestra	Tramo	Tipo	Geoquímica orgánica	Cromatografía HLS	Cromatografía HDSP	Isótopos Estables	ED-XRF
YTEC-GTGM 4	NORTE	GC1	AB	Gravity Core	X	X	X	X	X
		GC1	BC		X	X	X	X	X
		GC1	CD		X	X		X	X
		GC1	DE		X	X		X	X
		GC2	AB		X	X	X	X	X
		GC2	BC		X	X	X	X	X
		GC2	CD		X	X		X	X
		GC2	DE		X	X		X	X
		GC3	AB		X	X	X	X	X
		GC3	BC		X	X	X	X	X
		GC4	AB		X	X	X	X	X
		GC4	BC		X	X	X	X	X
	CENTRO	GC5	AB	Gravity Core	X	X	X	X	X
		GC5	BC		X	X	X	X	X
		GC6	AB		X	X	X	X	X
		GC6	BC		X	X	X	X	X
		GC7	AB		X	X	X	X	X
		GC7	BC		X	X	X	X	X
		GC8	AB		X	X	X	X	X
		GC8	BC		X	X	X	X	X
		GC9	AB		X	X	X	X	X
		GC10	AB		X	X	X	X	X
		GC10	BC		X	X	X	X	X
		BC11	BC	Box Core		X	X		
		BC12	BC			X	X		
		BC13	BC			X	X		
		BC14	BC			X	X		
	SUR	GC15	BC	Gravity Core	X	X	X	X	X
		GC15	CD		X	X	X	X	X
		GC16	AB		X	X	X	X	X
		GC17	AB		X	X	X	X	X
		GC17	BC		X	X	X	X	X
		GC18	AB		X	X	X	X	X

Figura 3. Muestreo y estudios realizados.

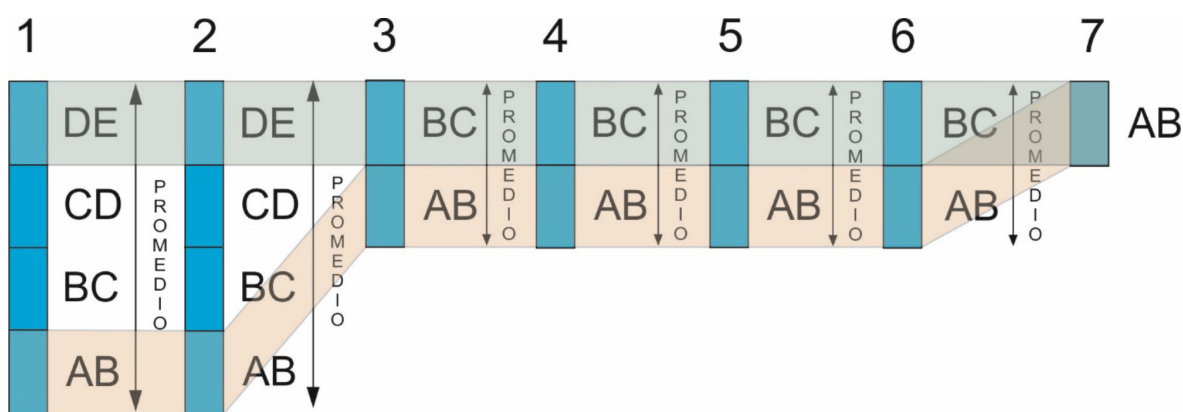


Figura 4. Criterios de correlación de sondeos. En verde, correlación a partir de los tramos más someros de cada Gravity Core, en rosa los más profundos, y en negro el promedio.

RESULTADOS

Los resultados de los distintos estudios fueron agrupados por disciplina.

Geoquímica orgánica

La caracterización del sedimento del fondo oceánico mediante pirólisis *Rock-Eval* tuvo como principal objetivo estudiar la riqueza orgánica (COT) y su distribución en el área de estudio, aunque también se realizaron consideraciones sobre la calidad y madurez. Los estudios de geoquímica orgánica permitieron reconocer valores pobres a moderados de COT y pobres de S1 y S2 (Fig. 5), según los criterios de Peters *et al.* (2005). En cuanto a la distribución en el área de estudio, es posible reconocer que las mayores acumulaciones de COT coinciden también con las de S1 y S2. Esta distribución permitiría concluir que no hay evidencia de hidrocarburos migrados desde la geoquímica orgánica, que se verían reflejados en un aumento del S1 no coincidente con el COT ni el S2.

La calidad de la materia orgánica fue analizada utilizando un diagrama de Van Krevelen modificado (Fig. 6a; Van Krevelen 1961). El querógeno fue identificado como tipo tres (origen terrestre), aunque hay que considerar que se trata de sedimento de fondo oceánico. La madurez fue calculada como reflectancia de la vitrinita equivalente, utilizando el parámetro Tmax obtenido de pirólisis (Fig. 6b; Peters *et al.* 2005). Todas las muestras fueron caracterizadas como inmaduras (Fig. 6).

Las mayores acumulaciones de materia orgánica se registran hacia el sector norte. Por otro lado, las mayores mediciones de madurez del querógeno se encuentran en el sector sur. La ausencia de anomalías en los picos de pirólisis, sumada a la inmadurez de las muestras y el origen continental de la materia orgánica permiten relacionar estos parámetros con la dinámica sedimentaria reciente antes que con la migración de hidrocarburos.

Cantidades y distribución de Gases libres (headspace) y adsorbidos/ocluídos (HLS)

Los análisis cromatográficos en muestras de gases libres (*headspace*) reflejan importantes diferencias en las proporciones y bajas correlaciones en los gases de la fracción más liviana (metano y etano; Fig. 7 a y b). Además, se observó una baja detección de la fracción más pesada de alcanos livianos (rango iC4 a nC5). Estas consideraciones hacen que los valores obtenidos por esta técnica no ofrezcan peso interpretativo como para sacar conclusiones, ya que reflejan sesgos relacionados a la técnica de muestreo, la metodología y a la profundidad.

Por otra parte, todas las especies de gases adsorbidos y ocluidos que han sido obtenidas mediante la técnica HLS se presentan en las mismas relaciones, aunque en distintas cantidades absolutas (Fig. 7 c y d). Las acumulaciones más importantes se identificaron en el sector sur y no presentan una correlación directa con las mayores acumulaciones de materia orgánica.

