

EVIDENCIAS SÍSMICAS DE HIDRATOS DE GAS Y CUANTIFICACIÓN DE SU POTENCIAL ECONÓMICO EN EL MAR ARGENTINO, CUENCA DE MALVINAS

SEISMIC EVIDENCE OF GAS HYDRATES AND THEIR QUANTIFICATION AS A POTENTIAL ECONOMIC RESOURCE IN THE ARGENTINE SEA, MALVINAS BASIN

J. L. Gómez^{1,(*)}, F. G. E. Späth², L. Pianelli²

¹CONICET y Facultad de Ciencias Astronómicas y Geofísicas, Universidad Nacional de La Plata, Paseo del Bosque S/N N1900FWA, La Plata, Argentina.

²YPF S. A., Macacha Güemes 515, Buenos Aires, Argentina.

*E-mail: julugo1981@gmail.com

RESUMEN

El presente trabajo describe tanto la detección de hidratos de gas en sísmica de exploración del offshore argentino de la cuenca de Malvinas, como el estimativo del potencial económico que representan. Para ello se emplea un flujo de trabajo que consiste en tres etapas bien diferenciadas y con objetivos específicos: detección de la presencia de hidratos de gas en datos de sísmica de prospección, validación y análisis de horizontes interpretados y, por último, estimación del volumen de gas recuperable. De este modo se obtienen evidencias de importantes reservas de hidratos de gas de metano, lo que implica una experiencia relevante en la búsqueda de energías alternativas en la Argentina.

Palabras clave: hidratos de gas, sísmica, Argentina.

ABSTRACT

We present a workflow for gas hydrate detection and quantification that has been applied on seismic data of the Argentinean offshore of Malvinas Basin. The workflow consists in three main stages: gas hydrate detection, validation and characterization of the gas hydrate and finally, volume estimation. Evidence of an important methane gas hydrate concentration lying below the Argentinean seabed is gathered.

Key words: gas hydrates, seismic, Argentina.

INTRODUCCIÓN

Los hidratos de gas (HG) son sustancias químicas que pertenecen a la categoría conocida como componentes de inclusión. Ésta representa una combinación de moléculas donde una componente huésped queda atrapada en el interior de otra por un enlace puramente físico (Sloan y Koh, 2007). Existen varias clases de componentes de inclusión. Una de estas variedades es el clatrato, en el que las moléculas huéspedes se alojan dentro de los espacios aproximadamente esféricos que quedan vacíos tras la expansión estructural de las moléculas anfitrionas (Sloan y Koh, 2007). Cuando estas últimas están formadas por agua, el clatrato recibe el nombre de "clatrato hidrato" o simplemente, "hidrato". Si la molécula huésped es un gas, se denomina "hidrato de gas".

En la naturaleza el hidrato más común es el generado por metano, aunque se han hallado otros hidratos formados por gases más pesados, como sulfato de hidrógeno o dióxido de carbono (Kvenvolden, 1998). Los hidratos son encontrados en la naturaleza en zonas de permafrost de espesor considerable y en sedimentos

marinos costeros (Kvenvolden, 2000). En el caso del ambiente marino, se cree que el gas acumulado puede tener su origen principalmente por solución debido a procesos de actividad microbiana (McConnell et al., 2002; Sloan y Koh, 2007). También puede darse como consecuencia de su migración desde zonas más profundas y cálidas, a través de estructuras geológicamente favorables (Chand y Minshull, 2003; Sloan y Koh, 2007).

Los hidratos pueden presentarse en los sedimentos de varias maneras. Pueden hallarse diseminados o formando estructuras nodulares y laminares tanto paralelas como oblicuas a la estratificación (Chand y Minshull, 2003). El hidrato generalmente ocupa el espacio poral secundario de los sedimentos, tales como fracturas y diaclasas, como también el espacio generado por fracturación durante su cristalización (Suess et al., 1999).

Actualmente, el agotamiento de los yacimientos convencionales de energía y la toma de conciencia respecto a la importante necesidad de preservar las condiciones del medio ambiente, conducen a focalizar un mayor interés por parte de las industrias y los gobiernos en la explotación de nuevas fuentes de energía limpias y efectivas. La amplia distribución de potenciales yacimientos de HG natural alrededor del mundo (Kvenvolden, 2000), los transforman en una opción más que razonable para iniciar la transición hacia energías no convencionales. Las estimaciones globales del volumen de gas metano atrapado en los hidratos oscilan entre valores del orden de $1 \times 10^{15} \text{ m}^3$ a $1 \times 10^{17} \text{ m}^3$ (Kvenvolden, 2000). Si las estimaciones son especulativas, aún las más conservadoras de $1 \times 10^{15} \text{ m}^3$ (Ginsburg y Soloviev, 1995) son apreciablemente mayores que las estimaciones de reservas convencionales de gas metano, que son del orden de $0,15 \times 10^{15} \text{ m}^3$ (Radler, 2000).

Los HG ocupan un lugar central en la exploración y posterior explotación de hidrocarburos en zonas costeras. Por una parte, los hidratos pueden constituir un factor de riesgo en la perforación de pozos con objetivos más profundos. Esto se debe a la disociación de los hidratos como consecuencia de las alteraciones introducidas en la presión y temperatura *in situ* durante las etapas de perforación, o incluso, de producción. Por otro lado, el gas atrapado en los hidratos indica la presencia de un potencial recurso energético que debe ser evaluado en vistas a una posible recuperación comercial. En ambas circunstancias, es necesario encontrar una metodología que en principio permita detectar la presencia de los HG, y luego cuantificar el volumen total de gas que pudieran representar. Además, para la toma de decisiones económicas, es necesario conocer la calidad del gas y el volumen que efectivamente podría ser utilizado económicamente. En ambos casos es completamente relevante el empleo de un flujo de trabajo para detectar la existencia de HG, analizar sus propiedades y evaluar el volumen de los mismos.

Habitualmente, la detección y caracterización sísmica de HG incluye una etapa de detección de los horizontes asociados a la zona de transición entre gas libre y el gas atrapado en hidratos, conocidos como BSRs (por las siglas de la expresión inglesa: *bottom simulating reflector*) y su zonas de atenuación o de enmudecimiento sísmico asociadas (*blanking*). La misma es secundada por un análisis de velocidades interválicas para verificar la posible presencia de anomalías asociadas a HG y a gas libre. Asimismo, son utilizados modelos teóricos de física de rocas para contrastar velocidades y estimar parámetros como saturación y módulos elásticos, y para análisis de las variaciones de la amplitud con el offset (AVO, por sus siglas en inglés), además de la toma de muestras pertenecientes a los sedimentos en la zona de prospección para determinar modelos de sedimentación y distribución del hidrato en el reservorio (Pecher y Holbrook, 2000; Tinivella y Accaino, 2000; McConnell, 2002; Sloan y Koh, 2007; Chen et al., 2007). A modo de ejemplo, el flujo de trabajo para detección de HG empleado por Fontana y Mussumeci (1994) utiliza la identificación sísmica de horizontes BSRs discordantes con la geología pero concordantes con el fondo marino y el análisis de velocidades interválicas en la cuenca de Pelotas, Brasil. Kostadinoff (2001) infiere la existencia de hidratos de metano en la península de Valdés y el sureste del *plateau* de Malvinas por la detección de BSRs. Tomasini et al. (2011) identifican BSRs y sus zonas de enmudecimiento sísmico para concluir la existencia de hidratos en las costas de Uruguay. Bouriak et al. (2000) detectan la base de la zona de estabilidad de los hidratos en el margen pasivo de Noruega, por medio de BSRs, y una estimación de las velocidades de onda compresional por inversión. A diferencia del proceso de trabajo presentado en el presente artículo, el análisis de Bouriak et al. es sustentado por el aporte de muestras tomadas de los sedimentos del lecho marino. Un enfoque similar es empleado por Berndt et al. (2004) en la misma región con el objetivo de caracterizar el origen de distintos eventos BSRs observados. Para ello, se lleva a cabo un análisis de la temperatura en función de la profundidad (análogo al empleado en este estudio) de manera tal que entre los BSRs detectados, sea posible aislar los asociados a hidratos de gas. Tinivella y Accaino (2000) analizan la presencia de HG sobre la península antártica por medio del contraste entre resultados obtenidos por tres métodos independientes con el objeto de estimar concentraciones de HG y gas libre. Los métodos considerados son la inversión de tiempos de tránsito de datos de reflexión y refracción para determinar velocidades sísmicas asociadas a un BSR, las velocidades que se desprenden de un modelo teórico de físicas de rocas, y un análisis de AVO.

Este trabajo supone una contribución sobre las primeras experiencias indirectas con HG en el offshore argentino (e.g., Baltar y Austin, 2009), con fines de detección y cuantificación. El objetivo del proyecto que le dio origen fue reconocer evidencias de HG en el offshore argentino y dar una primera estimación del potencial económico que ellos podrían representar. Los resultados que se desprenden a partir del mismo, están sustentados sólo sobre datos de reflexión sísmica, que se consideran apropiadamente procesados para los objetivos planteados de detección y cuantificación. La región de interés lo constituye un relevamiento sísmico marino 3D ubicado entre la plataforma continental y el *plateau* de Malvinas, a unos 180 km mar adentro del cabo San Diego, Tierra del Fuego,

Argentina.

