Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California

Maestría en Ciencias
Ciencias de la Tierra
con orientación en Geología

Determinación del estado de equilibrio químico fluido-roca del yacimiento geotérmico Las Tres Vírgenes (BCS) a partir de la geotermometría de solutos y de SiO_2

Tesis
para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de Maestro en Ciencias

Presenta:

Diana Valencia Cabrera

Ensenada, Baja California, México
2021

Tesis defendida por

Diana Valencia Cabrera

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Efraín Gómez Arias
Director de tesis

Dr. Benjamín Barón Sevilla

Dr. Luis Alberto Delgado Argote

Dr. Claudio Inguaggiato

Dr. Enrique Tello Hinojosa

Dr. Javier Alejandro González Ortega
Coordinador del Posgrado en Ciencias de la Tierra

Dra. Rufina Hernández Martínez
Directora de Estudios de Posgrado

Diana Valencia Cabrera © 2021
Queda prohibida la reproducción parcial o total de esta obra sin el permiso formal y explícito del autor y director de la tesis.

Resumen de la tesis que presenta **Diana Valencia Cabrera** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Ciencias de la Tierra con orientación en Geología

Determinación del estado de equilibrio químico fluido-roca del yacimiento geotérmico Las Tres Vírgenes (BCS) a partir de la geotermometría de solutos y de SiO_2

Resumen aprobado por:

_____

Dr. Efraín Gómez Arias
Director de tesis

En los sistemas geotérmicos, el estado de equilibrio químico del yacimiento se puede determinar por el análisis de la interacción fluido- roca. La composición de los fluidos (vapor y aguas geotérmica) varia con base en la temperatura y tiempo de interacción, dando como resultado un cambio en la composición mineralógica de la roca (alteración mineral) del yacimiento. Para determinar temperaturas aproximadas dentro del yacimiento geotérmico se implementa el uso de geotermómetros, que son un método geoquímico basado en ecuaciones analíticas desarrolladas a partir de la composición química de fluidos y el estado de equilibrio químico que existe entre la interacción fluido-roca y, cuando hay variaciones en las condiciones de equilibrio termodinámico-químico la estimación de temperaturas por medio de geotermómetros se ve afectada. En el presente trabajo se realizó un análisis termodinámico del estado de equilibrio fluido-roca, a partir de la geoquímica de los fluidos de descarga en pozos del campo geotérmico en producción de Las Tres Vírgenes, BCS. A partir del lenguaje de programación Fortran se desarrolló un programa para la obtención de las actividades iónicas y coeficientes de actividad para los principales constituyentes iónicos: Na, K, Ca, Mg y SiO_2, disueltos en el agua geotérmica, con esto se determinó que el estado de equilibrio termodinámico actual del yacimiento geotérmico Las Tres Vírgenes se encuentra en cuasi-equilibrio. Además, se desarrollaron geotermómetros basados en actividades iónicas y relaciones de concentración para Na /K y SiO_2. Las temperaturas obtenidas por medio de los geotermómetros desarrollados en este trabajo presentan errores normalizados menores al 5 % con respecto a la temperatura del yacimiento. Por ello, al comparar su desempeño con los geotermómetros clásicos, muestran una reducción en la incertidumbre de las estimaciones de las temperaturas del yacimiento. Este trabajo propone que, con el desarrollo e implementación de geotermómetros basados en las características propias del campo geotérmico, se tendría un control y monitoreo más eficaz de las temperaturas del yacimiento y con ello complementar estudios para identificar un posible aumento en años productivos del campo geotérmico.

Palabras clave: Campo geotérmico, Tres Vírgenes, equilibrio químico, interacción fluido-roca, geotermometría, temperatura.

Abstract of the thesis presented **by Diana Valencia Cabrera** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Name of the Degree with orientation in Geology.

Determination of the fluid-rock chemical equilibrium state of the Las Tres Virgenes (BCS) geothermal reservoir from the geothermometry of solutes and SiO_2.

Abstract approved by:

_____

Dr. Efraín Gómez Arias
Director de tesis

In geothermal systems, the chemical equilibrium state of the reservoir it's determined by analyzing the fluid-rock interaction. The composition of the fluids (steam and geothermal waters) varies based on the temperature and interaction time, resulting in a change in the mineralogical composition of the rock (mineral alteration). To determine approximate temperatures within the geothermal reservoir, geothermometers are implemented, which are a geochemical method based on analytical equations based on the chemical composition of fluids and the state of equilibrium that exists between the fluid-rock interaction, but when there are variations in the conditions of thermodynamic-chemical equilibrium in the reservoir care must be taken in the estimation of temperatures employing geothermometers. In the present work, a thermodynamic analysis of the state of fluid-rock equilibrium, based on the geochemistry of the discharge fluids in wells of Las Tres Vírgenes geothermal field in BCS, was carried out. The FORTRAN programming language was used to develop a code to obtain the ionic activities and activity coefficients for the main ionic constituents: Na, K, Ca, Mg, SiO_2, dissolved in the geothermal water; with this, it was determined that the state of thermodynamic equilibrium of the Las Tres Vírgenes geothermal reservoir is in quasi-equilibrium. Also, geothermometers based on ionic activities and concentration ratios for Na/K and SiO_2 were developed. The temperatures obtained employing the geothermometers developed in this work present standardized errors of less than 5% concerning the reservoir temperature. Therefore, when comparing their efficiency with classical geothermometers, they show a reduction from the uncertainty of the estimates of reservoir temperatures. The present investigation proposes that, with the development and implementation of geothermometers based on the characteristics of the geothermal field, there would be a more effective control and monitoring of temperatures, and thus to complement studies to identify a possible increase in productive years of the geothermal field.

Keywords: Geothermal field, Tres Vírgenes, chemical equilibrium, fluid-rock interaction, geothermometry, temperature.

Dedicatoria

Para mi familia,
la razón de mi ser.

Agradecimientos

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE), en especialmente al departamento de Ciencias de la Tierra por aceptarme y por brindarme la oportunidad de crecer personal y académicamente.

A CONACYT, por el apoyo financiero brindado a través de la beca de maestría nacional No. de becario 909261, para realizar y culminar mis estudios de maestría.

Al personal técnico y administrativo, por su atención y trato gentil en todo momento.

Al Dr. Efraín Gómez Arias, por aceptarme como tesista, dándome la oportunidad de trabajar en su proyecto de investigación, encaminándome al complejo mundo de la energía geotérmica. Siempre estaré agradecida por su calidez humana, apoyo, comprensión, consejos y sobre todo su paciencia durante el desarrollo y culminación de esta tesis.

Al Dr. Enrique Tello Hinojosa, por aceptar ser parte de este trabajo de investigación, su apoyo, amabilidad, paciencia, consejos y enseñanzas brindadas a través de su experiencia, me hicieron mejorar académicamente y ampliar la pequeña visión que tenía sobre la aplicación de la geoquímica.

Al Dr. Luis Alberto Delgado Argote, Al Dr. Claudio Inguaggiato y Dr. Benjamín Barón Sevilla por su paciencia, asesoramiento, apoyo y tiempo invertido para realizar los aportes y sugerencias durante el desarrollo de esta tesis.

A mis compañeros y amigos de la división, Annely, Abril, Jorge, Memo, Adrián, Miguel, Eli por los momentos, platicas y aprendizajes. En especial a Karina Bustillos, Carolina Balbuena y Adhara Ávila por otorgarme su amistad, confianza, cariño y apoyo. Las experiencias más bonitas y vergonzosas durante esta etapa las viví a su lado, les aprecio demasiado.

A mis roomies, Minely, Yesica, Alexis, Ángel, Ángel D., Osmar, Edgar y Young Ho, por las risas cotidianas y la compañía en las noches de desvelos.

A mis viejos amigos, por los ánimos y el aliento a continuar. A pesar de los kilómetros siempre estuvo presente su cariño.

A mi pequeña Joaquina, su compañía y ronroneos fueron esenciales para la conclusión de este trabajo.

A mi familia, por su apoyo incondicional en todo momento de mi vida, soy muy afortunada y dichosa por ustedes.

Tabla de contenido

Página

Resumen en español..... ii

Resumen en inglés..... iii

Dedicatorias..... iv

Agradecimientos..... v

Lista de figuras..... ix

Lista de tablas..... xii

Capítulo 1 Introducción..... 1

1.1 Justificación 3

1.2 Hipótesis 5

1.3 Objetivos 5

1.3.1 Objetivo general 5

1.3.2 Objetivos específicos 5

1.4 Área de estudio 6

1.4.1 Geología Regional 7

1.4.2 Geología estructural 7

1.4.3 Estratigrafía 9

1.4.4 Yacimiento del campo geotérmico Las Tres Vírgenes 11

1.4.5 Alteración hidrotermal 11

1.4.6 Estudios geofísicos 16

1.4.7 Sismicidad 18

1.4.8 Estudios geoquímicos 18

1.4.9 Modelos Conceptuales del CGLTV 21

Capítulo 2. Exploración geoquímica: geotermometría 24

2.1 Clasificación de sistemas geotérmicos 24

2.1.1 Sistema geotérmico hidrotermal 25

2.1.2 Sistemas geotérmicos mejorados (SGM) 27

2.1.3 Sistemas geotérmicos marinos 27

2.1.4 Sistemas geotérmicos supercríticos 28

2.1.5 Sistemas geotérmicos magmáticos 28

2.1.6 Sistemas geotérmicos de agua caliente asociado con yacimientos de petróleo y gas 28

2.1.7 Sistemas geotérmicos conductivos sedimentarios 28

2.1.8 Sistemas geotérmicos geopresurizados 29
2.2 Origen de los fluidos hidrotermales 29
2.3 Clasificación de fluidos hidrotermales 30
2.4 Equilibrio termodinámico de aguas 32
2.5 Geoquímica de fluidos hidrotermales 33
2.5.1 Aniones 33
2.5.2 Cationes 34
2.5.3 Especies neutras 35
2.5.4 Isótopos estables: Hidrógeno (H) y Deuterio (D) 35
2.5.5 Gases en el yacimiento 36
2.6 Minerales de alteración hidrotermal en sistemas geotérmicos 37
2.7 Geotermómetros 39
2.7.1 Geotermómetros de cationes 40
Capítulo 3. Metodología 43
3.1 Base de datos 43
3.2 Balance iónico 43
3.3 Clasificación de Aguas 47
3.3.1 Diagramas de clasificación de aguas 47
3.4 Cálculo de la concentración química de fluidos a condiciones de reservorio 49
3.4.1 Temperatura y presión de saturación del agua a condiciones atmosféricas 50
3.4.2 Cálculo de la fracción de líquido y vapor a la temperatura de saturación 51
3.4.3 Composición a descarga total 51
3.5 Determinación de equilibrio en soluciones hidrotermales acuosas 52
3.6 Relación Concentración-Actividad 53
3.6.1 Cálculo actividad iónica, fuerza iónica y coeficientes de actividad 54
3.7 Cálculo del pH 56
3.8 Diagramas de equilibrio termodinámico 58
3.8.1 Diagramas de relación y estabilidad catiónica Na/H^+, K/H^+, Ca/H^+ y Mg/H^+ catiónica 58
3.8.2 Diagramas de estabilidad mineral y equilibrio químico 59
3.8.3 Diagrama Q/K 61
Capítulo 4. Resultados 64
4.1 Clasificación de aguas 64
4.1.1 Diagrama triangular de Cl-SO_4-HCO_3 64
4.2 Concentraciones a condiciones de descarga total y condiciones de yacimiento 65
4.2.1. Fracción de vapor y líquido a temperatura de saturación 66

4.2.2. Composición en descarga total y en condiciones de yacimiento....68
4.3. Actividad iónica y coeficientes de actividad....69
4.4 pH y [aH^+]....69
4.5 Estado de equilibrio y diagramas de equilibrio termodinámico....70
4.5.1 Estado de equilibrio de cationes y diagramas de estabilidad catiónica Na/H^+, K/H^+, Ca/H^+ Mg/H^+ 70
4.5.2 Diagramas de estabilidad mineral y equilibrio químico....74
4.5.3 Estado de saturación de minerales seleccionados (diagrama Q/K)....78
4.5.4 Estado de equilibrio roca-fluido....80
4.6 Geotermómetros....81
4.6.1 Geotermómetro Na/K....82
4.6.2 Geotermómetro de sílice (SiO_2)....89
Capítulo 5. Discusiones.... **93**
5.1 Estado de equilibrio a condiciones de yacimiento....93
5.1.1 Diagramas de estabilidad catiónica....93
5.1.2 Diagramas de estabilidad mineral....96
5.1.3 Estado de equilibrio Fluido-Roca....97
5.2 Geotermómetros....97
5.2.1 Geotermómetros Na/K....97
5.2.2 Geotermómetro de sílice....100
Capítulo 6. Conclusiones.... **103**
Literatura citada.... **105**
Anexo.... **114**

Lista de Figuras

Figura ..... página

Figura 1.Localización del Campo Geotérmico Las Tres Vírgenes (CGLTV) ubicado en Baja California Sur. ...6

Figura 2. Mapa estructural del complejo volcánico Las Tres Vírgenes (CVLTV). Los bloques separan dominios de esfuerzos estructurales: Bloques 1 y 2 dominado por fallas normales con componente sinestral, bloque 2 y 3 fallas normales con componente dextral, (modificado de Avellanan et al., 2018; López, 1998; Lorenzo y Soto, 2013). 9

Figura 3. Mapa geológico de CGLTV (CVLTV), donde se muestra la sucesión estratigráfica: Batolito de la Cordillera Peninsular, Formación Santa Lucía, Basalto Esperanza y Caldera Aguajito), y el CVLT (Complejo volcánico Las Tres Vírgenes) más joven., (modificado de Avellanan et al., 2018; López-Hernández, 1998; Lorenzo-Pulido y Soto-Peredo, 2013).....12

Figura 4. a). Mapa geológico donde se observa a detalle la ubicación de los pozos. 4b) Perfil geológico del subsuelo SW-NE a partir de la información de los pozos LV3, LV-4, LV-4A, LV-6, LV-11 y LV-13D.....13

Figura 5. Mapa de la primera derivada vertical en el que se identifican las tres zonas propuestas de expansión del CGLTV (círculos amarillos). Zonas de expansión (ZP1, ZP2, ZP3). Las fallas interpretadas F1 a F6 (líneas amarillas segmentadas). Pozos geotérmicos (círculos blancos).). Geometría del campo geotérmico (polígono azul) AA. Manifestación hidrotermal Agua Agria. CAg. Caldera El Aguajito. VV. Volcán El Viejo. VA. Volcán El Azufre. CB. Cerro Blanco. LoC. Loma Cuevegel (tomado de Casallas, 2019).....17

Figura 6. Modelo conceptual del campo geotérmico Las Tres Vírgenes (CGLTV). Propuesto por Prol-Ledesma et al. (2016) a partir de los resultados publicados por Macías-Vázquez y Jiménez-Salgado (2013). 22

Figura 7. Modelo de inversión 3D de la susceptibilidad magnética producida con el software VOXI de Geosoft utilizando el método de inversión del vector magnético. as anomalías son relacionadas con grandes cuerpos intrusivos y enjambres de diques poco profundos entre 0.2 y 7 km debajo de la superficie. (tomado de Ellis et al.2012) 23

Figura 8. Modelo conceptual de un sistema geotérmicos hidrotermal (tomado y modificado de Dickson y Fanelli, 2005). 25

Figura 9. Diagrama donde se muestra la línea de agua meteórica global (en inglés GMWL, Global Meteoric Water Line) y los diferentes tipos de agua con respecto a la composición isotópica de $\delta^{18}O$ y δD (Modificado y tomado de Güleç, 2013). 36

Figura 10. Rangos de temperatura para minerales típicos de alteración hidrotermal. Las barras sólidas y discontinuas indican los rangos de temperatura de ocurrencia más y menos frecuentes, respectivamente (Henley y Ellis, 1983).....38

Figura 11. Metodología geoquímica integral de estudios relacionados con la interacción fluido-roca (modificado de Libbey y Williams-Jones, 2016). 44

Figura 12. Diagrama de Cl-SO4-HCO3 desarrollado por Giggenbach 1988, donde se visualizan las muestras de los pozos del campo geotérmico Los Húmeros (tomado de Arnorsson, 2012).....48

Figura 13. Ejemplo de diagrama Schoeller con datos de manifestaciones y pozos domésticos del campo geotérmico Las Tres Vírgenes (modificado de Verma et al., 2006).....48

Figura 14. Diagrama de Pipper-Hill 49

Figura 15. Relaciones de actividad calculadas combinadas de K^+/H^+ y Ca^{+2}/H^+ en comparación con las relaciones de equilibrio inferidas y calculadas con aluminosilicatos del sistema K-Na-Ca (Truesdell y Henley 1982). Las áreas cerradas muestran las condiciones bajo las cuales los minerales son estables. La pendiente de las líneas de límite depende de la estequiometría de la reacción. La posición de las líneas límite está determinada por la constante de equilibrio, que a su vez está determinada por el cambio de energía libre de formación del reactivo y los productos.....60

Figura 16. Relaciones de actividad calculada de Na^+/K^+ en los fluidos del acuífero de Cerro Prieto de 1977 en comparación con las constantes de equilibrio (línea) para el intercambio iónico entre Albita y Microclina. (Trueldell y Henley 1982).....61

Figura 17. Contenido relativo de Cl, $S0_4$ y $HC0_3$ de pozos del campo geotérmico de Las Tres Vírgenes (CGLTV) (diagrama propuesto por Giggenbach, 1991).....64

Figura 18. Diagrama de Schoeller donde se muestra el contenido de la concentración de aniones y cationes de las muestras (24) de agua de pozos del campo geotérmico Las Tres Vírgenes (CGLTV), el contenido esta expresado en: meq/L (miliequivalentes/litro) Las letras significan el símbolo químico del elemento donde: Na (sodio), K (potasio), Ca (calcio), Mg (magnesio), Cl (cloro), SO_4 (sulfato), HCO_3 (carbonato). 65

Figura 19. Diagrama de Pipper muestra que las aguas del campo geotérmico Las Tres Vírgenes (CGLTV) son del tipo clorurados sódicos.....66

Figura 20. Logaritmo de las razones catión/protón contra la temperatura de fondo de pozo (BTH). (a) log [aNa^+/aH^+], (b) log [aK^+/aH^+], (c) log [aCa^{+2}/aH^+], (d) log [aMg^{+2}/aH^+] en pozos del campo geotérmico Las Tres Vírgenes (CGLTV).....73

Figura 21.a-d. Diagrama para el sistema Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-K_2O-H_2O_2 que incluye minerales sódicos y potásicos, incluye las 24 muestras de los pozos LV-1, LV-3, LV-4, LV-5, LV-6, LV-8, LV-11 y LV-13. 75

Figura 22. Comportamiento de fluidos geotérmicos en los pozos LV-1, LV-3, LV-4, LV-5, LV-6, LV-8, LV-11 y LV-13, para el sistema Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-K_2O-H_2O_2 que incluye minerales sódicos y potásicos. 77

Figura 23. Comportamiento mineralógico de fluidos geotérmicos en los pozos LV-1, LV.3, LV-4, LV-5, LV-6, LV-8. LV-11 y LV-13, para el sistema CaO-Al_2O_3-SiO_2-K_2O-H_2O+/-CO_2 que incluye minerales cálcicos y potásicos.....78

Figura 24. Curva de saturación de cuarzo en aguas del campo geotérmico Las Tres Vírgenes (CGLTV) con respecto a la solubilidad del calcio para las muestras de pozos. 79

Figura 25. Curva de saturación de la calcita en aguas del campo geotérmico Las Tres Vírgenes (CGLTV) con respecto a la solubilidad del cuarzo para las muestras de pozos. 80

Figura 26. Interacción fluido-roca en términos de dos procesos: disolución inicial- equilibrio final para el campo geotérmico Las Tres Vírgenes (CGLTV) (gráfico propuesto por Giggenbach, 1988)....81

Figura 27. Gráfico que muestra los errores normalizados entre las temperaturas estimadas con los geotermómetros Log ai y Log Ci vs. temperaturas de fondo de pozo (BHT). La nomenclatura 24 Log ai hace referencia al geotermómetro desarrollado con el logaritmo de actividades iónicas y 24Log Ci al geotermómetro con logaritmo de las concentraciones. 83

Figura 28. Gráfica de cajas y bigotes, donde se visualizan los errores de las ecuaciones desarrolladas del geotermómetro de Na/K. 87

Figura 29.Grafica de cajas y bigotes donde se visualizan los valores de errores de las temperaturas estimadas con geotermómetros de Na/K clásicos, y los dos geotermómetros desarrollados con la actividad y concentración de Na/K en el presente estudio 88

Figura 30. Gráfica de cajas y bigotes donde se visualizan los valores de errores de las temperaturas estimadas con geotermómetros de SiO_2 clásicos, y el geotermómetro recalibrado SiO_2 en el presente estudio.....91

Figura 31. Gráfica de cajas donde se visualizan los valores de errores de las temperaturas inferidas con geotermómetros de SiO_2 clásicos, y los geotermómetros recalibrados para el SiO_2 del presente estudio. 92

Figura 32. Logaritmo de las razones catión/protón contra la temperatura) log aNa^+/aH^+, (b) log aK^+/ aH^+, (c) log aCa^{+2}/aH^+, (d) log aMg^{+2}/aH^+ en pozos del campo geotérmico Las Tres Vírgenes (CGLTV). 95

Figura 33. Gráfico de Temperaturas de yacimiento estimadas por los geotermómetros propuestos por Tello (2005); Barragán (2010) y DVC 19Log Na/K-ai (2020) vs. la temperatura registrada en el yacimiento. 99

Figura 34. Comparación del desempeño del geotermómetro recalibrado con respecto a las ecuaciones de geotermómetros clásicos desarrollados a partir de la relación del logaritmo de concentración Na/K. 100

Figura 35. Temperaturas de yacimiento estimadas por geotermómetros de sílice en trabajos de Tello (2005); Barragán (2010) y DVC 19Log SiO2-Ci-(2020) versus la temperatura registrada en el yacimiento. 102

Lista de Tablas

Tablas ..... página

Tabla 1. Estimación de recursos geotérmicos en zonas hidrotermales (Gutiérrez-Negrín, 2012). 2

Tabla 2. Presencia de minerales de alteración en algunos pozos del campo geotérmico Las Tres Vírgenes (CGLTV). 15

Tabla 3. Clasificación de sistemas geotérmicos hidrotermales (modificada de Axelsson, 2016).....26

Tabla 4. Valores composicionales representativo de las aguas (Lillo, 2012). 34

Tabla 5. Composición catiónica representativa de las aguas (Lillo, 2012).....35

Tabla 6. Características de los gases mayoritarios presentes en sistemas geotérmicos hidrotermales. 37

Tabla 7. Ecuaciones de los geotermómetros de Na-K (Verma et al., 2008). 41

Tabla 8. Ecuaciones para los geotermómetros de Sílice (Verma et al., 2008; Nicholson, 1993).....42

Tabla 9. Composición química de muestras de agua de descarga de pozos del campo geotérmico Las Tres Vírgenes (CGLTV). 45

Tabla 10. Composición química de muestras de gases de descarga de pozos del campo geotérmico Las Tres Vírgenes. BCS. 46

Tabla 11. Ecuaciones desarrolladas para cálculo de coeficientes de actividad (Misra, 2013). 55

Tabla 12. Valores de la carga iónica (z¡) y diámetro del ion (a¡) para especies más comunes en fluidos geotérmicos (Henley et al., 1984).....56

Tabla 13. Datos termodinámicos y funciones de temperatura de la constante de equilibrio para disociación, solubilidad de gases y reducción de oxidación en solución acuosa (Arnorsson et al., 1982). 57

Tabla 14. Valores de constante de disociación en ácidos débiles adaptada de Glove,1982 (Tomada de Henley et al., 1984).....58

Tabla 15. Ecuaciones de funciones que describen la relación entre la temperatura de moléculas disueltas y la razón catión/protón de especies acuosas (Arnórsson et al., 1983). 59

Tabla 16. Constantes de equilibrio para algunas reacciones agua-roca (Arnorsson et al., 1983).....62

Tabla 17. Fracciones de vapor y líquido presentes en fluidos de pozos del campo geotérmico Las Tres Vírgenes (CGLTV) a temperatura de saturación y a condiciones de yacimiento.....67

Tabla 18. Concentración (mg/kg) a condiciones de yacimiento de cationes disueltos en muestreos de agua de pozos del Campo geotérmico La Tres Vírgenes (CGLTV). 68

Tabla 19. Actividades iónicas calculadas para los cationes Na, K,Ca y Mg en los 24 muestreos de los pozos del Campo geotérmico Las Tres Vírgenes (CGLTV). 70

Tabla 20. Resultados del pH y H^+ en las 24 muestras del campo geotérmico La Tres Vírgenes (CGLTV)....71

Tabla 21. Valores estimados de razones Na, K,Ca, Mg / aH, a temperatura de yacimiento para cada muestra en los pozos del campo geotérmico La Tres Vírgenes (CGLTV). 72

Tabla 22. Valores críticos del estadístico de la prueba N1 para valores desviados en una distribución normal (Tomado de Grubbs y Becker 1972). 84

Tabla 23. Valores de error y de la prueba de discordancia N1 en muestras retiradas para recalcular las ecuaciones geotermométricas con 22 y 20 muestras. 84

Tabla 24. Ecuaciones del geotermómetro Na/K desarrollados a partir de las actividades iónicas y de las concentraciones de sus componentes catiónicos. 86

Tabla 25. Ecuaciones recalibradas con concentraciones en mg/kg del geotermómetro de SiO_2. 90

Tabla 26. Relaciones de razones logarítmicas para los cationes aNa^+/aH^+, aK^+/aH^+, aCa^{+2}/aH^+ y Mg^{+2}/aH^+ 94

Tabla 27. Temperaturas estimadas por cada geotermómetro implementado por los autores antes mencionados, y los valores de las temperaturas estimadas en el presente estudio. 98

Tabla 28. Temperaturas estimadas por cada geotermómetro clásico de SiO_2 implementados en los estudios de Tello (2005) y Barragán et al., (2010) así como los valores de las temperaturas estimadas en el presente estudio 101

Tabla 29. Valores de actividades iónicas (ai) obtenidas con el logaritmo desarrollado en Fortran en el presente estudio para Sodio, Potasio, Calcio, Magnesio, Sílice y Litio, constituyentes en aguas de muestras en pozos del CGVLTV 114

Tabla 30. Valores de actividades iónicas (ai) obtenidas con el logaritmo desarrollado en Fortran en el presente estudio para Boro, Hierro, Aluminio, Cloro, carbonato y sulfato, constituyentes en aguas de muestras en pozos del CGVLTV 115

Capítulo 1 Introducción

La energía geotérmica es la energía térmica almacenada dentro de la corteza terrestre (Mock et al., 1997). El origen de esta energía está asociado con la estructura interna de nuestro planeta y de los procesos de fusión que suceden dentro. La procedencia de calor esta principalmente ligada a fuentes magmáticos (cámaras magmáticas de volcanes), por que procede de una fuente natural el impacto ambiental en la creación de esta energía es muy bajo. Por esta razón, la energía geotérmica es catalogada como una energía renovable, limpia y rentable con respecto a los combustibles convencionales para la generación de energía eléctrica. Los campos geotérmicos se encuentran en una amplia variedad de ambientes geológicos. Cada ambiente constituye diferentes tipos de sistemas geotérmicos con características distintas, y en particular en los sistemas hidrotermales es de gran interés identificar y estudiar el origen y la química de los fluidos geotérmicos. Actualmente se ha establecido a los sistemas hidrotermales como el modelo convencional y predominante en campos geotérmicos en explotación, además de ser comercialmente más rentable, debido a la relativa facilidad para obtener el recurso.

La producción de energía eléctrica a partir de sistemas hidrotermales convencionales inició a principios del siglo XX (1911) con la construcción de la primera central geotérmica en el mundo en Larderello, Italia. Sin embargo, 100 años después de comenzar la producción de energía comercial, actualmente sólo el 0.7 por ciento de la energía eléctrica mundial es obtenida a través de la geotermia (considerada como energía alternativa o renovable), cifra que mundialmente se ha elevado a 15,406 MW (Renewables 2020, Global Status Report). En 1959, México inicio la generación de energía geotérmica con la primera planta geotérmica de Pathé, Hidalgo, convirtiéndose en el país pionero en la explotación de esta energía renovable en América (Petroquimex, 2018). Actualmente operan cinco campos geotérmicos, cuatro por la Comisión Federal de Electricidad (CFE; Generación VI): Cerro Prieto, Baja California (570 MW); Los Humeros, Puebla (118.9 MW); Los Azufres, Michoacán (247.9 MW) y Las Tres Vírgenes, Baja California Sur (10 MW). El quinto campo geotérmico se localiza en San Pedro Lagunillas conocido como Domo San Pedro y es operado por la empresa privada Grupo Dragón. La capacidad total instalada de producción de energía geotérmica durante el 2019 fue de 957 MW (Gutiérrez, 2019; Romo et al., 2017), ubicando a nuestro país en el 6° lugar a nivel mundial (Ranking de Think Geoenergy, 2019). Actualmente en el territorio nacional se han localizado 19 zonas hidrotermales con potencial geotérmico: 15 con temperaturas de fondo ≥ 180°C, que pueden ser explotadas instalando plantas de ciclo condensado y 5 zonas con temperaturas entre 150 y 190°C (Tabla 1), que pueden ser explotadas instalando plantas de ciclo binario (Gutiérrez, 2012).

Tabla 1. Estimación de recursos geotérmicos en zonas hidrotermales (Gutiérrez, 2012).

Zona geotérmica y estado	Potencial evaluado, valor asignado (MW)
Zonas con temperatura estimada de entre >180 °C	
Graben de Compostela, Nayarit	110
Las Planillas, Jalisco	80
Volcán Ceboruco, Nayarit	65
Volcán Tacaná, Chiapas	60
La Soledad, Jalisco	50
Volcán Chichonal, Chiapas	45
Hervores de la Vega, Jalisco	45
Pathé, Hidalgo	40
Lago Cuitzeo, Michoacán	25
Los Hervores-El Molote, Nayarit	25
Los Negritos, Michoacán	20
Ixtlán de los Hervores, Michoacán	15
El Orito-Los Borbollones, Jalisco	10
Santa Cruz de Atistique, Jalisco	10
Zonas con temperatura estimada de entre 150 y 180 ºC	
San Antonio El Bravo, Chihuahua	30
Puruándiro, Michoacán	10
San Bartolomé de los Baños, Guanajuato	10
Santiago Papasquiaro, Durango	4
Mahuarichic, Chihuahua	1

La exploración de un sistema geotérmico coadyuva a poder determinar las condiciones de formación del yacimiento ligadas al contexto tectónico de su ubicación. Por lo tanto, el objetivo de explorar una zona geotérmica es definir el tamaño, forma, estructura y el posible potencial del reservorio. La caracterización y tipificación de los yacimientos geotérmicos se realiza mediante el análisis de factores geológicos, como la fuente de calor, tipos de fluidos, permeabilidad, almacenamiento y capacidad de producir energía. La primera etapa de un proyecto geotérmico requiere implementar lo que se conoce como las 3G, es decir, se requiere realizar estudios de exploración geológicos, geofísicos y geoquímicos. La exploración geológica y geofísica son primordiales durante esta etapa, en conjunto, realizan un reconocimiento general de una zona de interés bastante amplia, identificando áreas de mayor oportunidad con el objetivo de reducir el tamaño del área de exploración, es entonces cuando la aplicación de métodos geoquímicos puede aportar información más detallada acerca de los fluidos geotérmicos, para desarrollar en conjunto un modelo preliminar de la zona prospectada.

La exploración geoquímica durante las fases de exploración y producción del sistema geotérmico se enfoca en el análisis de muestras de fluidos (sea de manantiales, geiseres y/o fumarolas en superficie) los cuales

pueden ofrecer información acerca del origen de los fluidos, de los procesos de recarga del yacimiento (reservorio) y del estado de equilibrio termodinámico de los fluidos almacenados en el yacimiento (interacción agua-roca), (Truesdell y Jones, 1974; Giggenbach, 1988; Nicholson 1993: Arnorsson, 2000).

La investigación desarrollada en la presente tesis tiene como objetivo principal describir el estado de equilibrio termodinámico-químico fluido-roca del yacimiento geotérmico Las Tres Vírgenes, así como mejorar la predicción de su estado térmico a partir de un nuevo geotermómetro de soluto (Na-K) y uno de sílice (SiO_2) desarrollados a partir de la composición química de los fluidos en condiciones de yacimiento; del estado de equilibrio fluido-roca y de los registros de temperatura de varios pozos del campo geotérmico. Los geotermómetros de soluto se fundamentan en los principios termodinámicos de equilibrio químico de las reacciones resultantes de la interacción fluido-roca, ocasionadas por la circulación de fluidos a elevadas temperaturas en el yacimiento (Truesdell y Jones, 1974; Giggenbach, 1988; Arnorsson, 2000). Sin embargo, debido a esta interacción (durante un largo periodo) ocurren cambios en la composición química de los fluidos, originados a partir de la disolución de mineralogía primaria (composición original) de la roca almacenadora (permeable) del yacimiento, dando paso a una mineralogía secundaria (conocida también como alteración mineral hidrotermal). La identificación del grado de saturación de minerales en el fluido del reservorio, las condiciones en las que sucede la precipitación de minerales secundarios y las reacciones químicas que se presentan entre el fluido y la roca, pueden ayudar a establecer el estado de equilibrio termodinámico del yacimiento geotérmico.