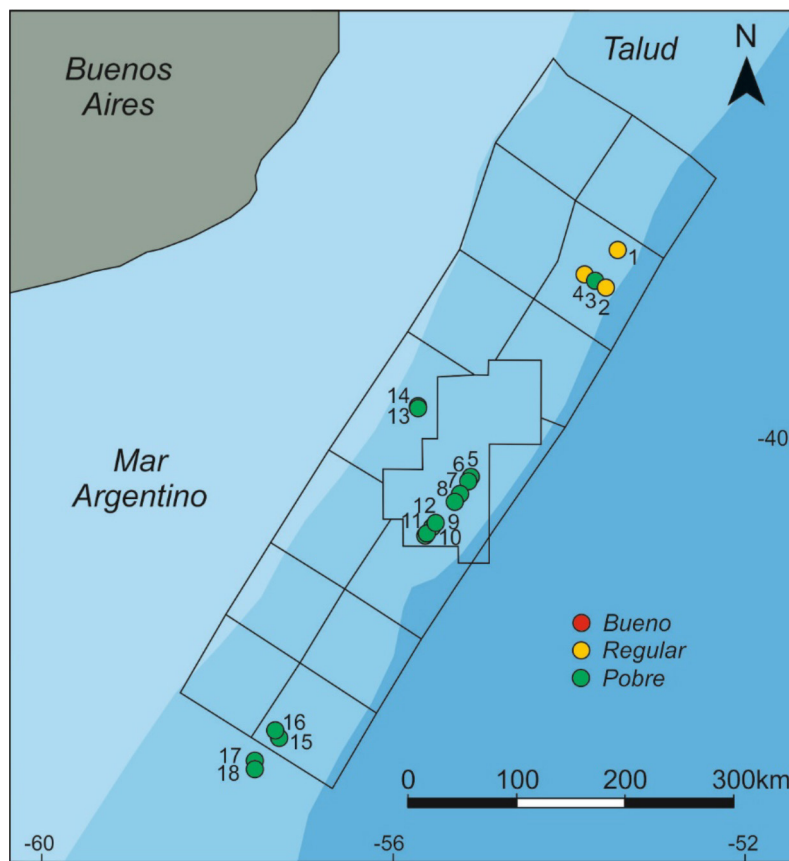


Figura 5. Rangos de COT de las muestras tomadas durante la campaña YTEC-GTGM 4.

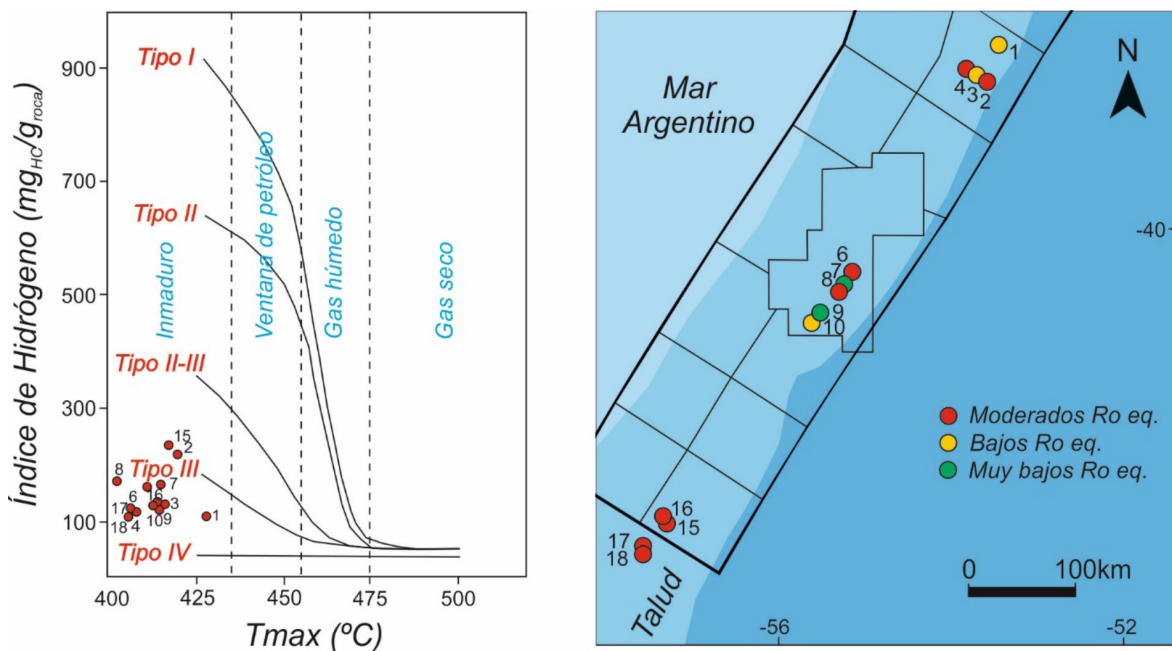


Figura 6. Izquierda: Diagrama de Van Krevelen modificado. Derecha: Rangos de vitrinita (%Ro) equivalente (T_{max}) de las muestras tomadas durante la campaña YTEC-GTGM 4.