En la siguiente sección se detalla una serie de características sísmicas vinculadas a la presencia de HG. Luego se describe la etapa de detección realizada sobre el dato sísmico 3D. En una tercera instancia se detalla la etapa de validación de la evidencia de HG detectada en las secciones sísmicas. Posteriormente, se describe cómo fue realizada la cuantificación económica de los reservorios de HG detectados, incorporando la incerteza del tipo de distribución de los HG en el espacio poral de los sedimentos marinos por medio de modelos de física de rocas. Finalmente, en las conclusiones se discute la metodología aplicada, sus limitaciones y se resumen los resultados obtenidos.

DETECCIÓN

La identificación sísmica de zonas potenciales con hidratos se inicia mediante la búsqueda de BSRs y de zonas con enmudecimiento sísmico, por ser características ampliamente reportadas en la identificación sísmica de HG (Shibley et al., 1979; MacLeod, 1982; Sloan y Koh, 2007).

El BSR puede indicar la base de la zona de estabilidad donde ocurren las condiciones de presión y temperatura que habilitan la formación de HG. La propiedad de imitar el fondo marino se debe a que este horizonte está supeditado a la geometría de las isobaras e isotermas, las cuales mantienen esas características en condiciones de presión y temperatura homogéneas. La polaridad de los BSR es normalmente opuesta a la del fondo marino, lo que indica que la base del gas hidratado marca la interfaz entre sedimentos con alta y baja impedancia acústica (Sloan y Koh, 2007). Este contraste se vincula con la caída relativa en la velocidad de las ondas de presión al pasar de los sedimentos con hidratos a sedimentos libres de ellos y/o con gas libre. En el caso marino, estos eventos sísmicos presentan generalmente una actitud aproximadamente paralela al fondo del mar, y en el caso más favorable para su detección sísmica, una actitud discordante con la geología, atravesando las secuencias sedimentarias (Muller et al., 2007). Sin embargo, existen otros fenómenos que también pueden generar BSRs, como son las transiciones mineralógicas y los efectos diagenéticos (Berndt et al. 2004). Cabe destacar que la presencia de BSRs asociados a hidratos de gas, frente a factores sedimentológicos como la calidad de las arenas, puede no representar un factor decisivo a los fines de determinar la rentabilidad económica del reservorio (Sloan y Koh, 2007). En Sudamérica y Antártida la presencia de hidratos ha sido inferida por BSRs en la cuenca de Santos y de Pelotas en Brasil (Fontana y Mussemeci, 1994), el offshore de las costas entre Chile y Perú (Cande et al., 1987), el offshore de Uruguay (De Santa Ana et al., 2004; Tomasini et al., 2011), el talud continental Argentino (Kostadinoff, 2001), el mar de Weddell (Lonsdale, 1990) y el margen sur de las islas Shetland (Lodolo et al. 1993).

Es habitual observar en la zona de estabilidad de los hidratos (GHSZ, por sus siglas en inglés) una disminución en las amplitudes de los reflectores. Este fenómeno de enmudecimiento sísmico se atribuye principalmente a la homogeneización de las velocidades de los sedimentos con hidratos (Chand y Minshull, 2003). Al mismo tiempo, este fenómeno también puede ser atribuido a las características homogéneas de los sedimentos dentro de la zona de estabilidad (Holbrook et al., 1996), efectos diagenéticos, de exceso de presión, a la presencia de gas disperso (Lee et al., 1996) y *scattering* (Rubino et al. 2008). Otro factor que puede generar enmudecimiento sísmico es el picado deficiente de velocidades en los *gathers* del dato sísmico, que pasa por alto las capas más próximas al fondo marino. Al realizar el apilamiento (*stacking*) o suma de las trazas, estas capas son atenuadas por el *moveout* residual asociado a la ley de velocidad supuesta.

Además de las anteriormente mencionadas, existen otras características que pueden representar evidencia indirecta de la existencia de HG. Por ejemplo, la desestabilización de los hidratos en la superficie del fondo marino puede producir liberaciones de gas en un proceso que puede formar tanto montículos o conos (*mud volcanoes*) de sedimentos con hidratos como también, en caso de ser eruptivo, cráteres o depresiones (*pockmarks*) (Newton et al., 1980; Hovland et al., 2002; Chand y Minshull, 2003; Roberts et al., 2006).

En la región estudiada en este trabajo, perteneciente a la cuenca de Malvinas, las indicaciones de HG encontradas en la sísmica *post-stack* incluyen la presencia de zonas de enmudecimiento sísmico que terminan en horizontes BSRs bien definidos, discordantes con la estratigrafía y concordantes con el lecho marino. La etapa inicial de la detección de HG consistió entonces en el picado cuidadoso de los horizontes BSR en la sísmica 3D de la región del offshore considerado. Una vez picado el horizonte en una densa red de *inlines* y *crosslines* representativa de la superficie prospectada, se utilizó un algoritmo de picado automático para cubrir toda el área cubierta por la sísmica 3D. En todo momento la verificación de los resultados automáticos fueron supervisados, por ejemplo, evaluando la polaridad invertida del horizonte BSR respecto del lecho marino y la correcta terminación y continuidad del horizonte a ambos lados de las diversas evidencias de fallamiento geológico. En la Figura 1 se muestra un ejemplo de BSR y enmudecimiento sísmico en la región analizada.

En una etapa posterior a la detección de los eventos BSR se buscaron, con el objetivo de reforzar la detección sobre el reflector de la superficie del fondo marino, evidencias de escape (*pockmarks*) o acumulación de gas. Para ello se aplicó un atributo sísmico de iluminación (Barnes, 2003), también conocido como de relieve sombreado (*shaded relief*, por su equivalente en inglés), sobre la superficie del BSR detectado en la sísmica 3D para buscar indicios de escape de gas proveniente de HG, como así también indicios de los mismos directamente sobre las

secciones sísmicas 2D. Así, fueron detectados satisfactoriamente indicios de depresiones debidas a escapes de gas (Figura 2) y montículos cónicos. La búsqueda sobre la superficie asociada al fondo marino involucra un importante tiempo de dedicación por parte del intérprete, ya que en todo momento debe utilizar el atributo de iluminación adecuadamente, alterando el ángulo de la fuente, su intensidad y su elevación para adaptarse a los cambios en la batimetría del horizonte sísmico del lecho marino. Los montículos de gas y depresiones detectados en el *offshore* argentino analizado se encuentran asociados directamente a zonas de enmudecimiento sísmico próximas a fallas geológicas, lo que refuerza la interpretación de su origen como evidencia de la presencia de gas que, migrando hacia la superficie, ha sido atrapado mayoritariamente como HG.

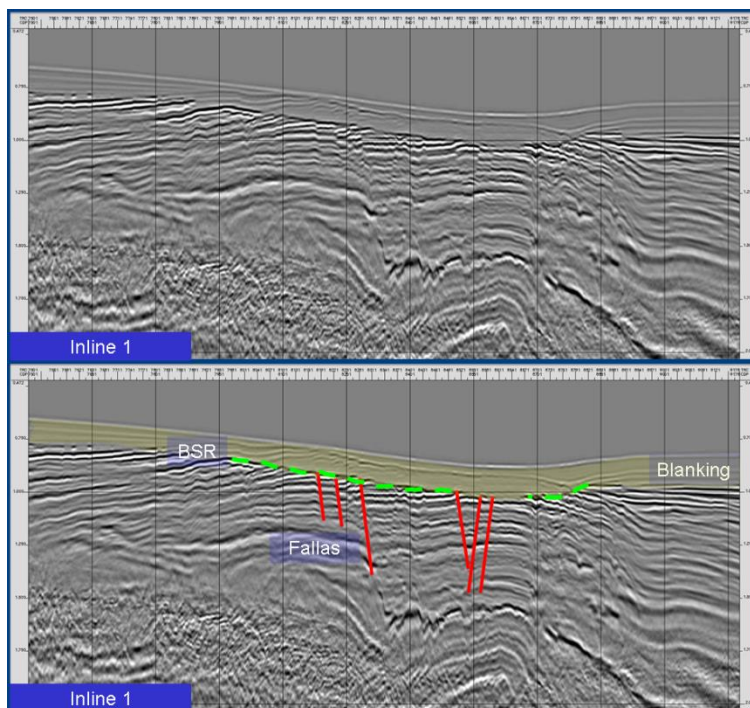


Figura 1. Horizonte de la base del gas hidratado (BSR), fenómeno de enmudecimiento sísmico (*blanking*) y fallas geológicas identificadas en la región offshore de Malvinas.

Figure 1. Bottom simulating reflection (BSR), blanking and faults detected at Malvina's Basin.

VALIDACIÓN

En esta sección se persigue el objetivo de validar si los horizontes BSR detectados en los datos sísmicos pueden considerarse asociados a la base de la GHSZ, donde las condiciones necesarias de presión (P) y temperatura (T) para la formación de hidratos serían satisfechas. En la mayoría de los casos reportados, la intersección en el diagrama P-T entre las curvas de presión de disociación del sistema gas/agua y la asociada al gradiente geotérmico local, es un estimador razonable para indicar el límite inferior de la GHSZ (Sloan y Koh, 2007). Este límite suele coincidir con la presencia de un BSR asociado a hidratos (Chand y Minshull, 2003) y permite además, convirtiendo presiones en profundidades, delimitar verticalmente el tamaño del reservorio (Peltzer y Brewer, 2000), lo que resulta provechoso al momento de estimar volúmenes. En base a ello, el método de validación empleado en este trabajo consiste en estimar la intersección entre el cambio de la temperatura con la presión inducida por el gradiente geotérmico y la curva de la presión de disociación del gas para determinar la GHSZ, para luego comprobar si los BSR picados en el offshore de la zona de interés pertenecen a esta zona favorable a la formación de HG.