1.1 Justificación

En los últimos años los trabajos de investigación enfocados a la termodinámica-química de sistemas geotérmicos se han realizado con el propósito de mejorar el conocimiento de los complejos mecanismos de reacción que ocurren en la interacción fluido-roca dentro de un yacimiento geotérmico. A través de varias investigaciones, se ha identificado que el problema radica en la dificultad para representar con precisión: (i) las fases mineralógicas que controlan la composición química de los fluidos descargados por los pozos, (ii) las temperaturas del yacimiento; (iii) el estado de equilibrio y/o desequilibrio en el que se encuentra un yacimiento geotérmico. Ellis (1959) comenzó a entender la compleja cadena de interacciones entre temperatura, salinidad y la formación de minerales secundarios dentro del sistema geotérmico. Para ésto, calculó la constante de equilibrio de las reacciones químicas, a partir de datos termodinámicos reales y precisos de los reactantes involucrados. Así, en recientes estudios, se ha

demostrado y confirmado que las concentraciones de algunos componentes químicos e isotópicos en los fluidos de la descarga de los pozos son controladas por el estado de equilibrio y/o desequilibrio entre el fluido y la roca del yacimiento (Nordstrom y Muñoz, 1985; Nicholson, 1993; D'Amore *y* Arnórsson, 2000).

La geotermometría es el método geoquímico utilizado para la estimación de las temperaturas utilizando muestras de aguas de fluidos geotérmicos (Benjamín et al., 1983; Nicholson, 1993; Arnórsson et al., 2006). Este método, desde los inicios de su aplicación en campos geotérmicos, ha empleado geotermómetros químicos (de solutos Na-K y SiO_2,) e isotópicos, utilizando ecuaciones analíticas desarrolladas a partir de la composición química de los fluidos y de la interacción fluido-roca en condiciones de equilibrio químico y termodinámico (p. ej., Fournier y Truesdell, 1973; Fournier, 1977; 1979; Fournier y Potter, 1982; Giggenbach, 1988; Verma y Santoyo, 1997; Arnórsson, 2000a; 2000b; Díaz et al., 2008).

A pesar del avance actual en el desarrollo de las técnicas geotermométricas y de las mejoras a los geotermómetros de solutos (Na-K y SiO_2), la estimación de temperaturas en yacimientos aún presenta problemas debido a las inconsistencias de las diferentes versiones de los geotermómetros, especialmente cuando éstos se aplican en un mismo sitio o a un mismo pozo geotérmico (Verma y Santoyo, 1997; Diaz et al., 2008; Pandarinath y Dominguez, 2015; Reyna, 2019). Se ha documentado que las principales causas de estas inconsistencias se atribuyen a (Verma y Santoyo, 1997; Diaz et al., 2008): (1) errores en el análisis químico de fluidos; (2) errores en las estimaciones de temperatura de fondo de pozos (BHT –Bore Hole Temperatures– por sus siglas en inglés); (3) ausencia de propagación de errores de los coeficientes de las ecuaciones geotermométricas; (3) el uso incorrecto de los geotermómetros; (4) los intervalos de aplicabilidad de temperatura y concentración de los geotermómetros; (5) la escasez de datos de la composición geoquímica en el intervalo de baja y mediana temperatura; (6) la presencia de valores desviados o discordantes en las bases de datos usadas para la calibración de los geotermómetros y; (7) la escasa información de datos de composición de elementos traza en fluidos geotérmicos (p. ej., Mg, Al, Fe, Mo y W) ya que algunos de estos elementos juegan un papel muy importante en los procesos de interacción fluido- roca que pudieran regular las bases teóricas de los geotermómetros (Arnórsson et al., 1982; D'Amore et al., 1987; Nicholson, 1993; Pang y Reed, 1998; Arnórsson y Óskarsson, 2007; Diaz et al., 2008; Arnórsson, 2012). El propósito de las mejoras en las ecuaciones geotermométricas analíticas además del beneficio de ser herramientas cuya implementación es de bajo costo, es poder lograr una estimación de la temperatura del yacimiento con errores menores al 5% respecto a las temperaturas de fondo de pozo (BTH) y ser una herramienta que ayude a reducir los riesgos en la evaluación y estimación de la capacidad de producción futura del yacimiento geotérmico. Además, la geotermometría complementa los resultados de otros métodos geológicos y geofísicos, que de manera integral conllevan al desarrollo,

propuesta y actualización (este último durante la etapa de explotación del reservorio) del modelo conceptual de un yacimiento geotérmico.

1.2 Hipótesis

Las variaciones en las condiciones de equilibrio termodinámico de los yacimientos en cada campo geotérmico afectan la estimación de temperaturas con geotermometría clásica. El cálculo de temperaturas se debe realizar con un geotermómetro construido con base en las condiciones y relaciones de equilibrio termodinámico de los constituyentes minerales, durante la interacción fluido-roca propio del campo de interés. Al determinar el estado de equilibrio termodinámico actual del yacimiento geotérmico Las Tres Vírgenes es posible conocer el equilibrio químico entre los principales constituyentes iónicos (Na, K, Ca y SiO_2), disueltos en el agua geotérmica (debido al proceso de interacción fluido-roca) y desarrollar un nuevo geotermómetro de soluto (Na-K y de SiO_2) lo que conllevará a reducir de manera sustancial el error en las estimaciones de las temperaturas del yacimiento.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

A partir de la geoquímica de los fluidos de descarga de los pozos del campo geotérmico de Las Tres Vírgenes, determinar mediante un análisis termodinámico de los geotermómetros de solutos (Na/K) y SiO_2 el estado de equilibrio fluido-roca y la temperatura actual del yacimiento.

1.3.2 Objetivos específicos

- Actualizar una base de datos con información histórica de la geoquímica de fluidos para el periodo 1995-2018, temperaturas de fondo de pozos -BHT- y las temperaturas del yacimiento basado en registros de los pozos del campo geotérmico, con información que se encuentre disponible en la literatura para el periodo 2019.
- Describir los procesos de las fases mineralógicas que controlan la composición química de los fluidos y como afectan las mediciones de los geotermómetros.

- Evaluar el proceso de interacción fluido-roca (mineral) del yacimiento geotérmico utilizando la termodinámica-química para inferir el estado de equilibrio.
- Estimar y analizar las temperaturas del yacimiento geotérmico de Las Tres Vírgenes con los nuevos geotermómetros de Na/K y SiO_2 y su comparación con los geotermómetros de solutos y sílice clásicos reportados en la literatura.

1.4 Área de estudio

El campo geotérmico Las Tres Vírgenes (CGLTV) se ubica en el municipio de Mulegé, a 35 km del noroeste de Santa Rosalía perteneciente al estado de Baja California Sur. Esta área se encuentra en el complejo volcánico de las Tres Vírgenes (CVLTV), ubicado cerca de la reserva de la Biosfera del Vizcaíno. El CVLTV está constituido por dos estructuras volcánicas (la caldera La Reforma y El Aguajito) y el sistema de volcanes La Virgen, El Azufre y El Viejo (Figura 1). Gutiérrez (1990), Garduño et al. (1993) y Viggiano (1992) mencionan que el CVLTV se localiza en un área tectónicamente activa relacionada con el proceso de fallamiento que dio lugar a la apertura del Golfo de California, lo que ocasiona la propagación de la Península de Baja California hacia el noroeste (Viggiano y Gutiérrez, 2000).

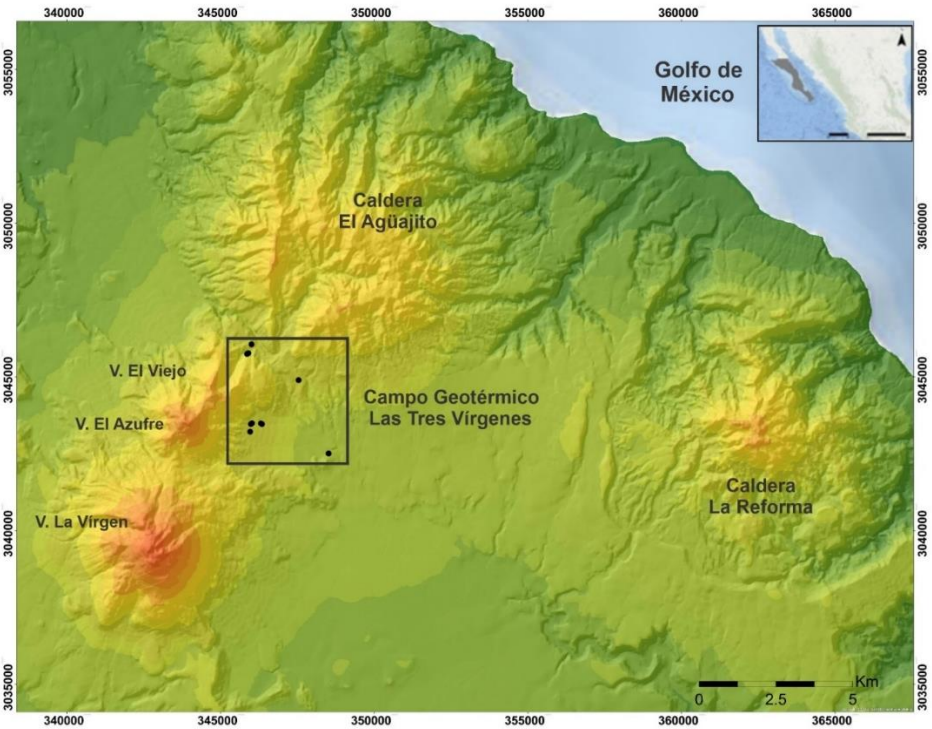

Figura 1.Localización del Campo Geotérmico Las Tres Vírgenes ubicado en el municipio de Mulegé, Baja California Sur. (El cuadro delimita la ubicación de los pozos dentro del CGLTV).

1.4.1 Geología Regional

El origen tectónico de la actual configuración geológica de la península de Baja California donde se encuentra localizado el CVLTV, inició en el Cenozoico. Durante el Mioceno medio (12.5 Ma) debido al cambio de esfuerzos tectónicos ocurre un cambio de ambientes tectónicos, pasando de una zona de subducción de las placas Farallón y Guadalupe por debajo de la placa de Norteamérica (dando origen al arco volcánico Comondú), a un ambiente de rift continental. Ocasionando el inicio de la separación de la península de Baja California del occidente de México, y posteriormente su apertura, dando origen al Golfo de California (Atwater, 1989; Lonsdale, 1991; Stock y Lee, 1994; Conly et al., 2005, Fletcher et al., 2007). Actualmente, el CVLTV se sitúa dentro del dominio tectónico de esfuerzos transtensionales (asociado a cuencas "pull-apart") del sistema de fallas laterales derechas que controlan la apertura del Golfo de California (Stock y Hodges, 1989; Fletcher et al*.,* 2007). Este tipo de régimen de esfuerzos dentro del área se caracteriza por un magmatismo esporádico pero persistente durante el plioceno-cuaternario (Negrete y Cañón, 2008).

Actualmente en el CVLTV se ha determinado un espesor de corteza terrestre promedio de 24 km (Pérez, 2017). Este campo volcánico está conformado por tres estructuras de edad cuaternaria: Caldera La Reforma (CLR), Caldera El Aguajito (CEA) y el Sistema volcánico Las Tres vírgenes (SVLT), todos de composición calco-alcalina, excepto un flujo piroclástico alcalino y algunos conos basálticos observados en la CLR de tipo per-alcalino (Sawlan, 1986). El centro eruptivo del SVLTV, consiste en tres volcanes alineados en dirección N-S: El Viejo (245 ± 39 Ka) compuesto por rocas andesíticas y dacíticas en su mayoría domos, derrames de lava y flujos piroclásticos de bloques y ceniza (Macías y Jiménez, 2012; Avellan et al., 2018). El Azufre (146 ± 22 ka) conformado por rocas con composición similar al Volcán el Viejo, sin embargo, un poco más dacítica (Avellan et al., 2018) y el Volcán La Virgen (112 ± 21 ka), compuesta por derrames de lava y domos, presenta secuencias piroclásticas como los depósitos del Mezquital (López et al., 1995; Macías y Jiménez, 2012; Avellán et al., 2018). La actividad volcánica se hace progresivamente más joven hacia el sur, aunque el área geotérmicamente más activa y por ende la de mayor importancia se localiza en el límite septentrional del CVLTV aparentemente asociada con el volcán El Azufre, esto supondría que la fuente de calor está por debajo de este volcán (Viggiano, 1992; López et al., 1995; Avellán et al., 2018).

1.4.2 Geología estructural

La cronología de las etapas de deformación en el área es importante desde el punto de vista geotérmico, cada sistema de fallas y fracturas favorecen la permeabilidad del yacimiento. Regionalmente se

identificaron dos etapas de deformación, generadas durante la separación de la península Baja California hace 12.5 Ma (Stock y Hodges, 1989; Fletcher et al., 2007). La primera y más antigua corresponde a un sistema de fallas normales con dirección NW-SE acompañadas de diaclasas con orientación NE-SW, relacionadas con el inicio de la evolución y delimitación de la cuenca Santa Rosalía (Garduño et al., 1993; López, 1998). La segunda etapa de deformación se produjo a finales del Plioceno, consiste principalmente de fallas laterales relacionadas con la migración hacia el noroeste de la península de Baja California. Esta atapa se originó por un cambio en la dirección de los esfuerzos de E-W, produciendo fallas y zonas de debilidad con orientación NE-SW y N-S. La etapa de extensión NE-SW se prolongó desde la formación de la cuenca Santa Rosalía en el Mioceno superior hasta casi el final del Plioceno superior (Garduño et al., 1993; López, 1998).

El sistema de fallas N-S, NE-SW está formado principalmente por las fallas El Aguajito, El Colapso, Las Víboras y Cimarrón; la falla Las Víboras tiene un espesor que varía de 68 – 230 m; y es muy permeable. Esta falla junto con la falla El Colapso (observada subterráneamente) se consideran fallas activas que controlan la circulación de los fluidos del CVLTV (Garduño et al., 1993; López, 1998; Lorenzo y Soto, 2013). La importancia del sistema NE, (Fallas principales) y SW (fallas antitéticas) radica en el control que ejercieron durante el emplazamiento de los magmas Plio-cuaternarios. La intersección de estos sistemas de fallamiento propició la reactivación del antiguo sistema de fallas NW-SE, ocasionando un atrapamiento de magma somero, conformando así las estructuras volcánicas del CVLTV que corresponden a la caldera La Reforma (CLR), caldera El Aguajito (CEA), y el sistema de volcanes Las Tres Vírgenes (SVLTV) este último alineado a lo largo de una zona de debilidad con dirección Norte-Sur (Garduño et al., 1993; López, 1998).

La Falla Cimarrón es una estructura con dirección N-S que divide la caldera El Aguajito en dos, además controla el patrón de drenaje formando un cañón de 300 m de profundidad. El desplazamiento horizontal y vertical de esta estructura no es evidente en superficie. Esta falla se encuentra segmentada en el cañón El Azufre. Sin embargo, su rastro continúa hacia el SE controlando el emplazamiento de las estructuras de CVLTV (Venegas et al., 2006; Lorenzo y Soto, 2013; Avellán et al., 2018) (ver Figura 2).

En el Cañón del Azufre, la dirección de las fallas normales es Norte-Sur con componente lateral derecha. Al Oeste del campo existen las fallas El partido y La Cueva ambas con la misma dirección de desplazamiento. Además del sistema de fallas N-S, en esta zona se localiza el sistema de fallas Las Víboras, que son fallas normales con componente lateral derecho pero con dirección de desplazamiento NW-SE que afectan al volcán El Viejo y al domo el Potrero (López at al., 1993).

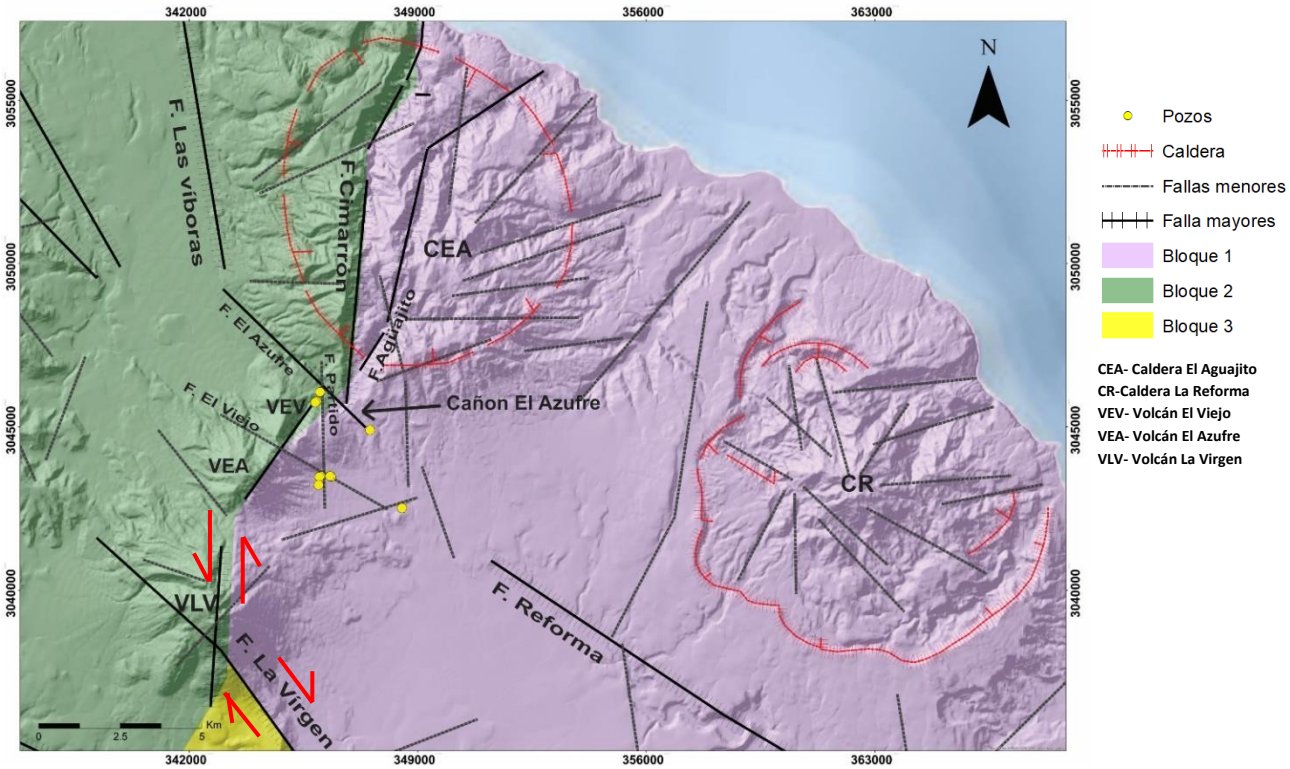

Figura 2. Mapa estructural del complejo volcánico Las Tres Vírgenes (CVLTV). Los bloques separan dominios de esfuerzos estructurales: Bloques 1 y 2 dominado por fallas normales con componente sinestral, bloque 2 y 3 fallas normales con componente dextral, (modificado de Avellanan et al., 2018; López, 1998; Lorenzo y Soto, 2013).

Existen dos regiones que no están ligadas a estos sistemas de fallas: el núcleo La Reforma y la región sur de la caldera El Aguajito -zona norte de Tres vírgenes-, donde predominan los esfuerzos verticales asociados al emplazamiento de productos volcánicos. Estos sistemas de fallas propiciaron un fracturamiento en el CVLTV y por consiguiente la permeabilidad necesaria para la circulación de fluidos hidrotermales en el yacimiento.

1.4.3 Estratigrafía

Debido al origen tectónico y los cambios ocurridos a lo largo del área que constituye el CVLTV, se pueden observar secuencias volcánicas asociadas a erupciones del arco volcánico Comondú, secuencias de sucesiones sedimentarias que rellenan cuencas creadas por la apertura del Golfo de California y secuencias vulcano-sedimentarias que indica un paralelismo en tiempo de estos dos eventos geológicos que acontecieron en el área. En la Figura 3 se muestra el mapa geológico-estratigráfico superficial del CVLTV realizado por Macías y Jiménez (2013).

De acuerdo con las características volcánicas, estructurales y petrológicas el CVLTV está constituida por cuatro unidades estratigráficas: 1) El basamento granodiorítico, 2) Grupo Comondú, 3) Formación Santa Lucía y 4) Complejo volcánico Las Tres Vírgenes. Estas unidades se describen a continuación:

Rocas graníticas (Cretácico superior). La unidad litológica más antigua del CVLTV es el basamento, constituido por un batolito de composición granodiorítica, con mineralogía predominante en cristales de biotita, hornblenda, plagioclasa y poco contenido de cuarzo, con edad de fechamiento de 91.2 ± 2.1 Ma por el método de K/Ar (Schmidt, 1975). No se observa aflorando superficialmente, pero ha sido encontrado por la Comisión Federal de Electricidad (CFE), lo ha encontrado en núcleos de pozos exploratorios a profundidades entre 900-1500 m de profundidad (Vargas y Garduño, 1988; López et al., 1989, 1993; Viggiano, 1992; Verma et al., 2006; Macías y Jiménez, 2013). En algunos puntos de la zona, las rocas graníticas subreyacen bajo el Grupo Comondú y en otras áreas debajo de la caliza basal de la Formación Boleo (Wilson y Veytia, 1949).

Grupo Comondú (Oligoceno -Mioceno Medio). Suprayacente al basamento se encuentra el Grupo Comondú, litológicamente compuesto por areniscas y conglomerados volcánicos, tobas, flujos piroclásticos de composición riolítica, lahares y flujos de lava de composición andesítica. En los núcleos de pozos exploratorios se han encontrado mayoritariamente areniscas de colófano del Mioceno, basaltos, tobas y andesitas intercaladas a profundidades entre 750-1200 m (López et al., 1995). Andesita Santa Lucía (Mioceno) (Del Río et al., 2013). Suprayase al Grupo Comondú. Esta secuencia está constituida principalmente por andesitas con clinopiroxenos como mineral predominante, basaltos, basaltos andesíticos, tobas, brechas, areniscas tobáceas y conglomerado en el parte norte (López et al., 1995). La Formación Santa Lucía fue localizada en el pozo exploratorio LV-2 a una profundidad de entre 350-690 m, tiene un espesor de aproximadamente de 364 m. Recientes estudios le otorgan edades de 21.59 ± 0.29 Ma, consistente con su posición estratigráfica (Gutiérrez, 1990; Avellán et al., 2018)

Complejo volcánico Tres Vírgenes. Se encuentra suprayacente a la Andesita Santa Lucía. Inferiormente está conformado por la Formación de la cuenca de Santa Rosalía, que incluye las Formaciones El Boleo, La Gloria y El Infierno, está última es una secuencia sedimentaria de areniscas marinas y conglomerados continentales que se formaron durante la separación de la península de Baja California (Wong-Ortega, 2000). La parte superior está constituida por: 1) Volcán El viejo (300-245 ka), compuesto de cono de lavas dacíticas; 2) El estratocono El Azufre (153-130 ka), compuesto de dacitas y flujos piroclásticos; 3) Formación de conos de escoria dispersos alrededor del volcán La Virgen; 4) Construcción del volcán la Virgen (114-22 ka) constituido por 13 episodios de erupciones efusivas de composición predominantemente andesítica. Estas estructuras son asociadas a cuatro épocas eruptivas.

Superficialmente el CVLTV, se encuentra cubierto por una capa de aluvión con profundidades de entre y 15-50 m constituido principalmente por fragmentos angulosos de composición volcánica (dacítica, andesítica, riolítica) provenientes de las estructuras volcánicas, principalmente del volcán El Viejo en la zona del CGLTV.

La reconstrucción de la estratigrafía del CVLTV se ha realizado con estudios cartográficos detallados y descripción de muestras de núcleos de pozos exploratorios perforados por la CFE. En la Figuras 4a se muestra la ubicación de CVLTV en mapa y la Figura 4b muestra un perfil geológico del subsuelo con dirección SW-NE que pasa por los pozos LV-3, LV-4, LV-4A, LV-6, LV-11 y LV-13D del CGLTV. En la Figura 5 podemos reconocer la secuencia estratigráfica del subsuelo en el CGLTV, en donde se observa el espesor de las litologías previamente descritas y cómo estas subyacen concordantemente.

1.4.4 Yacimiento del campo geotérmico Las Tres Vírgenes

El campo geotérmico Las Tres Vírgenes (CGLTV) se caracteriza por ser un sistema líquido-dominante. La actividad hidrotermal superficial está representada por fumarolas y manifestaciones ácido-sulfatadas diseminadas en manchones, con temperaturas que fluctúan entre los 53 y 98°C y están, asociadas a la alineación estructural NW-SE (González et al*.,* 2001). La fuente de calor del reservorio geotérmico está relacionada con una cámara magmática bajo el volcán La Virgen. Los fluidos geotérmicos están alojados en roca granodiorítica de baja permeabilidad, esta roca constituye el basamento del campo de edad postcretácica, fue localizada a profundidades de 900 a 1,000 m (López et al., 1993). El agua localizada en pozos productores tiene un alto contenido de cloro (5,235-6,734 mg/l) y se caracteriza por ser de tipo clorurado sódico. El pH es alcalino con valores que van de 7.2 a 8.0, medidos en muestras recolectadas en los cabezales de los pozos productores (Tello et al., 2005).

1.4.5 Alteración hidrotermal

Estudios petrológicos realizados por Viggiano (1992), Gutiérrez (1990) y Viggiano (2009), muestran que la mayoría de las rocas en el CGLTV muestran bajo grado de alteración hidrotermal, en promedio ~20% en el basamento y hasta 40% en litologías de origen volcanosedimentario, en especial parte profundas y cercanas a los pozos (Verma et al., 2006). Como se mencionó anteriormente, la mayoría de las unidades litológicas que conforman el CGLTV son rocas de origen volcánico, sedimentario y volcanosedimentario relativamente jóvenes (245-300 ka), esto las hace más frágiles en la reactivación o producción de fallas geológicas. En estos

paquetes de roca se encontró que el depósito de minerales de alteración hidrotermal ocurre directamente en vesículas, fracturas y zonas de falla.

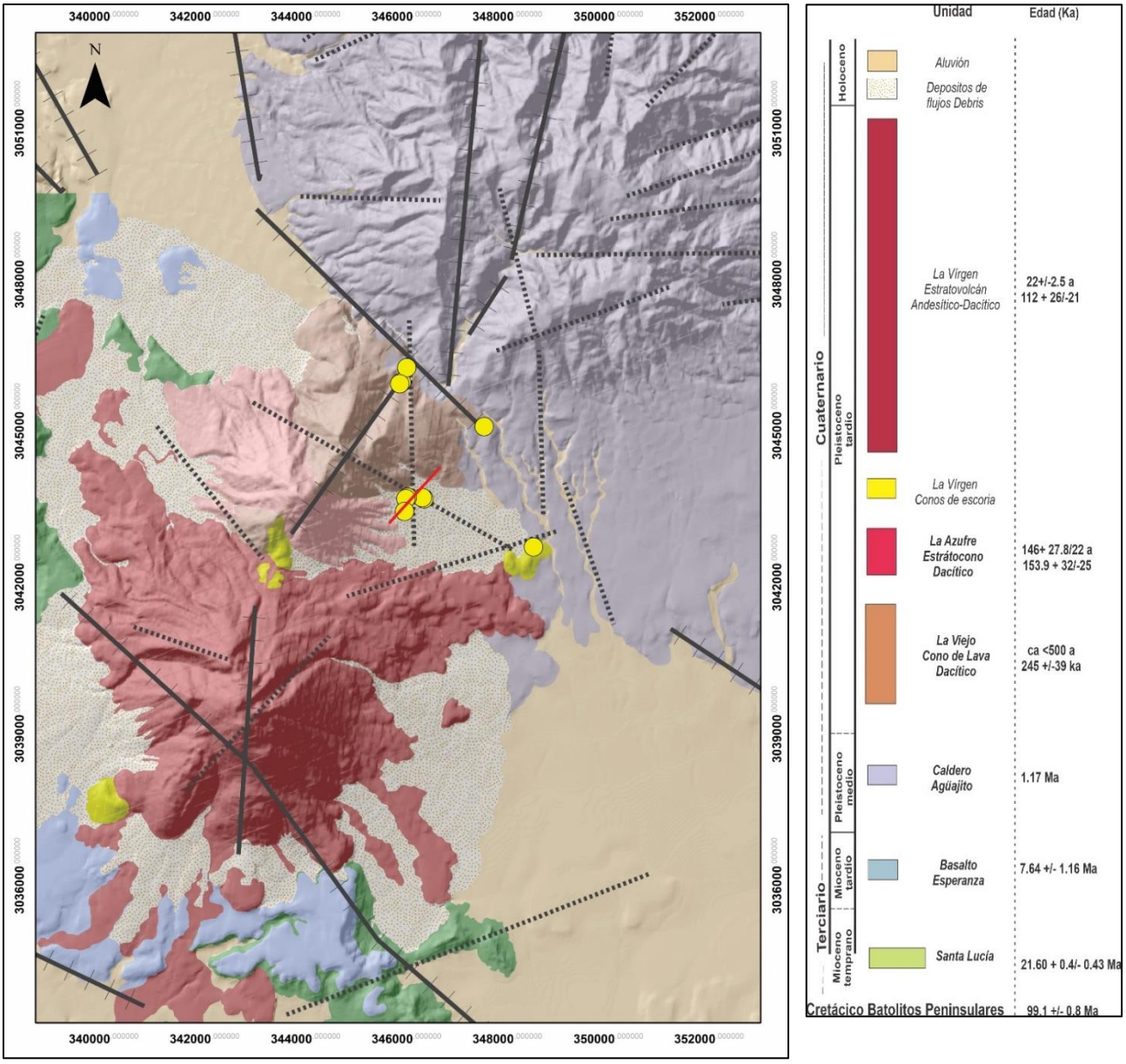

Figura 3. Mapa geológico de CGLTV (CVLTV), donde se muestra la sucesión litológica y de eventos volcánicos: Granodiorita del cinturón Batolítico Peninsular, Formación Santa Lucía, Basalto Esperanza y Caldera Aguajito), y el CVLT (Complejo volcánico Las Tres Vírgenes) más joven., (tomado de Avellanan et al., 2018; López, 1998; Lorenzo y Soto, 2013).

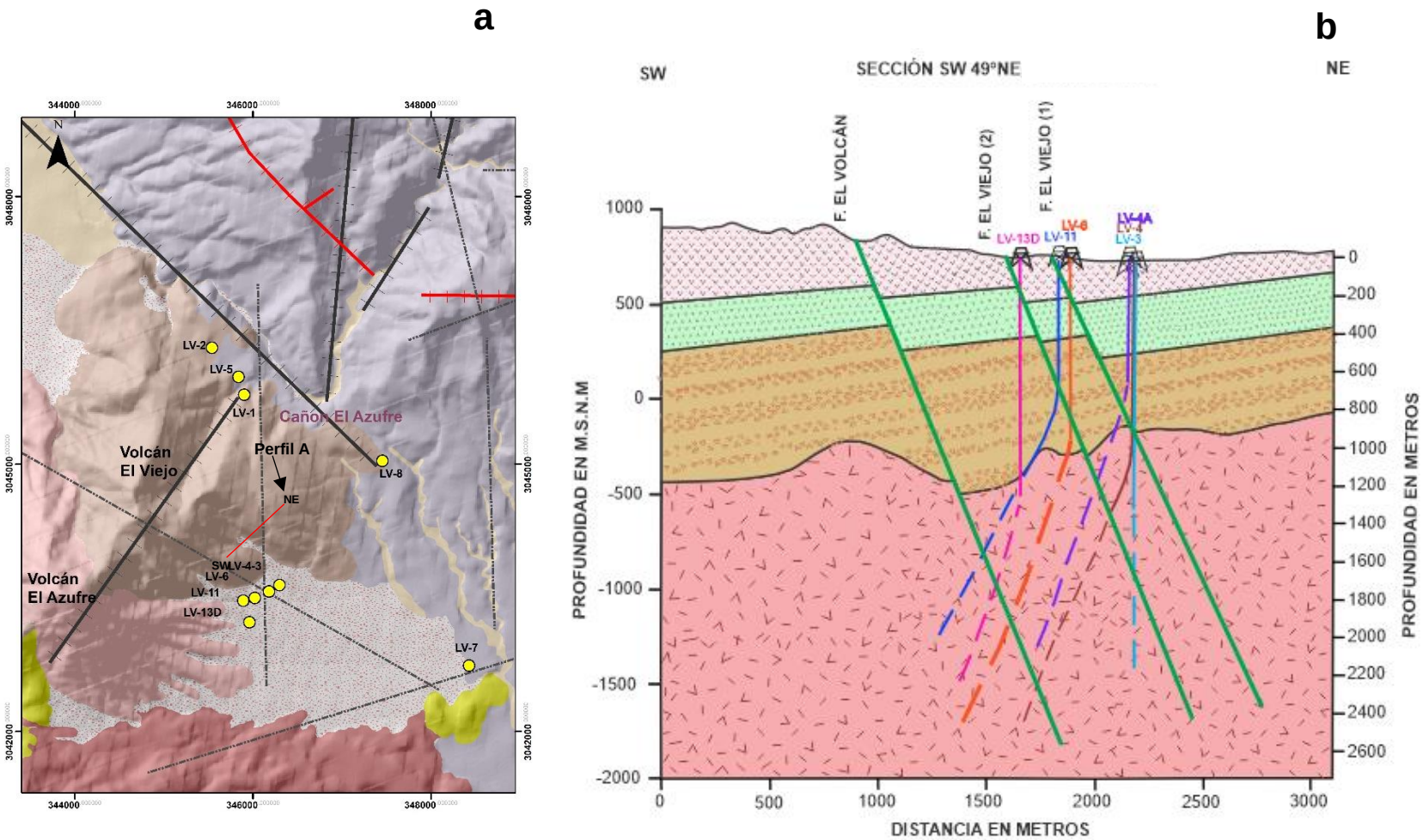

Figura 4. a) Mapa geológico donde se observa a detalle la ubicación de los pozos (Tomado de Avellanan et al., 2018), b) Perfil geológico del subsuelo SW-NE a partir de la información de los pozos LV3, LV-4, LV-4A, LV-6, LV-11 y LV-13D (tomado de ; Guitiérrez, 2002; Vigginano y Gutiérrez, 2000).