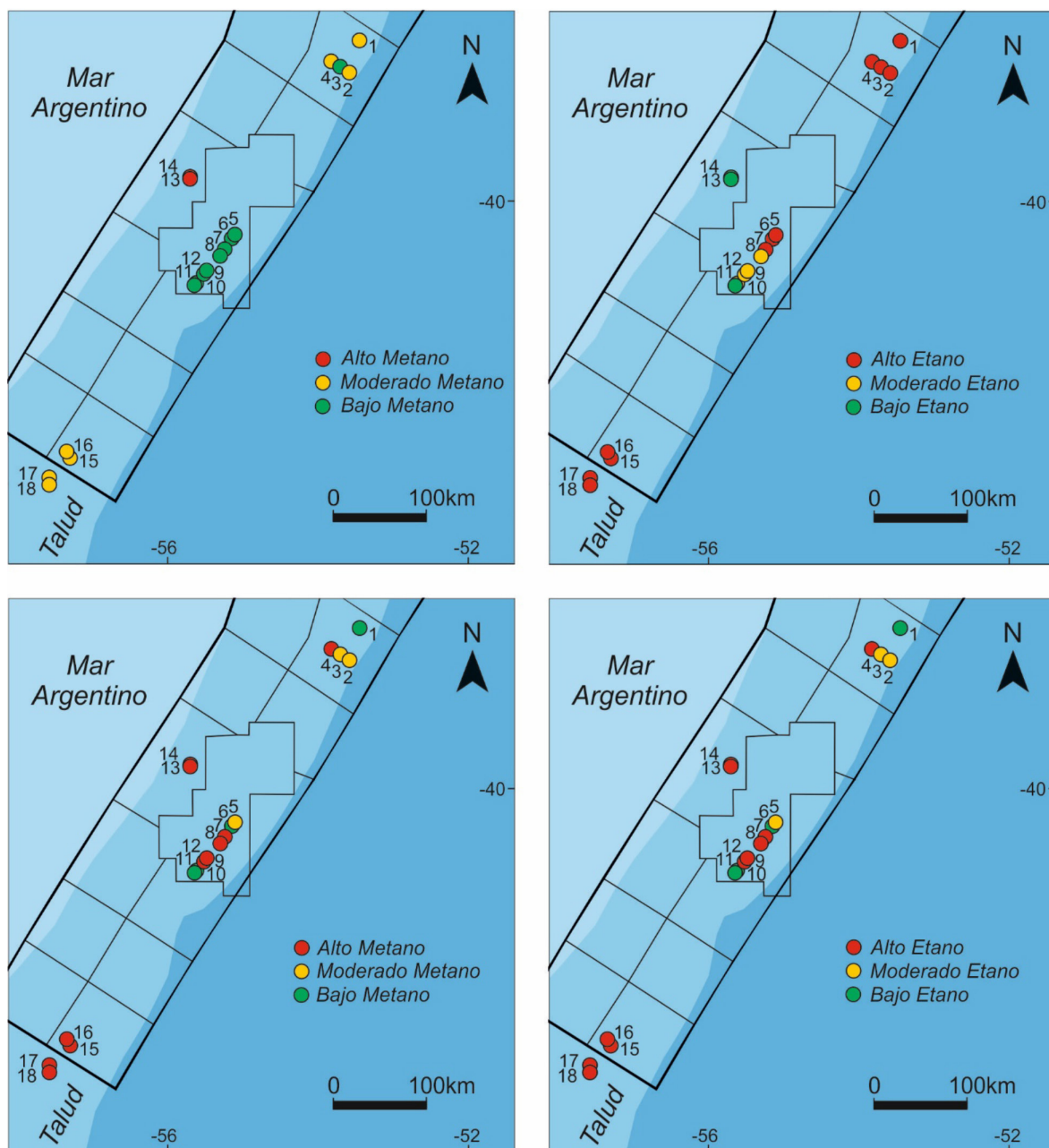


Figura 7. Ubicación de las muestras de gas tomadas durante la campaña YTEC-GTGM 4. Arriba izquierda: metano analizado por headspace. Arriba derecha: etano analizado por headspace. Abajo izquierda: metano analizado por HLS. Abajo derecha: etano analizado por HLS.

Caracterización de los gases

Los hidrocarburos pueden ser clasificados a partir de su origen como bióticos y abióticos. El primer grupo comprende los gases que se formaron a partir de la descomposición de la materia orgánica, mientras que el segundo grupo incluye a aquellos originados mediante reacciones químicas de compuestos no necesariamente de origen orgánico. Dentro de los gases de origen

orgánico, es posible diferenciar entre los que han sido formados por un proceso de descomposición de la materia orgánica por soterramiento y consecuente aumento de presión y temperatura (termogénicos) de aquellos que son un producto de una reacción biológica (bacterianos).

Los diagramas de relaciones moleculares (Jones y Drozd 1983; Haworth *et al.* 1985) permiten discriminar entre hidrocarburos de origen termogénico y biogénico. Además, posibilitan reconocer mezclas de gases e incluso discriminar el tipo de fluido obtenido durante la maduración térmica (petróleo, gas húmedo y gas seco). En la figura 8a es posible observar cómo las muestras de gases tomadas por HLS durante la campaña YTEC-GTGM 4 caen dentro de los campos de gases termogénicos asociados a petróleo.

Otros gráficos, permiten refinar aún más las interpretaciones de origen utilizando relaciones isotópicas (Bernard *et al.* 1977; Schoell, 1983; Zhang, 1987; Faber *et al.* 1988; Dai, 1992; Whiticar, 1999; Milkov y Etiope, 2018). A partir de estos diagramas fue posible reforzar las interpretaciones realizadas mediante relaciones cromatográficas, y caracterizar el origen de los gases estudiados como termogénicos y relacionados a petróleo (Fig. 8b).

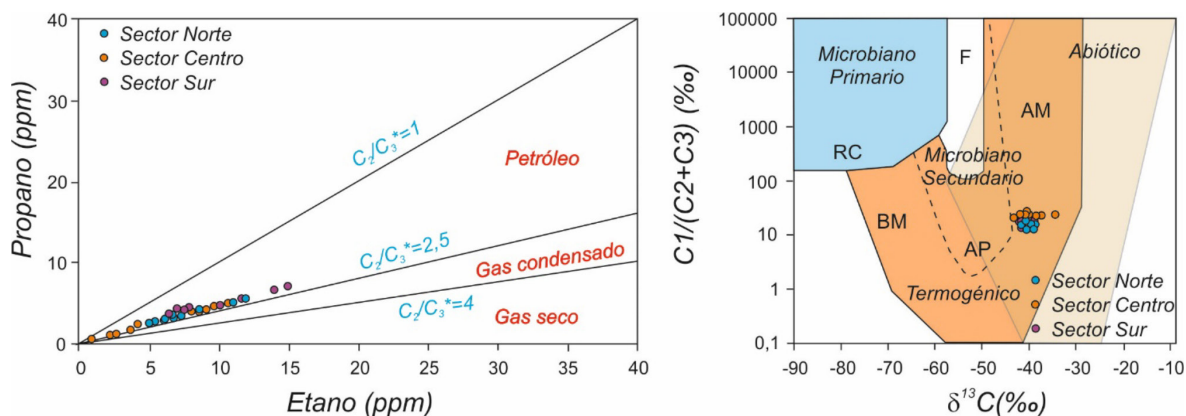


Figura 8. Gráficos empíricos de origen de los gases. Izquierda: Relación Etano vs. Propano tomado de Jones y Drozd, 1983. Derecha: Relación $C1/(C2+C3)$ vs. $\delta^{13}C_1$ tomado de Milkov y Etiope, 2018.