Cabe mencionar que el presente trabajo no contempla la posibilidad de que el espesor de la zona de estabilidad de los hidratos sea inferior a la estimada entre el fondo marino y la intersección entre las curvas del diagrama P-T, debido a la presencia de sales en el agua de formación (MacLeod, 1982), a la disolución del gas en el agua debido a su baja concentración (Milkov et al., 2004; Chen et al., 2006; Sloan y Koh, 2007), o a procesos de actividad microbiana, que entorpecen la formación de hidratos en la región inmediatamente inferior del lecho marino (Chen et al. 2006).

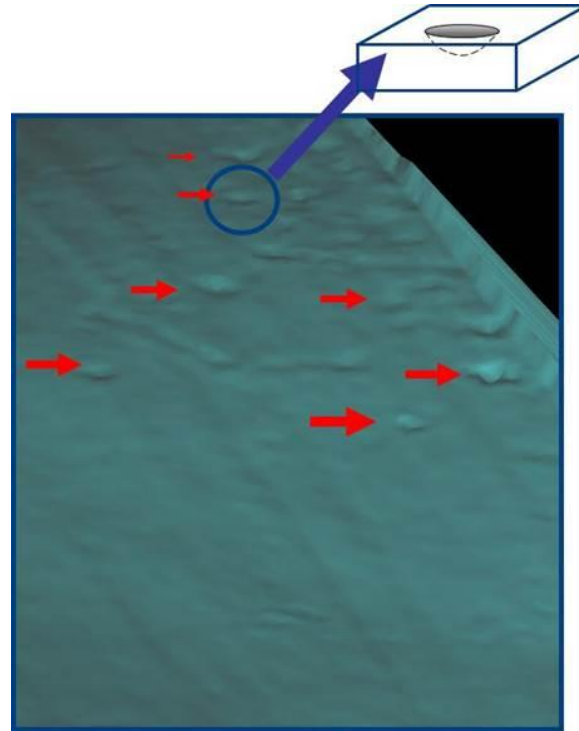


Figura 2. Evidencias de depresiones debidas a escape de gas en el lecho marino del offshore de Malvinas. Las flechas rojas indican la ubicación de estas depresiones. Un diagrama conceptual de una depresión, basado en Hovland et al. (2002), se presenta en la parte superior indicada por un círculo y un marcador azul.

Figure 2. Evidence of pockmarks in the Argentinean seabed. Red arrows indicate the distribution of pockmarks in the seabed. A sketch of a pockmark, after Hovland et al. (2002), is shown where indicated by the blue circle and arrow.

Existe una amplia variedad de relaciones teóricas y empíricas para predecir la región de estabilidad de los hidratos de gas (Peltzer y Brewer, 2000; Sloan y Koh, 2007). Muchas de ellas, si bien poseen una gran precisión, son de uso muy acotado ya que se desprenden de mediciones que son válidas para una región en particular o requieren del conocimiento de varios parámetros termodinámicos. En el marco de este trabajo se decidió utilizar una opción sencilla y versátil, que requiere un número razonable de parámetros y que ofrece un rango de validez de presión y temperatura acorde a la zona de estudio. Con este fin, se utilizó la correlación entre la temperatura y la presión de disociación en hidratos publicada por Østergaard et al. (2000), la cual en términos de la presión puede escribirse como:

$$P(T) = e^{(aT+b)}, \quad (1)$$

con $a = c_1(\gamma + c_2)^{-3} + c_3F_m + c_4F_m^2 + c_5$ y $b = c_6(\gamma + c_7)^{-3} + c_8F_m + c_9F_m^2 + c_{10}$, siendo P la presión de disociación en kPa, T la temperatura en grados Kelvin, γ la gravedad específica, dada por la razón entre el peso molecular promediado de los hidrocarburos que forman hidrato al peso molecular del aire (28,966 g/mol), F_m la razón molar entre las componentes que no forman hidrato (e.g. pentanos y elementos pesados) y las componentes que forman hidrato (e.g. metano y etano) en el agua y c_1 a c_{10} constantes que pueden encontrarse listadas apropiadamente en Østergaard et al. (2000). Para presiones y temperaturas menores a la curva P(T) se dan las condiciones necesarias de alta presión y baja temperatura para la existencia de hidratos (Sloan y Koh, 2007). La región superior a la curva indica que el gas no puede formar hidrato con el agua porque la presión de disociación ha sido superada.

La expresión de Østergaard et al. (ecuación 1) es obtenida a partir de correlacionar curvas de fase para distintas mezclas dadas por un modelo termodinámico desarrollado por la Universidad de Heriot-Watt, Escocia. Este modelo está basado en la ecuación de estado de Teja y Patel modificada por Valderrama para las fases fluidas y la ecuación de estado de van de Waals y Plateeuw para las fases de hidratos (Østergaard et al., 2000). La correlación obtenida presenta una gran utilidad a los fines prácticos, debido a que sólo requiere valores de la gravedad específica y de la concentración de los componentes del gas en agua destilada. Su rango de validez óptimo abarca las temperaturas entre 0 y 20 °C, si bien puede extenderse por encima de este límite. Los efectos de nitrógeno (N₂) y dióxido de carbono (CO₂) son también contemplados por medio de factores de corrección apropiados sobre la presión de disociación. Para hidratos de metano puro, utilizando como dato que el peso molecular del metano es 16,04 g/mol, se tiene $\gamma = 0,55$ y $F_m = 0$ debido a que el gas no está compuesto por otros elementos. En esta situación resultan valores de $a=0,133$ y $b=-28,805$ para la ecuación 1. Otras relaciones que

pueden ser utilizadas entre 0 y 25 °C para el caso de hidratos de metano y agua, vienen dadas por las expresiones $P(T) = e^{(a+b/T)}$, con $a=38,980$ y $b=-8533,80$ (Sloan y Koh, 2007) y $P(T) = b \cdot e^{(aT)}$, con $a=0,104$ y $b=1,013 \times 10^{-9}$ (Lu y Sultan, 2008), ambas para T en grados Kelvin y P en kPa.

Dado que la curva de la presión de disociación depende explícitamente de la composición del gas a través de los parámetros γ y F_m , la base de la zona de estabilidad estimada por medio de la intersección con la recta del gradiente geotérmico, es sensible a la composición del gas. En base a ello, paralelamente a la validación de los BSRs observados, se indaga además en la discriminación de la naturaleza del gas atrapado *in situ*. Los extremos de las composiciones del gas consideradas en este artículo vienen dadas por la correspondiente a un hidrato de metano puro y la correspondiente a un hidrato de gas con una composición típica del Mar del Norte (Pedersen et al., 1989), compuesto mayoritariamente por metano (C_1) en un 70,8 % y acompañado por 8,65% de dióxido de carbono (CO_2), 8,53% de etano (C_2), 4,95% de propano (C_3), 3,03% de heptano (C_7), 2% de butano normal (nC_4) e isobutano (iC_4) y otras proporciones menores de Nitrógeno (N_2) (0,71%) y elementos de mayor peso molecular como pentano (nC_5) e isopentano (iC_5) en un 0,81% y hexano (nC_6) e isoexano (iC_6) en un 0,46%.

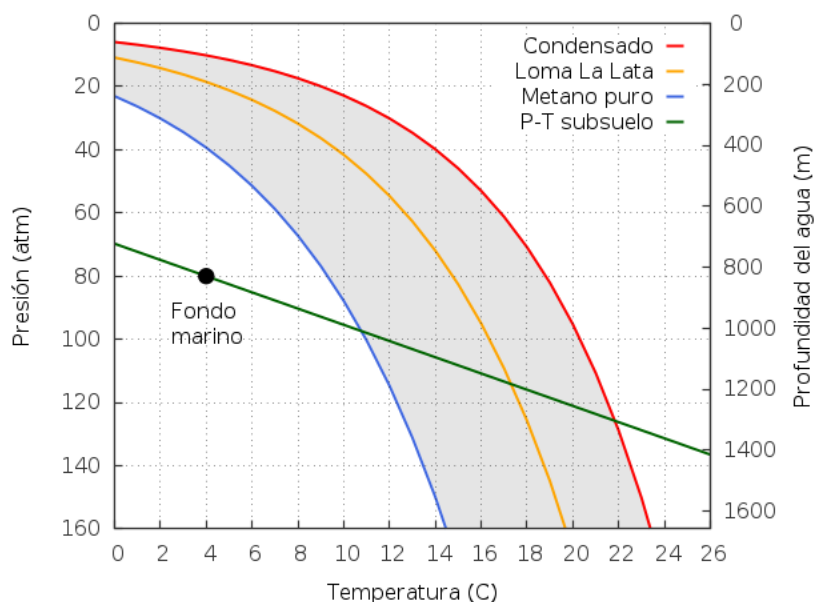


Figura 3. Curva de fases para hidratos de metano puro (azul) y de un gas condensado (rojo). La curva en color amarillo es la de un hidrato cuyo gas tiene la misma composición que el gas del yacimiento Loma La Lata. La relación P-T por debajo del fondo marino se indica en verde. El punto indica las condiciones de presión y temperatura asumidas para el lecho marino.