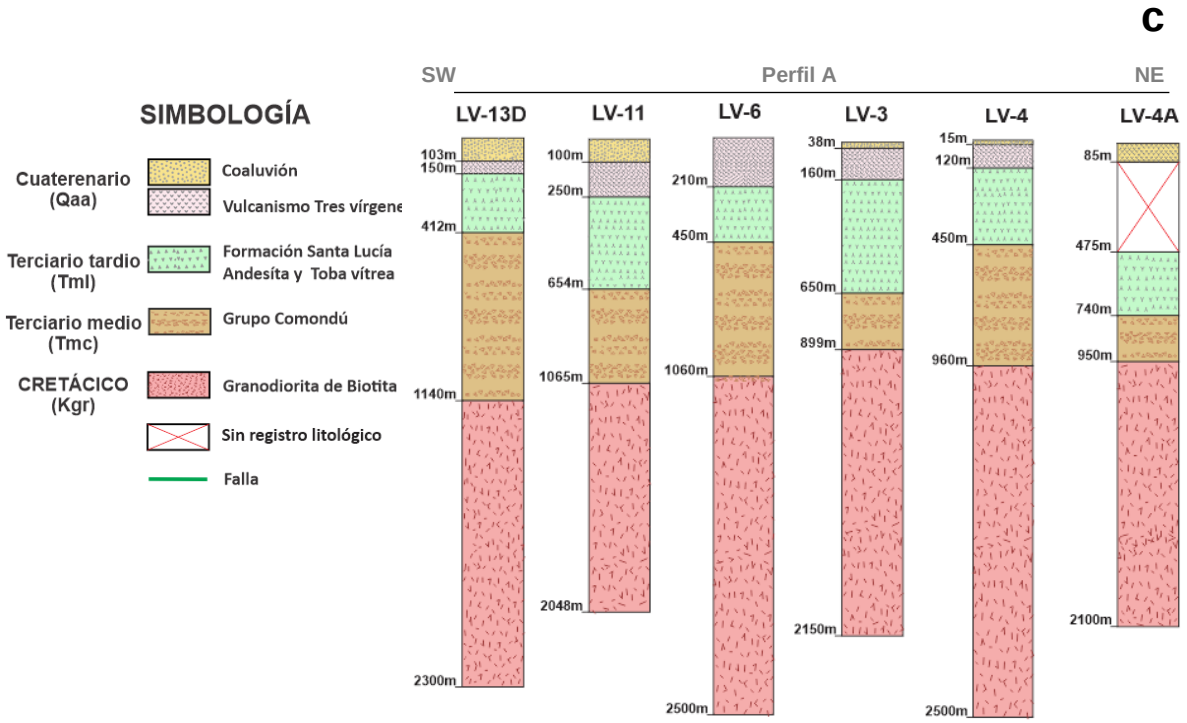

Figura 4. c) Registro columnas estratigráficas del perfil A (Figura 4a), reconstruidas a partir de muestras de núcleo de roca recuperados durante la perforación de pozos. (modificado de Gutiérrez, 2002; Viggiano y Gutiérrez, 2000).

Viggiano (1992) encontró que el porcentaje de alteración más elevado se localiza en rocas del Grupo Comondú, en donde identificó calcita, clorita y cuarzo como minerales predominantes con un 50 % de presencia. En el grupo Comondú cerca del basamento, se observan areniscas de colófano (sílice amorfa) con una asociación de alteración mineral de cemento de illita > cuarzo > calcita > pirita. La granodiorita (roca del yacimiento) localizada a profundidades entre 1,000-1,200 m presenta una baja permeabilidad y un bajo grado de alteración. Esto se observa por la estabilidad de la composición mineral primaria: cuarzo + feldespato potásico (oligoclasa-microclina) + plagioclasa sódica (albita) + biotita. La alteración se ha cuantificado en apenas 20%, identificando una asociación de minerales de alteración de: illita (moscovita alterada) + calcita + clorita + cuarzo + pirita. Eventualmente la illita se torna de grano suficientemente grueso como para considerarla mica potásica (mica-K) (Tabla 2). Viggiano (2009), localizó cerca de la zona de contacto del Grupo Comondú con el basamento granodiorítico, una zona de alteración propilítica, donde se observó abundante calcita secundaria y cuarzo y la presencia incipiente de epidota, mineral asociado a este tipo de alteración (Viggiano y Gutiérrez, 2000). La alteración hidrotermal superficial identificada, está dominada por caolinita + calcedonia (sílice residual) + sulfuros, típicamente formada por la reacción del H_2SO_4 con la roca circundante.

Tabla 2. Presencia de minerales de alteración en algunos pozos del campo geotérmico Las Tres Vírgenes (tomado de Viggiano y Gutierrez, 2000; Gutierrez et al, 2001 y Viggiano 2009).

Unidad litológica	litología	Alteración	LV-13	LV-11	LV-7	LV-4
Volcanismo reciente	Andesitas porfídicas de hornblenda y augita	Inalteradas		Inalterada		
Santa Lucía (Mioceno Superior-Medio)	Basalto-andesitas y Basaltos de olivino y piroxeno(enstatita-hiperstena)	Zona 1- Zona 2 10-60%		250-450m Cal+ Zeo+ Cl 450-654m Cl/Smc+ Qz+ Py + Hem con Cal remanente		
Grupo Comondú (Mioceno Temprano - Medio)	Andesitas, andesita-basaltica e incluso basaltos Andesitas similares, intercaladas con areniscas Ignimbritas y tobas vítreo-cristalinas Areniscas de colófano	Zona 1- 20-60% Zona 2 90% Zona 3 50% Zona 4 50%		654-804m Cal + Qz + Cl + Cl/Smc+ Hem+ Mont 804-813m Illi 90% + Cal 813-1044m Cemento de Mont + Cal+ Hem 1044-1065 m Cemento de Illi (Mzc) + Qz + Cal + Py	600-603 m Zeo + Cl 10%	740 -950m Qz+ Feld + Colofano Cemento de Cal+ Illi 884.5-886m Cal+ Qz + Illi/Smc + Sfe A mayor temperatura, la alteración es progresiva. Mont/Smc + Cal + Qz + Cl + Anh + Illi (Mzc)
Basamento granodiorítico (Cretácico superior)	Granodiorita de Biotita y Horblenda	Zona 1 20% Zona 2 50%	1511-1619m Cal + Illi (Mzc) + Qz + Cl (peninita) 1881m Ep muy esporádica 2138 Ep zona de falla cataclastica	1065-1206 m Illi (Mzc)+ Cal + Cl (peninita ± wairakita) + Qz + Py 1206 m Ep (diseminada) 1572-1808 m Misma mineralogía, pero mayor alteración	1050-1050.1m Cal + Illi 10%	

Claves de minerales: Cal=calcita; Qz=cuarzo; feld= feldespato; Mzc=muzcovita; Illi= Illita; Cl: clorita; Ep= epidota; Py= pirita; Hem= hematita; Mont= monmorillonita; Smc= esmectita; Sfe= esfena; Anh= anhidrita; Zeo= zeolita.

1.4.6 Estudios geofísicos

En 1984 se realizaron los primeros estudios de geología, geoquímica y geofísica (este último incluye gravimetría, magnetometría, registros eléctricos y magnetotelúricos) por parte de la CFE (Generación VI) dentro del CVLTV. Los resultados plantearon que la zona de mayor interés geotérmico se localizaba sobre las fallas El Azufre y Las Víboras.

Prol-Ledesma et al. (2016), reportaron la presencia de un cuerpo conductor (basamento granodiorítico) con valores entre los 3 y 8 Ωcm a una profundidad de 1,900 m y valores magnéticos mínimos relacionados con la alteración hidrotermal en el área de las fallas El Azufre, La Biznaga y Las Víboras. A partir de estudios aeromagnéticos Antayhua (2017), estableció que el CGLTV se encuentra ubicado dentro de una depresión limitada por las fallas Mezquital, La Virgen, La Reforma, El Azufre, El Aguajito y El Álamo, que limitan el área de explotación geotérmica y establece que la profundidad del basamento magnético se encuentra entre 0.9 y 2.2 km. Avellán et al. (2019), por su parte calcularon la profundidad de la fuente magnética en la región entre 1.7 y 2.4 km con respecto a la altura máxima del CVLTV. Además, los estudios aeromagnéticos publicados por Avellán et al. (2018), y algunos estudios gravimétricos regionales publicados por López et al. (1993) realizados en el CVLTV indican que las anomalías gravimétricas y magnéticas guardan una relación inversa, es decir, se concluye principalmente que los bajos gravimétricos corresponden con los altos magnéticos y viceversa, esta relación se observa predominantemente en calderas volcánicas del CVLTV.

Casallas (2019), identificó que la diferencia de las anomalías gravimétricas entre la zona de los volcanes y las calderas del CVLTV se debe a la diferencia de composición litológica ligada al origen y evolución tectónica de ambas estructuras. Además por medio de estudios con métodos gravimétricos y sísmicos propuso 3 zonas (ZP1, ZP2, ZP3) de oportunidad de explotación de energía geotérmica (Figura 6); Zona 1, en dirección hacia la manifestación hidrotermal Agua Agria, zona 2 en la parte sur del CGLTV, cerca de los pozos productores LV-3, LV-4 y LV-13D del CGLTV, cuya productividad depende del sistema de fallas en dirección NW-SE y zona 3, hacia el volcán La Virgen, sin embargo, esta última zona está considerada una reserva federal declarada como patrimonio de la humanidad por la UNESCO, por lo que campañas de exploración son prácticamente imposibles, salvo aquellos métodos exploratorios no invasivos como los métodos magnéticos y electromagnéticos.

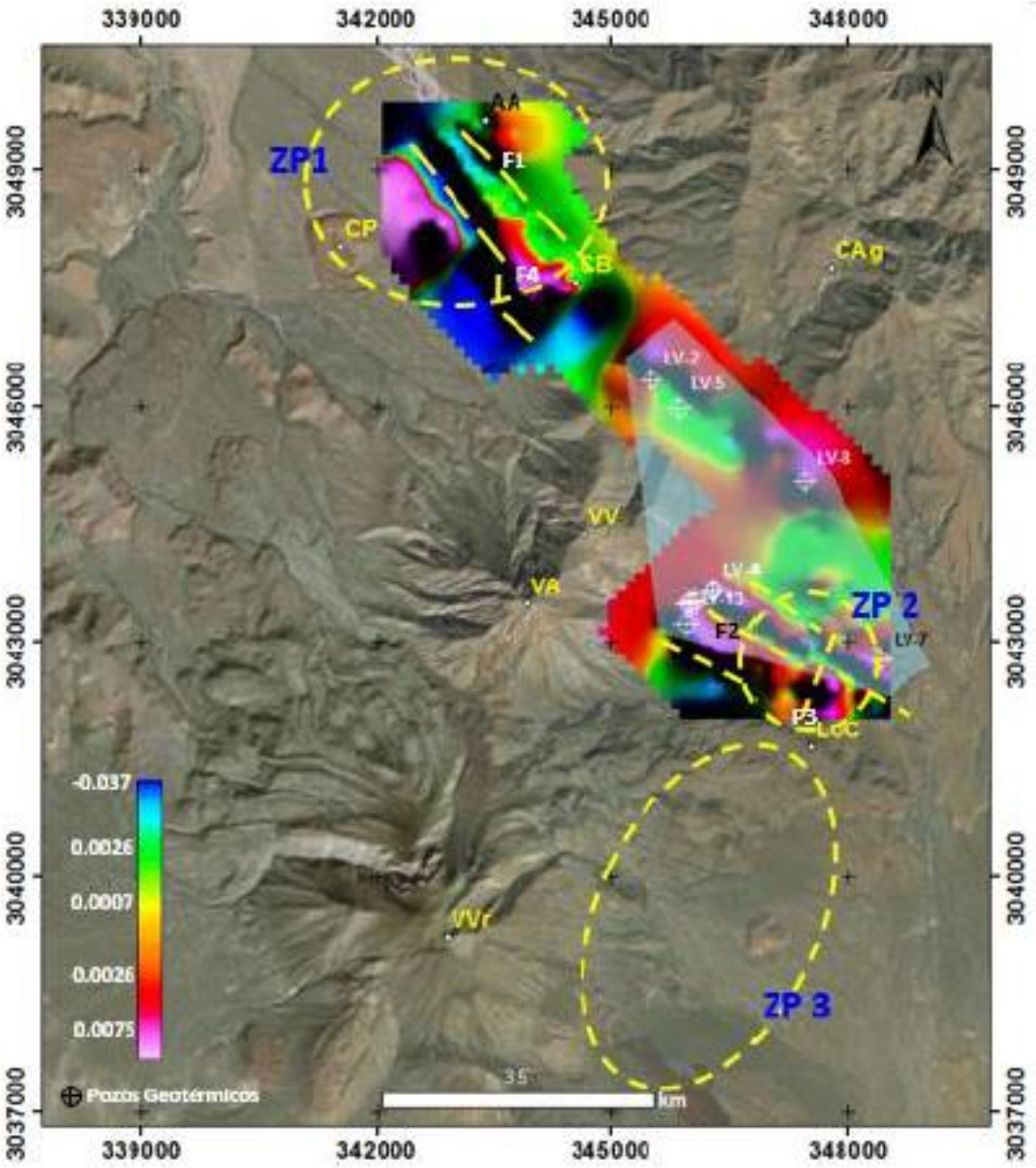

Figura 5. Mapa de la primera derivada vertical en el que se identifican las tres zonas propuestas de expansión del CGLTV (círculos amarillos). Zonas de expansión (ZP1, ZP2, ZP3). Las fallas interpretadas F1 a F6 (líneas amarillas segmentadas). Pozos geotérmicos (círculos blancos).). Geometría del campo geotérmico (polígono azul) AA. Manifestación hidrotermal Agua Agria. CAg. Caldera El Aguajito. VV. Volcán El Viejo. VA. Volcán El Azufre. CB. Cerro Blanco. LoC. Loma Cuevegel (tomado de Casallas, 2019).

1.4.7 Sismicidad

En 1992 comenzó el monitoreo de la actividad sísmica en el CGLTV con el objetivo de determinar la ocurrencia de los sismos y la caracterización del movimiento de las fallas que afectaban el campo geotérmico (Casallas, 2019). En 2004 se realizó una campaña de monitoreo símico en el que se concluyó que el sistema de fallas más activo era El Volcán, El Partido y El Viejo, y se propuso la extensión del CGLTV hacia la falla El Volcán y El Viejo (Venegas et al., 2006; Ortiz y Lorenzo, 2009). Wong (2000) encontró que la zona en la que se concentra el mayor número de eventos sísmicos se ubica en las fallas El Azufre y La Virgen a profundidades entre los 7 a 9 km y la ausencia de eventos profundos en esa zona sugieren la presencia de un cuerpo de alta temperatura a 8 km; Pérez (2017), a partir del estudio de la micro sismicidad en la caldera La Reforma, también observó un posible límite a 7-8 km de profundidad debido a la disminución de microsismos y a partir de un perfil térmico modelado bajo el subsuelo de la caldera, sugirió la posible existencia de una zona de Transición Frágil-Dúctil (TFD) entre 4.8 y 8.0 km de profundidad con temperaturas entre 300 y 450°C. Esto podría relacionarse con la cámara magmática que alimenta el sistema volcánico y que es la fuente de calor del yacimiento del CGLTV. Esta ha sido identificada con estudios petrográficos y geoquímicos de anfíboles de piedra pómez de tefra riolítico provenientes de La Virgen, que sugieren estancamiento de magma a profundidades entre 7 y 9 km, a temperaturas entre 900 y 930 ° C (Macías et al., 2012). En estudios sísmicos realizados por Lermo et al. (2010) y Soto y Lorenzo (2012) se han interpretado circulación de fluidos geotérmicos entre 0.2 y 2.5, ubicando una fuente de calor somera. Recientemente Avellanan et al. (2018) realiza un modelo aeromagnéticos 3D, donde interpreta dos anomalías de cuerpos intrusivos, uno situados entre 1-2 km y otro de mayor tamaño a 7 km, interpretando este último como la cámara magmática.

1.4.8 Estudios geoquímicos

Portugal et al. (2000) propusieron un modelo hidrológico conceptual para el yacimiento del CGLTV, en el que se postula la existencia de dos sistemas hidrogeológicos: 1) un reservorio geotérmico profundo y 2) un acuífero poco profundo en rellenos de los valles aluviales, alimentados por agua meteórica y/o aguas meteorológicas fósiles glaciales. Demostraron mediante isótopos de δ^{18}O y δD que los pozos geotérmicos no tienen una relación con el agua de mar del Golfo de California, sin embargo, encontraron que la contribución del agua meteórica fósil en la mezcla geotérmica es de aproximadamente el 70%. Además, estimaron las temperaturas para el pozo LV-1 del CGLTV mediante el uso de geotermómetros de solutos

Na–K. Aplicó el geotermómetro Na–K de Fournier (1979) y estimaron una temperatura de 273.3 °C, y con el geotermómetro Na–K–Ca de Fournier y Truesdell (1973) de 258.8 °C. Aplicando el geotermómetro de sílice desarrollado por Fournier y Potter II (1982) la temperatura estimada fue de 236.2 °C, y con el geotermómetro de composición catiónica (CCG) de Nieva y Nieva (1987), resultó una temperatura de 259 °C. Sin embargo, las mediciones de fondo de pozo indican una temperatura promedio de yacimiento de 252°C.

Gonzales et al. (2001), definieron al yacimiento geotérmico del CGLTV como un sistema liquido dominante, en los pozos geotérmicos determinaron en condiciones de agua separada la composición cloruro-sódica de las salmueras geotérmicas, donde estableció que estas salmueras se encontraban en equilibrio con la roca del yacimiento en los pozos LV-1, LV-3, LV-4 y LV-5. Implementando el geotermómetro Na–K de Fournier (1979) estimaron valores de temperatura entre 227°C para el pozo LV-8 y 269°C para el pozo LV-4. Con el geotermómetro de Na–K–Ca desarrollado por Fournier y Truesdell (1973) para los mismos pozos obtuvieron 228°C para el LV-8 y 265°C para el pozo LV-4. La temperatura máxima de 291°C fue calculada con el geotermómetro de SiO_2 de Fournier (1977). Finalmente, aplicando el geotermómetro de K–Na de Giggenbach (1991) y con base en un estudio de inclusiones fluidas, dedujeron que la temperatura de equilibrio entre los fluidos y la roca del yacimiento se encontraba a 280°C. Tello (2005) postuló que todos los pozos del CGLTV producen en la zona líquido dominante. En estudios previos realizados por Tello (1996; 1998) se confirma que el fluido del yacimiento es una salmuera geotérmica de composición clorurada-sódica con concentraciones bajas de magnesio.

En cuanto a la mineralogía, Viggiano (1998) menciona que la fase mineralógica que gobierna la composición química de los fluidos del yacimiento es la zoisita, una epidota no férrica que puede presentarse por remplazamiento en aguas estancadas y/o de lenta circulación. Tello (2005) evaluó el estado de equilibrio soluto-mineral, su trabajo es el primero que se publica, donde se determinan las fases mineralógicas que controlan la actividad de las especies químicas de los fluidos en este campo geotérmico. Utilizó el programa WATCH desarrollado por Arnórsson (1982), para estimar las actividades iónicas de los principales cationes e identificó que las fases mineralógicas que controlan al ion sodio (Na) en el yacimiento corresponden a la montmorillonita-Na y la Albita. Para el potasio (K) identifico a la microclina (que es constante en un intervalo de temperaturas entre 250 °C y 280 °C). Mencionó que la diópsida y el granate controlan la actividad del Ca^{+2} y el Mg^{+2} es controlado por Mg-clorita y Mg-montmorillonita. También analizó el problema de sobresaturación y deposición de calcita en la zona de flasheo, para los pozos Lv-1, Lv-3, Lv-4 y Lv-8, identificando únicamente al pozo LV-5 en estado de equilibrio con respecto a la precipitación de calcita. Tello (2005), concluyó con base en modelos de equilibrio químico y

geotermometría aplicados a los fluidos en el CGLTV que el yacimiento es un sistema totalmente equilibrado a 280°C. Sin embargo, en ninguno de los pozos se midió esta temperatura.

Verma et al. (2006) utilizando los geotermómetros de Na/K y sílice, desarrollados por Verma y Santoyo (1997), a partir de muestras de fluidos tomadas de aguas termales y de pozos domésticos y geotérmicos, determinaron temperaturas promedio de ∼260°C (± 13 °C para Na–K y ± 60°C para sílice) para fluidos geotérmicos profundos. Sus resultados también son consistentes con las temperaturas de homogenización de inclusiones fluidas reportados por Gonzales (2001), registradas en rocas de pozos a profundidades de más de 1,000 m. Viggiano (2009), realiza estudios petrográficos en los pozos LV-4A, LV-11 y LV-13, además de la implementación del software SPCALC, para la especiación química y multifásica de fluidos geotérmicos en el CGLTV. Donde determina la siguiente mineralogía hidrotermal predominante en el sistema geotérmico: calcita + arcillas (illita/moscovita) + cuarzo +/- clorita +/- epidota +/- wairakita +/- pirita +/- anhidrita. Este paquete mineralógico, se encuentra alternadamente en los pozos y es congruente con las variables termodinámicas calculadas con el SPCALC a partir de los análisis químicos de los fluidos. De acuerdo con SPCALC, las fases sobresaturadas son principalmente variedades de sílice desde el cuarzo hasta la calcedonia. Sin embargo, la calcita se reportó insaturada dentro del yacimiento. Lo cual ejemplifica errores en los resultados del programa, debido a que los trabajos reportados por Gonzales (2001); Tello (2005); Verma et al. (2006); Barragán et. al (2010), han reportado en pozos productores la saturación de calcita e incrustación de este mineral principalmente en el pozo LV-3.

Barragán et al. (2010) desarrollaron un modelado de equilibrio químico de fluidos, incluyendo el cálculo de índices de saturación de minerales hidrotermales en un amplio rango de temperaturas, para definir condiciones de separación óptimas en los pozos que tienden a minimizar los procesos de incrustación. La investigación incluyó datos de los pozos LV-1, LV-3, LV-4, LV-5, LV-11 y LV-13 y el uso del programa WATCH, debido a que utiliza el método de asociación iónica y es especialmente adecuado para manejar datos de fluidos de pozos geotérmicos. Las temperaturas de sobresaturación de la calcita en los pozos LV-1 y LV-3 obedecen un rango de 240 -250°C, mientras que en el pozo LV-4 el equilibrio se registró a 190°C, en el pozo LV-5 a 180°C, en el pozo LV-11 a 193 °C y en el pozo LV-13 la calcita encuentra el equilibrio a los 230°C. En los pozos LV-1 y LV-3 el cuarzo y calcedonia adquieren equilibrio entre 240-245°C. Para el pozo LV-4 la variedad de especies de sílice entra en equilibrio entre 257-268°C. En el pozo LV-5 el cuarzo se encuentra en equilibrio a una temperatura de 220°C, mientras que en el pozo LV-11 el cuarzo se equilibra a 290°C y la calcedonia lo hace a 280°C. Para finalizar, el pozo LV-13 arroja las temperaturas más altas de equilibrio para el cuarzo de 300°C, mientras que la calcedonia se equilibra a la misma temperatura del

pozo LV-11, a 280°C. Sin embargo, si este estudio se compara con las actividades iónicas de los cationes publicadas por Tello (2005), se observan discrepancias.

1.4.9 Modelos Conceptuales del CGLTV

López et al. (1993) realizaron el primer modelo geotérmico del CGLTV, usando la recopilación de datos geológicos, geofísicos y geoquímicos, plantearon que la fuente de calor del yacimiento geotérmico se localiza a una profundidad de 10 km. Portugal et al. (2000) propuso un modelo conceptual hidrogeológico basado en datos geológicos, estructurales, hidroquímicos e isotópicos. Determinaron dos sistemas hidrogeológicos; 1) un reservorio geotérmico profundo relacionado con permeabilidad secundaria de la intrusión granodiorítica y el Grupo Comondú, 2) un acuífero poco profundo que forma parte de los rellenos de los valles aluviales, alimentados por agua meteórica de años lluviosos y/o aguas meteorológicas fósiles glaciales. López et al. (1993), Tello (1994) y López (1998), concuerdan que el ascenso del vapor geotérmico se ve facilitado por: (a) el nivel superficial de una fuente de calor, que se encuentra debajo del volcán El Azufre (b) la existencia de sistemas de fallas comunicantes profundas frágiles asociadas a esfuerzos extensionales y (c) un acuífero de composición clorurada-sódica a una profundidad de 600–700 m. Además identificaron que la falla Las Víboras penetra al basamento granodiorítico a 1,500 m, permitiendo la circulación de aguas termales superficiales hacia el yacimiento geotérmico y concluyeron que la descarga de los fluidos hidrotermales se produce a lo largo de los sistemas de fallas NW-SE principalmente en la dirección NW.

Benton et al. (2011) sugirieron un modelo del CGLTV mediante estudios geohidrológicos y utilizando modelos propuestos anteriormente, propusieron la presencia de acuíferos someros semiconfinados separados de la fuente termal por capas sello volcánicas y supusieron la existencia de un acuífero salino, probablemente formado por la infiltración de agua de mar a través de los sistemas de fallas (Antayhua, 2017). Macías y Jiménez (2012, 2013) proponen un modelo conceptual donde el CVLTV se forma durante los últimos 200,000 años a lo largo de una fisura eruptiva (falla Cimarrón), debido a la intersección con la falla El Azufre, el vulcanismo comienza a migrar de la parte Norte con el volcán el Viejo, hacia el sur creando el volcán El Azufre y finalmente el volcán La Virgen. Además, realizaron la actualización de la información geológica, estratigráfica y estructural del CVLTV y definen 29 unidades geológicas. Prol-Ledesma et al. (2016) realizaron una recopilación de trabajos geofísicos realizados en el CVLTV. A partir de datos gravimétricos determinaron la dirección NE-SW del volcán El Azufre y de la sierra (caldera) El Aguajito y la

dirección NW-SE del cañón El Azufre. Los mínimos magnéticos fueron asociados con la alteración hidrotermal en el área de El Azufre, La Biznaga y Las Víboras. Posteriormente, construyeron un modelo conceptual del CGLTV basándose también en los trabajos realizados por López et al., (1995) y Macías y Jiménez (2013), en el que se observa a grandes rasgos las estructuras principales del CGLTV, las fallas y dieciséis capas estratigráficas inferidas (Figura 6).

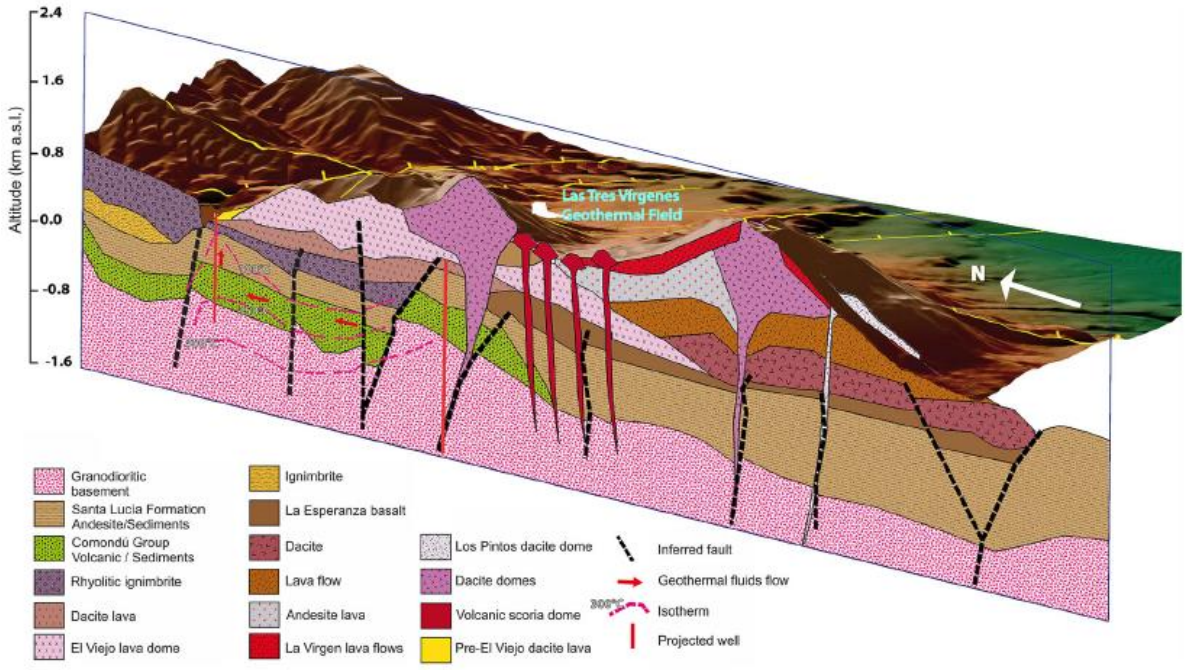

Figura 6. Modelo conceptual del campo geotérmico Las Tres Vírgenes (CGLTV). Propuesto por Prol-Ledesma et al. (2016) a partir de los resultados publicados por Macías y Jiménez (2013).

Avellán et al. (2018; 2019) realizaron la reconstrucción geológica de CVLTV con base en las edades datadas en circones de eventos eruptivos, así definieron cuatro épocas eruptivas durante el Pleistoceno Tardío con al menos dieciséis unidades de lava y cúpulas de composiciones andesíticas a dacíticas. Propusieron un modelo conceptual por susceptibilidad magnética de la profundidad de la roca del yacimiento. El modelo ubica a la cámara magmática a una profundidad de 8 km y ratifica que el aporte de magma está determinado por la falla Cimarrón (Figura 7).