Los procesos secundarios y de mezclas de gases fueron evaluados utilizando los diagramas de Chung *et al.* (1988), Milkov y Etiope (2018) y Prinzhofer y Battani (2003).

El “Natural gas plot” (NGP), fue desarrollado por Chung *et al.* (1988) como una manera de caracterizar la composición isotópica de los gases naturales y reconocer eventuales mezclas. Según este modelo se espera que una muestra de gas termogénico sin procesos sobreimpuestos refleje una línea recta en un gráfico cuyo eje horizontal se corresponda con la inversa del número de carbonos del compuesto ($1/C_n$) y el vertical a la composición isotópica de carbono del compuesto. Un ajuste lineal de los datos refleja un origen cogenético de las especies gaseosas, mientras que un ajuste no

lineal sugiere que la acumulación es una mezcla de gases, un gas alterado químicamente, o un gas derivado de una fuente de carbono heterogénea. El análisis de las muestras en el diagrama (Fig. 9a) permitió interpretar que aquellas tomadas a mayor profundidad poseen un origen cogenético, un nulo aporte biogénico y ausencia de mezclas y procesos de sobremaduración interpretado a partir del paralelismo de las rectas, la posición del C1 en el gráfico y la ausencia de reversiones isotópicas (Fig. 9a). Por otro lado, las muestras más someras y los gravity core con espesores inferiores a 2 mts, manifiestan enriquecimientos en isótopos pesados de $\delta^{13}\text{C}$ C3 y $\delta^{13}\text{C}$ C1 poco significativos.

Adicionalmente, se procedió a ubicar las muestras en el gráfico desarrollado en Prinzhofer y Battani (2003) que puede observarse en la figura 9b. En este gráfico se utiliza la abundancia de etano, propano e i-butano para distinguir si las muestras presentan una tendencia hacia un desarrollo por madurez térmica o si fueron afectadas por un proceso de biodegradación. Esta diferenciación se basa en que el propano (C3) es preferencialmente degradado por agentes microbianos mientras que el i-butano (i-C4) es menos estable a elevadas temperaturas. Se utiliza el etano para normalizar las abundancias relativas considerando que su comportamiento es similar en ambos procesos. Para el caso de las muestras de la campaña YTEC-GTGM 4, el diagrama de Prinzhofer y Battani (2003) permite interpretar que las relaciones moleculares se ven influidas por la madurez, antes que por los procesos de biodegradación (Fig. 9b).

Por último, la posición de las muestras en el diagrama de Milkov y Etiope (2018) también permite reconocer procesos secundarios. En el caso de las muestras estudiadas se descartan procesos de migración y biodegradación, ya que no existe enriquecimiento en la relación C1/(C2+C3) (Fig. 8b).

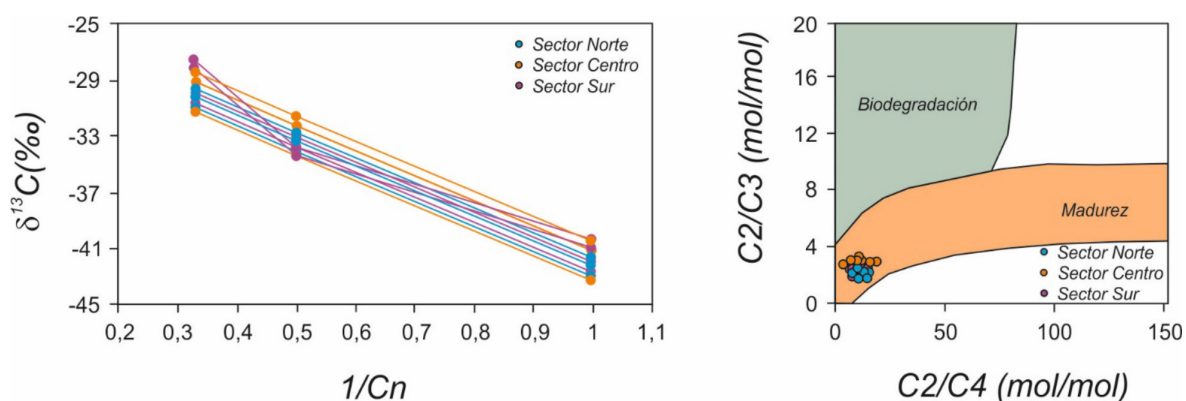


Figura 9. Izquierda: Relaciones isotópicas en gases livianos (HLS) en el diagrama de gas natural tomado de Chung *et al.* (1988). Derecha: Relación C2/C3 VS. C3/C4 tomado de Prinzhofer y Battani (2003).

Si se tiene en cuenta el tipo de querógeno y la composición isotópica de los compuestos metano, etano y propano, es posible identificar la madurez térmica de un hidrocarburo utilizando los modelos establecidos por Whiticar (1994). Estos modelos también permiten el reconocimiento de procesos secundarios asociados tales como mezcla de gases termogénicos, oxidación microbiana

de metano, mezcla de metano bacteriano y biodegradación. Para el caso de las muestras de la campaña YTEC-GTGM 4 se utilizó un querógeno de tipo II, considerando como posible roca generadora a las lutitas de edad aptiana (vinculadas a ambientes marinos de circulación restringida con predominio de material amorfo; Figueroa *et al.* 2005). Los análisis realizados muestran escasos procesos secundarios y una madurez que coincide con la ventana de petróleo (a excepción de las muestras GC9 y GC10 que llegan a valores de 1,17 (gas húmedo) y 1,80 (gas seco) de Ro respectivamente; Fig. 10). Estos resultados refuerzan los resultados de los diagramas isotópicos empíricos.