Figure 3. Phase curves for pure gas hydrate (blue) and a composite gas (red). The yellow curve considers a gas hydrate with a gas of equal composition as that of Loma La Lata reservoir. The P-T relationship below the ocean bottom is plotted in green. The dot indicates the temperature and pressure conditions assumed for the sea bottom.

En la Figura 3 se presentan las curvas para metano y gas condensado, como también, a modo de ejemplo, la curva de fase para un hidrato compuesto por un gas cuya composición es la del yacimiento Loma La Lata, cuenca neuquina, Argentina. El gas de Loma La Lata presenta un gradiente composicional en función de la profundidad y los valores empleados para el cálculo del diagrama de fases son los correspondientes a una profundidad de 2300 m por debajo del fondo del mar (90,47% C_1 , 3,81% CO_2 , 2,13% C_2 , 0,86% C_3 , 0,51% $C_4(i+n)$, 0,23% $C_5(i+n)$, 0,43% $C_6(i+n)$, 0,88% C_7 y 0,7% N_2). Como fueron representadas curvas de composiciones extremas, todo el conjunto de curvas de presión de disociación de hidratos para gases de composición estará comprendido entre las curvas del metano y del gas condensado.

Para modelar la variación de la presión y la temperatura por debajo del fondo marino, se asume una dependencia lineal con la profundidad, lo que permite describir la variación de estas variables por un par de relaciones lineales: $P = P_0 + g_p z$ y $T = T_0 + g_T z$. Donde T_0 y P_0 son la temperatura y la presión en el lecho marino, z es la profundidad medida desde el fondo marino y g_p y g_T son los gradientes de presión y temperatura en el subsuelo marino, respectivamente. Combinando estas dos ecuaciones se obtiene una expresión para la variación de la presión en función de la temperatura para el subsuelo marino:

$$P = P_0 + g_p \frac{T - T_0}{g_T} = \left(P_0 - \frac{g_p}{g_T} T_0 \right) + \frac{g_p}{g_T} T. \quad (2)$$

La ecuación 2 indica una dependencia lineal de la presión con la temperatura por debajo del fondo marino. Para profundidades por debajo del subsuelo los sedimentos pueden considerarse poco consolidados y lo suficientemente porosos como para asumir un gradiente de presión igual al hidrostático (Macleod, 1982). Por este motivo el valor del gradiente de presión empleado en este trabajo fue $g_p = g_{hidro} = 10,41 \text{ kPa/m}$. En caso de emplear un valor mayor, como es el litostático ($g_{lit} \approx 2g_{hidro}$) se produciría un corrimiento de la zona de estabilidad a mayores profundidades, es decir, la GHSZ tendría un mayor espesor. Se considera que la presión en el fondo marino P_0 es de 80 atmósferas ($1 \text{ atm} = 101,325 \text{ kPa} \approx 10,34 \text{ m}$), aproximadamente 827 metros de agua, según el espesor medio de la capa de agua en la zona explorada del offshore argentino. A partir de valores medios anuales reportados de temperatura oceánica superficial y mediante el estudio de perfiles de temperatura en aguas árticas y subtropicales, se empleó un valor medio representativo de $T_0 = 4 \text{ °C}$ (Macleod, 1982) para la temperatura del fondo marino en la zona de Malvinas. Dado que no se cuenta con valores de mediciones de pozo en la zona del relevamiento sísmico, y el gradiente calculado por YPF en perforaciones en zonas próximas estuvo por encima de los $0,03 \text{ °C/m}$ (llegando hasta los $0,037 \text{ °C/m}$), para este trabajo consideramos un gradiente de temperatura de $g_T = 0,04 \text{ °C/m}$ (MacLeod, 1982). Este valor considerado permite además obtener una estimación conservadora de los espesores de la capa con hidratos en la región de interés, debido a que un gradiente de temperatura menor corta a la curva de presión de disociación a profundidades mayores.

La relación lineal entre presión y temperatura del subsuelo marino junto con las curvas de presión de disociación se muestran en la Figura 3. Para el caso de los HG de metano puro, se desprende de dicha figura que las condiciones para su existencia tienen lugar a temperaturas menores a $10,8 \text{ °C}$ donde se produce la intersección entre las curvas. De esta forma, la zona de estabilidad para los hidratos de metano podría encontrarse (luego de convertir los valores de presión correspondientes a profundidad de agua) entre las profundidades de 800 m a 1000 m por debajo del nivel del mar, es decir del orden de unos 200 m por debajo del fondo marino (Fig. 4). Si se utilizan las expresiones de las curvas de presión de disociación dadas por Sloan y Koh (2007) y Lu y Sultan (2008), el espesor de la capa con hidratos estimada sería un 40 % mayor, unos 280 o 290 m, respectivamente. Para hidratos de gas condensado, la zona de estabilidad equivale a una región de unos 500 m de espesor por debajo del fondo marino. En todo caso un valor de 200 m puede asumirse como una estimación mínima razonable para hidratos principalmente compuestos por metano.

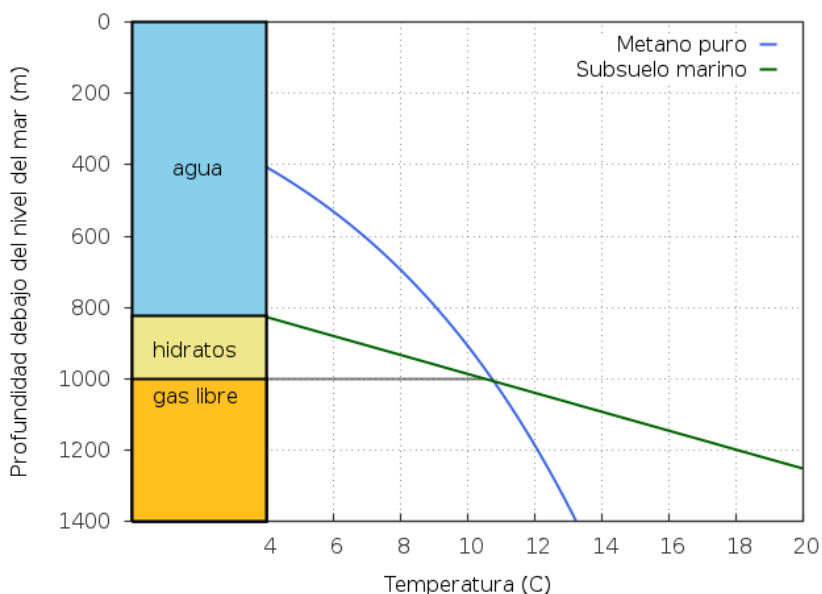


Figura 4. Cálculo del espesor de los hidratos a partir de la curva de fase del metano (en azul) y la relación lineal P-T por debajo del fondo marino (en verde).

Figure 4. Estimation of the hydrate bearing sediment thickness from a methane phase curve (blue) and the pressure-temperature relation below the ocean's bottom (green).

Si se mantiene la temperatura del lecho marino constante y se hace variar la presión (lo que equivale a una variación en el espesor de agua), es posible expresar la zona de estabilidad de hidratos en función de la presión. Posteriormente, los valores de espesor pueden ser convertidos a tiempo doble (TWT, por sus siglas en inglés) medido desde la superficie oceánica, como se muestra en la Figura 5, empleando una velocidad de propagación de las ondas compresionales en el agua de 1500 m/s. Además de la curva del metano y del gas compuesto, en la Figura 5 se grafican los valores de BSR picados en la sísmica 3D de la cuenca de Malvinas a lo largo de diferentes perfiles. La composición del HG es estimable, según estos puntos picados se encuentren más próximos

a una u otra de las curvas teóricas que reflejan distintos porcentajes de metano en la composición del gas. El error en el picado de los horizontes BSR puede considerarse despreciable, ya que es del orden del intervalo de muestreo (2 ms) y por lo tanto mucho menor que la separación entre las curvas teóricas de la Figura 5. Debido a esto, la concordancia observada entre la curva del metano con los datos de los BSRs interpretados, permite validar estos horizontes como asociados a la base de la zona de estabilidad de hidratos compuestos mayoritariamente por metano.

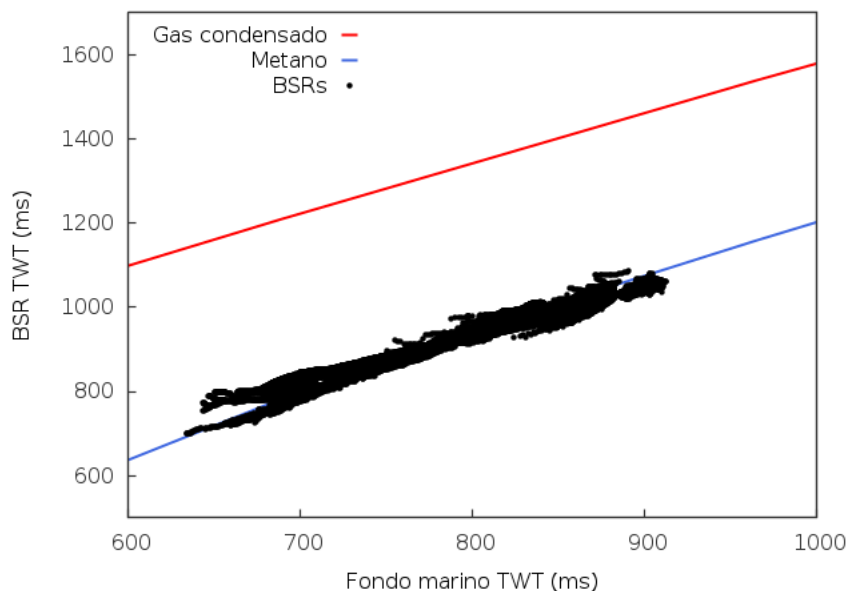


Figura 5. Curvas teóricas de los tiempos de los BSR en función de los tiempos del fondo marino para hidratos de metano (azul) y un gas condensado (rojo). En puntos se indican valores picados de BSRs detectados en distintas líneas en la cuenca de Malvinas. Los datos sugieren principalmente que los BSRs asociados a hidratos de metano.