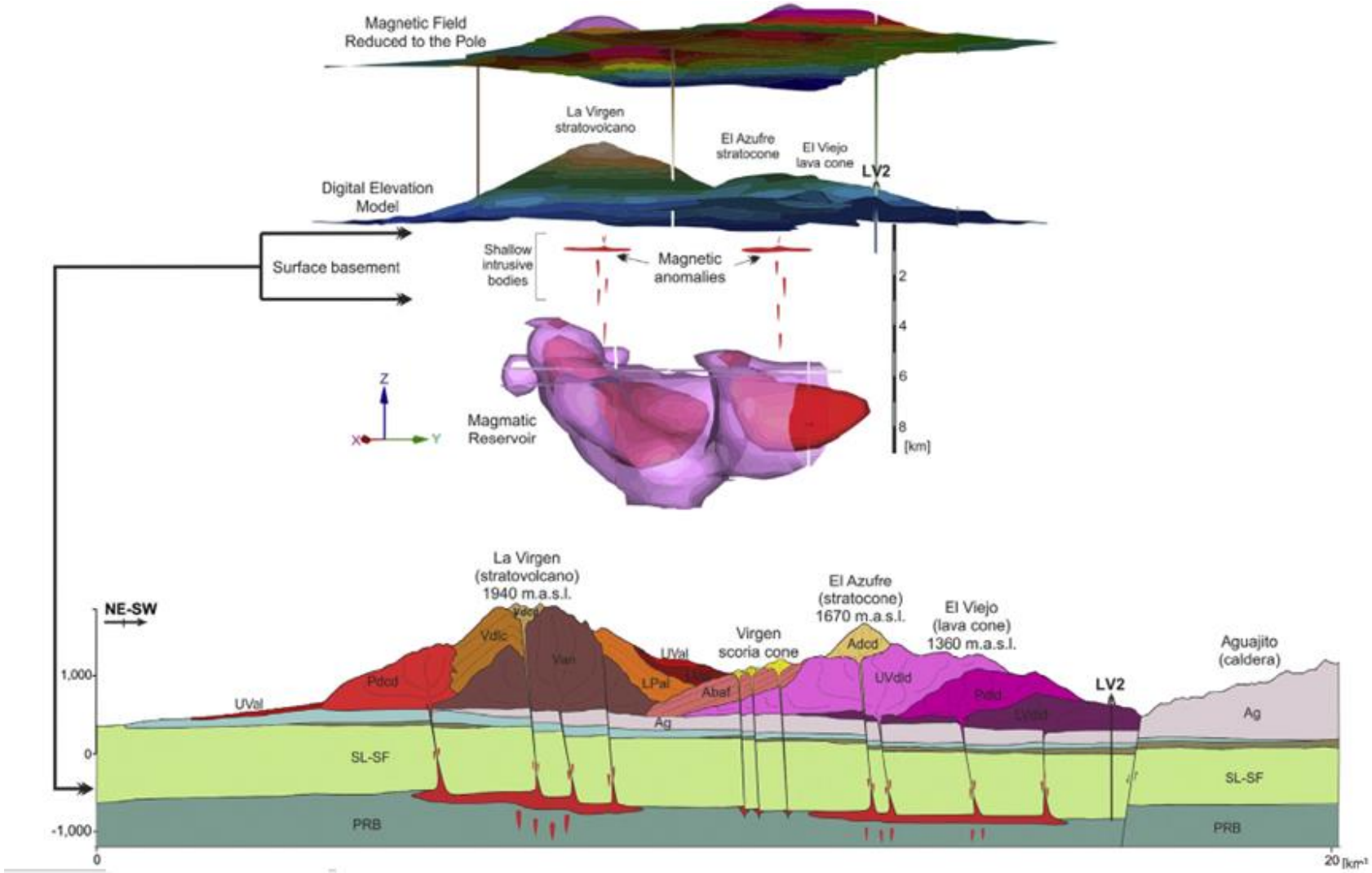

Figura 7. Modelo de inversión 3D de la susceptibilidad magnética producida con el software VOXI de Geosoft utilizando el método de inversión del vector magnético. as anomalías son relacionadas con grandes cuerpos intrusivos y enjambres de diques poco profundos entre 0.2 y 7 km debajo de la superficie. (tomado de Ellis et al., 2012)

Capítulo 2. Exploración geoquímica: geotermometría

Durante la exploración se determinan las condiciones de formación del yacimiento geotérmico, las cuales están ligadas al contexto tectónico de su ubicación. El objetivo de la exploración de una zona geotérmica es definir su tamaño, forma y estructura. La caracterización y tipificación de los yacimientos geotérmicos se realizan mediante el análisis de factores geológicos, como la fuente de calor, tipos de fluidos, permeabilidad, almacenamiento y capacidad de producir energía. El papel de la exploración geoquímica es esencial durante todas las fases de exploración y producción del sistema geotérmico. Está basada principalmente en el análisis de muestras de fluidos agua y/o vapor (sea de manantiales, geiseres y/o fumarolas en superficie), que permiten caracterizar los procesos termodinámicos que prevalecen en un yacimiento como: el origen de los fluidos y el proceso de recarga del yacimiento (modelo hidrogeológico), como la temperatura del yacimiento aplicando geotermómetros de solutos o isotópicos e identificar el estado de equilibrio del yacimiento observando la alteración de la roca del yacimiento (alteración hidrotermal) ocasionada por la interacción fluido-roca. En este caso, los métodos geoquímicos, se basa en la comprensión de los complejos mecanismos de las reacciones entre los minerales (componentes de la roca) y el fluido geotérmico. Durante este proceso, los factores que controlan el estado de equilibrio soluto-mineral son la: temperatura, presión, composición química del fluido, composición de la roca, permeabilidad de la roca, y duración (tiempo de residencia) del proceso de interacción agua-roca (Fournier y Potter, 1982; Giggenbach, 1988; Nicholson, 1993; Arnórsson et al., 2006). La exploración geoquímica se considera como un método de bajo costo, que se emplea para establecer en conjunto con los otros métodos de exploración sí el recurso geotérmico es económicamente rentable para la producción de energía eléctrica.

2.1 Clasificación de sistemas geotérmicos

La Figura 9, muestra el modelo conceptual de un sistema o yacimiento geotérmico hidrotermal el cual involucra una fuente de calor primaria, que en la mayoría de los campos geotérmicos de origen magmático es una cámara magmática, en la cual el magma proviene del manto y no alcanza a llegar a la superficie, quedando alojado a profundidades entre 5 y 10 km, en donde se calientan grandes volúmenes de roca y los fluidos confinados en el reservorio (principalmente fluidos pluviales y magmáticos), los cuales dan origen a la formación de los sistemas geotérmicos con temperaturas mayores a los 200°C (Stober y Bucher, 2013).

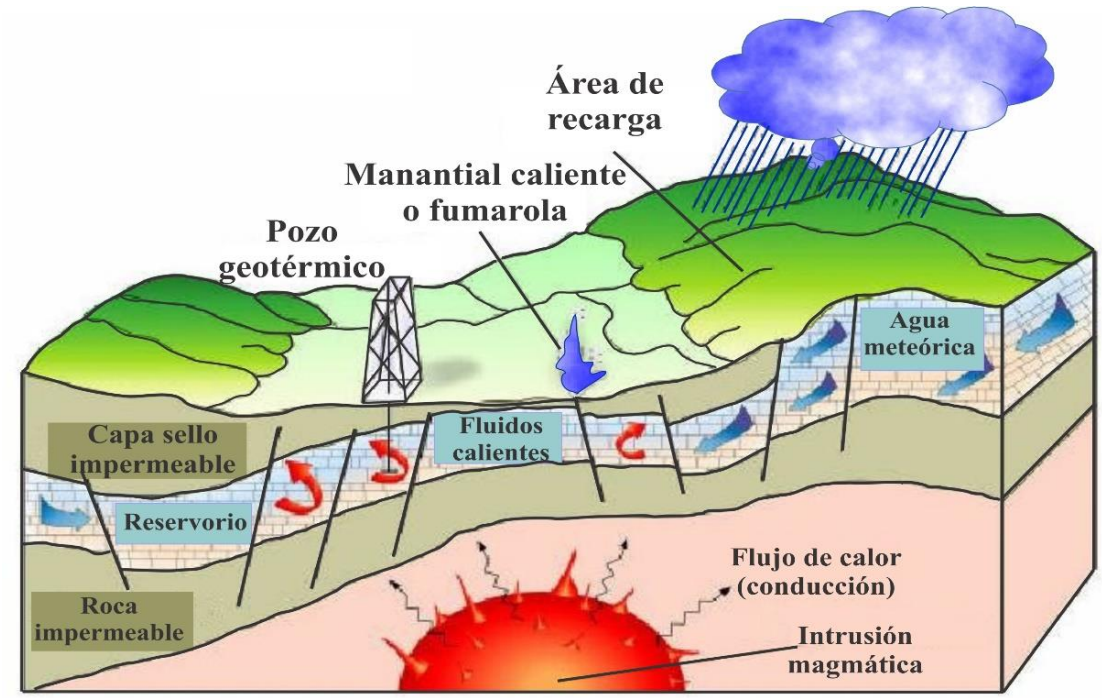

Figura 8. Modelo conceptual de un sistema geotérmicos hidrotermal (tomado y modificado de Dickson y Fanelli, 2005).

La generación de energía eléctrica requiere entonces de la transformación y aprovechamiento de la energía térmica de los fluidos, por lo tanto, se tiene un proceso de conversión de energía, es decir, de energía térmica (de los fluidos), a energía mecánica (el paso de los fluidos en forma de vapor o como una mezcla de vapor y agua hacia las turbinas), para finalmente pasar a energía eléctrica (generada en las turbinas y disponible para su uso). En la actualidad se han identificado ocho tipos de sistemas geotérmicos (Santoyo-Gutiérrez y Torres-Alvarado, 2010).

2.1.1 Sistema geotérmico hidrotermal

Toth et al. (2017) define un sistema o yacimiento geotérmico hidrotermal como una área extensa, porosa y permeable saturada con agua o vapor (fluidos) a altas temperaturas, donde se localiza una fuente de calor y un mecanismo de recarga. Actualmente, estos sistemas son los únicos comerciales para la generación de energía eléctrica. Simplificando este tipo de sistema debe reunir tres condiciones geológicas básicas:

1. Fuente de calor: generalmente es una cámara magmática a 700 – 1000 °C, situado a 5-10 km de la superficie.

2. Acuífero: material rocoso permeable que permita el alojamiento de fluidos geotérmicos (en fase vapor/líquido).

3. Capa sello: material rocoso impermeable, situado sobre el acuífero para que mantenga el agua atrapada y la presión de éste.

Los recursos geotérmicos también pueden dividirse por sus temperaturas y su tipo de aprovechamiento. A continuación, en la Tabla 3 se muestra la clasificación de los sistemas geotérmicos hidrotermales respecto a la temperatura, entalpía y estado físico.

Tabla 3. Clasificación de sistemas geotérmicos hidrotermales (modificada de Axelsson, 2016)

Temperatura	**Entalpia**	**Estado físico**
Baja temperatura; Sistemas con una temperatura de yacimiento menor a 150°C a 1 km de profundidad, caracterizados por la presencia de aguas termales.	Baja entalpía; Sistemas geotérmicos con una entalpía de yacimiento menor a 800 kJ/kg a temperaturas menores de 190°C.	Líquido dominante; Reservorios geotérmicos con temperatura del agua por debajo del punto de ebullición, con respecto a las condiciones de presión existente en el yacimiento. Puede haber presencia de vapor.
Temperatura media		Mixtos; Yacimientos geotérmicos donde el vapor y el agua coexisten.
Alta temperatura Sistemas con una temperatura de yacimiento mayor a 200°C a un kilómetro de profundidad.	Alta entalpía; Sistemas geotérmicos con una entalpía de yacimiento mayor a 800 kJ/kg.	Vapor dominante; reservorio geotérmico donde la temperatura se encuentra por encima del punto de ebullición.

El origen del agua en los fluidos de los sistemas hidrotermales en su mayoría es meteórico (lluvia) o pluvial; ésta se infiltra a través de fracturas existentes en la roca del yacimiento, penetrando varios kilómetros de profundidad en donde es acumulada y se calienta. La interacción de este fluido-roca puede llegar a alcanzar una temperatura de 500°C. Los sistemas hidrotermales pueden clasificarse en sistemas de alta, media o

baja entalpía, y en yacimientos de vapor o líquido dominantes (Santoyo-Gutiérrez y Torres-Alvarado, 2010; Stober y Bucher, 2013).

2.1.2 Sistemas geotérmicos mejorados (SGM)

Los SGMs o de roca seca caliente, en la actualidad no son comerciales, pero ofrecen mayor potencial geotérmico que los sistemas hidrotermales. Este recurso geotérmico se encuentra disponible a profundidades entre 3 y 10 km con temperaturas mayores a 200°C. Lo interesante de estos sistemas es el calor almacenado en la roca caliente y la baja o nula permeabilidad [presencia de fluidos] (Stober y Bucher, 2013*).* La explotación de los SGMs requiere crear de manera artificial fracturamiento hidráulico en la roca seca caliente, inyectar agua a través de un pozo inyector, la cual después de alcanzar una mayor temperatura, es extraída mediante un pozo productor, para finalmente utilizarla para la generación de energía eléctrica. Actualmente, países como Australia, Francia, Suiza, Inglaterra, Japón y EE.UU., realizan investigación a través de proyectos piloto para su aprovechamiento en el futuro (Santoyo-Gutiérrez y Torres-Alvarado, 2010; Stober y Bucher, 2013) y estudios de factibilidad realizados por MIT (2006) indican que para el 2050 se podrían instalar más de 100,000 MW en el mundo.

2.1.3 Sistemas geotérmicos marinos

Recursos geotérmicos de alta entalpia (> 300°C) existentes en el fondo marino, que se manifiestan como descargas hidrotermales en forma de chimeneas o fumarolas (Santoyo- Gutiérrez y Torres-Alvarado, 2010). Existen dos tipos de sistemas geotérmicos submarinos, el primero son los sistemas profundos, localizados a lo largo de zonas de las dorsales oceánicas, generalmente a una profundidad aproximada de 1000 a 4000 m debajo del nivel del mar, y los sistemas superficiales, localizados cerca de la línea de costa a profundidades entre 1-50 m. Este tipo de sistema se ha localizado y estudiado ampliamente en el Golfo de California con flujos de calor de hasta 12 W/m^2 (Prol-Ledesma et al., 2013; Suárez-Arriaga et al., 2014; Neumann et al., 2017).

2.1.4 Sistemas geotérmicos supercríticos

Son sistemas asociados con temperaturas de hasta 600°C localizados a grandes profundidades, su principal característica es que tienen fluidos geotérmicos en estado supercrítico. Este fluido puede proporcionar hasta 10 veces más energía que un sistema geotérmico hidrotermal (yacimientos convencionales) (Fridleifsson y Elders, 2005)

2.1.5 Sistemas geotérmicos magmáticos

Se caracterizan por que tienen temperaturas entre 600 y 1400°C, geológicamente se asocian a estructuras volcánicas activas, zonas de debilidad cortical, límites de placas e intrusiones ígneas con temperatura lo suficientemente alta para fundirse parcialmente (DiPippo y Renner, 2014). Actualmente este tipo de sistemas aún no se encuentran en explotación, debido a que no se dispone de materiales que resistan la corrosión y las altas temperaturas (Santoyo-Gutiérrez y Torres-Alvarado, 2010).

2.1.6 Sistemas geotérmicos de agua caliente asociado con yacimientos de petróleo y gas

Es el calor contenido en el agua producida en pozos profundos de petróleo o gas (Davis y Michaelides, 2009; Santoyo-Gutiérrez y Torres-Alvarado, 2010). Estos recursos no se explotan en la actualidad y se desconoce su potencial térmico.

2.1.7 Sistemas geotérmicos conductivos sedimentarios

Se localizan en cuencas sedimentarias, donde la formación se debe a la formación de capas sedimentarias a varios kilómetros de profundidad, con gradiente geotérmico por arriba del promedio (>30°C/Km) relacionado con fuentes de calor radiogénicas. La naturaleza de estos sistemas es conductiva (Saemundsson, 2013). El gradiente geotérmico no es lo suficientemente elevado para la producción de energía eléctrica, su interés comercial radica en los usos directos (Martíni, 2011).

2.1.8 Sistemas geotérmicos geopresurizados

Se caracterizan por encontrarse a grandes profundidades (6000 m), sometidos a alta presión (~700 bar) y temperaturas por encima de los 150°C, y por la presencia de fluido geotérmico saturado con metano. Generalmente están confinados en yacimientos de roca sedimentaria (Sanyal, 2010). Este tipo de sistema ofrece energía térmica (agua caliente), química (metano) y mecánica (flujos de fluidos a alta presión). Actualmente no se explota y en México no se ha estimado aún su potencial (Santoyo-Gutiérrez y Torres-Alvarado, 2010).

2.2 Origen de los fluidos hidrotermales

Los fluidos de los yacimientos geotérmicos hidrotermales se originan a partir de siete tipos de fuentes de agua:

1) *Agua superficial (terrestres).* El agua tiende a fluir lejos de su punto de origen y la interacción agua-roca que experimenta durante su recorrido, da como resultado que sea difícil descifrar su origen. El agua superficial tiene una mayor capacidad de lixiviación debido a su baja concentración de sales y mayor contenido de CO_2 (Arnorsson, 2012).

2) *Aguas meteóricas (subterráneas).* Se infiltran hacia el subsuelo por gravedad, aumentando su temperatura a mayor profundidad. Al alcanzar la temperatura máxima ascienden a la superficie a través de fisuras y fallas, generalmente tienen pH neutral, baja concentración de azufre (S) y baja salinidad. Estas aguas son frecuentes en los sistemas geotérmicos (Arnorsson, 2012).

3) *Agua Marina (oceánicas)*. La composición del agua marina se define por su salinidad, esta se deriva de dos fuentes principales: 1) descargas hidrotermales, 2) erosión de materiales de la corteza terrestre. Cuando se filtra en acuíferos, puede ser un componente importante en la formación de depósitos minerales hidrotermales como los que ocurren en las dorsales oceánicas, cuencas de tras-arco, cuencas de rift y volcanes submarinos (Scibold and Berger 1982).

4) *Aguas connatas o fósiles.* Agua atrapada durante la deposición de sedimentos (en cuencas o sedimentos jóvenes marinos) producto de reacciones diagenéticas en rocas sedimentarias, también llamada “Agua de Formación”. La expulsión de agua durante cambios diagenéticos ocurre a

temperaturas de 90 –120°C (Hanor, 1979). La salinidad varía debido a la filtración, evaporación o disolución. Estas aguas son ricas en cloruro de sodio (NaCl), bromuro (Br) y yodo (I) (Arnorsson, 2012).

5) *Aguas metamórficas.* Derivadas de la deshidratación de minerales que contienen el ion hidroxilo en rocas metamórficas mediante aumento en la presión y la temperatura (desagüe metamórfico), debido a la carga litostática estas aguas escapan del ambiente tectónico en donde se encuentren contenidas.

6) *Aguas magmáticas.* Formadas a partir de la cristalización de magmas que liberan volátiles compuestos por vapor de agua junto con elementos como cloro (Cl), carbono (C), fósforo (P) y boro (B), manifestándose en la superficie en forma de fumarolas. Generan Sistemas Magmático-Hidrotermales, que son el agente de depósito de menas más poderoso en la corteza terrestre (Arnorsson, 2012).

7) *Aguas juveniles.* Originada por la condensación del vapor de agua emitido a través de las erupciones volcánicas. Esta agua no ha formado parte nunca del ciclo hidrológico. En este tipo de agua las sales y la temperatura se mantienen constantes (Arnorsson, 2012).

2.3 Clasificación de fluidos hidrotermales

Nicholson (1993), clasifico los fluidos de los yacimientos geotérmicos con base en la composición química, obteniendo seis categorías: bicarbonatadas, cloruradas, cloruradas-sódicas, sulfatadas, sulfato-ácidas, y sulfato-cloruradas.

1) *Aguas bicarbonatadas:* estas aguas derivan de la condensación de vapor rico en CO_2 o de su mezcla con agua (Arnorsson, 2012). Son producto de condensación de vapor y gas en aguas superficiales más oxigenadas. Con salinidades generalmente inferiores a 1 g/l, que caracterizan circuitos hídricos poco profundos constituidos por depósitos aluviales. Tiene un contenido bajo de cloruros y algunas veces tienen concentraciones variables de sulfatos, la acidez en el pH es debido a la disociación del H_2CO_3. Estas aguas son corrosivas, por lo tanto, se debe tener esto en consideración en la etapa de exploración de un campo geotérmico (Nicholson, 1993).

2) *Aguas cloruradas:* el cloruro es el anión. Son aguas de cloruro de sodio y potasio, aunque en salmueras, la concentración de calcio (Ca) a menudo significativa (Arnorsson, 2012). Este tipo de fluidos son de origen profundo en sistemas de alta temperatura. Corresponde a acuíferos relacionados con las rocas del basamento regional. El pH varía en un intervalo de 5-9. Los principales gases disueltos son CO_2 y H_2S en menores concentraciones. La alta concentración de cloro (Cl) es la principal diferencia entre las aguas bicarbonatadas o cloruro-bicarbonatadas. Este tipo de aguas se pueden utilizar con seguridad en geotermometría (Nicholson, 1993).

3) *Aguas cloruro-sódicas:* Son principalmente aguas de origen meteórico, en algunos sistemas pueden presentarse aguas congénitas u otras aguas salinas. Presentan un pH neutro y circulan en reservorios geotérmicos profundos. También presentan como principales gases disueltos el CO_2 y H_2S, aunque hay predominancia de Cl y potasio (K), también existe Ca que usualmente es bajo. Contiene sílice, una cantidad variable de sulfatos, bicarbonatos y cantidades mínimas de flúor (F) (Nicholson, 1993).

4) *Aguas sulfato-ácidas:* Estas aguas provienen de la oxidación de $H_2S \rightarrow SO_4$ cerca de la superficie y la mayoría de sus componentes se disuelven de la roca superficial. Como resultado de su ebullición se produce la transferencia de gas, principalmente SO_2 y H_2S, en la fase vapor. Son comunes en áreas geotérmicas volcánicas a temperaturas inferiores a los 400°C. Presentan bajos contenidos de Cl y valores de pH de 0 a 3. Este tipo de aguas no son útiles para la predicción de las propiedades del subsuelo. Su origen geoquímico indica que son aguas de origen superficial que interaccionan con vapor de origen geotérmico (Marini, 2000).

5) *Aguas sulfatadas:* El sulfato es el anión principal. Estas aguas son formadas por fluidos superficiales que reaccionan con gases geotermales condensados (CO_2 y H_2S) separados del fluido geotérmico profundo, generalmente se encuentran cerca de la superficie (<100 m), y penetran a través de fallas en el sistema geotérmico. Contienen salinidad entre 0.5 y 3.0 g/l y se caracterizan por bajos valores de pH entre 2 y 3, y bajo contenido de Cl. Son corrosivas y calientes, capaces de disolver la roca y formar cráteres y cavernas. Estas aguas no pueden emplearse en la geotermometría ya que las concentraciones de los constituyentes disueltos no tienen relación con el equilibrio de los fluidos minerales en el depósito (Nicholson, 1993).

6) Aguas sulfato-cloruradas: estas aguas se pueden formar por varios procesos y se han sugerido los siguientes:

a) Mezclas de aguas cloruradas y sulfatadas a profundidades variables
b) Descarga cerca de la superficie y la oxidación del H_2S en aguas cloruradas
c) Condensación de gases volcánicos en las aguas meteóricas en superficie
d) Condensación de vapor magmático en profundidad

e) Paso de fluidos a través de secuencias cloruradas ricas en sulfato (p. ej. evaporitas) o litologías que contienen sulfuro nativo.

Estas aguas tienen un pH de 2-5, con presencia de cloruro y sulfato en proporciones aproximadamente iguales. Las aguas formadas por el proceso (a) son probablemente las más usuales; las aguas formadas por los procesos (c) y (d) pueden reconocerse por las concentraciones muy altas de Cl, $S0_4$, y en su mayoría tienen alto contenido de Flúor. Estas aguas también pueden ser inusualmente ácidas con pH 0-2. Sin embargo, las reacciones de neutralización del agua de roca pueden elevar el pH y enmascarar este rasgo característico (Nicholson, 1993).

2.4 Equilibrio termodinámico de aguas

En el marco geoquímico de los sistemas geotérmicos hidrotermales, generalmente situados a lo largo de las zonas de subducción, se determinó que el grado de madurez de las aguas, alojadas en un reservorio geotérmico depende del tiempo de permanencia y de su interacción con las rocas que lo constituyen. En la actualidad, se puede definir el estado de equilibrio termodinámico de las aguas geotérmicas como:

a) *Agua bien-equilibrada o madura:* Estas aguas han interactuado bastante tiempo con las rocas del reservorio. Ocasionando un equilibrio en las reacciones que transforman los minerales dependiendo de la composición inicial de la roca. Estas aguas tienen pH casi neutral.

b) *Aguas inmaduras o no-equilibradas:* Aguas sin interacción prolongada con las rocas del yacimiento. El corto tiempo es insuficiente para llegar al equilibrio entre las reacciones. Pueden tener pH bajo.

2.5 Geoquímica de fluidos hidrotermales

Para determinar la composición química de los fluidos y gases del yacimiento, es importante medir parámetros químicos como: contenido total de sólidos disueltos (TSD) en partes por millón (ppm) o miligramos por litro (mg/l); el pH; conductividad eléctrica (µS/cm); salinidad (ppm) y la temperatura (°C; entalpía). Los elementos mayores disueltos consisten fundamentalmente en aniones (Cl, SO_4, HCO_3, Br, NO_2, NO_3, F, PO_4^{-3}), cationes (Na, K, Ca, Mg, Li, Fe, Mn, Sr, As), y la sílice (SiO_2), donde frecuentemente, la concentración de estos elementos se encuentra por encima de los 1000 mg/l (Brimhall y Crerar, 1987). Además, contienen isótopos de oxígeno ($\delta^{18}O$) y deuterio (δD), y gases disueltos (C, H_2, He, Ar, B, CO_2, NH_4 y H_2S). Las concentraciones de soluto variarán enormemente, estas diferencias se deben a las variaciones de temperatura, contenido de gas, fuente de calor, tipo de roca, permeabilidad, antigüedad del sistema y fuente de fluido o mezcla.

2.5.1 Aniones

Un anión es un ion con carga eléctrica negativa (ganancia de electrones). Estos elementos son los responsables de la transformación de los fluidos inmaduros, ácidos y oxidantes de origen magmático en fluidos neutros (Tabla 4). En soluciones de origen hidrotermal, los aniones más importantes son los: cloruros (Cl), bicarbonatos (HCO_3) y sulfatos (SO_4). Las características principales de los aniones son:

Cloruro (Cl^-): Es uno de los principales indicadores de fluidos geotérmicos de altas temperaturas. Altas concentraciones pueden asociarse a un flujo ascendente directo del reservorio.

Bicarbonato (HCO_3^-): Su concentración está determinada por la presión parcial del dióxido de carbono en el fluido profundo y el pH de la solución, en pH de 6 a 10 es mucho más abundante.

Sulfato (SO_4^{2-}): Su concentración comúnmente es baja en sistemas geotérmicos, altas concentraciones se asocian al proceso de oxidación del H_2S y SO_2.

Nitrato (NO_3^-): Presente en aguas subterráneas como resultado de la disolución de las rocas o por oxidación bacteriana de materia orgánica. Es un indicador de contaminación.

Fluoruro (F^-): La concentración de este elemento se encuentra limitada a la solubilidad de la fluorita. Además, tiende a formar complejos con tierras raras.

Tabla 4. Valores composicionales representativo de las aguas (Lillo, 2012).

Aniones	Agua de lluvia	Agua de mar	Agua subterránea
Cloruro (Cl^-)	0-20 mg/l	20,000 mg/l	10-3000 mg/l
Fluor	-	-	0-10 mg/l
Bicarbonato (HCO_3^-)	0-20 mg/l	120 mg/l	50-400 mg/l
Sulfato (SO_4^{-2})	0-10 mg/l	5000 mg/l	2-150 mg/l
Nitrato (NO_3^-)	0-5 mg/l	1 mg/l	<10 mg/l

2.5.2 Cationes

Es un ion con carga positiva debido a la pérdida de electrones. En fluidos hidrotermales los cationes más analizados son Na, K, Ca y Mg (Tabla 5), los cuales son considerados geoindicadores y se utilizan en el desarrollo de métodos geoquímicos. El proceso más importante, en su formación es la disolución de la roca que alberga al sistema geotermal y el grado de equilibrio alcanzado. Las condiciones de equilibrio dependen de la temperatura, la presión y el grado de madurez de las aguas (Nicholson, 1993). Otros cationes para considerar son el Fe y Al.

Sodio (Na^+): El sodio puede ser adsorbido por arcillas de elevada capacidad catiónica y puede tener intercambio con calcio originando la disminución en la dureza de las aguas. Las sales con Na son altamente solubles y tienden a permanecer disueltas.

Potasio (K^+): Procedente de la meteorización de los feldespatos y la solubilización de depósitos de evaporitas. El potasio se fija en procesos de formación de arcillas y de adsorción de minerales con capacidad de intercambio iónico.

Calcio (Ca^{2+}): La concentración de calcio es baja, generalmente en líquidos de alta temperatura (50 mg/Kg), pero aumentan con la acidez y la salinidad. Su concentración en el yacimiento está controlada por minerales con solubilidad retrograda (p. ej. la calcita).

Magnesio (Mg^{2+}): En temperaturas elevadas >200°C, es un elemento que tiende a encontrarse fácilmente en alteración de rocas básicas, en minerales secundarios (como la montmorillonita y la illita). Por esto, las bajas concentraciones de Mg en el fluido son indicador de altas temperaturas en el yacimiento.

Tabla 5. Composición catiónica representativa de las aguas (Lillo, 2012).

Cationes	Agua de mar	Agua subterránea
Sodio (Na^+)	10000 mg/l	5-150 mg/l
Potasio (K^+)	4000 mg/l	1-10 mg/l
Calcio (Ca^{2+})	10-250 mg/l	50,000 mg/l
Magnesio (Mg^{2+})	1200 mg/l	1-75 mg/l

2.5.3 Especies neutras

Sílice (SiO_2). La presencia de sílice en aguas subterráneas está dada por los procesos de hidrólisis de feldespatos y silicatos. El cuarzo y la sílice amorfa, por su baja solubilidad, depende de la temperatura, aunque no es una fuente significativa de SiO_2 del agua subterránea. En aguas naturales, la sílice se encuentra como H_4SiO_4 que se disocia a partir de un pH inferior a 9.

2.5.4 Isótopos estables: Hidrógeno (H) y Deuterio (D)

El agua es el constituyente dominante en los fluidos geotérmicos, el conocimiento de su origen es fundamental para desarrollar cualquier teoría relacionada con la evolución del yacimiento geotérmico. Aggarwal et al. (2004) menciona que la isotopía es una herramienta indispensable en la exploración geoquímica debido a que los isótopos estables son altamente sensitivos a la temperatura y a los procesos fisicoquímicos, lo que permite inferir el origen, distribución, naturaleza e interacción de los fluidos dentro del sistema geotérmico. Los isótopos comúnmente utilizados son de oxígeno ($^{18}O/^{16}O$) e hidrógeno (D/H, ^{3}H). La composición de estos isótopos se expresa en términos de la variación entre sus isótopos pesado/ligero con respecto a un estándar de referencia (SMOW, Standard Mean Ocean Water; por sus siglas en inglés) (Güleç 2013) y se les denomina como ^{18}O y C respectivamente. La relación de estos elementos caracteriza a los fluidos meteóricos de todo el mundo, se encuentran correlacionados a través de una función lineal llamada Global Meteoric Water Line (GMWL; por sus siglas en inglés) propuesta por

Craig (1961). Esta metodología tiene la finalidad de poder dilucidar el origen de los fluidos y procesos de mezcla, evaporación o condensación (Figura 10).

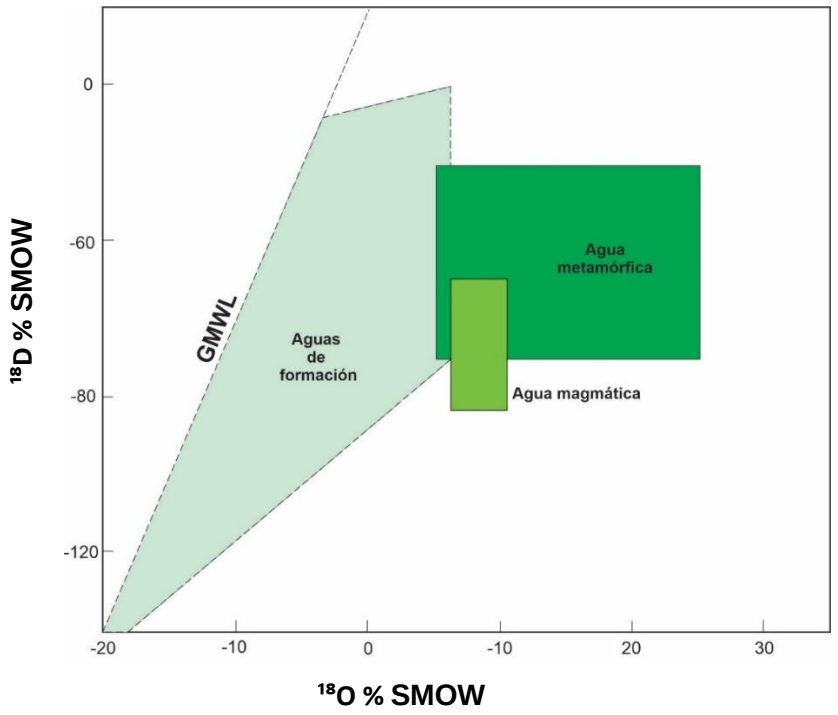

Figura 9. Diagrama donde se muestra la línea de agua meteórica global (en inglés GMWL, Global Meteoric Water Line) y los diferentes tipos de agua con respecto a la composición isotópica de $\delta^{18}O$ y δD (modificado y tomado de Güleç, 2013).

2.5.5 Gases en el yacimiento

Dentro de un sistema geotérmico existen seis gases, la concentración de estos componentes de la fase gaseosa presente en las emanaciones superficiales de sistemas geotérmicos puede ser afectada por diversos factores: 1) presión y temperatura del yacimiento; 2) solubilidad de los gases; 3) coeficiente de distribución de masa entre el gas y el líquido; 4) presión y temperatura de separación; 5) ebullición de la fase líquida, etc. (Nicholson, 1993). En la Tabla 6 se muestran algunas características de los principales componentes de la fase gaseosa, mencionadas por Nicholson (1993) y Arnórsson y Gunnlaugsson (1985).

Tabla 6. Características de los gases mayoritarios presentes en sistemas geotérmicos hidrotermales.

Elemento	Características
CO_2	Es el gas más abundante en sistemas geotérmicos (90 %), se asocia con diversos procesos como, la variación en la química, densidad y pH de los líquidos; en la alteración hidrotermal y el aumento del punto de ebullición, con respecto al aumento en la profundidad, entre otros.
H_2S	Se trata de un gas dos o tres veces más soluble que el CO_2, por lo cual tiende a reaccionar con los fluidos y la roca circundante provocando acidificación y formando minerales de sulfuro de hierro.
NH_3	Altas concentraciones de NH_3 pueden ser el resultado de la alteración de materia orgánica en rocas sedimentarias. De igual forma cabe destacar que este gas es el más soluble de la fase gaseosa.
H_2	Se trata de un gas altamente reactivo, por lo que su concentración y la relación de H_2/CO_2 se utilizan para reconocer las direcciones de flujo y las zonas de flujo ascendente.
CH_4	Altas concentraciones de CH_4 son típicas de sistemas sedimentarios ricos en materia orgánica. Su formación se atribuye principalmente a reacción Fischer-Tropsch $CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O$
N_2	Se considera que la mayor parte de este gas es de origen atmosférico, por lo que su presencia en yacimientos se atribuye a procesos de mezclado con aguas meteóricas.