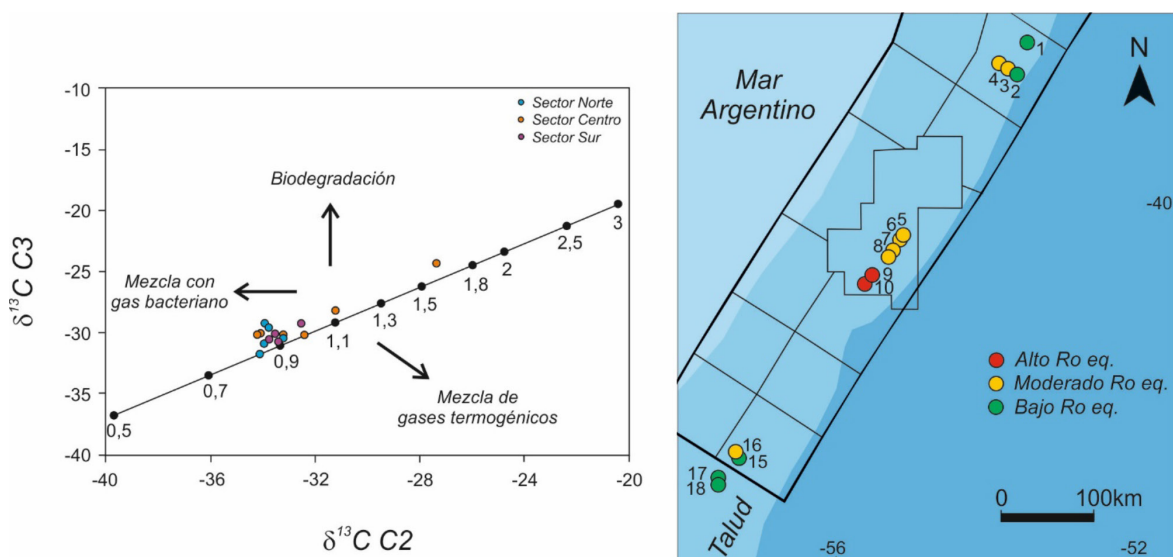


Figura 10. Izquierda: Diagrama de Withicar (1994) mostrando la madurez de las muestras y la ausencia de procesos secundarios sobreimpuestos. Derecha: Rangos de %Ro equivalente calculados a partir de las relaciones isotópicas de etano y propano en las muestras tomadas durante la campaña YTEC-GTGM 4.

Fluorescencia de Rayos X de energía dispersiva (FRX-ED)

La migración vertical de hidrocarburos durante largos períodos de tiempo propicia el desarrollo de zonas de óxido-reducción cercanas a la interfase agua sedimento, en las cuales se generan cambios químicos y mineralógicos en el suelo o sedimentos que resultan en la precipitación/disolución de fases minerales y en la removilización de especies químicas. En este sentido, anomalías de elementos redox sensitivos (Mo, U, V, Ni, Cu, Zn) han sido utilizadas como potenciales indicadores de depósitos de hidrocarburos (Schumacher, 1996; Rasheed *et al.* 2015).

Para las muestras de la campaña YTEC-GTGM 4, los resultados de FRX-ED muestran que las mayores acumulaciones de redox sensitivos se encuentran en el sector norte (Fig. 11a y b). Los valores más altos de elementos redox sensitivos son coincidentes con las mayores acumulaciones de COT antes que con las mayores acumulaciones de gases y los querógenos más maduros (sector sur).

Esta consideración permite concluir que los altos tenores de redox sensitivos se ven condicionados por la acumulación de materia orgánica antes que por la migración de hidrocarburos.

La productividad carbonática está vinculada a la generación de minerales de carbonatos, que en general, son producidos en la propia cuenca (Montero-Serrano *et al.* 2010). Esta producción está vinculada a la actividad biológica y al desarrollo de organismos con conchillas carbonáticas. Aunque el desarrollo de este tipo de minerales se ve fuertemente controlado por el aporte de material extracuenal, también se ve favorecido por la migración de hidrocarburos.