Figure 5. Two way time (TWT) BSR depth as a function of the ocean bottom TWT. In blue we consider the case of pure methane hydrates and in red the hydrate from a gas composite. The black dots are picked BSR times for different seismic lines of Malvinas's basin. The evidence strongly favors pure methane hydrates.

ESTIMACIÓN DE VOLÚMENES DE GAS

Para una estimación razonable del volumen acumulado de HG es necesario conocer la fracción del volumen poral de los sedimentos marinos ocupada por hidratos, es decir, su saturación. A través de modelos teóricos es posible relacionar las velocidades picadas en los datos sísmicos con la saturación de hidratos si se conocen tanto la porosidad como los componentes mineralógicos de los sedimentos. De conocer la porosidad de los sedimentos, la saturación de hidratos y el factor de expansión (volumen que ocuparía el gas de un m^3 de hidrato bajo condiciones normales de presión y temperatura) es posible evaluar una primera aproximación de los volúmenes potenciales de gas que residen dentro de la GHSZ. El volumen total de la zona de estabilidad se calcula por medio del producto entre el área con BSRs identificados en la sísmica marina 3D y por el espesor de la GHZS. Este espesor puede ser impreciso de estimar, pues en la mayoría de los casos, su límite superior no tiene una representación sísmica evidente. Además, como se mencionó en la sección anterior, no necesariamente coincide con el límite físico del lecho marino.

Con el objetivo último de estimar la saturación de hidratos y validar su existencia, se realizó el picado de velocidades de apilamiento (*stacking*) en la zona próxima al fondo marino en una línea sísmica que muestra un horizonte BSR bien definido (Fig. 6). Este análisis sugiere que por encima del BSR y asociado al mismo, se encuentra una zona de unos 53 metros de espesor con velocidades de unos 1941 m/s. Por debajo del BSR se detectaron velocidades menores, lo que indicaría la existencia de gas libre.

En la Figura 7 se presenta una interpretación de las velocidades interválicas obtenidas. El perfil de velocidades favorece la interpretación de una estratificación por debajo del lecho marino de sedimentos poco consolidados, con hidratos, con gas libre, y compactos. A diferencia de otros resultados publicados, las velocidades interválicas por encima de la capa con hidratos no presentan una región de velocidades altas respecto de la capa marina, como sucede en el Black Ridge (Sloan y Koh, 2007). Tampoco se detecta una región de velocidades muy bajas (entre 100 y 800 m/s) como ocurre en la cuenca de Pelotas debido probablemente a sedimentos con gas disperso débilmente consolidados (Fontana y Mussemeci, 1994).

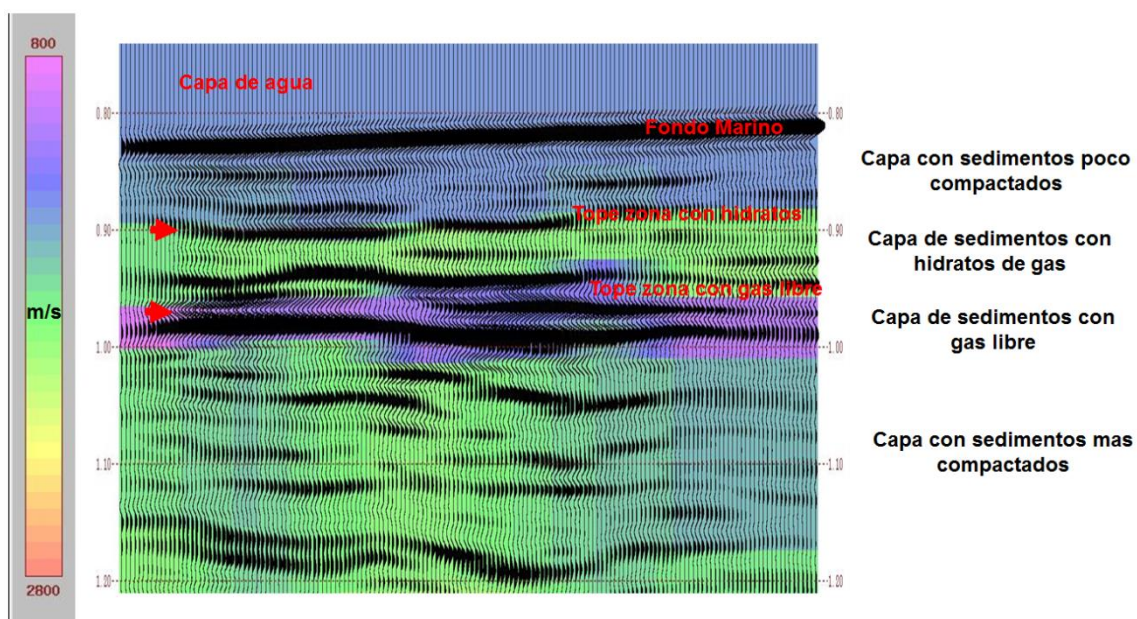


Figura 6. Velocidades intervállicas interpretadas en un sección sísmica. La escala vertical es tiempo doble en segundos. La barra de colores indica los valores de velocidad, comprendidos entre 800 m/s y los 2800 m/s.
Figure 6. Interpreted interval velocities from a seismic section. The vertical scale is TWT in units of seconds. The colorbar indicates the range of velocities from 800 to 2800 m/s.

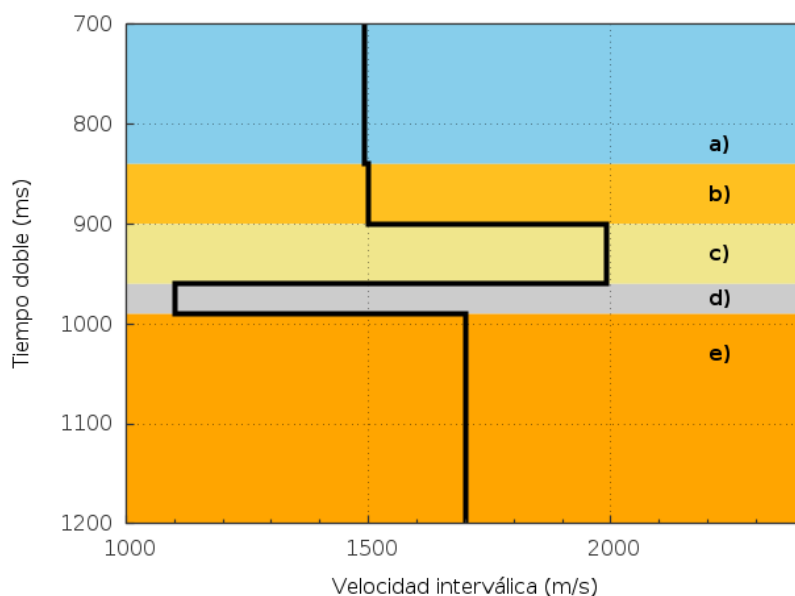


Figura 7. Velocidades sísmicas intervállicas sobre una sección sísmica donde se interpretó un BSR. a) Columna de agua marina, b) sedimentos poco consolidados, c) sedimentos con hidratos, c) sedimentos con gas libre y e) sedimentos bien consolidados.
Figure 7. Seismic interval velocities from seismic data with an observed BSR. a) Water column, b) poorly consolidated sediments, c) sediments with hydrates, d) sediments with free gas and e) consolidated sediments.

Estimación de la saturación de hidratos

Posteriormente se procedió a la simulación de velocidades sísmicas para estimar saturaciones y concentraciones (producto entre la saturación y la porosidad de la roca) de hidratos de metano a partir del contraste con las velocidades intervállicas obtenidas en la capa con hidratos. Para expresar las velocidades sísmicas en función de la saturación de hidratos de metano se utilizaron modelos de física de rocas presentados

en el trabajo de Tesis doctoral de Ecker (2001). Ecker evalúa en una primera instancia velocidades sísmicas y densidades promedio de una roca porosa libre de hidratos completamente saturada por uno o varios fluidos. Luego, considerando tres modelos petrofísicos diferentes, analiza cómo afecta la presencia de hidratos a las propiedades elásticas de los sedimentos.