Los gases dentro del yacimiento se emplean para realizar cálculos de temperatura, sin embargo, esta no se implementa de la misma manera como la geotermometría de solutos. La mayoría de los geotermómetros de gas requieren del conocimiento de las relaciones gas/vapor para la fuente del fluido caliente, vapor/agua (D'Amore y Panichi, 1987). Dado que el vapor y la fase de agua rara vez se descargan juntos en la superficie, estas proporciones no se pueden determinar para fuentes termales o fumarolas. Por tanto, esto ha limitado la aplicación de la mayoría de los geotermómetros de gas a descargas de pozos. Además, la toma de muestra de gases es más costoso comparado con el de solutos.

2.6 Minerales de alteración hidrotermal en sistemas geotérmicos

Varios métodos geoquímicos se basan en las relaciones entre los minerales de alteración hidrotermal que se producen en los sistemas geotérmicos y los fluidos que circulan estos sistemas. Estos métodos incluyen los geotermómetros químicos, la evaluación de la transferencia de masa irreversible que tiene lugar durante la interacción agua-roca (Helgeson, 1968; Helgeson et al., 1970), además de otras técnicas que se

centran en la interacción agua-roca (o equilibrio mineral-solución). Los minerales de alteración hidrotermal presentes en el yacimiento se observan en cortes y núcleos recuperados durante la perforación de pozos. Estos son estudiados por medio de petrología óptica de rocas para determinar las asociaciones minerales primarias (roca original) y secundarias (roca con alteración mineral por hidrotermalismo) con el objetivo de identificar el grado de alteración y equilibrio en estas asociaciones minerales. Se han identificado y descrito 51 minerales hidrotermales típicos de los sistemas geotérmicos activos cuya ocurrencia depende de varios factores tales como: temperatura, presión, composición de fluidos y permeabilidad. Sin embargo, los minerales más importantes se muestran en la Figura 11.

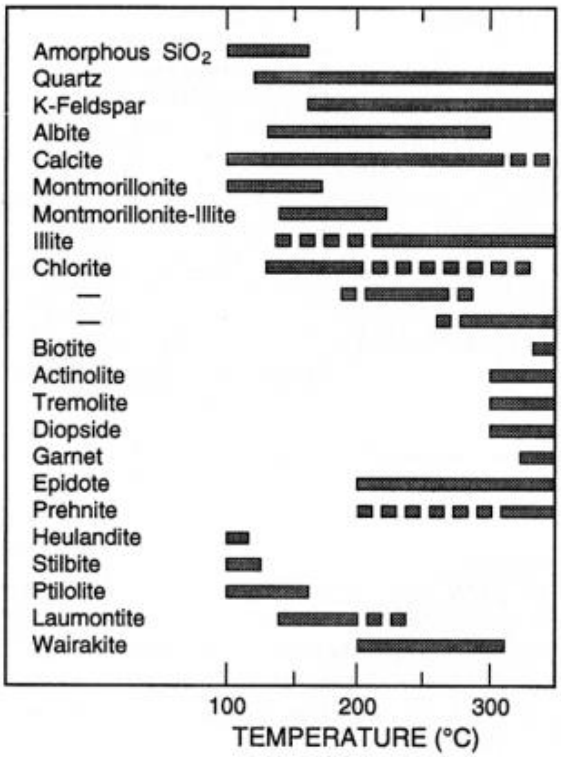

Figura 10. Rangos de temperatura para minerales típicos de alteración hidrotermal. Las barras sólidas y discontinuas indican los rangos de temperatura de ocurrencia más y menos frecuentes, respectivamente (Henley y Ellis, 1983).

Entre estos minerales, el cuarzo, la calcita, la adularia y la albita pueden considerarse fases de composición pura y por ello son relativamente estables. Mientras que la epidota y el grupo mineralógico de cloritas y zeolitas exhiben cambios de composición debido a la estructura cristalina que los forma.

Aunque la secuencia de minerales de alteración varía de un sistema a otro, existe una relación general entre los minerales de alteración hidrotermal y los rangos de temperatura (Henley y Ellis., 1983). El

conocimiento de la mineralogía de alteración hidrotermal que se desarrolla en sistemas geotérmicos es de suma importancia para la geoquímica de fluidos.

2.7 Geotermómetros

Los geotermómetros se basan en uno o más constituyentes presentes en los fluidos del yacimiento geotérmico, tales como solutos, gases y especies neutras (sílice); cuyas concentraciones o proporciones son controladas por la temperatura del fluido, presión del yacimiento y la química de la roca circundante. Son herramientas valiosas en la evaluación de nuevos campos y en el monitoreo de los sistemas en producción, implementados para estimar la temperatura del fluido del yacimiento. También se pueden aplicar a pozos o descargas superficiales naturales con el propósito de estimar las temperaturas del posible yacimiento. La mayoría de los geotermómetros se basan en el supuesto de equilibrio químico entre los elementos disueltos en el agua y los minerales de la roca. La constante de equilibrio de las reacciones de disolución y precipitación mineral depende directamente de la temperatura, relacionándose la concentración química del fluido con la temperatura (Arnorsson, 2012). Existe una gran variedad de geotermómetros que incluyen: relaciones químicas de solutos, tales como Na/K, K-Mg, Li-Mg, Na-Li, Na-K-Ca, Na-K-Mg, Na-K-Ca-Mg; relación de gases CO_2-H_2S-H_2-CH_4, CO, CO_2, He-Ar, CO_2-H_2, H_2S-H_2; y de sílice SiO_2. Sin embargo, los geotermómetros comúnmente aplicados en las etapas de exploración y monitoreo de yacimientos geotérmicos son los de Na/K, sílice (cuarzo y calcedonia) y Na-K-Ca (Arnórsson y Svavarsson, 1985).

Para que la temperatura obtenida mediante estos geotermómetros sea válida es necesario tomar en cuenta los siguientes criterios, propuestos por Nicholson (1993):

- La concentración de los elementos o especies a utilizar en los geotermómetros es controlada únicamente por una reacción fluido-mineral dependiente de la temperatura.
- Abundancia de minerales y/o especies disueltas en el sistema de roca-fluido para que la reacción se produzca fácilmente.
- Las reacciones deben alcanzar el equilibrio en el reservorio.
- No deben presentarse reacciones en zonas cercanas a la superficie.
- Qué no haya mezcla o disolución a profundidad.

2.7.1 Geotermómetros de cationes

Los geotermómetros de cationes se basan en la distribución entre la fase sólida/líquida. Este tipo de geotermómetros funciona bien en aguas con temperaturas altas (350°C). Las reacciones químicas son menos afectadas por la disolución y separación de vapor, volviendo al reequilibrio más lentamente en comparación a los geotermómetros de sílice (Nicholson, 1993).

2.7.1.1 Geotermómetros de Na/K

El geotermómetro de Na/K (Tabla 7) ha evolucionado constantemente durante los últimos treinta años desde la observación inicial de que las relaciones bajas de Na/K eran indicativas de alta temperatura en profundidad, hasta una calibración cada vez más precisa de la dependencia de la temperatura de esta relación. La variación de Na y K depende de la temperatura de las aguas geotérmicas, y se debe al intercambio iónico entre los feldespatos alcalinos coexistentes de acuerdo a la reacción:

$$NaAlSi_3O_8 \text{ (albita)} + K^+_{(aq)} = KAlSi_3O_8 \text{ (feldespato)} + Na^+_{(aq)}$$

Los fluidos clorurados en yacimientos de alta temperatura (≥ 180°C) son adecuadas para este geotermómetro. Para yacimientos de baja temperatura (120°C) donde los fluidos tienen largos tiempos de residencia, las concentraciones de Na y K son influenciadas por otros minerales, tales como las arcillas (Nicholson, 1993). Por lo anterior, en algunos casos el geotermómetro de Na/K puede ser aplicable. Algunas ecuaciones recalibradas funcionan para reservorios con temperaturas en el rango de 180-350°C. La ventaja de este geotermómetro es que la disolución o la pérdida de vapor no le afecta demasiado, ya que se basa en una relación de concentraciones.

Por otro lado, las limitaciones en el empleo del geotermómetro Na/K que presenta malos resultados cuando existen temperaturas por debajo de los 100°C. Su empleo tampoco será adecuado si las aguas presentan altas concentraciones de calcio (Ca), como es el caso de los manantiales que depositan rocas de travertino (IGME, 1985). Su principal ventaja es que se podrán obtener buenos resultados si las aguas muestreadas son aguas clasificadas como maduras (cloruradas) que presentan pH neutros. Porque con esto se cumple con las suposiciones fundamentales de su aplicación.

Tabla 7. Ecuaciones de los geotermómetros de Na-K (Verma et al., 2008).

Geotermómetros de Na-K	Ecuación
Na-K (Fournier y Truesdell, 1973)	T (°C)= $\left[\frac{777}{log\frac{Na}{K}+0.700}\right]-273.15$
Na-K (Fournier *et al*., 1979);T>250 °C	T (°C)= $\left[\frac{1217}{log\frac{Na}{K}+1.483}\right]-273.15$
Na-K (Truesdell, 1976); T<156 °C	T (°C)= $\left[\frac{855.6}{log\frac{Na}{K}+0.8573}\right]-273.15$
Na-K (Arnórsson-1, 1983); 250<T<350 °C	T (°C)= $\left[\frac{933}{log\frac{Na}{K}+0.993}\right]-273.15$
Na-K (Arnórsson-2, 1983)	T (°C)= $\left[\frac{1319}{log\frac{Na}{K}+1.699}\right]-273.15$
Na-K (Nieva y Nieva, 1987)	T (°C)= $\left[\frac{1178}{log\frac{Na}{K}+1.239}\right]-273.15$
Na- K (Giggenbach, 1988)	T (°C)= $\left[\frac{1390}{log\frac{Na}{K}+1.75}\right]-273.15$
Na-K (Verma y Santoyo, 1997)	T (°C)= $\left[\frac{1289}{log\frac{Na}{K}+0.615}\right]-273.15$
Na-K (Díaz-González *et al*.,-1, 2008)	T (°C) = $\left[\frac{883}{log\frac{Na}{K}+0.894}\right]-273.15$
Na-K (Díaz-González *et al*., -2, 2008)	T (°C)= $\left[\frac{883}{log\frac{Na}{K}+0.908}\right]-273.15$

2.7.1.2 Geotermómetro de sílice

Los geotermómetros de sílice se basan en variaciones determinadas experimentalmente de la solubilidad de diferentes especies de sílice en el agua, en función de la temperatura y la presión (Fournier, 1977). El geotermómetro de sílice se fundamenta en la reacción básica de disolución de sílice, en función de la temperatura, las aguas que emergen a la superficie se encuentran sobresaturadas de sílice:

$$SiO_2 + H_2O = H_4SiO_4$$

En la mayoría de los sistemas geotérmicos, los fluidos profundos con temperaturas > 180°C están en equilibrio con el cuarzo; este es estable hasta los 870°C. La solubilidad de la sílice (en este caso Cuarzo) es menor en comparación con otros polimorfos de sílice. El cuarzo es común en rocas como mineral primario y secundario (minerales de alteración hidrotermal). Estos minerales de alteración son polimorfos de sílice con una estructura cristalina menos ordenada (es decir, calcedonia, ópalo, cristobalita) tienen solubilidades más altas que el cuarzo y se forman principalmente a temperaturas inferiores a 180°C.

El geotermómetro de cuarzo tiene mejores resultados para condiciones de reservorio > 150°C. Por debajo de esta temperatura, la calcedonia probablemente controla el contenido de sílice disuelto en lugar del cuarzo. Dependiendo de la fase mineral que controle la solubilidad de sílice, las concentraciones se pueden determinar en función de las temperaturas a través de las siguientes ecuaciones (Tabla 8).

Tabla 8. Ecuaciones para los geotermómetros de Sílice (Verma et al., 2008; Nicholson, 1993).

Geotermómetro de SiO_2	Ecuación
SiO_2 (Fournier-1, 1977)	T (°C)=$\left[\frac{1309}{5.19-logSiO_2}\right]-273.15$
SiO_2 (Fournier-2, 1977)	T (°C)=$\left[\frac{1522}{5.75-logSiO_2}\right]-273.15$
SiO_2 (Fournier y Poter, 1982)	T(°C)=$(-42.198+0.28831)\mathrm{S}\ (-3.6686\times10^{-4})\mathrm{S}^2+(3.1665\ \times10^{-7})\mathrm{S}^3+77.034\log\mathrm{S}$
SiO_2 (Verma y Santoyo-1, 1997)	T(°C)=$(-44.119+0.24469)S-(1.7414\ \times10^{-4})S^2+79.305\ \log S$
SiO_2 (Verma y Santoyo-2, 1997)	T (°C)= 140.82 + (0.23517)S
SiO_2 (Árnorsson-2, 2000)	T (°C)= $(-55.3+0.3659)S\ (-5.3954\ \times10^{-4})S^2+5.5132\ \times10^{-7}S^3+74.360\log S$
SiO_2 (Verma, 2000)	T (°C)= $\left[\frac{1175.7}{4.88-logS}\right]-273.15$
Calcedonia (50-250 °C; (Fournier-3, 1977)	T (°C)=$\left[\frac{1032}{4.69-logCSiO_2}\right]-273.15$
Cristobalita α (100-250 °C)	T (°C)=$\left[\frac{1000}{4.78-logCSiO_2}\right]-273.15$
Cristobalita β	T (°C)=$\left[\frac{781}{4.51-logCSiO_2}\right]-273.15$
Sílice amorfa	T (°C)=$\left[\frac{731}{4.52-logCSiO_2}\right]-273.15$

Las limitaciones que se han observado en la aplicación de estas ecuaciones geotermométricas radica en la determinación de qué fase mineral controla la solubilidad en el reservorio, el cálculo del valor del pH en el fluido a profundidades de yacimiento debido a que la solubilidad de la sílice está en función del pH. Para temperaturas superiores a 300°C, las temperaturas que se obtienen de estos geotermómetros presentan una elevada propagación de error (Verma y Santoyo, 1997). Sin embargo, la principal limitación para utilizar las ecuaciones geotermométricas de sílice, radica en realizar la corrección de la composición de sílice a descarga total de un pozo analizando la fracción de vapor en el yacimiento geotérmico (Fournier y Potter, 1982; Verma 2000).

Capítulo 3. Metodología

En los últimos años, la termodinámica-química ha jugado un rol importante en el uso y desarrollo de cálculos teóricos y modelos para mejorar la precisión en cuanto a la comprensión de los diversos procesos que ocurren al interior de los yacimientos geotérmicos.

La metodología implementada en el presente trabajo se basa en el diagrama propuesto por Libbey y William-Jones (2016) modificado por Almirudis et al. (2018). Con el objetivo de llevar a cabo un estudio profundo de geotermomeetría de solutos, en el diagrama que se muestra en la Figura 12, se abordan los procesos de la interacción agua-roca en yacimientos geotérmicos. Para la evaluación del fluido en el yacimiento se inicia en la Vía A, estudiando el "Fraccionamiento de fluidos" siguiendo la ruta: Elementos móviles → Reactividad → Reactivos → Volatilidad → No Volátiles

Con la finalidad de identificar la asociación mineral y el equilibrio entre el fluido y mineral localizados. Para la evaluación del estado de la roca dentro del yacimiento, se continua en el diagrama por la Vía B, "Fraccionamiento de rocas" siguiendo la ruta: Elementos móviles → Elementos mayores

3.1 Base de datos

Para el presente trabajo se compilaron los datos de la composición geoquímica de los fluidos (agua y gases) de descarga de pozos del CGLTV (Gonzales, 2001; Tello 2005, Verma et al., 2006, Viggiano-Guerra, 2009, Barragán et al., 2010 y Birkle et al., 2010). En las Tablas 9 y 10 se muestra un total de 24 muestras con información química de los pozos LV-1, LV-3, LV-4, LV5, LV-6, LV-8, LV-11 Y LV-13. Con base en esta información se realizó el estudio del estado de equilibrio termodinámico-químico del yacimiento geotérmico.

3.2 Balance iónico

Para verificar la calidad de análisis de los elementos (iones) disueltos en las aguas del yacimiento geotérmico se aplicó la técnica del balance iónico, que se basa en el análisis de la diferencia porcentual entre las cargas de las principales especies con carga positivas (p. ej. Na^{+} y K^{+}) y negativas (p. ej. Cl^{-}, $SO^{-}4$ y HCO^{-3}) (Nicholson, 1993). Cabe mencionar que, para realizar este cálculo, primero se debe realizar el cambio de unidades de las muestras a miliequivalentes sobre litro (meq/L), considerando el peso atómico y la valencia de los elementos (ecuación 1). El porcentaje es adimensional.

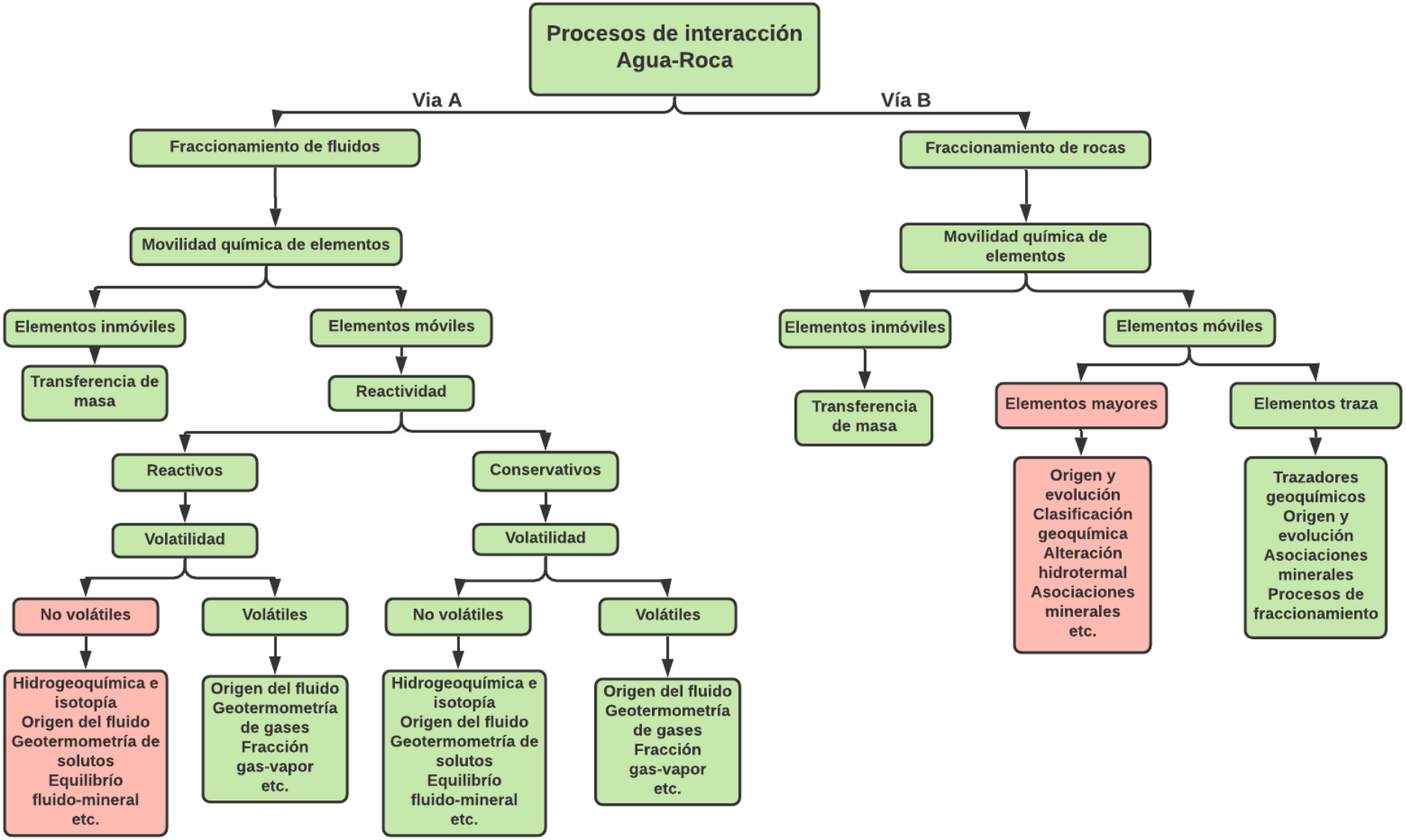

Figura 11. Metodología geoquímica integral de estudios relacionados con la interacción fluido-roca (modificado de Libbey y Williams-Jones, 2016).

Tabla 9. Composición química de muestras de agua de descarga de pozos del campo geotérmico Las Tres Vírgenes (CGLTV).

								Cationes (mg/kg)									Aniones (mg/kg)				
Pozo	**CE**	**T °C sep.**	**P sep.**	**T °C yac.**	**H**	**pH yac**	**pH sep**	**Na**	**K**	**Ca**	**Mg**	**Li**	**Mn**	**B**	**Fe**	**Al**	**Cl^-**	**HCO_3-**	**SO_4^-**	**SiO_2**	**STD**
LV-1	24820	-	5.25	252	930	6.35	7.60	4525	736	241	0.36	-	-	190	-	-	8051	97	77	395	14312.36
LV-1	0	146	4.30	252	930	5.-4	6.71	4026	662	224	0.53	-	-	146	-	0.046	7399	35.2	66	650	13208.776
LV-1	24400	-	-	252	930*	-	7.7	4322	775	279	1.2	19	-	155	-	-	7805	45.1	19.1	539	13959.4
LV-1	25000	-	-	252	930*	-	7.5	4273	700	269	0.5	19	-	160	-	-	8001	15.2	17.8	0	13455.5
LV-1	23000	-	-	252	930*	-	-	4435	700	270	0.34	19	0.278	151	0.19	-	7880	77	70	460	14062.808
LV-3	0	-	3.790	264	1063	-	-	4192	757	104.8	0.24	22	0.14	142	0.12	-	7758	89	73	640	13778.3
LV-3	0	152	5.02	264	1359	6	6.62	3531	615	90	0.8	-	-	159	-	0.04	6124	224.4	50.3	434	11228.54
LV-3	22100	-	6.24	264	1298	6.75	7.5	4110	693	92	0.1	-	-	194	-	-	7335	96	69	560	13149.1
LV-3	22900	-	-	264	1240*	-	-	4400	740	139	0.17	19	0.17	187	0.25	-	7690	54	83	770	14082.59
LV-4	26900	-	7.51	244	1391	6.79	7.2	5333	923	197	0.1	-	-	380	-	-	9601	68	42	740	17284.1
LV-4	27800	-	-	244	1391*	-	-	5500	1000	285	0.1	20	0.14	189	0.14	-	9650	33	39	310	17026.38
LV-4	0	154	5.40	244	1296	6.5	6.76	4237	733	190	0.026	-	-	149	-	0.044	7694	4.66	36.8	725	13769.53
LV-5	0	128	2.56	250	1184	6.8	7	4637	790	361	0.2	-	-	136	-	0.05	8296	2.18	89	437	14748.43
LV-5	22800	-	2.57	250	828	6.55	7.3	4917	778	319	0.27	-	-	185	-	-	8554	114	99	162	15128.27
LV-5	26500	-	-	250	828*	-	-	4900	770	335	0.32	21	0.2	176	0.4	-	8570	47	96	230	15145.92
LV-6	23500	-	4.96	260	1198	-	6.84	4563	796	486	5.1	26.1	-	195	0.85	-	8828	4.9	51	749	15704.95
LV-6	22200	-	4.75	260	1198	-	7.09	4514	740	380	0.37	25.7	-	190	0.36	-	8509	4.9	51	761	15176.33
LV-6	24900	-	7.1	260	1198	-	7.09	4686	764	372	0.08	27	-	182	0.24	-	8934	1.2	40	809	15815.52
LV-6	22000	-	8.27	260	1198	-	7.21	4637	769	392	0.27	25.7	-	184	0.13	-	8934	0	44	856	15842.1
LV-6	23500	-	6.89	260	1198	-	7.2	4763	808	396	0.24	27	-	182	0.22	-	9147	1.2	38	832	16194.66
LV-8	16300	-	2.5	240	1156	-	8	3344	378	303	0.27	-	-	45.2	-	-	5360	1	52	582	10065.47
LV-11	0	155	5.53	240	1078	6.3	6.79	4988	878	291	0.07	-	-	178	-	0.05	9166	2.12	12.4	909	16424.64
LV-11	27200	-	-	240	**1078***	6.34	7.40	5170	815	282	0.13	27	0	206	0.25	0	9048	13.1	42	730	16333.48
LV-13	0	151	4.89	270	1347	5.9	6.46	4825	1018	232	0.23	-	-	219	-	0.05	8932	4.66	48	979	16257.94

Nota: subíndice "sep", se refiere a condiciones de separación y subíndice "yac" a condiciones de yacimiento. CE: Conductividad eléctrica; H: Es la Entalpía KJ/kg (*valores tomados de otra referencia); STD: Sólidos Totales disueltos en ppm. (tomado de Tello, 2005; Verma et al., 2006; Viggiano 2009; Barragán et al., 2010; Ramírez y Montes, 2013).

Tabla 10. Composición química de muestras de gases de descarga de pozos del campo geotérmico Las Tres Vírgenes. BCS.

Pozo	Fecha	$\delta^{18}O$	δD	Ar	He	CO_2	H_2S	NH_3	H_2	N_2	CH_4
LV-1[a]	6/13/1997	-3.9	-56.5	0.019	-	95	2.56	0.415	0.728	1.2	0.049
LV-1[b]	-	-	-	-	-	12778	243.4	4.63	0.24	9.83	3.28
LV-1	6/13/1997	-2.3	-52	-	-	-	0	0	0	0	0
LV-1	-	-	-	-	-	-	0	0	0	0	0
LV-1 [a]	-	-	-	0.031	-	-	1.4	0.14	0.052	1.3	0.04
LV-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LV-3 [b]	-	-	-	-	-	46484	320.5	30.91	1.55	549.3	16.25
LV-3 [a]	-	-	-	0.041	0	93.8	1.195	0.26	1.752	3.755	0.12
LV-3 [a]	-	-	-	0.033	-	98.7	0.8	0.08	0.042	2.3	0.1
LV-4 [a]	6/13/1997	-3.5	-62.9	0.018	0	96.9	0.225	0.874	0.38	1.904	0.116
LV-4 [a]	6/13/1997	-3.3	-53	0.04	-	97.9	0.34	0.48	0.014	1.11	0.047
LV-4 [a]	-	-	-	-	-	1801	51.6	7.6	0.38	22.1	4.48
LV-5 [b]	2/28/1998	-3.7	-59	-	-	784	53.8	10.1	0.27	12.1	0.58
LV-5 [a]	3/12/1998	-3.2	-50.2	0.063	0	92.4	0.327	0.057	0.85	6.064	0.27
LV-5 [a]	-	-	-	0.051	-	97.4	0.5	0.03	0.03	2.9	0.117
LV-6 [a]	5/30/2011	-2.8	-53.2	0.4298	0.0933	80.8101	3.3315	0.9354	0.146	14.2126	0.0414
LV-6 [a]	-	-	-	0.2969	0.0592	82.3348	6.1796	1.3397	0.125	9.6371	0.0277
LV-6 [a]	-	-	-	0.2556	0.0436	82.9599	6.3155	1	0	9.2518	0.0343
LV-6 [a]	-	-	-	0.2619	0.0492	82.2387	7.5224	1.0691	0.1005	8.7289	0.0292
LV-6 [a]	-	-	-	0.2317	0.0595	84.1886	7.0155	0.7638	0.095	7.6227	0.0232
LV-8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LV-11[b]	-	-	-			718	58.4	14.3	0.61	27.4	1
LV-11[a]	-	-	-	0.30734	0.9535	80.53	7.3232	6.1986	0.4673	3.9023	0.31786
LV-13[b]	-	-	-	-	-	2883	68.3	10.3	0.02	9.1	3.46

Nota: En la columna "pozo", los superíndices indican la unidad en que se encuentra expresadas las cantidades: [a] concentraciones en % volumen base seca (%m/m); [b] concentraciones en mg/kg; δD representa Deuterio. (tomado de Tello, 2005; Verma et al., 2006; Viggiano 2009; Barragán et al., 2010; Birkle et al., 2010; Ramírez y Montes, 2013).

$$\text{Balance iónico (\%)} = \left(\frac{\sum \text{Cationes} - \sum \text{Aniones}}{\sum \text{Cationes} + \sum \text{Aniones}}\right) X\ 100 \quad (1)$$

De acuerdo con Nicholson (1993), el resultado del balance de cargas no debe superar el 5% (con una tolerancia del 10%) en muestras para análisis geoquímicos. En el balance iónico se tienen valores igual a cero para aguas neutras, si los valores son distintos de cero se debe a errores en la medición de los datos y/o mayor concentración de iones, lo que ocasiona diferencias mayores en el balance iónico (Benavente, 2010).

3.3 Clasificación de Aguas

En la exploración geoquímica el uso de los diagramas ternarios se emplea para la clasificación de aguas geotérmicas. Son utilizados para caracterizar distintos tipos de aguas, así como las modificaciones de carácter con la transición de las aguas de una fase mineral a otra y definir la extensión de la mezcla entre las aguas. La clasificación de las aguas geotérmicas es esencial para una correcta utilización de las técnicas geoquímicas, que pueden aplicarse con base en la composición química de los fluidos geotérmicos, que reflejara la procedencia (Marini, 2000). La clasificación geoquímica de los fluidos se puede llevar a cabo siguiendo diferentes técnicas, visualizándolas en diagramas, algunos de las cuales se describen a continuación.

3.3.1 Diagramas de clasificación de aguas

3.3.1.1 Diagrama triangular de Cl-SO_4-HCO_3

Este tipo de diagrama se aplica para la clasificación inicial de las muestras de los fluidos geotérmicos (Marini, 2000), se utiliza un triángulo donde se grafican los iones de Cl-SO_4-HCO_3. La posición de los datos en este gráfico se obtiene calculando la sumatoria (Σ) de la concentración de las tres especies involucradas (en mg/kg) y se evalúan los porcentajes (%) de cada uno de los componentes individuales (Figura 13). La desventaja que presenta con respecto al diagrama de Piper es que la información del análisis de las aguas geotérmicas se visualiza menos completa.

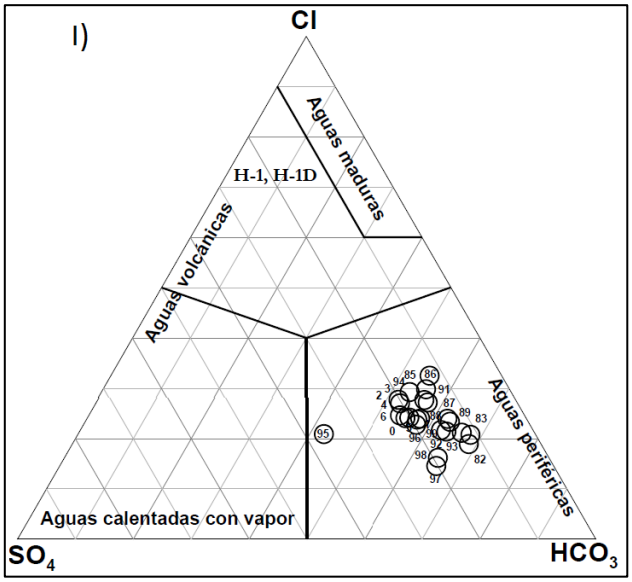

Figura 12. Diagrama de Cl-SO4-HCO3 desarrollado por Giggenbach 1988, donde se visualizan las muestras de los pozos del campo geotérmico Los Húmeros (tomado de Arnorsson, 2012).

3.3.1.2 Diagrama de Schoeller

El diagrama de Schoeller compara el logaritmo de la concentración de los constituyentes de un fluido para una serie de análisis, con los valores de cada análisis conectado con una línea. Se utilizan valores logarítmicos, por lo cual se incluye una amplia gama de concentraciones. El efecto de la mezcla con agua diluida (así como la ganancia o pérdida de vapor de agua) es la línea que representa una muestra verticalmente sin cambiar su forma (Figura 14).

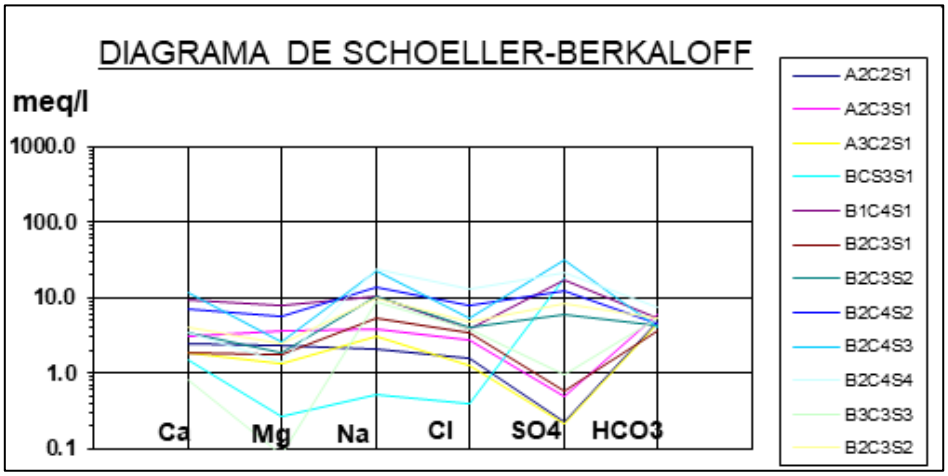

Figura 13. Ejemplo de diagrama Schoeller con datos de manifestaciones y pozos domésticos del campo geotérmico Las Tres Vírgenes (modificado de Verma et al., 2006).