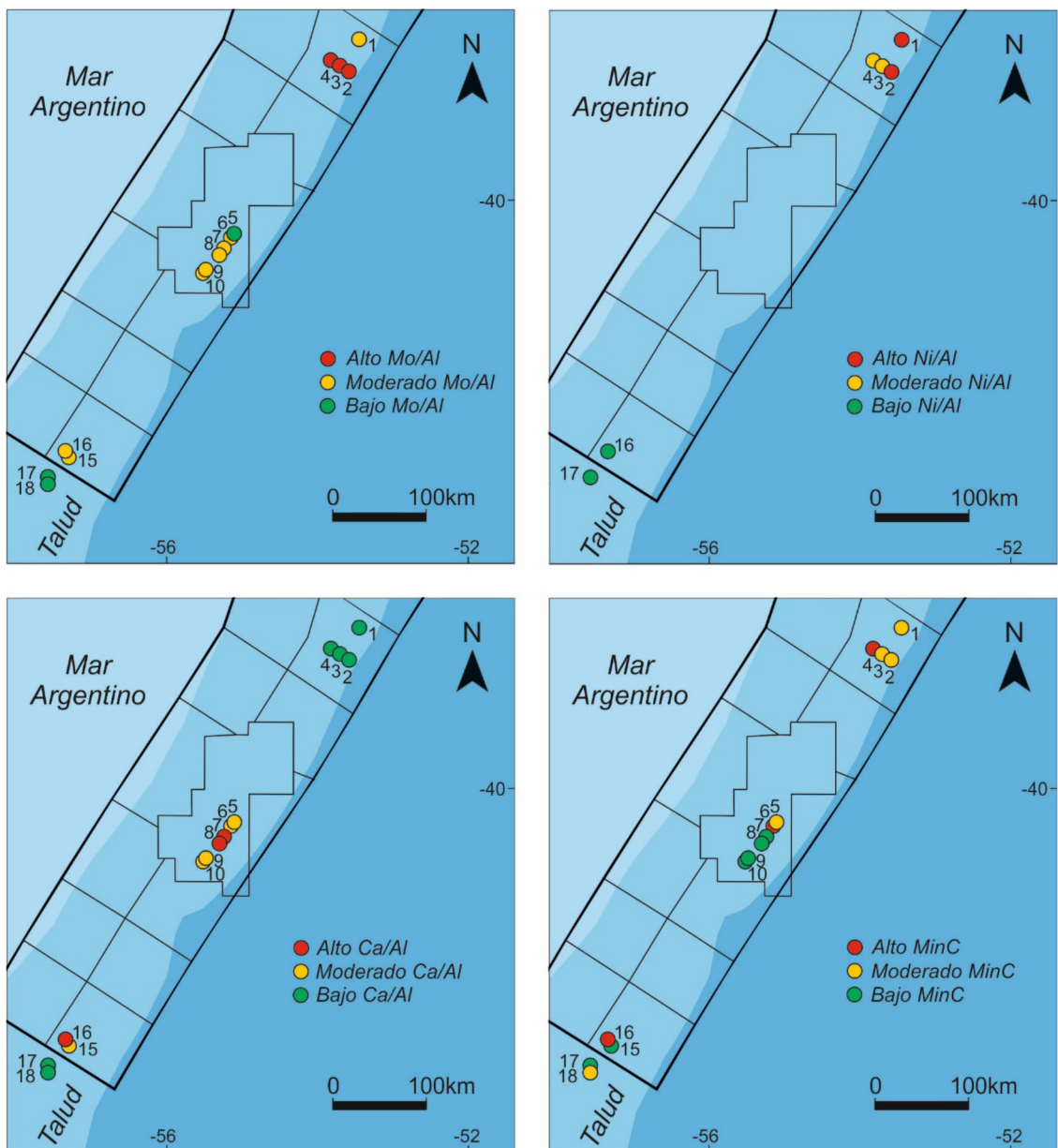


Figura 11. Arriba izquierda: Relación Mo/Al, redox sensitivo. Arriba derecha: Relación Ni/Al, redox sensitivo. Abajo izquierda: Relación Ca/Al, productividad carbonática. Abajo derecha: Contenido de carbono mineral.

La productividad carbonática fue cuantificada tanto a partir de FRX-ED (relación Ca/Al; Fig. 11c), como por pirólisis (contenido de carbono mineral “MinC”; Fig. 11d). Las muestras analizadas presentan una buena coincidencia entre los resultados obtenidos por FRX-ED y los de geoquímica orgánica (Fig. 11 c y d). Las cifras más significativas se registran hacia el noreste del sector centro y noreste del sector sur.

Los mayores tenores de productividad carbonática coinciden con en los sectores de querógenos más maduros y las acumulaciones más importantes de gases de HLS. Por esta razón, es posible vincular los valores de productividad con migraciones de hidrocarburos antes que con el efecto de dilución carbonática generado por el aporte sedimentario.

Distancia de migración

Con el objetivo de evaluar las diferencias en la distancia de migración entre las distintas muestras de gas de cada sector se realizaron diagramas GASTAR y análisis de componentes principales (PCA) basados en los modelos de Prinzhofer *et al.* (2000).

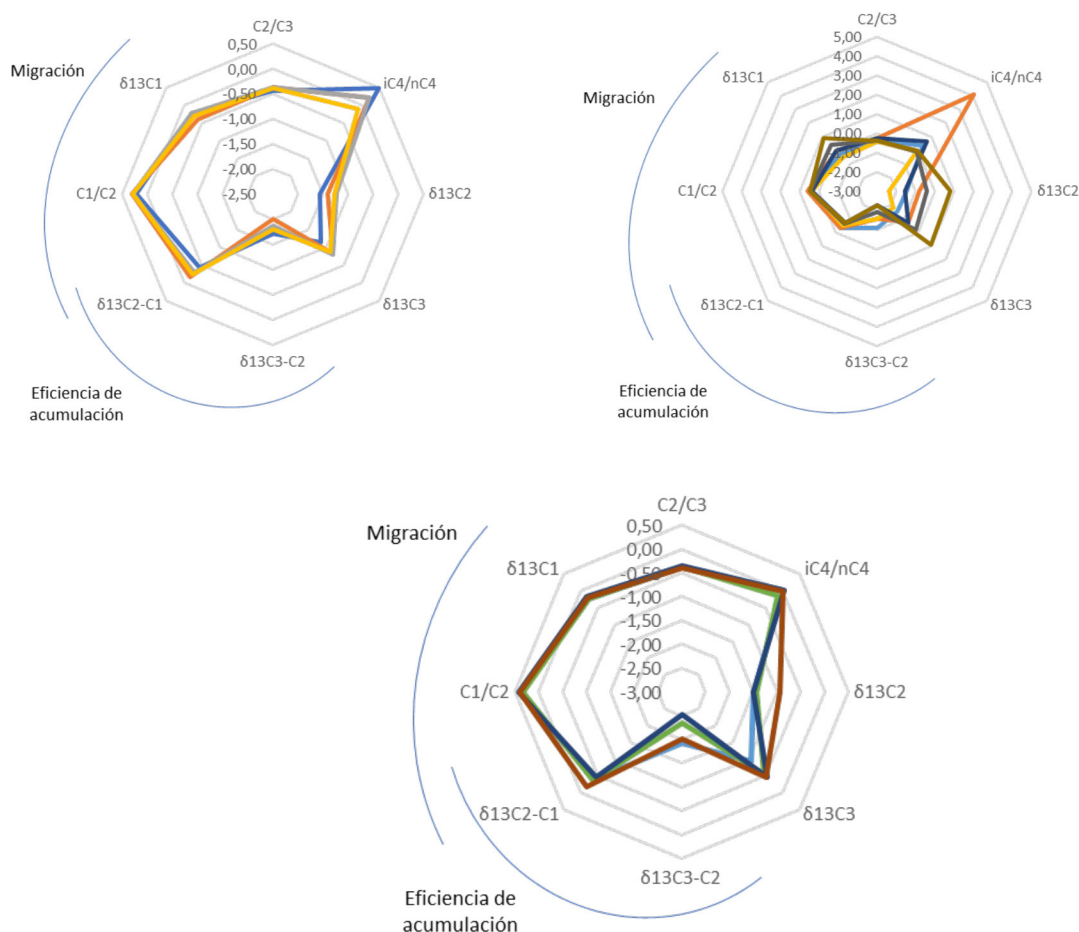


Figura 12. Diagramas GASTAR de sector norte (arriba izquierda), sector centro (arriba derecha) y sector sur (abajo).