Si se conocen las propiedades elásticas efectivas de un medio poroso saturado, las velocidades de propagación pueden aproximarse empleando el límite para bajas frecuencias dado por las expresiones de Gassmann (1951). La velocidad de las ondas compresionales (v_p) y de corte (v_s) pueden ser escritas entonces como:

$$v_p = \sqrt{\left(K_{sat} + \frac{4}{3}G_{sat}\right) / \rho_B} \quad y \quad v_s = \sqrt{G_{sat} / \rho_B}, \quad (3)$$

donde la densidad media de la roca ρ_B es calculada como el promedio pesado en función de la porosidad ϕ , entre la densidad de la parte sólida de la roca ρ_s , y la densidad del fluido ρ_f :

$$\rho_B = (1 - \phi)\rho_s + \phi\rho_f. \quad (4)$$

En la ecuación 3, K_{sat} y G_{sat} son el módulo de incompresibilidad y de corte de la roca saturada:

$$K_{sat} = K \frac{\phi K_{dry} - (1 + \phi)K_f K_{dry} / K + K_f}{(1 - \phi)K_f + \phi K - K_f K_{dry} / K} \quad y \quad G_{sat} = G_{dry}, \quad (5)$$

donde K_f es el módulo de incompresibilidad del fluido, K_{dry} de la matriz seca, K el de la roca sólida (constituida por una mezcla de minerales), y G_{dry} es el módulo de corte de la matriz seca.

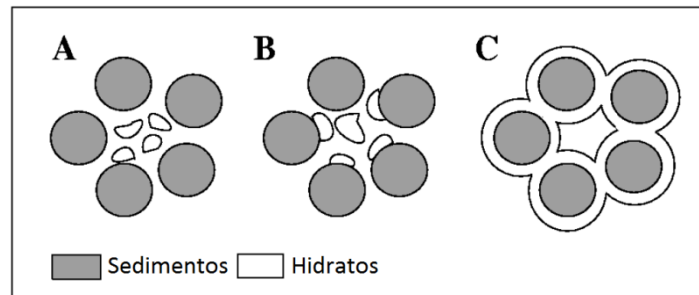


Figura 8. Modelos de hidratos empleados en este trabajo. El modelo A supone al hidrato como parte del fluido, el modelo B lo supone parte de la matriz de la roca y el modelo C asume al hidrato como cemento.

Figure 8. Hydrate models used in this work. Model A considers the hydrate as part of the rock's fluid phase, model B supposes the hydrate as part of the rock's solid skeleton and model C assumes the hydrate acting as cement.

Los tres modelos considerados (A, B y C) suponen al HG alojado de distintas formas en el espacio poral de la roca y están esquematizados en la Figura 8. El modelo A asume que el hidrato sólo es parte del fluido que satura el espacio poral de la roca. Por lo tanto, la presencia del hidrato afecta únicamente al valor del módulo de incompresibilidad del fluido (K_f), sin alterar las propiedades elásticas de la parte sólida del sedimento. El módulo de incompresibilidad efectivo del fluido fue calculado con la fórmula de Reuss (1929) a partir de las proporciones de agua e hidratos presentes en el espacio poral:

$$K_f = \left[\frac{S_w}{K_w} + \frac{(1 - S_w)}{K_h} \right]^{-1}, \quad (6)$$

siendo K_h y K_w los módulos de incompresibilidad del hidrato y del agua, respectivamente, y S_w la saturación de agua, es decir, la fracción del espacio poral ocupado por agua de formación.

El modelo B supone que el HG forma parte de la matriz sólida de la roca. Esto produce una reducción de la porosidad de la roca ya que el hidrato ocupa parte del espacio poral. La porosidad reducida fue calculada a partir de la porosidad inicial de los sedimentos: $\phi_r = \phi(1 - S_h)$. Donde S_h es la saturación de hidratos. También se producirá un cambio en los módulos de incompresibilidad y de corte del sólido, debido a que la incorporación de los hidratos a la matriz produce un leve endurecimiento de la misma. Las expresiones para los módulos de incompresibilidad K y de corte G de la fase sólida fueron calculados como un promedio de los módulos elásticos de los minerales que conforman la roca y del hidrato mediante la expresión de Voigt-Reuss-Hill:

$$K = \frac{1}{2} \left(f_h K_h + (1 - f_h) K_s + \left[\frac{f_h}{K_h} + \frac{(1-f_h)}{K_s} \right]^{-1} \right) \quad \text{y} \quad G = \frac{1}{2} \left(f_h G_h + (1 - f_h) G_s + \left[\frac{f_h}{G_h} + \frac{(1-f_h)}{G_s} \right]^{-1} \right), \quad (7)$$

siendo K_s y G_s los módulos de incompresibilidad y de corte de la parte sólida de la roca sin incluir a los hidratos. El parámetro f_h es la fracción volumétrica de la fase sólida compuesta por hidratos, que puede ser evaluado en función de la porosidad no reducida:

$$f_h = \frac{\phi S_h}{1 - \phi(1 - S_h)}. \quad (8)$$

Los módulos de la matriz seca se calcularon empleando la versión modificada de la teoría de Hashin-Shtrikman-Hertz-Mindlin empleada por primera vez por Dvorkin y Nur (1993).

Por último, en el modelo C, se considera que el hidrato recubre de forma uniforme a cada uno de los granos sólidos de la roca y actúa como cemento entre ellos reforzando en gran medida la dureza de la matriz de la roca. Si bien este modelo es estrictamente válido para porosidades menores a la porosidad crítica $\phi_c = 40\%$, permite aproximar las propiedades elásticas para porosidades mayores. Los módulos efectivos de la matriz seca de la roca cementada con hidrato de gas se evaluaron empleando la teoría de cementación de Dvorkin y Nur (1993):

$$K_{dry} = \frac{1}{6} n(1 - \phi) \left(K_h + \frac{4}{3} G_h \right) S_n \quad \text{y} \quad G_{dry} = \frac{3}{5} K_{dry} + \frac{3}{20} n(1 - \phi) G_h S_\tau. \quad (9)$$

Los parámetros S_n y S_τ son proporcionales a la dureza normal y de corte, respectivamente, en una combinación de dos granos cementados y dependen a la vez de la cantidad y de las propiedades de los granos y del cemento. Las expresiones de estos parámetros pueden encontrarse en Mavko et al. (2003).

Simulaciones

Los valores reportados de las propiedades geofísicas de interés de los hidratos de metano son una densidad de aproximadamente $0,9 \text{ g/cm}^3$, un módulo de incompresibilidad entre $5,6 \text{ GPa}$ y $7,7 \text{ GPa}$ y un módulo de corte entre $2,4 \text{ GPa}$ y $3,2 \text{ GPa}$ (Carcione et al., 2005; Pellenbarg y Max, 2000; Sloan y Koh, 2007; Demirbas 2010). En este trabajo los parámetros elásticos elegidos para caracterizar al hidrato de metano puro son un módulo de incompresibilidad de $5,6 \text{ GPa}$, un módulo de corte de $2,4 \text{ GPa}$ y una densidad de $0,9 \text{ g/cm}^3$ (Ecker, 2001).

Debido a que al momento de realizar el presente trabajo no se disponía de información de pozo perteneciente al área de estudio, se trabajó con una estimación de la composición mineralógica de los sedimentos en la cuenca de Malvinas que asume un 30% de arcilla, 35% de calcita y 35% de cuarzo.

Los cálculos de las velocidades se hicieron suponiendo que el hidrato puede ocupar una fracción del espacio poral de la roca entre 0 y 50% y considerando porosidades entre 25 y 50%, lo cual es razonable para sedimentos poco consolidados por debajo del fondo marino. Las curvas teóricas de velocidades de propagación de ondas P para los modelos A y B en función de la saturación de HG y de la porosidad se muestran en la Figura 9.

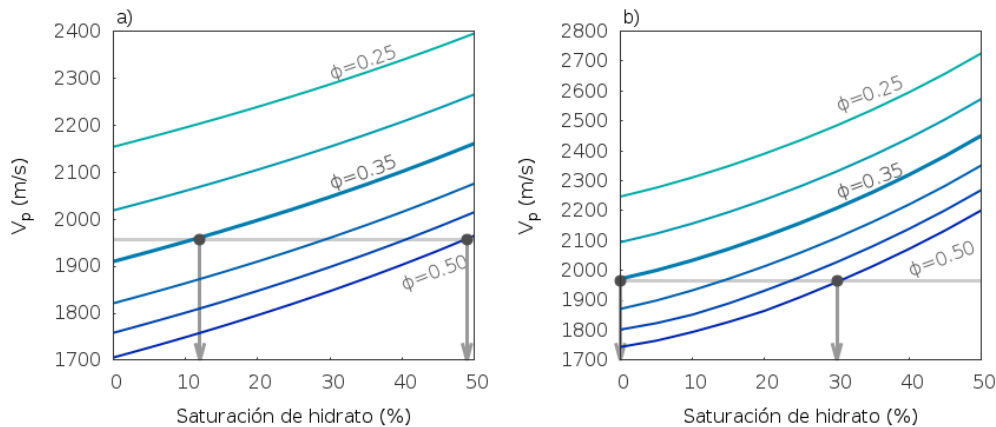


Figura 9. Velocidades de propagación de ondas compresionales para sedimentos conteniendo hidratos en función de su saturación y de la porosidad de los sedimentos. a) Modelo A y b) modelo B de Ecker. La línea horizontal indica la velocidad de onda P obtenida de las velocidades intervállicas para la capa con presencia de hidratos de metano. Las flechas verticales indican el rango de saturaciones estimadas según esta velocidad.

Figure 9. P-wave velocity for hydrate bearing sediments as a function of hydrate saturation and rock porosity. a) Ecker's model A and b) Ecker's model B. The horizontal line indicates the interval velocity derived from the velocity analysis of the methane

hydrate layer. The vertical arrows indicate a minimum and maximum of hydrate saturation inferred from the interval velocity.