3.3.1.3 Diagrama de Pipper-Hill

El Diagrama de Pipper-Hill (1944), es efectivo para segregar datos analíticos en relación con su origen, con base en los componentes disueltos, así como las modificaciones de carácter con la transición de las aguas de una fase mineral a otra. Se conforma de dos triángulos equiláteros para representar, respectivamente la composición aniónica y catiónica del agua y un campo central romboidal donde se representa la composición del agua deducida. Con base en las cantidades relativas de Na^{+}, K^{+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^{-}, F^{-}, HCO_3, SO_4 y CO_3 en el fluido (Figura 15). Estos son los componentes iónicos más importantes en los fluidos hidrotermales y fríos, y son por lo tanto utilizados para caracterizar o clasificar el tipo de agua geotérmica que se extrae de los pozos.

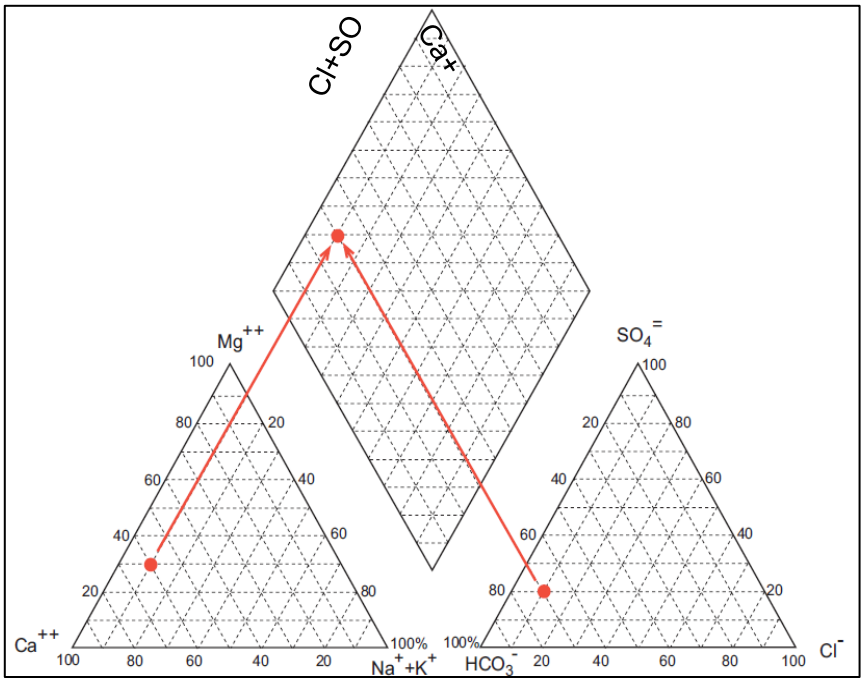

Figura 14. Diagrama de Pipper-Hill

3.4 Cálculo de la concentración química de fluidos a condiciones de reservorio

La técnica desarrollada por Arnorsson y Sigurdsson (1992), se usa para estimar la composición química de la fase liquida de un reservorio de dos fases, en condiciones de descarga total y en condiciones de reservorio. Sin embargo, antes de implementar esta técnica se debe de establecer las condiciones de temperatura y presión de saturación del agua en condiciones atmosféricas en el área de estudio Tello (1992).

3.4.1 Temperatura y presión de saturación del agua a condiciones atmosféricas

Para conocer la temperatura y presión de saturación del agua a la altura de cada pozo del campo geotérmico (con respecto al nivel del mar) se utilizan las Ecuaciones 2 y 3.

$$P_s = P_o \, exp^{-(Mgh/\,RT)} \tag{2}$$

$$T_s = \frac{1}{\frac{1}{To} - \left(\frac{R}{\lambda}\right)\left(ln\frac{P_S}{P_O}\right)} \tag{3}$$

donde P_s es la presión de saturación del agua en función de la altura sobre el nivel del mar a la que se encuentran los pozos (MPa), P_o es la presión de ebullición del agua sobre el nivel del mar (0.101335 MPa), M es el peso molecular del aire (0.02885 gr/grmol), g es la aceleración de la gravedad (9.81 m/s²), h es la altura sobre el nivel de mar (m), R representa la constante general de los gases (8.314472 J/mol K), *T* es la temperatura absoluta (298.15 K), T_s es la temperatura de saturación del agua en función de la altura sobre el nivel del mar (K), T_O es la temperatura de ebullición del agua a nivel del mar (K) y λ es el calor molar de evaporación del agua a una atmosfera de presión y a 100°C (9717cal/grmol).

A partir del cálculo de la P_s y T_s del fluido geotérmico para cada pozo, las concentraciones del fluido expresadas en mg/l se deben convertir a unidades de concentración molal (molalidad; Ecuación 4) para poder estimar la fracción de vapor y líquido en el yacimiento. Se realiza esta conversión debido a que la molalidad brinda más precisión en los cálculos de la cantidad de sustancia del soluto y la masa del disolvente. La ventaja de la molalidad respecto a la molaridad es que las unidades que se utilizan se encuentran en función de la masa que es independiente de la temperatura y la presión, lo que facilita el cálculo y la comparación de los coeficientes de actividad de las soluciones acuosas a diferentes concentraciones, presiones y temperaturas. Por esta razón las concentraciones y fracción de líquido-vapor se deben expresar en unidades de molalidad (Misra, 2012). En la molaridad, el volumen de una disolución depende de la temperatura y de la presión, cuando éstas cambian, el volumen cambia con ellas.

$$m = \frac{\text{Moles del soluto}}{\text{Kilogramos de solvente (kg)}} \tag{4}$$

3.4.2 Cálculo de la fracción de líquido y vapor a la temperatura de saturación

Para el cálculo de las concentraciones de aniones, cationes y especies químicas en condiciones de descarga total se deben estimar las fracciones de líquido X_l y vapor X_v en cada pozo. Para ello se utiliza la presión y temperatura de saturación (calculada previamente) y los valores de entalpias del fluido (mezcla) del pozo a condiciones de descarga. Estos valores se sustituyen en las ecuaciones 5 y 6 .

$$\mathrm{X_l} = \frac{\mathrm{H_v - H_o}}{\mathrm{H_V - H_I}} \tag{5}$$

$$\mathrm{X_v} = \frac{\mathrm{H_o - H_I}}{\mathrm{H_V - H_I}} \tag{6}$$

donde H_o es la entalpia de mezcla (dato estimado en condiciones de descarga en el pozo), H_I es la entalpia de líquido saturado y H_V es la entalpia de vapor saturado (los valores de las entalpias fueron obtenidos de Cengel (2007).

$$X_v + X_l = 1 \;\; entonces \; X_l = 1 - X_v \; y \; se \; sustituye \; en \; la \; ec. (7)$$

3.4.3 Composición a descarga total

Con el valor de la fracción de vapor a condiciones de saturación, se realiza el cálculo de la concentración a condiciones de descarga total del componente (i) "$\mathrm{C_{DTi}}$" en el pozo, utilizando la siguiente expresión (ecuación 7):

$$C_{DTi} \; = \; C_{ai} \; (1 - \; X_V) \; = \; C_{ai}(X_l) \tag{7}$$

donde C_{ai} es la concentración a presión atmosférica del componente "i" y X_V es la fracción de vapor a temperatura y presión de saturación del campo.

3.4.4 Composición en condiciones de yacimiento

Es de gran importancia determinar las concentraciones de las especies químicas en el yacimiento debido a que es posible identificar variaciones en la concentración en condiciones de descarga total y en condiciones de yacimiento.

Para estimar la concentración a condiciones de yacimiento (reservorio) "C_{Yi}" se utiliza la siguiente expresión: $C_{DT_i} = C_{a_i} = (1 - X_v) = C_{Yt}(1 - X_v^Y)$ despejando C_{Yt} y sustituyendo X_l en la ecuación 8 tenemos. Por definición $X_v + X_l = 1$ entonces $\mathrm{X_l} = 1 - \mathrm{X_v}$ y se sustituye en la ec. (8)

$$C_{Yt} = \frac{C_{DTi}}{(1 - X_V^Y)} = \frac{C_{DTi}}{X_l^Y} \tag{8}$$

donde $\mathrm{C_{DTi}}$ es la concentración del componente "i" en la descarga total y "$\mathrm{X_V^Y}$" la fracción de Vapor en el reservorio a temperatura del yacimiento (la fórmula de la fracción de vapor en temperatura de saturación es la misma que se utiliza para estimar la fracción de vapor a condiciones de yacimiento; solo que para este último se utilizan los valores de las entalpias del agua a temperatura del yacimiento).

3.5 Determinación de equilibrio en soluciones hidrotermales acuosas

Los procesos que pueden establecerse entre los fluidos hidrotermales y la roca del yacimiento son complejos, aun cuando pueden plantearse con base en reacciones que afectan a los fluidos en estado de sobresaturación o subsaturación, en relación con las fases sólidas o gaseosas a determinadas temperaturas. Las reacciones de estado pueden calcularse mediante el planteamiento de modelos de equilibrio químico entre el fluido geotérmico y las fases minerales estables en función de datos petrográficos y la observación de minerales de alteración (Giggenbach, 1988).

Durante el proceso de interacción fluido-roca los factores que controlan el estado de equilibrio soluto-mineral son: temperatura, presión, composición química del fluido, composición de la roca, permeabilidad de la roca, y duración del proceso de interacción (Fournier y Potter, 1982; Giggenbach, 1988; Nicholson, 1993; Arnorsson et al., 2006). A mayor diferencia de temperatura entre el fluido y la roca será mayor el efecto sobre la mineralogía original. La velocidad de reacción entre el fluido-roca siempre se incrementa conforme aumenta la temperatura. Con respecto a la composición del fluido, mientras más bajo es el pH,

más se afectará los minerales originales (Fournier, 1979; Nicholson, 1993; Arnorsson et al., 2006). El estudio de las reacciones de equilibrio puede indicar el origen de los constituyentes disueltos y de los efectos químicos de las mezclas de fluidos en relación con procesos de solución mineral y de precipitación. Existen dos tipos de reacciones de equilibrio en el fluido que son de importancia: equilibrio de solubilidad, disolución o precipitación (en minerales como el cuarzo o calcita) y el equilibrio de intercambio iónico entre elementos como el Sodio (Na) y Potasio (K) que ocurre entre feldespatos y micas (Nicholson, 1993).

La solubilidad de los minerales gobierna la química de los fluidos, esto es importante para entender los factores termodinámicos que afectan el equilibrio en el yacimiento geotérmico. Las reacciones de solubilidad determinan cuando un mineral permanece en la solución antes de la precipitación. Las reacciones más importantes en la composición del fluido geotérmico incluyen minerales como el cuarzo, la calcita y anhidrita (Arnorsson et al., 2000). En casi todos los sistemas geotérmicos la solubilidad sigue tres patrones de comportamiento: 1) la solubilidad mineral aumenta con el aumento de la temperatura (p. ej., cloruros de metales alcalinos); 2) la solubilidad mineral disminuye al aumentar la temperatura, lo que se conoce como solubilidad retrógrada (p. ej., yeso, anhidrita, calcita) y; 3) la solubilidad mineral aumenta con el aumento de la temperatura, pero solo hasta un valor máximo y luego disminuye con aumentos de temperatura adicionales (p. ej. la sílice) (Nicholson, 1993). Esto coloca a la temperatura como el factor termodinámico principal de control en la solubilidad mineral dentro de los yacimientos geotérmicos. Sin embargo, cambios en el pH, presión y salinidad también ejercen un menor control.

3.6 Relación Concentración-Actividad

La actividad describe el comportamiento de especies químicas en una disolución infinita hipotética, en donde la actividad iónica se aproxima o es igual a la concentración iónica, por lo tanto, el coeficiente de actividad también se aproximará (Arnorsson et. al., 1982). Sin embargo, en soluciones reales de concentración finita, el coeficiente de actividad no equivale a la molalidad de cada ion en solución, por lo que hay que establecer su equivalencia mediante la ecuación de coeficiente de actividad. Por lo anterior en condiciones geotérmicas se realizan suposiciones sencillas: las actividades “ai” de un sólido y el agua en condiciones ideales o puras se suponen igual a 1 y las fugacidades de gases se pueden suponer que son iguales a las presiones parciales.

3.6.1 Cálculo actividad iónica, fuerza iónica y coeficientes de actividad

La actividad iónica es la concentración efectiva de los iones en el medio de reacción y corrige las desviaciones de una serie de propiedades de las soluciones reales como carga, tamaño e interacciones iónicas presentes. La actividad iónica se expresa como:

$$a_i = \gamma_i .\ m_i \tag{9}$$

donde "γ_i" representa el coeficiente de actividad (adimensional) y "m_i" (moles/Kg) la concentración molal de la solución.

El primer paso para el cálculo de la actividad en una solución acuosa es cuantificar la fuerza Iónica. Ésta describe las cargas disueltas en una solución. La ecuación 10 se utiliza para este cálculo.

$$I = \frac{1}{2} \Sigma m_i z_i^2\ m_i \tag{10}$$

donde "m_i" (moles/Kg) es la concentración molal de ion presente en la solución, y "z_i" es su carga iónica, el factor ½ se introdujo arbitrariamente para que la fuerza iónica de un electrolito univalente (1:1) coincidiese con su concentración molal "m_i". La sumatoria se realiza para todos los iones y especies presentes en la solución.

3.6.1.1 Coeficientes de actividad

Los coeficientes de actividad son útiles porque cuando se multiplican por la concentración y dan como resultado el valor de actividad. El cálculo de los coeficientes de actividad se realiza con la ecuación desarrollada por Debye-Hückel en 1923. Actualmente se han desarrollado más de cuatro ecuaciones para el cálculo de coeficientes de actividad iónica (Tabla 11).

Tabla 11. Ecuaciones desarrolladas para cálculo de coeficientes de actividad (Misra, 2013).

Nombre	Ecuación	Rango de uso en soluciones con fuerza iónica (I)
Ecuación extendida Debye-Hückel	$\log \gamma_{Ca^{2+}} = \frac{-A\, z^2{}_{Ca^{2+}} \sqrt{I}}{1+a^{\circ}{}_{Ca^{2+}} + B\sqrt{I}}$	Mejor uso entre 1- 0.1 mol kg^{-1}. Aproximaciones adecuadas a 1 mol kg^{-1}
Ecuación limitada Debye-Hückel	$\log \gamma_{Ca^{2+}} = -A\, z^2{}_{Ca^{2+}} \sqrt{I}$	Soluciones muy diluidas (muy baja "I") > 0.001 mol kg^{-1}.
Ecuación modificada de Debye-Hückel por Truesdell-Jones (1974)	$\log \gamma_{Na^{2+}} = \frac{-A\, z^2{}_{Na^{2+}} \sqrt{I}}{1+a^{\circ}{}_{Na^{2+}} + B\sqrt{I}} + bI$	Soluciones normales (alta "I") 0.8 a 1 mol kg^{-1} 1 a 2 mol kg^{-1}
Ecuación Davies (1962)	$\log \gamma_{Ca^{2+}} = -A\, z^2{}_{Ca^{2+}} \left[\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0.31\right]$	Soluciones con "I" menor de 0.6 mol kg^{-1}

En el presente estudio utilizo la ecuación modificada de Debye-Hückel por Truesdell-Jones (1974) que se usa ampliamente para fluidos geotérmicos.

$$\log \gamma_i = \frac{-A\ z^2{}_i\ \sqrt{I}}{1+a^{\circ}{}_i\, B\, \sqrt{I}} + bI \tag{11}$$

donde "*I*" es la fuerza iónica de la solución, $a^{\circ}{}_i$ es el diámetro efectivo del ion acuoso "i" (ver Tabla 12), $z^2{}_i$ es la carga iónica y "*b*" es un parámetro empírico característico del electrolito. Los coeficientes A y B son constantes definidas por las siguientes ecuaciones:

$$A = \frac{(2_{\pi}N)^{1/2} e^3 \rho^{1/2}}{2.302585(1000)^{1/2}(\varepsilon k\, T)^{3/2}} = \frac{1.824829238\ x\ 10^6 \rho^{1/2}}{(\varepsilon T)^{3/2}} \tag{12}$$

$$B = \left(\frac{(8_{\pi}N)\ \rho\ e^2}{1000 \varepsilon k T}\right)^{1/2} = \frac{50.29158649\ x\ 10^8 \rho^{1/2}}{(\varepsilon T)^{1/2}} \tag{13}$$

donde π=3.14159265, "*N*" se refiere al número de Avogadro (6.02252 x 10^{23} mole^{-1}), *e* representa la carga electrónica absoluta (4.80289 x 10^{-10}), *ρ* es la densidad en gr cm^{-3}, "$\mathcal{E}$" la constante dieléctrica del H_2O, *T* la temperatura en la escala termodinámica en K y "k" es la constante de Boltzmann (1.38054 x 10^{-16} erg K^{-1}). Dentro de la ecuación las constantes A y B tienen unidades expresadas en $kg^{1/2}\ mole^{-1/2}$ y $kg^{1/2}\ mole^{-1/2}\ cm^{-1}$ respectivamente. Sin embargo, el coeficiente de actividad es adimensional. Con

incremento de temperatura y presión, cambian la constante dieléctrica y los parámetros de Debye-Hückel, esto ocasiona que aumente la solubilidad mineral.

Tabla 12. Valores de la carga iónica (zi) y diámetro del ion (ai) para especies más comunes en fluidos geotérmicos (Henley et al., 1984).

Componente	**H^+**	**Na^+**	**K^+**	**Ca^{2+}**	**Mg^{2+}**	**HCO^-_3**	**H_3SiO_4**	**HS^-**
Carga del ion(z)	1	1	1	2	2	1	1	1
Diámetro*10^{-8} cm (ai)	9.0	4.0	6.0	6.0	8.0	4.5	4.0	4.0
Componente	$S0_4^-$	NH_4^-	$HS0_4^-$	OH^-	**CO_3**	Cl^-	**F^-**	**$H_2BO^-_3$**
Carga del ion(z)	2	1	1	1	2	1	1	1
Diámetro*$l0^{-8}$ cm (ai)	4.0	2.5	4.0	4.0	4.5	3.5	3.5	4.0

3.7 Cálculo del pH

El pH de los fluidos del yacimiento no se puede medir directamente, por lo tanto, para examinar los equilibrios mineral-fluido en un yacimiento geotérmico activo, primero se utilizará un método simple para la estimación del pH del agua y las muestras de vapor tomadas de los pozos. (Henley-Truesdell, 1984). El pH de las aguas geotérmicas superficiales está determinado principalmente por la pérdida de dióxido de carbono al hervir, lo que hace que la solución se vuelva progresivamente más alcalina. Sin embargo, el pH también está influenciado por la salinidad, la temperatura del fluido y por los minerales. (Nicholson, 1993)

EL método se basa en la disociación del CO_2 disuelto los iones bicarbonato e hidrógeno. Para este método, previamente se necesita calcular la presión o temperatura de separación del vapor en el cabezal del pozo (condiciones de descarga total).

$$H_2CO_3 = HCO_3^- + H^+$$

$$K_{H_2CO_3} = \frac{\alpha_{K_{HCO_3^-}} \cdot \alpha_{H^+}}{\alpha_{H_2CO_3}}$$

$$\log K_{H_2CO_3} = \log \gamma_{HCO_3^-} / \gamma_{H_2CO_3} + \log m_{HCO_3^-} / m_{H_2CO_3} - pH \qquad (14)$$

despejando se obtiene:

$$\mathrm{pH\ (T°C)} = \log \mathrm{K_{H_2CO_3}} - (\log\ \gamma_{\mathrm{HCO_3^-}} / \gamma_{\mathrm{H_2CO_3}} + \log\ \mathrm{m_{HCO_3^-}} / \mathrm{m_{H_2CO_3}}) \qquad (15)$$

donde " γ_i" es el coeficiente de actividad iónica individual de las especies disueltas, que podemos calcular mediante la ecuación de Debye-Hückel.

Los valores de disociación del H_2CO_3, que se sustituirán en la ecuación (Ecuación 14) se obtiene mediante la ecuación de la dependencia de temperatura de las constantes de equilibrio establecidas por Arnorsson et al. (1982) (Tabla 13).

Tabla 13. Datos termodinámicos y funciones de temperatura de la constante de equilibrio para disociación, solubilidad de gases y reducción de oxidación en solución acuosa (Arnorsson et al., 1982).

# Ecuación	Reacción	Log K (T)	Ecuaciones de la dependencia de temperatura de las constantes de equilibrio
101	H_2O -H^+ + OH^-	14	-606.52 -21.71x10^5/T^2+31286/T -97.61x10^{-3}•T +94.9731• lnT
102	H_4SiO_4 - H^+ + H_3SiO_4	-9.91	-2549/T -15.36x10^{-6}• T^2
103	H_3SiO_4 - H^+ + H_2SiO_4	-11.73	+5.37 -3320/T -20.00x10^{-3} •T
106	H_2CO_3 - H^+ + HCO^-_3	-6.36	+6.38 -2107/T -19.13x10^{-3} •T
107	HCO^-_3 - H^+ + CO^{-2}_3	-10.33	+4.40 -2589/T -20.36x10^{-3} •T
110	H_2SO_4 - H^+ + HSO^-_4	3	+0.38 +1422/T -0.38 • lnT

lnT se refiere a logaritmo natural de la temperatura en K (Arnorsson y Singurssond 1982)

También los valores de disociación del H_2CO_3, se pueden obtener mediante una regresión lineal a partir de los datos recopilados por Henley et al. (1984) y que se muestran para esta especie en la Tabla 14. A medida que se pierden gases al hervir la solución, el pH del líquido residual aumenta.

Esto se debe en gran parte al consumo de iones de hidrógeno a medida que el dióxido de carbono se disuelve en la fase de vapor. Cuando se pierde dióxido de carbono del líquido, el equilibrio se moverá hacia la derecha, consumiendo protones y, por lo tanto, aumentando el pH de la solución. (Arnorsson-Sigurdsson, 1982).

Tabla 14. Valores de constante de disociación en ácidos débiles adaptada de Glove,1982 (tomado de Henley et al., 1984)

T °C	0	10	25	50	75	100	125	150	175	200	225	250	275	300
H_2O	14.94	14.54	13.99	13.27	12.71	12.26	11.91	11.64	11.44	11.3	11.22	11.2	11.22	11.3
H_2CO_3	6.57	6.47	6.36	6.29	6.32	6.42	6.57	6.77	6.99	7.23	7.49	7.75	8.02	8.29
H_2S	7.45	7.23	6.98	6.72	6.61	6.61	6.68	6.81	6.98	7.17	7.38	7.6	7.82	8.05
NH^+_4	10.08	9.74	9.24	8.54	7.94	7.41	6.94	6.51	6.13	5.78	5.45	5.15	4.87	4.61
H_4SiO_4	10.28	10.08	9.82	9.5	9.27	9.1	8.97	8.87	8.85	8.85	8.89	8.96	9.07	9.22
H_3BO_3	9.5	9.39	9.23	9.08	9	8.95	8.93	8.94	8.98	9.03	9.11	9.22	9.35	9.51
HF	2.96	3.05	3.18	3.4	3.64	3.85	4.09	4.34	4.59	4.89	5.3	5.72	6.2	6.8
HSO^-_4	1.7	1.81	1.99	2.3	2.64	2.99	3.35	3.73	4.11	4.51	4.9	5.31	5.72	6.13
HCl	-0.26	-0.24	-0.2	-0.14	-0.06	0.03	0.14	0.25	0.37	0.5	0.66	0.84	1.06	1.37
HCO^-_3	10.63	10.49	10.33	10.17	10.13	10.16	10.25	10.39	10.57	10.78	11.02	11.29	11.58	11.89

3.8 Diagramas de equilibrio termodinámico

3.8.1 Diagramas de relación y estabilidad catiónica Na/H^+, K/H^+, Ca/H^+ y Mg/H^+ catiónica

Arnórsson et al. (1983), utilizando sólo datos de acuíferos profundos de muestras de aguas geotérmicas pertenecientes a campos geotérmicos de Islandia (omitiendo datos de aguas termales, y muestras de agua de pozos poco profundos) realizaron un ajuste a los datos (distribución) de las especies acuosas (cationes y aniones), donde observaron que sigue un patrón exponencial (curva) la temperatura respecto a las actividades de los cationes. De este ajuste, desarrollaron funciones matemáticas las cuales describen satisfactoriamente la dependencia de la temperatura a las diversas relaciones catión/protón y las concentraciones de ácido débil (Tabla 15). Los autores indican que la correlación de los diversos componentes principales con el ion hidrógeno se seleccionó arbitrariamente, ya que si se hubieran seleccionado otras proporciones de cationes o especies no disociadas en algunos casos se observaría una menor dependencia de la temperatura, pero una mejor correlación en otros. Por ejemplo, se observó una buena correlación con la temperatura para las relaciones Ca^{+2} / H^+ y Mg^{+2} / H^+. La variación de cualquier

relación de actividad catiónica y cualquier concentración de especies, a una temperatura particular, siempre estará dentro de los límites indicados por las curvas de las funciones de la Tabla 5. Por lo tanto, la precisión en la predicción de la composición del agua nunca sobrepasara los valores de la curva originada de la ecuación de la función (Arnórsson et al., 1983). La buena relación de las concentraciones de los ácidos débiles no disociados y las relaciones catión/protón con una sola función de temperatura se relaciona a la fuerte dependencia de la actividad de iones de hidrógeno calculada. Sin embargo, la actividad de los iones hidrógenos es sensible a los mecanismos de ebullición y desgasificación, por ello la presencia de estos procesos se tendrá un gran efecto en las relaciones catión/protón.

Tabla 15. Ecuaciones de funciones que describen la relación entre la temperatura de moléculas disueltas y la razón catión/protón de especies acuosas (Arnórsson et al., 1983).

Razón especie/ Ión	Función de la temperatura	LOG K	
		Desviación media	Desviación estándar
$\mathrm{Log\ H_4SiO_4^{\circ}}$	-0.588-0.00441 T-1515.21/T + 1.347Log	0.060	0.05
$\mathrm{Log\ H_2CO_3^{\circ}}$	-1.794-0.0051 T-4469.63/T +4.1414LogT	0.300	0.26
$\mathrm{Log\ H_2S}$	-1.678-0.00355T -5071 .05/T +3 .8889LogT	0.360	0.33
$\mathrm{Log\ H_2SO_4^{\circ}}$	-6.436-0.03906T-13335.68/T + 14.7958LogT	0.57	0.48
$\mathrm{Log\ aNa^+/\ aH^+}$	2.694+0.02023T +4243.4 7/T -6.2069LogT	0.14	0.12
$\mathrm{Log\ aK^+/\ aH^+}$	2.505+0.01971 T + 3325.71/T-5.7814LogT	12	0.09
$\mathrm{Log\ \sqrt{aCa^{++}}/\ aH^+}$	1.733+0.01 1 17T+3890.51/T-3.9977LogT	0.17	0.12
$\mathrm{Log\ \sqrt{aMg^{++}}/\ aH^+}$	1.816+0.01078T+3727.48/T-4.1640LogT	0.34	0.27

3.8.2 Diagramas de estabilidad mineral y equilibrio químico

Los diagramas de estabilidad mineral permiten visualizar o representar el equilibrio químico entre minerales y la solución acuosa (Tello, 2005) (Figura 16). Se utilizan para definir y representar el estado químico termodinámico de las fases mineralógicas que se pueden encontrar en equilibrio a determinadas temperaturas y presiones. Se construyen a partir de reacciones entre minerales identificados en el yacimiento, empleando logaritmos de actividad de las especies en los ejes coordenados. Estos son una herramienta ilustrativa que facilita el análisis de la interacción entre el fluido y la roca. Las relaciones y métodos termodinámicos utilizados en la construcción e interpretación de los diagramas de actividad se han resumido en varias publicaciones (Garrels y Christ, 1965; Helgeson, 1968, 1970; Helgeson et al., 1969; Walther y Helgeson, 1980; Helgeson et al., 1984), en donde la posición y la pendiente de un límite de

campo de estabilidad dado en el diagrama está determinado por la estequiometría de los minerales y la constante de equilibrio de la reacción.

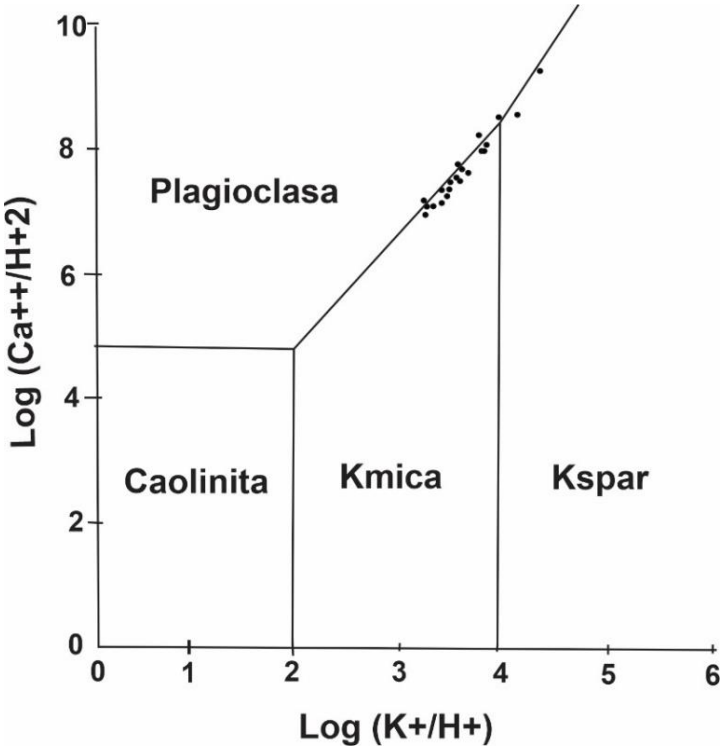

Figura 15. Relaciones de actividad calculadas combinadas de K^+/H^+ y Ca^{+2}/H^+ en comparación con las relaciones de equilibrio inferidas y calculadas con aluminosilicatos del sistema K-Na-Ca (Truesdell y Henley 1982). Las áreas cerradas muestran las condiciones bajo las cuales los minerales son estables. La pendiente de las líneas de límite depende de la estequiometría de la reacción. La posición de las líneas límite está determinada por la constante de equilibrio, que a su vez está determinada por el cambio de energía libre de formación del reactivo y los productos.

Las constantes de equilibrio "K", de los minerales en soluciones acuosas se han establecido experimentalmente para diferentes reacciones entre los minerales y las especies estables que intervienen en el sistema hidrotermal, para el rango de temperaturas de interés geotérmico. La utilización de las constantes permite construir gráficos que definen el campo de estabilidad de los minerales constituyentes de rocas de yacimiento, entre los más comunes se encuentran: Microclina, albita, micas potásicas, caolín, entre otros, a diferentes temperaturas. Con esto, se define el campo de estabilidad en relación con los minerales de alteración (Henley et al., 1984). Arnórsson et. al. (1982) utilizando métodos experimentales, desarrollaron las constantes de equilibrio para varias reacciones de silicatos en fases acuosas y productos de actividad de los minerales hidrotermales (Tabla 16).

Para las fases líquidas del sistema geotérmico del CGLTV, se expresará el logaritmo de la relación entre la actividad de cada ion independiente y la actividad del ion hidrógeno elevado a la potencia correspondiente a la carga del ion. Los valores de actividad y coeficientes de actividad se calculan con base en la metodología descrita anteriormente. Para construir los límites de los campos de estabilidad de las fases minerales en equilibrio, se utilizaron las subrutinas REACT y ACT del programa geoquímico "The Geochemist's Workbench" (Bethke, 2008), licencia para estudiante.

Estos diagramas visualizan y establecen los campos de estabilidad entre minerales y fluidos hidrotermales proporcionando información exclusivamente cualitativa (Zong-he, 1988). Su implementación ayuda en la interpretación del ambiente y las reacciones químicas que fomentan la formación de asociaciones de minerales de alteración definiendo las condiciones críticas del yacimiento. La creación de estas asociaciones minerales y su actividad dictarán el equilibrio del fluido en el sistema geotérmico.

3.8.3 Diagrama Q/K

Los diagramas de log (Q/K) dan una indicación del estado de equilibrio al comparar las concentraciones de constituyentes medidas con las actividades de saturación teórica en un rango de temperaturas (Figura 16).

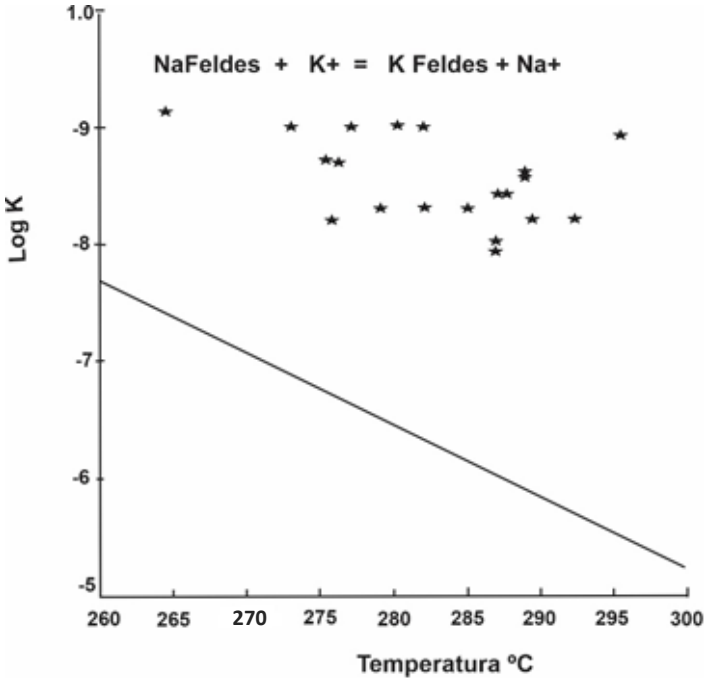

Figura 16. Relaciones de actividad calculada de Na^+/K^+ en los fluidos del acuífero de Cerro Prieto de 1977 en comparación con las constantes de equilibrio (línea) para el intercambio iónico entre Albita y Microclina. (Trueldell y Henley 1982).