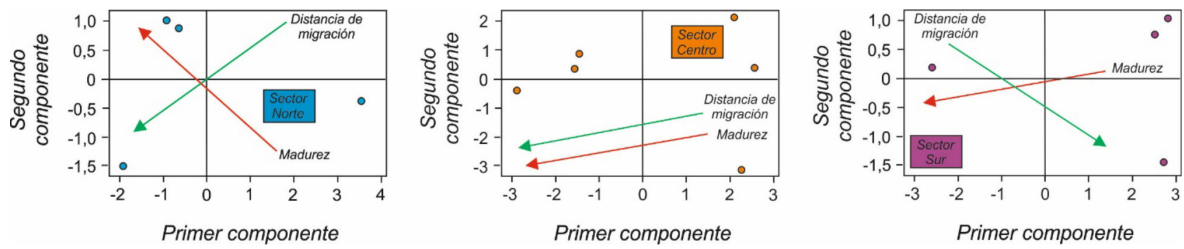


Figura 13. Análisis de componentes principales (PCA) de las muestras tomadas durante la campaña YTEC-GTGM 4.

El diagrama en forma de estrella (gas star diagram - GASTAR) permite comparar todos los datos (tanto moleculares como isotópicos) en una misma escala (Fig. 12), para poder visualizar las concentraciones normalizadas de cada muestra y vincularlas con los procesos de migración, madurez y eficiencia de acumulación (Prinzhofer *et al.* 2000).

Por otro lado, el análisis de componentes principales (PCA) es una técnica estadística utilizada para describir un conjunto de datos en términos de nuevas variables («componentes») no correlacionadas. Los componentes se ordenan por la cantidad de varianza original que describen, por lo que la técnica es útil para reducir la dimensionalidad de un conjunto de datos. Para el presente estudio se utilizaron como datos las relaciones cromatográficas e isotópicas, pudiendo

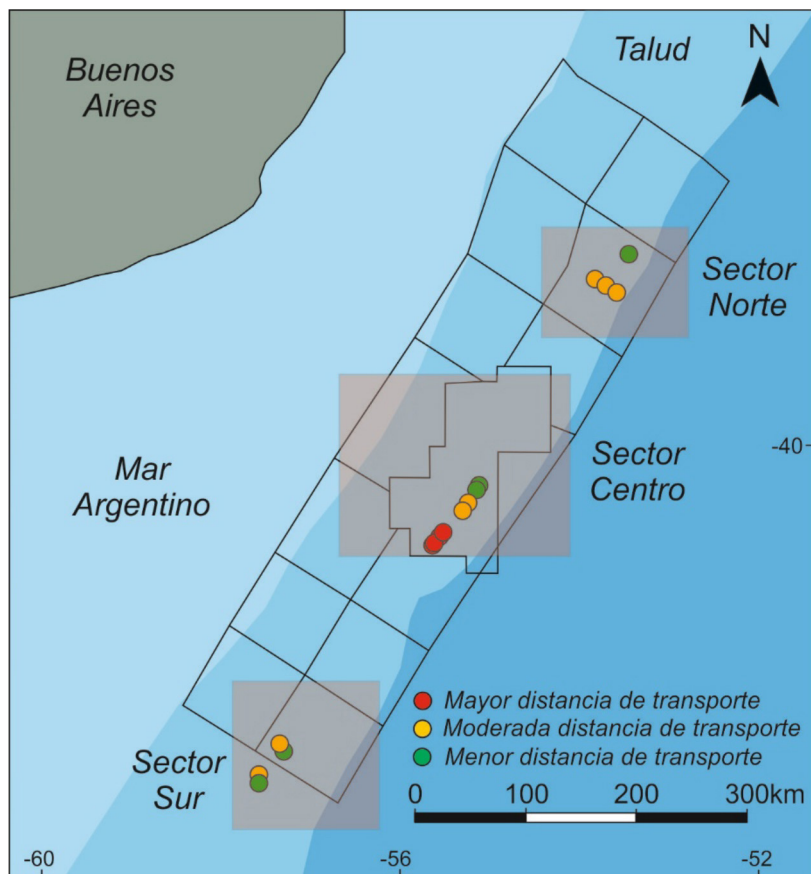


Figura 14. Aumento de la distancia de migración en cada sector.

interpretar dos variables asignadas a la madurez y a la distancia de migración (Fig. 13). Finalmente, los datos interpretados a partir de los estudios anteriores son plasmados en los mapas del área, pudiendo visualizar direcciones de aumento en la distancia de migración (Fig. 14).

Aunque más evidencias son necesarias para afirmarlo, de forma preliminar, podrían reconocerse potenciales direcciones de aumento en la distancia de migración a partir de los resultados isotópicos. En los sectores centro y norte, el aumento en la distancia de migración sería hacia el sudoeste, mientras que en el sector sur podría ser hacia el norte.

CONCLUSIONES

A partir de los resultados antes expuestos fue posible arribar a las siguientes conclusiones:

- El criterio de mayor profundidad resultó el más apto para realizar correlaciones entre sondeos con muestras tomadas a distintas profundidades.
- Los resultados de geoquímica orgánica (COT, S1, S2) están principalmente relacionados con la dinámica sedimentaria. Las mayores acumulaciones se encuentran en el sector norte.
- Los análisis cromatográficos en muestras de gases libres (*headspace*) no ofrecen peso interpretativo para sacar conclusiones, ya que reflejan sesgos relacionados a la técnica, la metodología y la profundidad.
- Todas las especies de gases adsorbidos y ocluidos que han sido obtenidas mediante la técnica HLS se presentan en las mismas relaciones, aunque en distintas cantidades absolutas. Las acumulaciones más importantes se identificaron en el sector sur.
- Los estudios de relaciones moleculares e isótopos estables en muestras de gases adsorbidos y ocluidos permitieron interpretar su origen como termogénico y asociado a petróleo.
- Los resultados de isótopos estables permitieron concluir que no se reconocieron procesos secundarios significativos de mezclas ni de aporte biogénico en las muestras más profundas.
- La madurez de los gases en toda el área coincide con la ventana de petróleo, a excepción de las muestras GC9 y GC10 que llegan a valores de gas húmedo y gas seco de 1,17 y 1,80 de Roe respectivamente.
- Los resultados de FRX-ED muestran valores altos de elementos redox sensitivos coincidentes con las mayores acumulaciones de COT (sector norte). También se registraron los mayores tenores de productividad carbonática en los sectores de querógenos más maduros (sector sur).
- Si bien es necesario mayor cantidad de muestras, podrían preliminarmente reconocerse potenciales direcciones de aumento en la distancia de migración a partir de los resultados isotópicos. En los sectores norte y centro, el aumento en la distancia de migración sería hacia el sur, mientras que en el sector sur podría ser hacia el norte.

- La geoquímica del fondo marino constituye un indicador indirecto de las características de los sistemas petroleros del subsuelo. En zonas con poca a nula información de pozos, estos datos son sumamente importantes para reducir los riesgos exploratorios.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a todo el personal del Instituto de Geociencias Básicas, Aplicadas y Ambientales de Buenos Aires (IGEBA); YPF Tecnología (Y-TEC); DTP Laboratorios; Instituto de Geocronología y Geología Isotópica (INGEIS) y Exploración Offshore y Cuenca Austral de YPF que colaboraron en la obtención y análisis de los resultados de laboratorio. También se agradece al capitán, oficiales y tripulación del BOA; al Consejo Nacional de Investigaciones científicas y Técnicas (CONICET); y al Dr. Alejandro Tassone y Grupo de Trabajo de Geología Marina (GTGM).

REFERENCIAS CITADAS

- Bernard, B., Brooks, J.M. y Sackett, W.M., 1977. A geochemical model for characterization of hydrocarbon gas sources in marine sediments. 9th Annual OTC Conference, p. 435-438 (OTC 2934).
- Chung, H.M., Gormly, J.R. y Squires, R.M., 1988. Origin of gaseous hydrocarbons in subsurface environments: theoretical considerations of carbon isotope distribution. *Chemical Geology*, N° 71(1-3), p. 97-104.
- Dai, J.X., 1992. Identification of various alkane gases. *Science China*, N° 22, p. 185-193.
- Faber, E., Gerling, P. y Dumke, I., 1988. Gaseous hydrocarbons of unknown origin found while drilling. *Organic Geochemistry*, N° 13, p. 875-879.
- Figueroa D., Marshall, P. y Prayitno, W., 2005. Cuenas Atlánticas de Aguas Profundas: Principales Plays. En: Chabli, G., Cortiñas, J., Spalletti, L., Legarreta, L. y Vallejo, E. (eds.) *Frontera Exploratoria de la Argentina. VI Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos*, p. 325-335.
- Jones, V.T. y Drozd, R.J., 1983. Predictions of oil or gas potential by near-surface geochemistry. *AAPG Bulletin*, N° 67, p. 932-952.
- Haworth, J.H., Sellens, M., Whittaker, A., 1985. Interpretation of hydrocarbon shows using light (C1-C5) hydrocarbon gases from mud-log data. *AAPG bulletin*, N° 69 (8), p. 1305-1310.
- Horvitz, L., 1939. On geochemical prospecting, I. *Geophysics*, N° 4(3), p. 210-228.
- Milkov, A.V., y Etiope, G., 2018. Revised genetic diagrams for natural gases based on a global dataset of >20,000 samples. *Organic Geochemistry*, N° 125, p. 109-120.
- Montero-Serrano, J.C., Palarea-Albaladejo, J., Martín-Fernández, J.A., Martínez-Santana, M. y Gutiérrez-Martín, J.V., 2010. Sedimentary chemofacies characterization by means of multivariate analysis. *Sedimentary Geology*, N° 228(3-4), p. 218-228.
- Peters, K.E., Walters, C.C. y Moldowan, J.M., 2005. *The Biomarker Guide, Volume 1. Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*.

- Principi, S., Palma, F., Isola, J., Ormazabal, P. y Tassone, A., 2020. Informe de campaña YTEC-GTGM 4 (Fase 2). 2020 (Inédito).
- Prinzhofer, A., y Battani, A., 2003. Gas isotopes tracing: an important tool for hydrocarbons exploration. *Oil & gas science and technology*, N° 58(2), p. 299-311.
- Prinzhofer, A., Rocha Mello, M. y Takaki, T., 2000. Geochemical Characterization of Natural Gas: A Physical Multivariable Approach and its Applications in Maturity and Migration Estimates, *AAPG Bulletin*, N° 84 (8), p. 1152-1172.
- Rasheed, M.A., Srinivasa, P.L., Anand P., Harshit P., Shubhangi K., Annapurna B., Syed Zaheer H., Rao, P.H. y Harinarayana, T., 2015. Identification of Hydrocarbon Microseepage Using Trace Metal Indicators in Proliferous Region of South Cambay Basin, Gujarat, India. *International Journal of Petroleum and Petrochemical Engineering*, N° 1(1), p.12-19.
- Schoell, M., 1983. Genetic characterization of natural gases. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, N° 67, p. 2225-2238.
- Schumacher, D., 1996. Hydrocarbon-Induced Alteration of Soils and. En: Schumacher, D. y Abrams, M.A., (Eds.). *Hydrocarbon Migration and its Near-surface Expression*. American Association of Petroleum Geologists (AAPG.), N° 66, p. 71-89.
- Van Krevelen, D.W., 1961. *Coal*. Elsevier, New York.
- Whiticar, M.J. 1994. Correlation of natural gases with their sources. En: Magoon, L.B. and Dow W.G. (Eds.), *The Petroleum System from Source to Trap*, Memoir, AAPG, Tulsa, N° 60, p. 261-283.
- Whiticar, M.J., 1999. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane, *Chemical Geology*, N° 161, p. 291-314.
- Zhang, Y., 1987. How to identify stable carbon isotope of natural gas (*Organic Geochemistry Proceedings*). Beijing: Geological Publishing House Press.