A partir del empleo de una velocidad interválica de 1941 ± 50 m/s, y de su ajuste con las velocidades teóricas en función del rango de porosidades consideradas, fueron establecidos límites para las saturaciones según los modelos propuestos. Por ejemplo, en la Figura 9a, la saturación de hidratos podría encontrarse entre el 12 % y el 49% para el modelo A. Los resultados para los tres modelos se presentan en la Tabla 1. Los escenarios de depositación de los modelos A y B son los más favorables a los fines de considerar a los potenciales reservorios de hidratos con fines económicos. El modelo C indica que este escenario de depositación es el más restrictivo a los fines de la explotación económica.

Modelo	Rango de saturación de
A	12 - 49
B	0 - 30
C	0 - 1

Tabla 1: Saturaciones de hidratos predichas según distintos modelos de sedimentación.

Otro estudio realizado consistió en analizar la relación entre la concentración de hidratos y la porosidad para los diferentes modelos (Figura 10). Asumiendo una velocidad V_p constante es posible vincular, por medio de la interpretación de las curvas de la Figura 9, la concentración de hidratos con la porosidad de las rocas. Para una velocidad de propagación de las ondas compresionales en la capa de hidratos de 1941 m/s y una porosidad de los sedimentos de 35 %, tanto para el modelo A como el B, las saturaciones de hidratos son inferiores al 8%, lo que equivale a que las concentraciones de hidratos sean inferiores al 3%. Si la porosidad de los sedimentos fuera del 40 %, las saturaciones de hidratos estarían comprendidas entre un 16 y 27 % para el modelo A (concentraciones entre 6 y 11%) mientras que para el modelo B se encontraría entre un 11 y 17 % (concentraciones entre 4 y 7%).

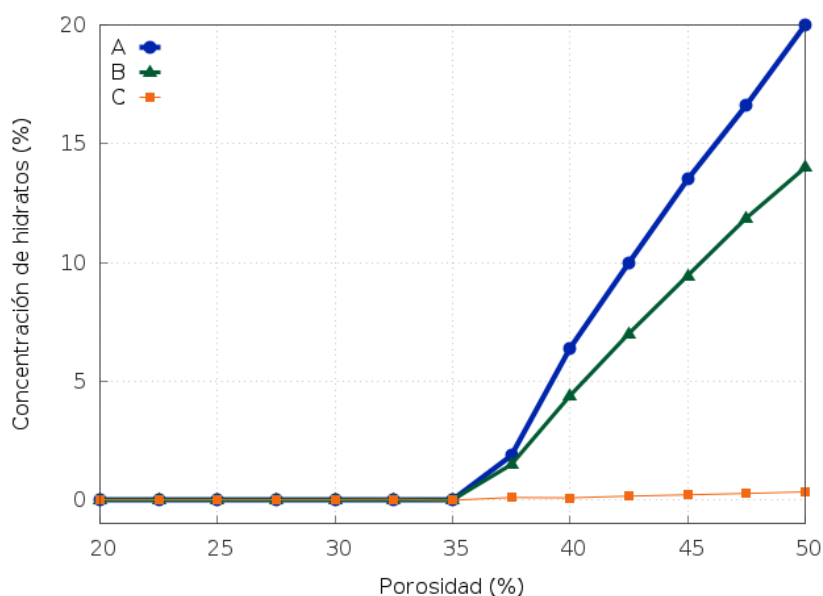


Figura 10. Concentración de hidratos de metano en función de la porosidad para los diferentes modelos de sedimentación propuestos A, B y C.

Figure 10. Hydrate concentration as a rock porosity function according to the different proposed models.

Del volumen total del reservorio, dado por el producto entre la superficie ocupada por BSRs y el espesor de la zona de estabilidad, puede calcularse el volumen del gas hidratado multiplicando a éste por la porosidad y por la saturación estimadas, o equivalentemente por la concentración de hidratos. Los volúmenes así calculados, pueden luego ser traducidos a las condiciones normales de presión y temperatura en superficie, por medio del factor de expansión. Para el metano este factor tiene un valor de 164 (Kvenvolden 1993), lo que implica que un 1 m³ de hidrato de metano *in-situ* se expande a unos 164 m³ en condiciones normales de presión y temperatura.

El flujo de trabajo utilizado para la estimación final de volúmenes de gas *in situ* se muestra en la Figura 11. Los volúmenes obtenidos por medio de este análisis, si bien aún son confidenciales, dan un valor destacable a las reservas de gas metano en la región de la cuenca de Malvinas. Es importante remarcar que las estimaciones de

los volúmenes están estrechamente vinculadas al modelo de física de rocas utilizado y al valor de la porosidad de los sedimentos. Conocer la distribución del hidrato en el espacio poral de los sedimentos y valores de la porosidad deducidos de muestras del fondo marino son factores cruciales para una mejor estimación de los volúmenes de hidratos. En todo caso, pueden darse posibles límites optimistas, considerando porosidades y modelos de depositación que favorecen altas concentraciones de hidratos, como los modelos A y B de Ecker empleados en este trabajo.

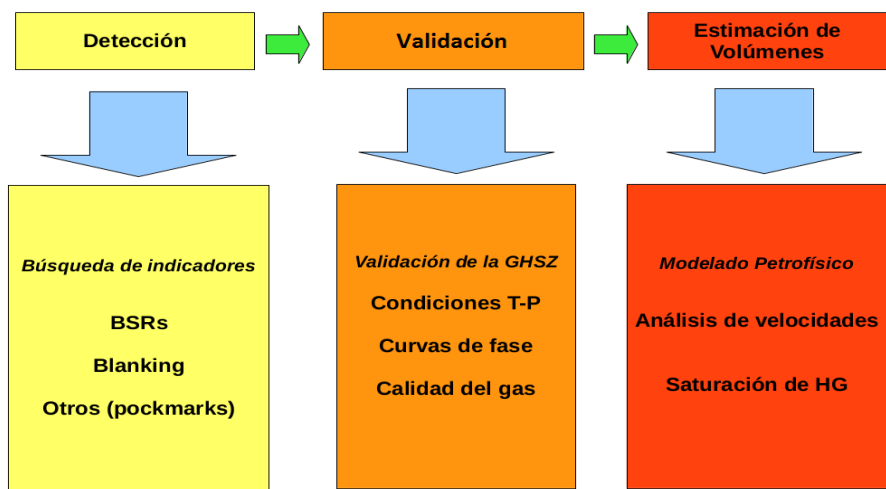


Figura 11. Flujo de trabajo para la estimación de volúmenes de gas *in situ*. Las etapas de detección y validación conducen a la estimación de volúmenes de gas metano en los depósitos de hidratos.

Figure 11. A workflow for the *in situ* volume characterization of gas hydrates at Malvina's basin. After the detection and validation steps, a measure of the amount of gas trapped as hydrates can be assessed.

CONCLUSIONES

Se detectaron indicadores de la presencia de hidratos de gas en datos sísmicos 3D de la cuenca offshore de Malvinas, Argentina. La metodología utilizada se basa fundamentalmente en la detección sísmica de características asociadas a hidratos de gas y en modelos teóricos para validar estas detecciones. Las evidencias encontradas en la sísmica post-stack son una serie de BSRs que cortan a la estratigrafía sedimentaria regional, la presencia de zonas de enmudecimiento sísmico por encima de los BSRs, así también la existencia de depresiones de escape de gas, en un contexto geológico que presenta al fallamiento como principal medio de transporte para el gas atrapado en los hidratos.

Un análisis posterior a la detección sugiere que los BSRs detectados pertenecen a la región del subsuelo marino donde las condiciones termodinámicas son favorables para la estabilidad de los hidratos y que los mismos pueden estar compuestos principalmente por metano. Este mismo análisis permitió una primera estimación de los espesores máximos de estos reservorios. En los datos pre-stack se detectaron capas con velocidades interválicas altas compatibles con la presencia de hidratos. Por medio de modelos teóricos de física de rocas fue posible emplear estas velocidades para dar una estimación de la saturación de hidratos de gas en los sedimentos, a los fines de evaluar el volumen potencial de estos reservorios no convencionales.

La metodología desarrollada en este trabajo podría arrojar estimaciones más precisas de los espesores y volúmenes del reservorio en la medida que se obtengan datos de exploración sobre las primeras capas de sedimentos en la región analizada. Particularmente, estimaciones de la porosidad, la composición mineralógica, la concentración de hidratos y mediciones del gradiente geotermal. Si bien la presencia de BSRs en datos sísmicos asociados a hidratos de gas no necesariamente representa un factor de peso a los fines de determinar la rentabilidad económica del reservorio, el proceso empleado en este trabajo cumple con su objetivo más allá de sus limitaciones. Cuantifica en base a la información disponible las reservas de gas que pudieran existir como hidratos en la zona del offshore argentino relevado. Al mismo tiempo, se establece como precursor en la búsqueda de fuentes de energías alternativas en esa región.