Tabla 16. Constantes de equilibrio para algunas reacciones agua-roca (Arnorsson et al., 1983).

Mineral	Reacción	Ecuación en función de la Temperatura (K)
Adularia	$KAlSi_3O_8 + 8H_2O <> K^+ + Al(OH)_4^- . + 3H_4SiO_4^\circ$	+38.85 - 0.0458T – 17260/T + 1012722/T^2
Anhidrita	$CaSO_4 <> Ca^{+2} + SO_4^{-2}$	+ 6.20 - 0.0229T - 1217/T
Mg- Clorita	$Mg_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8 + 10H_2O <> 5Mg^{+2} + 2^a1(OH)_4^- + 3H_4SiO_4^\circ + 8OH^-$	-1022.12 - 0.3861T + 9363/T + 412.4611ogT
Laumontita	$CaAl_2Si_4O_{12}.4H_2O + 8H_2O <> Ca^{+2} + 2^a1(OH)_4^- + 4H_4SiO_4^\circ$	+ 65.95 - 0.0828T - 28358/T +1916098/T^2
Ca-Montmorilonita	$6Ca_{0.167}Al_{2.33}Si_{3.6^\circ 10}(OH)_2 + 60H_2O + 12^\circ H^- <> Ca^{+2} + 14^a1(OH)_4^- + 22H_4SiO_4^\circ$	+30499.49 + 3.5109T – 1954295/T + 125536640/T^2- 10715.661LogT
Na-Montmorilonita	$3Na_{0.33}Al_{2.33}Si_{3.6^\circ 10}(OH)_2 + 30H_2O + 6^\circ H^- <> Na^+ + 7Al(OH)_4^- + 11H_4SiO_4^\circ$	+15273.90 + 1.7623T – 978782/T + 62805036/T^2- 5366.181LogT
Pirrotita	$8FeS + SO_4 + 22H_4SiO_4^\circ + 60H^- < > 8Fe(OH)_4^- + 9H_2S$	+ +3014.68 + 1.2522T -103450/T - 1284.861LogT
Wairakita	$CaAl_2Si_4O_{12}.2H_2O + 10H_2O <> Ca^{+2} + 2Al(OH)_4^- + 4H_4SiO_4^\circ$	+6\.00 - 0.0847T – 25018/T + 1801911/T^2
Epidota	$Ca_2FeAl_2Si_3O_{12}.(OH) + 12H_2O <> 2Ca^{+2} + Fe(OH)_4^- + 2Al(OH)_4^- + 3H_4SiO_4^\circ + OH^-$	-27399.84 - 3.8749T + 1542767/T -92778364/T^2 + 9850.38LogT
Albita-Low	$NaAlSi_3O_8 + H_2O <> Na^+ + Al(OH)_4^- + 3H_4SiO_4^\circ$	+36.83 -0.0439T -16474/T + 1004631/T^2
Calcita	$CaCO_3 <> Ca^{++} + CO_3^\circ$	+ 10.22 - 0.0349T – 2476/T
Fluorita	$CaF_2 <> Ca^{++} + 2F^-$	+66.54 - 4318rr - 25.47LogT
Microclina	$KAlSi_3O_8 + 8H_2O <> K^+ + Al(OH)_4^- . + 3H_4SiO_4^\circ$	+44.55 - 0.0498T – 19883/T + 1214019/T^2
K-Montmorilonita	$3K_{0.33}Al_{2.33}Si_{3.6^\circ}O_{10}(OH)_2 + 30H_2O + 6^\circ H^- <> K^+ + 7Al(OH)_4^- + 11H_4SiO_4^\circ$	+15075.11 + \.7346T-967127rr+ 61985927/T^2 -5294.721LogT
Muscovita	$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 + 10H_2O + 2^\circ H^- <> K^+ + 3Al(OH)_4^- . + 3H_4SiO_4^\circ$	+61 \3 .68 + 0.6914T - 394755rr + 25226323/T^2 -2144.77LogT
Pirita	$8FeS_2 + 26H_2O + 10OH^- < > 8Fe(OH)_4^- + SO_4 + 15H_2S$	+4523.89 + 1.6002T – 180405/T - 1860.33LogT
Wallostonita	$CaSiO_3 + 2H^+ + H_2O <> Ca^{+2} + H_4SiO_4^\circ$	-222.85 - 0.0337T +16258/T - 671106/T^2+80.68LogT
Calcedonia	$SiO_2 + 2H_2O <> H_4SiO_4^\circ$	+ 0.11 - 1101/T
Magnetita	$Fe_3O_4 + 4H_2O <> 2Fe(OH)_4^- + Fe^{+2}$	-155 .58 + 0.l658T + 35298/T -4258774/T^2
Mg-Montmorilonita	$6Mg_{0.167}Al_{2.33}Si_{3.67^\circ 10}(OH)_2 + 60H_2O + 12OH^- <> Mg^{+2} + 14^a1(OH)_4^- + 22H_4SiO_4^\circ$	+30514.87 + 3.5188T – 1953843/T + 125538830/T^2 -10723.71LogT
Prehnita	$Ca_2Al_2Si_4O_{10}.(0H)_2 + 10H_2O <> Ca^{+2} + 2^a1(OH)_4^- + 2OH^- + 3H_4SiO_4^\circ$	+90.53 - 0.1298T – 36162/T + *2511432*/T^2+
Cuarzo	$SiO_2 + 2H_2O <> H_4SiO_4^\circ$	+0.12 – 1164/T(180-300°C)
Zoisita (Epidota)	$Ca_2Al_2Si_3O_{12}.(OH) + 12H_2O <> 2Ca^{+2} + Al1(OH)_4^- + OH^- 3H_4SiO_4^\circ$	+106.61- 0.149T -40448/T+3028977/T^2

Utilizando las actividades de los componentes en soluciones acuosas con una serie de temperaturas, es posible calcular el grado de sobresaturación o subsaturación de la fase acuosa con minerales a cada temperatura. Esto se expresa para el mineral k en términos de log (Q / K) $_k$:

$$Log\ \left({}^{Q}/_{K}\right)_k = log\ II\ a_i^{vi} K^k\ -\ log\ K_k \tag{16}$$

Donde "Q" es el producto de actividad iónica calculado y K es la constante de equilibrio para el mineral "k"; "a_i" es la actividad del componente "i" (ya sea Na,K,Ca,Mg); y v_i es el coeficiente estequiométrico del componentes "¡" en el equilibrio para el mineral "k". Por lo tanto, el valor de la relación "Q/K" para cada mineral proporciona una medida de proximidad de los componentes en la solución acuosa para alcanzar el equilibrio con el mineral de la roca. En donde el valor numérico de log (Q / K) es mayor que cero para minerales sobresaturados y menor que cero para minerales subsaturados. Si una solución acuosa está en equilibrio con respecto a un determinado conjunto mineral, se puede identificar la temperatura a la que los componentes alcanzan el equilibrio. Los minerales en equilibrio con el fluido se cruzarán con el logaritmo (Q/K), que será igual a la línea a la misma temperatura (Reed y Spycher, 1984).

Los datos termodinámicos crecientes y mejorados para varias especies en soluciones acuosas y los métodos numéricos mencionados anteriormente han permitido calcular el valor logarítmico (Q/K) para muchos minerales utilizando valores analíticos para los componentes químicos de los fluidos geotérmicos. La convergencia de las curvas Log (Q / K) para el ensamblaje de equilibrio a cero a la temperatura de equilibrio establece una base para la geotermometría.

Capítulo 4. Resultados

4.1 Clasificación de aguas

4.1.1 Diagrama triangular de Cl-SO_4-HCO_3

El análisis de la composición química de aniones y cationes a través del uso de diversos diagramas permite identificar y determinar las características de las aguas dentro del yacimiento geotérmico, explicar su origen y establecer si estas aguas se encuentran en equilibrio termodinámico-químico. La Figura 17 muestra el diagrama ternario del contenido relativo de Cl-SO_4-HCO_3 (desarrollado por Giggenbach, 1988) de las concentraciones de las aguas geotérmicas en condiciones de yacimiento de varios pozos del CGLTV. Los muestreos de agua de los pozos LV-1, LV-3, LV-4, LV-5, LV-6, LV8, LV11 y LV-13 se ubican en la región de "aguas maduras" y se clasifican como aguas cloruradas- sódicas (agua característica en una salmuera geotérmica). Este resultado es consistente con los estudios geoquímicos de Gutiérrez y López (1984); Tello (1988,1997,1998,2005); González et al. (2001); Verma (2006); y Barragán et al. (2010).

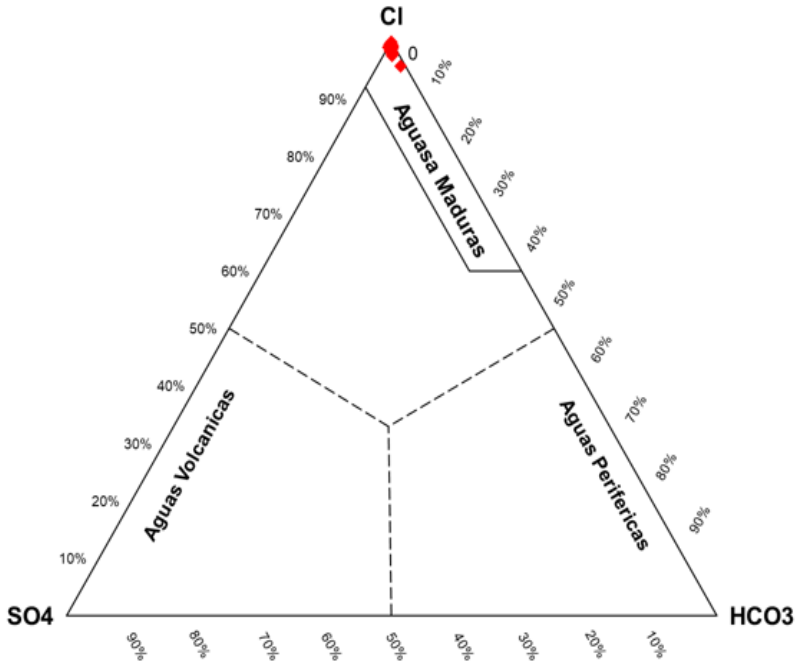

Figura 17. Contenido relativo de Cl, $S0_4$ y $HC0_3$ de pozos del campo geotérmico de Las Tres Vírgenes (CGLTV) (diagrama propuesto por Giggenbach, 1991).

En el diagrama de Schoeller (Figura 18) el anión cloro “Cl” presenta la mayor concentración en de todos los muestreos de agua de los pozos, seguido del catión Na, K, Ca y Mg. Dos de las muestras del pozo LV-5 presenta el mayor contenido de solutos (ver Tabla 9), lo que indica que el pozo no presenta fraccionamiento del fluido (presencia de fase gaseosa) debido a su baja entalpía (828 kJ/kg).

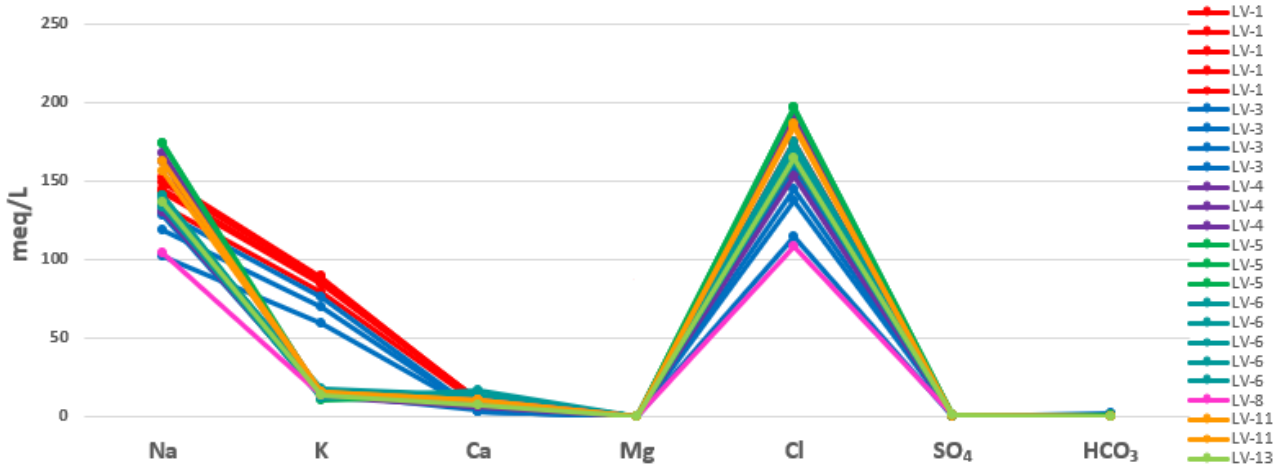

Figura 18. Diagrama de Schoeller donde se muestra el contenido de la concentración de aniones y cationes de las muestras (24) de agua de pozos del campo geotérmico Las Tres Vírgenes (CGLTV), el contenido esta expresado en: meq/L (miliequivalentes/litro)

En el diagrama modificado de Hill-Piper (Figura 19) las aguas de los pozos geotérmicos son químicamente similares. Las composiciones promedio de sus aguas son del tipo cloruradas con alto contenido en Na y alta salinidad resultado consistente con los estudios geoquímicos de Tello (1988, 1997, 1998, 2005); González et al. (2001); Verma (2006); Barragán et al. (2010).

4.2 Concentraciones a condiciones de descarga total y condiciones de yacimiento

Los cálculos de las concentraciones de solutos en las 24 muestras de aguas geotérmicas de 8 pozos del CGLTV a condiciones de yacimiento fueron realizados a partir de la concentración geoquímica a condiciones de descarga total. El cálculo de las concentraciones se realizó a una temperatura y presión de saturación del agua a condiciones atmosféricas para el campo de 97°C (considerando una altura promedio a la que se localizan los pozos de 704. 3 msnm) y 1.032 atmósferas, respectivamente. Con los valores de temperatura y presión de saturación, además del conocimiento previo de la temperatura de yacimiento (obtenidos de

registros de temperatura de pozos) y los valores de entalpia (obtenidos de datos reportados en la literatura), se realizó el cálculo de las fracciones de líquido y vapor presentes en el fluido del yacimiento geotérmico.

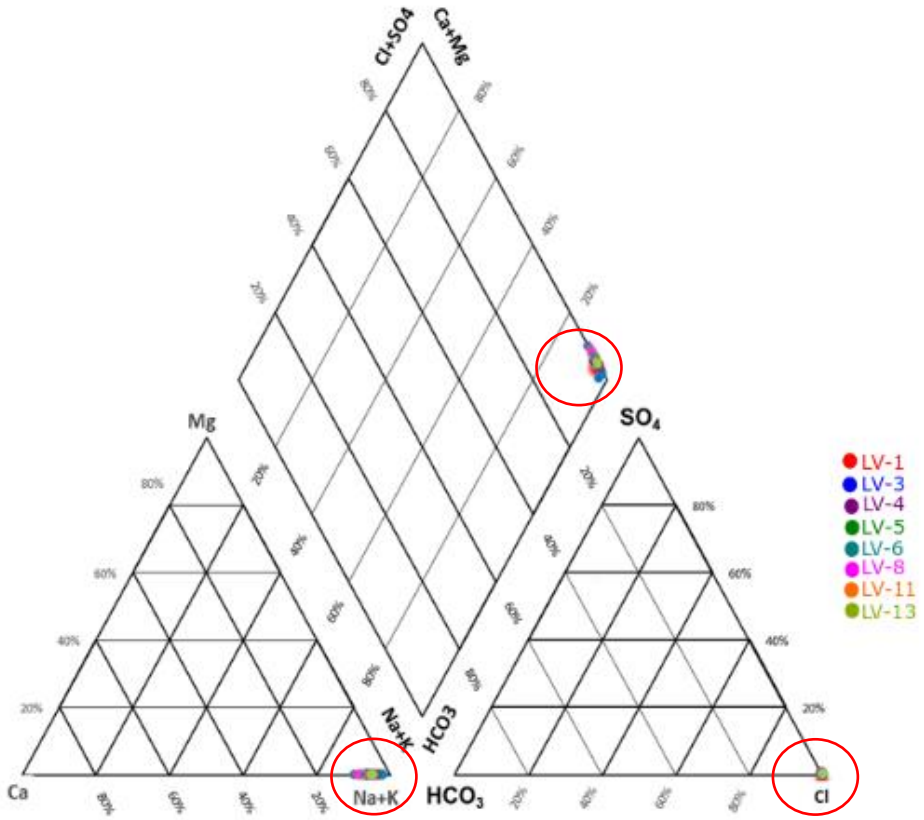

Figura 19. Diagrama de Pipper muestra que las aguas del campo geotérmico Las Tres Vírgenes (CGLTV) son del tipo clorurados sódicos.

4.2.1. Fracción de vapor y líquido a temperatura de saturación

El cálculo de las fracciones de vapor y líquido presentes en el fluido geotérmico requiere los valores de las entalpías estimadas en cada pozo del campo. Dentro del yacimiento ocurren reacciones químicas producto de la interacción fluido-roca, la entalpia es la cantidad de calor que se absorbe o desprende durante estas reacciones. Cuando el fluido cambia de fase de un fluido líquido a gaseoso, el cambio de entalpia será un cambio en el calor latente de vaporización. En los sistemas geotérmicos, las entalpías por debajo de 1,000 kJ/kg indican que la fracción líquida en el reservorio continúa siendo dominante (es decir, no hay presencia de fase gaseosa (vapor), si la entalpía excede este valor se origina evaporación en el fluido, entonces la fracción de vapor dentro del yacimiento se enriquecerá y habrá un exceso de vapor.

La Tabla 17 muestra las fracciones de vapor y líquido calculadas en condiciones de descarga total y de yacimiento. Se observa que la entalpia en condiciones de descarga para los pozos LV-1 y LV-5 es menor de 1,000 kJ/kg, por ello la fracción de vapor en estos pozos es prácticamente nula. Por otro lado, la entalpía en condiciones de yacimiento para los pozos restantes LV-3, LV-4, LV-6, LV-8, LV-11 y LV-13 es mayor, esto indica la existencia de un proceso de ebullición dentro del yacimiento, que puede ser resultado de cambios en la presión del yacimiento, lo que ocasiona un pH más bajo (ácido) y produce una mayor cantidad de vapor y transporte de especies volátiles dentro del yacimiento

Tabla 17. Fracciones de vapor y líquido presentes en fluidos de pozos del campo geotérmico Las Tres Vírgenes (CGLTV) a temperatura de saturación y a condiciones de yacimiento.

Pozo	Muestra	T	pH_{yac}	H	Xv	Xl	Xv_r	Xl_r
LV-1	1	252	6.35	930	0.2309	0.7691	0.0986	0.9014
LV-1	2	252	5.4	930	0.2309	0.7691	0.0986	0.9014
LV-1	3	252		930*	0.2309	0.7691	0.0986	0.9014
LV-1	4	252		930*	0.2309	0.7691	0.0986	0.9014
LV-1	5	252		930*	0.2309	0.7691	0.0986	0.9014
LV-3	6	264		1063	0.2898	0.7102	0.0570	0.9430
LV-3	7	264	6	1359	0.4207	0.5793	0.1240	0.8760
LV-3	8	264	6.75	1298	0.3937	0.6063	0.0867	0.9133
LV-3	9	264		1240*	0.3681	0.6319	0.0512	0.9488
LV-4	10	244	6.79	1391	0.4349	0.5651	0.1908	0.8092
LV-4	11	244		1391*	0.4349	0.5651	0.1908	0.8092
LV-4	12	244	6.5	1296	0.3928	0.6072	0.1908	0.8092
LV-5	13	250	6.8	1184	0.3433	0.6567	0.0562	0.9438
LV-5	14	250	6.55	828	0.1858	0.8142	0.1520	0.848
LV-5	15	250		828*	0.1858	0.8142	0.1520	0.848
LV-6	16	260		1198	0.3495	0.6505	0.0371	0.9629
LV-6	17	260		1198*	0.3495	0.6505	0.0371	0.9629
LV-6	18	260		1198*	0.3495	0.6505	0.0371	0.9629
LV-6	19	260		1198*	0.3495	0.6505	0.0371	0.9629
LV-6	20	260		1198*	0.3495	0.6505	0.0371	0.9629
LV-8	21	240		1156	0.3309	0.6691	0.0660	0.9340
LV-11	22	240	6.3	1078	0.2964	0.7036	0.0217	0.9783
LV-11	23	240	6.34	1078*	0.2964	0.7036	0.0217	0.9783
LV-13	24	270	5.9	1347	0.4154	0.5846	0.1005	0.8995

T es la temperatura (°C); H es entalpia (*son entalpias inferidas con base a muestras del mismo pozo en diferente fecha; kJ/kg); Xv Fracción de vapor a descarga total: Xl, fracción liquida a descarga total; Xvr, fracción de vapor a condiciones de reservorio; Xlv, fracción liquida a condiciones de reservorio. Muestra No.9 (pozo LV-3) es un promedio de las entalpias reportadas para el pozo.

4.2.2. Composición en descarga total y en condiciones de yacimiento

Los resultados de las concentraciones de solutos en la fase líquida dentro del yacimiento se muestran en la Tabla 18. Los cálculos se realizaron con la temperatura de yacimiento (los cuales corresponden a temperaturas estabilizadas de formación[1], registros de temperatura[2] o de temperatura de homogenización provenientes de inclusiones fluidas[3]) reportadas para cada pozo en estudio en el CGLTV.

Tabla 18. Concentración (mg/kg) a condiciones de yacimiento de cationes disueltos en muestreos de agua de pozos del campo geotérmico La Tres Vírgenes (CGLTV).

Muestra	Pozo	$T_{yac.}$	H	pH	Na-C_{Rt}	K-C_{Rt}	Ca-C_{Rt}	Mg-C_{Rt}	SiO_2-C_{Rt}
1	1	252[3]	930	6.5	3487.33	567.22	185.73	0.28	304.42
2	1	252[3]	930	5.6	3102.76	510.19	172.63	0.41	500.94
3	1	252[3]	930*	5.7	3330.88	597.28	215.02	0.92	415.40
4	1	252[3]	930*	5.2	3293.11	539.48	207.31	0.39	0.00
5	1	252[3]	930*	5.9	3417.96	539.48	208.08	0.26	354.51
6	3	264[3]	1063	5.9	2985.02	539.04	74.63	0.17	455.73
7	3	264[3]	1359	6.1	2342.28	407.96	59.70	0.53	287.89
8	3	264[3]	1298	6.8	2736.62	461.43	61.26	0.07	372.87
9	3	264[3]	1240*	6.5	2939.35	494.35	92.86	0.11	514.39
10	4	244[3]	1391	6.6	3737.35	646.84	138.06	0.07	518.59
11	4	244[3]	1391*	6.2	3854.38	700.80	199.73	0.07	217.25
12	4	244[3]	1296	6.6	2987.59	516.85	133.97	0.02	511.21
13	5	250[3]	1184	6.9	3235.22	551.18	251.87	0.14	304.89
14	5	250[3]	828	6.6	4010.86	634.62	260.21	0.22	132.15
15	5	250[3]	828*	6.6	3996.99	628.10	273.26	0.26	187.61
16	6	260[2]	1198	6.4	3090.96	539.21	329.22	3.45	507.37
17	6	260[2]	1198*	6.4	3057.77	501.27	257.41	0.25	515.50
18	6	260[2]	1198*	6.8	3174.28	517.53	251.99	0.05	548.01
19	6	260[2]	1198*	6.8	3141.09	520.92	265.54	0.18	579.85
20	6	260[2]	1198*	6.7	3226.44	547.34	268.25	0.16	563.59
21	8	240[p]	1156	6.0	2402.26	271.55	217.67	0.19	418.10
22	11	240[1]	1078	6.3	3596.15	633.00	209.80	0.05	655.35
23	11	240[1]	1078*	6.3	3727.37	587.58	203.31	0.09	526.30
24	13	270[3]	1347	6.0	3145.37	663.62	151.24	0.15	638.20

T es la temperatura (°C): [1]Temperatura estabilizada de formación, [2]Registro de temperatura de pozo y [3]Temperatura de homogenización; [p]Temperatura promedio de dos valores de temperatura; H es entalpia (*son entalpias inferidas con base a muestras del mismo pozo en diferente fecha; kJ/kg).

4.3. Actividad iónica y coeficientes de actividad

En el CGLTV, se calculó la especiación química a la temperatura de fondo de pozo (BTH) para cada pozo, ya sea productor o reinyector. Con la finalidad de generar los diagramas de estabilidad mineral basados en actividades iónicas propuestos por Helgenson (1969), se desarrolló un algoritmo en lenguaje de programación FORTRAN que resuelve la ecuación de Debye-Hückel modificada de Truesdell y Jones (1974) para calcular los valores de actividad iónica y el coeficiente de actividad. Para realizar el cálculo de los coeficientes de actividades (ai) fue necesario calcular la fuerza iónica (I) durante la reacción, por lo que fue necesario estimar los coeficientes A y B de la ecuación de Debye-Hückel. La importancia de conocer el valor de estos coeficientes radica en que, si existe un incremento de temperatura y/o presión entonces aumenta la solubilidad mineral y por ende se tendrán concentraciones en la fase liquida progresivamente más altas. La Tabla 19 muestra los valores de los coeficientes A y B a diferentes temperaturas y presión constante de 1 atm.

Los valores de concentración de iones principales y especies fueron calculados a condiciones de yacimiento (para el caso de los elementos Fe^{+} y Al^{+3} se utilizaron valores de concentración promedio de 0.1 ppm). Los cálculos se realizaron bajo el supuesto de la inexistencia de ebullición adiabática y de enfriamiento de tipo conductivo, debido a que estos procesos son los que se han identificado como causantes de desequilibrio mineralógico. El cálculo de actividad (ai; mol/L) y de los coeficientes de actividad (log γ ; adimensional) se realizaron para todas las especies iónicas reportadas en la base de datos que corresponden a muestras de aguas geotérmicas (los valores de las actividades para todos los constituyentes de las aguas se muestran en la Tabla 1 del Anexo. Las actividades iónicas (ai) para los cationes de Na^{+}, K^{+}, Ca^{2+} y Mg^{2+} se muestran en la Tabla 19.

4.4 pH y [aH^{+}]

Los cálculos del pH en condiciones de yacimiento para los pozos del CGLTV se realizaron por el método del HCO_3 (disociación de CO_2). Los resultados del pH y del [aH^{+}] (también referido como protón H^{+}) se muestran en las Tabla 20. La comparación de los valores de pH obtenidos con respecto a los reportados en la literatura muestra un error normalizado entre -2.64 y 3.38 %. La medición de pH promedio cercano al neutro en condiciones de yacimiento indica que los componentes mineralógicos de la roca no sufrirán alto grado de disolución. Por ejemplo, el K^{+}, principal constituyente del feldespato se mantendrá relativamente estable a una temperatura constante y pH neutro. Sin embargo, con un incremento de la temperatura y una disminución del pH a uno más acido, comenzará la disolución de este catión y por ende la del mineral que constituye.

Tabla 19. Actividades iónicas calculadas para los cationes Na, K,Ca y Mg en los 24 muestreos de los pozos del campo geotérmico Las Tres Vírgenes (CGLTV).

Pozo	T_{yac}	Na-αi	log Na^+	K-αi	log K^+	Ca-αi	log aCa^{2+}	Mg-αi	log aMg^{2+}	$SiO_2\alpha i$	log SiO_2
LV-1	252	0.0894	-1.0487	0.0081	-2.0931	0.0005	-1.6580	0.0000	-2.9348	0.0053	-2.2747
LV-1	252	0.0801	-1.0964	0.0073	-2.1351	0.0005	-1.6427	0.0000	-2.8462	0.0087	-2.0596
LV-1	252	0.0851	-1.0700	0.0085	-2.0714	0.0006	-1.6049	0.0000	-2.6699	0.0073	-2.1395
LV-1	252	0.0844	-1.0738	0.0077	-2.1142	0.0006	-1.5995	0.0000	-2.8579	0.0000	0.0000
LV-1	252	0.0872	-1.0596	0.0076	-2.1174	0.0006	-1.6265	0.0000	-2.9500	0.0062	-2.2080
LV-3	264	0.0755	-1.1220	0.0076	-2.1200	0.0001	-1.9123	0.0000	-3.0614	0.0079	-2.1017
LV-3	264	0.0617	-1.2099	0.0060	-2.2186	0.0001	-2.0686	0.0000	-2.7902	0.0049	-2.3060
LV-3	264	0.0703	-1.1530	0.0066	-2.1787	0.0001	-1.9543	0.0000	-3.2563	0.0064	-2.1909
LV-3	264	0.0747	-1.1266	0.0070	-2.1549	0.0002	-1.8161	0.0000	-3.1475	0.0089	-2.0498
LV-4	244	0.0961	-1.0174	0.0092	-2.0358	0.0004	-1.7040	0.0000	-3.2211	0.0091	-2.0408
LV-4	244	0.0989	-1.0049	0.0100	-2.0020	0.0006	-1.6117	0.0000	-3.2199	0.0038	-2.4180
LV-4	244	0.0790	-1.1024	0.0076	-2.1170	0.0005	-1.6642	0.0000	-3.4940	0.0089	-2.0520
LV-5	250	0.0834	-1.0789	0.0079	-2.1027	0.0008	-1.5474	0.0000	-3.0791	0.0053	-2.2746
LV-5	250	0.1008	-0.9965	0.0088	-2.0564	0.0006	-1.5992	0.0000	-2.9971	0.0023	-2.6331
LV-5	250	0.1004	-0.9981	0.0087	-2.0611	0.0007	-1.5660	0.0000	-2.9597	0.0033	-2.4809
LV-6	260	0.0775	-1.1107	0.0075	-2.1251	0.0009	-1.5125	0.0000	-2.4064	0.0089	-2.0526
LV-6	260	0.0772	-1.1126	0.0070	-2.1531	0.0008	-1.5607	0.0000	-2.9723	0.0090	-2.0466
LV-6	260	0.0797	-1.0985	0.0072	-2.1420	0.0007	-1.5686	0.0000	-3.3070	0.0096	-2.0192
LV-6	260	0.0789	-1.1030	0.0073	-2.1392	0.0008	-1.5571	0.0000	-3.0434	0.0101	-1.9946
LV-6	260	0.0808	-1.0927	0.0076	-2.1197	0.0008	-1.5580	0.0000	-3.0704	0.0099	-2.0065
LV-8	240	0.0659	-1.1810	0.0042	-2.3770	0.0009	-1.5252	0.0000	-2.9571	0.0072	-2.1437
LV-11	240	0.0934	-1.0295	0.0091	-2.0395	0.0007	-1.5815	0.0000	-3.2792	0.0115	-1.9398
LV-11	240	0.0966	-1.0149	0.0084	-2.0735	0.0007	-1.5928	0.0000	-3.1488	0.0092	-2.0347
LV-13	270	0.0775	-1.1105	0.0091	-2.0418	0.0004	-1.6965	0.0000	-3.1091	0.0111	-1.9538

4.5 Estado de equilibrio y diagramas de equilibrio termodinámico

4.5.1 Estado de equilibrio de cationes y diagramas de estabilidad catiónica Na/H^+, K/H^+, Ca/H^+ Mg/H^+

En la Figura 20a-d, se muestran los diagramas de estabilidad catiónica, donde las curvas representan la relación de las razones catiónicas para: a) aNa^+/H^+; b) aK^+/H^+; c) aCa^{2+}/H^+ y d) aMg^{2+}/aH^+. Estas curvas visualizan el comportamiento de los cationes en el fluido geotérmico (Arnórsson, 1983). Las razones catiónicas del presente trabajo se calcularon con la concentración a las temperaturas de fondo de pozo las cuales se encuentran en un intervalo de temperaturas entre 240-270°C (Tabla 21). Así, los diagramas de estabilidad reflejan si éstas razones calculadas tienen un comportamiento diferente a las registradas en trabajos de Tello (2005) y Viggiano (2009), los cuales utilizaron temperaturas de geotermómetros para calcular los valores de las razones catiónicas.

Tabla 20. Resultados del pH y H^+ en las 24 muestras del campo geotérmico La Tres Vírgenes (CGLTV).