Agradecimientos: los autores agradecen a Daniel Baltar, pionero en la detección de hidratos de metano en el offshore austral de Argentina, Martín Fasola, Gustavo Galliano, Pablo Lacentre, Leonardo Monachesi, Elisabet

Savoy y M. Emilia Ferreyra por todos sus aportes y a YPF por brindarnos la autorización para publicar este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

- Baltar, D. y B. Austin, (2009). Malvinas Basin B X-1 Shallow Drilling Hazards Risk Assessment. Reporte interno YPF/Repsol.
- Barnes, A.E., (2003). Shaded relief seismic attribute. *Geophysics*, 68:4, 1281-1285.
- Berndt, C., S. Bunz, T. Clayton, J. Mienert, and M. Saunders, (2004). Seismic character of bottom simulating reflectors: examples from the mid-Norwegian margin. *Marine and Petroleum Geology*, 21: 723-733.
- Bouriak, S., M. Vanneste and A. Saoutkine, (2000). Inferred gas hydrates and clay diapirs near the Storegga Slide on the southern edge of the Voring Plateau, offshore Norway. *Marine Geology*, 163:125-148.
- Cande, S.C., R.B. Leslie, J.C. Parra and M.Hobart, (1987). Interaction between the Chile Ridge and Chile Trench: Geophysical and geothermal evidence. *Journal of Geophysical Research*, 92: 495-520.
- Carcione, J.M., D. Gei, G. Rossi and G. Madrusanni, (2005). Estimation of gas-hydrate concentration and free-gas saturation at the Norwegian-Svalbard continental margin. *Geophysical prospecting*, 53: 803-810.
- Chand, S. and T.A. Minshull, (2003). Seismic constraints on the effects of gas hydrate on sediment physical properties and fluid flow: a review. *Geofluids*, 3: 275-289.
- Chen, D., Z. Su and L.M. Cathles, (2006). Types of gas hydrates in marine environments and their thermodynamic characteristics. *Terrestrial Atmospheric and Oceanic Sciences*, 17:723-737.
- Chen, M.A.P., M. Riedel, R.D. Hyndman and S.E. Dosso, (2007). AVO inversion of BSRs in marine gas hydrate studies. *Geophysics*, 72: C31-C43.
- Demirbas, A., (2010). Methane gas hydrate. Springer Science & Business Media.
- De Santa Ana, H., N. Ucha, L. Gutiérrez and G. Veroslavsky, (2004). Gas hydrates: Estimation of the gas potential from reflection seismic data in the continental shelf of Uruguay. *Revista de la Sociedad Uruguaya de Geología*, 11:46-52.
- Dvorkin, J. and A. Nur, (1993). Dynamic poroelasticity: a unified model with the squirt and the Biot mechanisms. *Geophysics*, 58, 524-533.
- Ecker, C., (2001). Seismic Characterization of Methane Hydrate Structures. Stanford University.
- Fontana, R. L. and A. Mussumeci, (1994). Hydrates offshore Brazil. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 715:106-113.
- Gassmann, F., (1951). Über die Elastizität poröser Medien. *Vier. der Natur. Gesellschaft Zürich*, 96, 1-23.
- Ginsburg, G.D. and V.A. Soloviev, (1995). Submarine gas hydrate estimation: Theoretical and empirical approaches. *Offshore Technology Conference, OTC Paper 7693*, 1: 513-518.
- Holbrook, W.S., H. Hoskins, W.T. Wood, R.A. Stephen and D. Lizarralde, (1996). Methane hydrate and free gas on the Blake Ridge from vertical seismic profiling. *Science*, 273: 1840-1843.
- Kostadinoff, J., (2001). Hidratos de metano en el margen continental argentino. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 53, 3: 392-395.
- Kvenvolden, K.A. (1993). Gas hydrate as a potential energy source: a review of their methane content. En: USGS professional paper 1270. D.G. Howell (Ed.), 555-561.
- Kvenvolden, K. A., (1998). A primer on geological occurrence of gas hydrate. In: *Gas Hydrates: Relevance to World Margin Stability and Climate Change*. Henriët J. P. and Mienert J. (Eds). Geological Society of London Special Publication, 146: 9-30.
- Kvenvolden, K.A., (2000). Natural Gas Hydrate: Background and History of Discovery. En: *Natural Gas Hydrate in Oceanic and Permafrost Environments*. M. D. Max. (Ed). Kluwer Academic Publishers, Netherlands. 9-16.
- Lee, M.W., F. Agena and D.R. Hutchinson, (1996). Amplitude blanking in seismic profiles from Lake Balkal. *Marine and Petroleum Geology*, 13: 549-563.
- Lodolo, E., A. Camerlenghi and G. Brancolini, (1993). A bottom simulating reflector on the South Shetland margin, Antarctic Peninsula. *Antarctic science*, 5: 207-210.
- Lonsdale, M. J., (1990). The relationship between silica diagenesis, methane, and seismic reflections on the South Orkney microcontinent. En: *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 3:27-37.
- Lu, Z. and N. Sultan, (2008). Empirical expressions for gas hydrate stability law, its volume fraction and mass-density at temperatures 273.15 K to 290.15 K. *Geochemical Journal*, 42:163-175.
- Macleod, M.K., (1982). Gas hydrates in ocean bottom sediments. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*. 66(12): 2649-2662.
- Mavko, G.T., T. Mukerji, and J. Dvorkin, (2003). *The rock physics handbook. Tools for seismic analysis in porous media*. Cambridge University Press.
- McConnell, D.R. and, B.A., Kendall, (2002). Images of the Base of Gas Hydrate Stability; Northwest Walker Ridge, Gulf of Mexico. *Offshore Technology Conference (OTC)*, May, 1-9.
- Milkov, A.V., G.R. Dickens, G.E. Claypool, Y.J. Lee, W.S. Borowski, M.E. Torres, W. Xu, H. Tomaru, A.M.

- Tréhu and P. Schultheiss, (2004). Co-existence of gas hydrate, free gas, and brine within the regional gas hydrate stability zone at Hydrate Ridge (Oregon margin): evidence from prolonged degassing of a pressurized core. *Earth and Planetary Science Letters*, 222:829-843.
- Muller, C., C. Bonnemant and S. Neben, (2007). AVO study of a gas-hydrate deposit, offshore Costa Rica. *Geophysical Prospecting*, 55: 719-735.
- Newton, R.S., R.C. Cunningham and C.E. Schubert, (1980). Mud Volcanoes And Pockmarks: Seafloor Engineering Hazards Or Geological Curiosities? En: Paper 3729, Offshore Technology Conference, Houston, TX.
- Østergaard, K.K., B. Tohidi, A. Danesh, A.C. Todd y R.W. Burgass, (2000). A general correlation for predicting the hydrate-free zone of reservoir fluids. *SPE Production & Facilities*, 15:228-233.
- Pecher, I.A. and W.S. Holbrook, (2000). Seismic Methods for detecting and Quantifying Marine Methane Hydrate/Free Gas Reservoirs. En: *Natural Gas Hydrate in Oceanic and Permafrost Environments*. M. D. Max. (Ed). Kluwer Academic Publishers, Netherlands. 275-294.
- Pedersen, K.S., A. Fredenslund and P. Thomassen, (1989). Properties of oils and natural gases. Vol. 5. Gulf Publishing Company, Houston, Texas.
- Pellenbarg, R.E. and M.D. Max, (2000). Introduction, Physical properties, and Natural Occurrences of Hydrate. En: *Natural Gas Hydrate in Oceanic and Permafrost Environments*. M. D. Max. (Ed). Kluwer Academic Publishers, Netherlands. 1-8.
- Peltzer, E.T. and P.G. Brewer, (2000). Practical Physical Chemistry and Empirical Predictions of Methane Hydrate Stability. En: *Natural Gas Hydrate in Oceanic and Permafrost Environments*. M. D. Max. (Ed). Kluwer Academic Publishers, Netherlands. 17-28.
- Radler, M., (2000). World crude and natural gas reserves rebound in 2000. *Oil and Gas Journal*, 98:121-123.
- Reuss, A., (1929). Berechnung der Fließgrenzen von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle. *Z. Ang. Math. Mech.*, 9, 49–58.
- Roberts Harry H., B.A. Hardage, W.W. Shedd and J.Jr. Hunt, (2006). Seafloor reflectivity, an important seismic property for interpreting fluid/gas expulsion geology and the presence of gas hydrate. *The Leading Edge*, 25: 620-628.
- Rubino, J.G., C. L. Ravazzoli and J.E. Santos, (2008). Biot-type scattering effects in gas hydrate-bearing sediments. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 113, B06102.
- Shipley, T.H., M.H. Houston, R.T. Buffler, F.J. Shaub, K.J. McMillen, J.W. Ladd and J.L. Worzel, (1979). Seismic Evidence for Widespread Possible Gas Hydrate Horizons on Continental Slopes and Rises. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 63: 2204-2213.
- Tomasini, J., B. Preu, S. Krastel, T. Schwenk, V. Spiess and, H. De Santa Ana, (2011). Distinct expressions of the BSR using various frequencies offshore Uruguay and its correspondence with the gas hydrate stability zone. En: *Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates*, Edinburgh, Scotland, United Kingdom, July 17-21.
- Sloan, E.D. and C.A. Koh, (2007). *Clathrate Hydrates of Natural Gases*. CRC Press.
- Tinivella, U. and F. Accaino, (2000). Compressional velocity structure and Poisson's ratio in marine sediments with gas hydrate and free gas by inversion of reflected and refracted seismic data (South Shetland Islands, Antarctica). *Marine Geology*, 164(1): 13-27.

Recibido: 06-11-2014

Aceptado: 19-10-2015