Muestra	Pozo	pH CO_2	pH literatura	Error (%)	aH^+
1	1	6.54494	6.35	3.07	0.0000003600107
2	1	5.58259	5.4	3.38	0.0000033595480
3	1	5.68700			0.0000026154200
4	1	5.21469			0.0000077406890
5	1	5.91844			0.0000015341530
6	3	5.94617			0.0000014069500
7	3	6.09070	6	1.51	0.0000008712478
8	3	6.75955	6.75	0.14	0.0000001348306
9	3	6.54146			0.0000002205879
10	4	6.61072	6.79	-2.64	0.0000001545075
11	4	6.16539			0.0000002259263
12	4	6.58592	6.5	1.32	0.0000002976480
13	5	6.89672	6.8	1.42	0.0000001553925
14	5	6.62887	6.55	1.20	0.0000002990625
15	5	6.56798			0.0000001872354
16	6	6.43164			0.0000005404418
17	6	6.42196			0.0000005372907
18	6	6.75351			0.0000021687870
19	6				0.0000000000000
20	6	6.74184			0.0000021767410
21	8				0.0000000000000
22	11	6.31388	6.3	0.22	0.0000004990302
23	11	6.32520	6.34	-0.23	0.0000004164287
24	13	6.01806	5.9	2	0.0000010845800

La Figura 20a muestra la curva de saturación para la razón [aNa^+/aH^+], donde los valores de las muestras de los pozos LV-3, LV-4, LV-5, LV-6, LV-8, LV-11 y LV-13 sobrepasan un poco la curva, con la excepción de dos muestras del pozo LV-1, donde una se ubica exactamente en la curva y la otra por debajo. Para la Figura 20b se visualiza la razón catiónica [aK^+/aH^+] donde se muestra un comportamiento muy similar a la razón catiónica [aNa^+/H^+] en donde los valores se alejan solo un poco de la curva (ligeramente menos distantes) y se observan más dispersos entre sí. Los resultados de las actividades de los cationes Na^+ y K^+ indican que hay enriquecimiento de éstos en el fluido geotérmico de los pozos LV-3, LV-4, LV-5, LV-6, LV-8, LV-11 y LV-13 y empobrecen en las dos muestras del pozo LV-1.

Tabla 21. Valores estimados de razones Na, K,Ca, Mg / aH, a temperatura de yacimiento para cada muestra en los pozos del campo geotérmico La Tres Vírgenes (CGLTV).

Pozo	T_{yac}	pH	Log (aNa^+/aH^+)	Log (aK^+/aH^+)	Log $(aCa^{+2}/aH^+)^2$	Log $(aMg^{+2}/aH^+)^2$
LV-1	252	6.54	5.50	4.45	9.77	7.22
LV-1	252	5.58	4.49	3.45	7.88	5.47
LV-1	252	5.69	4.62	3.62	8.16	6.03
LV-1	252	5.21	4.14	3.10	7.23	4.71
LV-1	252	5.92	4.86	3.80	8.58	5.94
LV-3	264	5.95	4.82	3.83	8.07	5.77
LV-3	264	6.09	4.88	3.87	8.04	6.60
LV-3	264	6.76	5.61	4.58	9.61	7.01
LV-3	264	6.54	5.41	4.39	9.45	6.79
LV-4	244	6.61	5.59	4.57	9.81	6.78
LV-4	244	6.17	5.16	4.16	9.11	5.89
LV-4	244	6.59	5.48	4.47	9.84	6.18
LV-5	250	6.90	5.82	4.79	10.70	7.64
LV-5	250	6.63	5.63	4.57	10.06	7.26
LV-5	250	6.57	5.57	4.51	10.00	7.22
LV-6	260	6.43	5.32	4.31	9.84	8.05
LV-6	260	6.42	5.31	4.27	9.72	6.90
LV-6	260	6.75	5.65	4.61	10.37	6.89
LV-6	260	6.75	5.65	4.61	9.60	7.42
LV-6	260	6.74	5.65	4.62	10.37	7.34
LV-8	240	6.00	4.82	3.62	8.95	6.09
LV-11	240	6.31	5.28	4.27	9.46	6.07
LV-11	240	6.33	5.31	4.25	9.46	6.35
LV-13	270	6.02	4.91	3.98	8.64	5.82

En la Figura 20c, los datos de la razón catiónica [aCa^{+2}/aH^+] muestran una mayor separación con respecto a la curva de equilibrio, indicando un enriquecimiento del catión Ca^{+2} en el fluido geotérmico. Esto indica que puede ocurrir precipitación de minerales cálcicos dentro del reservorio. En la Figura 20d los datos de la razón catiónica [aMg^{+2}/aH^+] muestra un comportamiento muy similar con la razón catiónica [aCa^{+2}/aH^+]. Así la concentración del catión Mg^{+2} aumenta en el fluido, sin embargo, el valor de la concentración es muy baja en comparación con la de los otros cationes, por ello los minerales compuestos de Mg^{+2} son escasos.

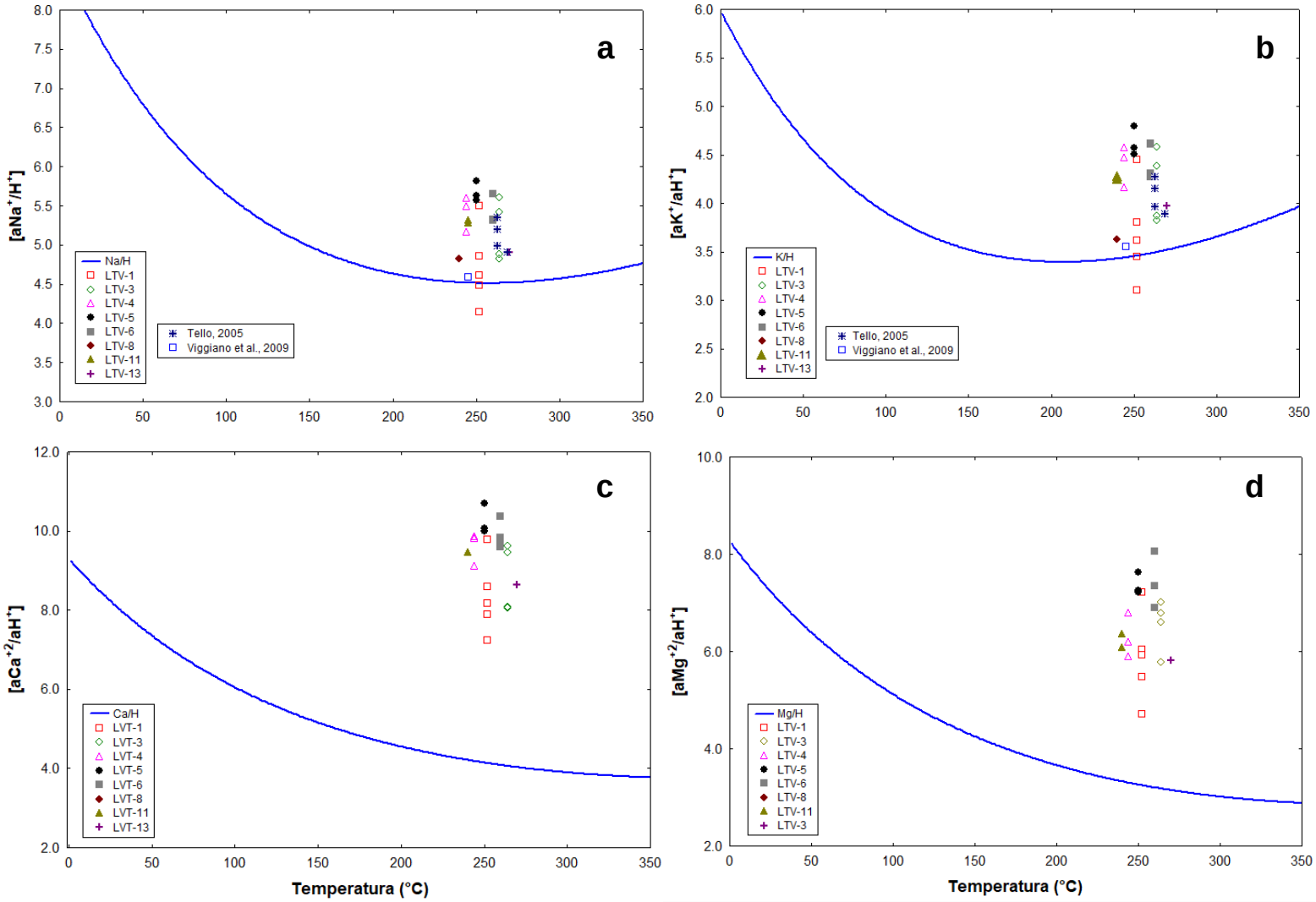

Figura 20. Logaritmo de las razones catión/protón contra la temperatura de fondo de pozo (BTH). (a) log [aNa^+/aH^+], (b) log [aK^+/aH^+], (c) log [aCa^{+2}/aH^+], (d) log [aMg^{+2}/aH^+] en pozos del campo geotérmico Las Tres Vírgenes (CGLTV).

4.5.2 Diagramas de estabilidad mineral y equilibrio químico

Como se menciona en la sección 4.5, los cálculos de la especiación química de los fluidos se realizaron con base a las temperaturas de referencia para cada pozo, ya sea productor o reinyector, con el objeto de estimar las fases mineralógicas que controlan la composición química de los fluidos geotérmicos del CGLTV. Con base en la información mineralógica, en este trabajo se utilizaron dos diagramas. El primero es el sistema Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-K_2O-H_2O incluye minerales sódicos y potásicos cuyos campos se definen por las razones [aNa^+/aH^+] y [aK^+/aH^+], El segundo sistema, CaO-Al_2O_3-SiO_2-MgO-H_2O^+/-CO_2, que incluye minerales cálcicos y potásicos cuyos campos se definen por las razones [aCa^{+2}/a^2H^+] y [aMg^{+2}/aH^+]. En los diagramas se observan las fases minerales que conforman el yacimiento y que han sido observadas y reportadas en estudios de petrología óptica por Viggiano (2005) y Viggiano y Romero (2004).

Las Figuras 21a-d y 21e-g muestran los diagramas de estabilidad mineral del sistema Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-K_2O-H_2O para las temperaturas (siete) de fondo de pozo utilizadas en el presente trabajo. Esto se realizó para visualizar el cambio entre los límites de los minerales con respecto al aumento de temperatura en el yacimiento y observar la posición de las muestras con el cambio entre estos límites minerales. Este sistema considera la mineralogía primaria (original) de la roca del yacimiento, y de acuerdo con observaciones petrológicas realizadas por Viggiano (2001), las fases minerales que existen en el CGLTV y que controlan las actividades del Na^+ y K^+ en el yacimiento son la Na-montmorillonita, albita y microclina.

Debido a que en la Figura 21a-g del sistema Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-K_2O-H_2O no se visualizó un cambio en la ubicación de las muestras, se decidió colocar un diagrama para cada sistema mineral a una temperatura de 260°C (Figura 22 y 23), esto debido a que el rango de las temperaturas de referencia que se utilizó para el cálculo de las actividades de los cationes en cada pozo del CGLTV se encuentra entre 240-270°C. También se graficaron el valor promedio de las relaciones catiónicas para cada pozo, así en cada diagrama sólo se graficó un valor por cada pozo.

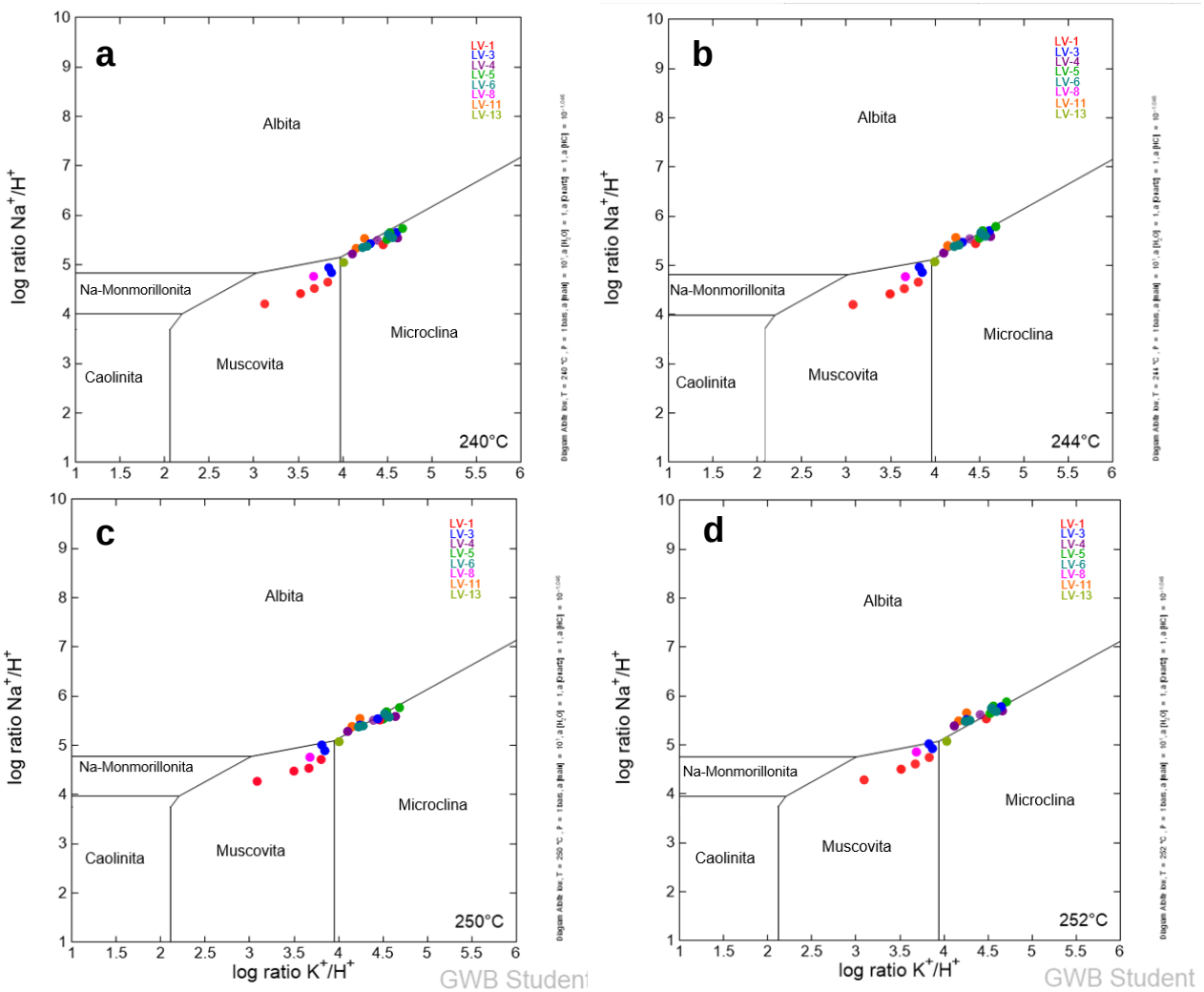

Figura 21.a-d. Diagrama para el sistema Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-K_2O-H_2O_2 que incluye minerales sódicos y potásicos, incluye las 24 muestras de los pozos LV-1, LV-3, LV-4, LV-5, LV-6, LV-8, LV-11 y LV-13.

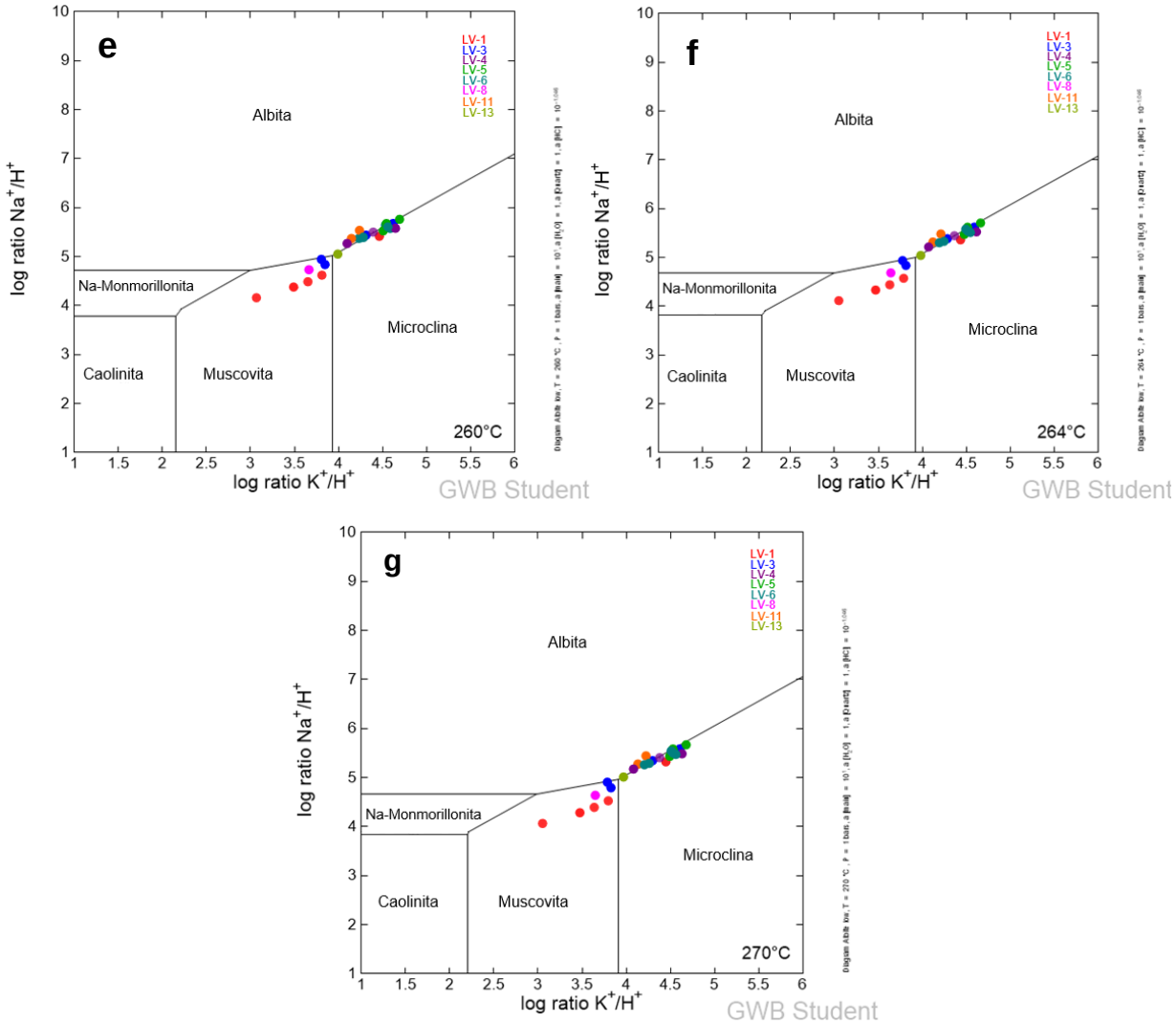

Figura 21.e-g. Diagrama para el sistema Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-K_2O-H_2O_2 que incluye minerales sódicos y potásicos, incluye las 24 muestras de los pozos LV-1, LV-3, LV-4, LV-5, LV-6, LV-8, LV-11 y LV-13.

En el diagrama de Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-K_2O-H_2O que se muestra en la Figura 22 se puede observar que en la línea de equilibrio termodinámico entre el feldespato-K y la albita se encuentran ubicados los pozos LV-3, LV-4, LV5, LV-6, LV-11 y LV-13. Sin embargo, los pozos LV-1 y LV-8 se encuentran ubicados en la línea de equilibrio entre la albita y la mica, de acuerdo con Viggiano (2001) correspondería a moscovita o illita de grano grueso. Aunque los pozos LV-1 y LV-8 difieran de los otros pozos en la correlación de fases minerales, a grandes rasgos se puede concluir que en el reservorio la disolución de la microlina ocurre en un estado de cuasi equilibrio con respecto a la formación de albita.

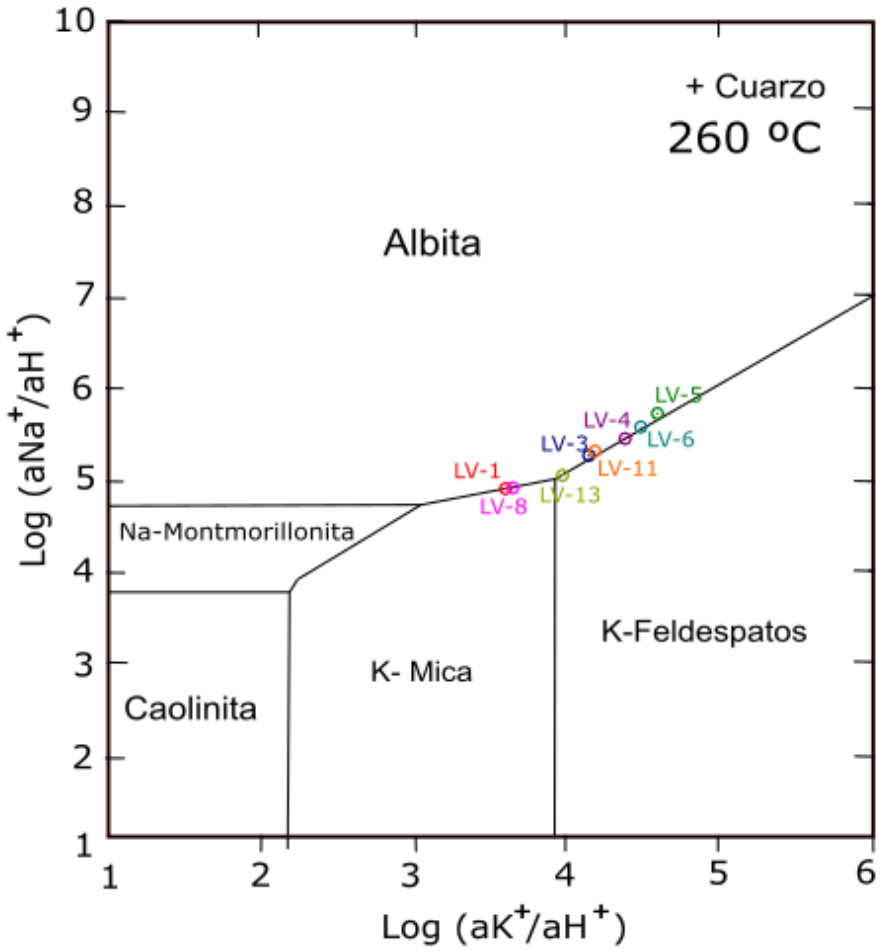

Figura 22. Comportamiento de fluidos geotérmicos en los pozos LV-1, LV-3, LV-4, LV-5, LV-6, LV-8, LV-11 y LV-13, para el sistema Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-K_2O-H_2O_2 que incluye minerales sódicos y potásicos.

La Figura 23 muestra el diagrama de estabilidad mineral del sistema CaO-Al_2O_3-SiO_2-K_2O-H_2O^+/-CO_2 a 260 °C. Los datos observados en los pozos LV-4, LV-5, LV-6 y LV-11 muestran una evolución lineal en el límite de la estabilidad zoisita (epidota) y K-feldespato, ubicando al pozo LV-3 más cercano al este límite. Los pozos LV-1, LV-8 y LV-13 muestran una cercanía al límite de estabilidad zoisita- wairakita. El diagrama muestra que todos los pozos se encuentran prácticamente en equilibrio en la fase mineral de la zoisita,

que es un mineral de alteración hidrotermal de baja temperatura relacionada a intrusiones magmáticas. Este mineral se encuentra en asociación con clorita, albita, actinolita y pirita que determina la fase de alteración mineral llamada propilítica, comúnmente encontrada en sistemas geotérmicos.

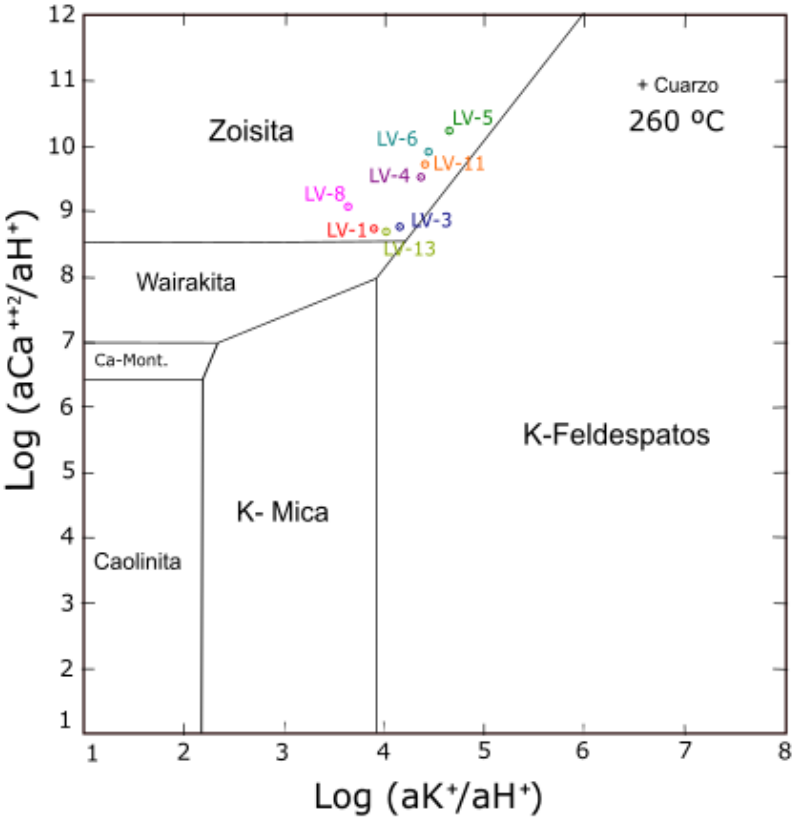

Figura 23. Comportamiento mineralógico de fluidos geotérmicos en los pozos LV-1, LV.3, LV-4, LV-5, LV-6, LV-8. LV-11 y LV-13, para el sistema CaO-Al_2O_3-SiO_2-K_2O-H_2O+/-CO_2 que incluye minerales cálcicos y potásicos.

Estos dos diagramas de actividad junto con las observaciones petrológicas de láminas de roca en textura y de paragénesis mineral, muestran que en el CGLTV existe un sistema de semiequilibrio o cuasi-equilibrio (estado metaestable) entre los fluidos hidrotermales circulantes y la roca del reservorio.

4.5.3 Estado de saturación de minerales seleccionados (diagrama Q/K)

La composición química de los fluidos geotérmicos es dominada por la solubilidad de los minerales, que a su vez se ve afectada por los procesos fisicoquímicos que suceden en el yacimiento, estos determinan el grado de equilibrio en la interacción entre el fluido y la roca. Es importante conocer qué minerales influyen

mayoritariamente en el equilibrio mineral dentro del yacimiento. Los minerales seleccionados para analizar el grado de saturación fueron la calcita y el cuarzo. Estos minerales se han observado en estudios petrográficos y se han encontrados en muestras de núcleos de pozo para el caso de la calcita. Los índices de saturación del cuarzo se calcularon con el programa PHREEQC a partir de las concentraciones a condiciones de yacimiento y pH calculados con el método de disociación de CO_2, a temperaturas de referencia para cada pozo. Se seleccionaron la calcita y el cuarzo, debido a su presencia dentro de pozos del CGLTV y en trabajos petrológicos publicados.

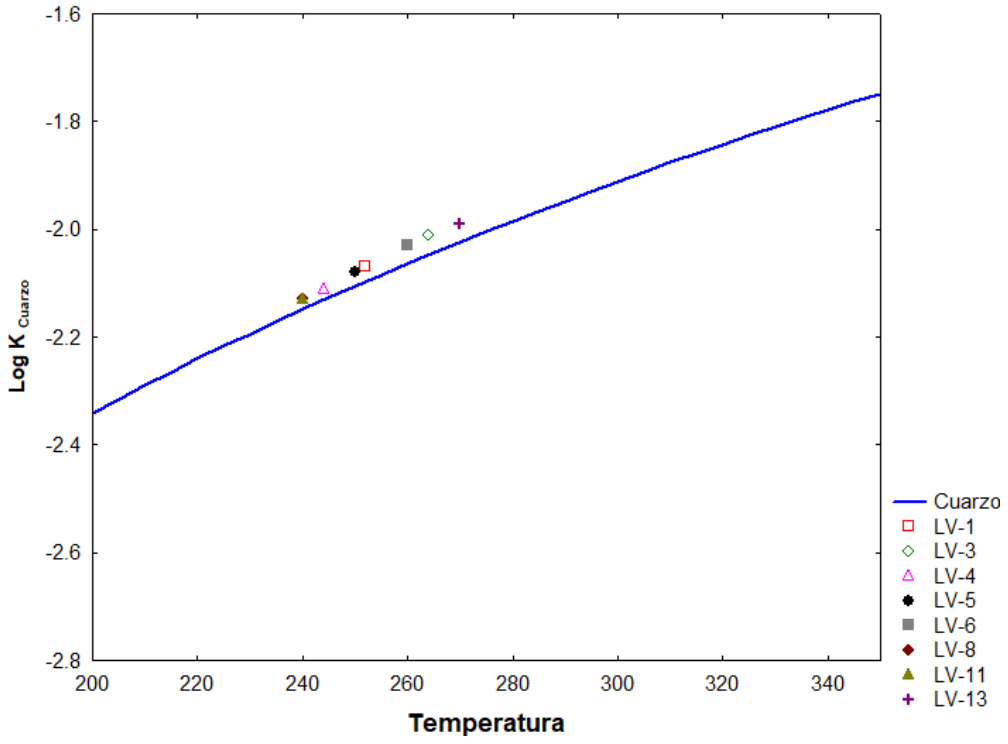

Figura 24. Curva de saturación de cuarzo en aguas del campo geotérmico Las Tres Vírgenes (CGLTV) con respecto a la solubilidad del calcio para las muestras de pozos.

La Figura 24 presenta el estado de saturación de la sílice (cuarzo). Con respecto a este mineral, todos los muestreos en los pozos se encuentran en un estado prácticamente en equilibrio (cuasi-equilibrio), podemos deducir por este resultado que los demás minerales polimorfos del cuarzo (cristobalita α, cristobalita β y calcedonia) también están en cuasi-equilibrio. Viggiano y Romero (2000), reportaron sílice incrustado en líneas de inyección del pozo LV-7, además la sílice se ha encontrado en vetillas de núcleos de roca extraídos en pozos del CGLTV.

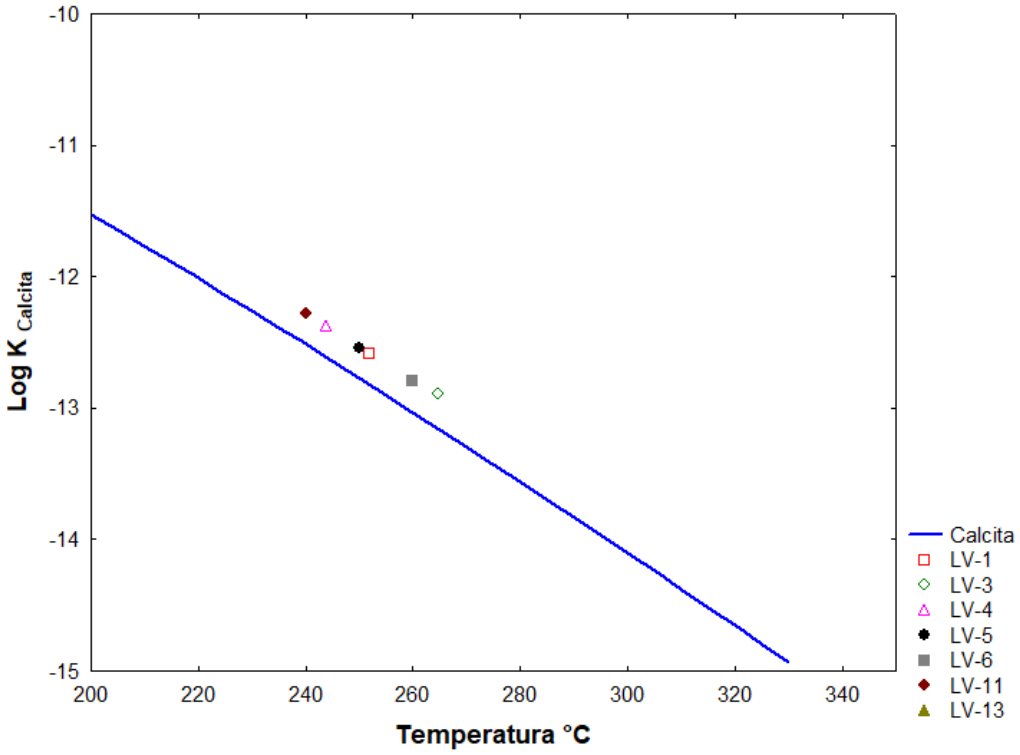

Figura 25. Curva de saturación de la calcita en aguas del campo geotérmico Las Tres Vírgenes (CGLTV) con respecto a la solubilidad del cuarzo para las muestras de pozos.

En la Figura 25 se visualiza la línea de la constante de equilibrio para la calcita. Todos los pozos se encuentran con tendencia hacia la región de sobresaturación en calcita, este mineral se presenta como una incrustación en los pozos productores LV-3 y LV-4, mismos que registran problemas para manejar la precipitación de este mineral en las tuberías de los pozos.

4.5.4 Estado de equilibrio roca-fluido

Para llevar a cabo la estimación del estado de equilibrio fluido-roca se implementó el método desarrollado por Giggenbach (1988). Este método se desarrolla con base en términos de procesos de disolución y equilibrio de los componentes de la roca. Supone la disolución inicial de la roca y un posterior equilibrio total de la roca. En la Figura 26 se muestran los valores de las relaciones de concentración de los cationes mayores. En el eje Y se coloca el valor la relación Na^{+}/ K^{+}, mientras que en el eje X se ubica el valor de Ca^{+2}/ Mg^{+2}. Podemos visualizar en la línea de equilibrio total que los pozos se ubican al final de la curva, donde los procesos de equilibrio fluido-roca se están efectuando en un intervalo de temperaturas entre 260-280°C.

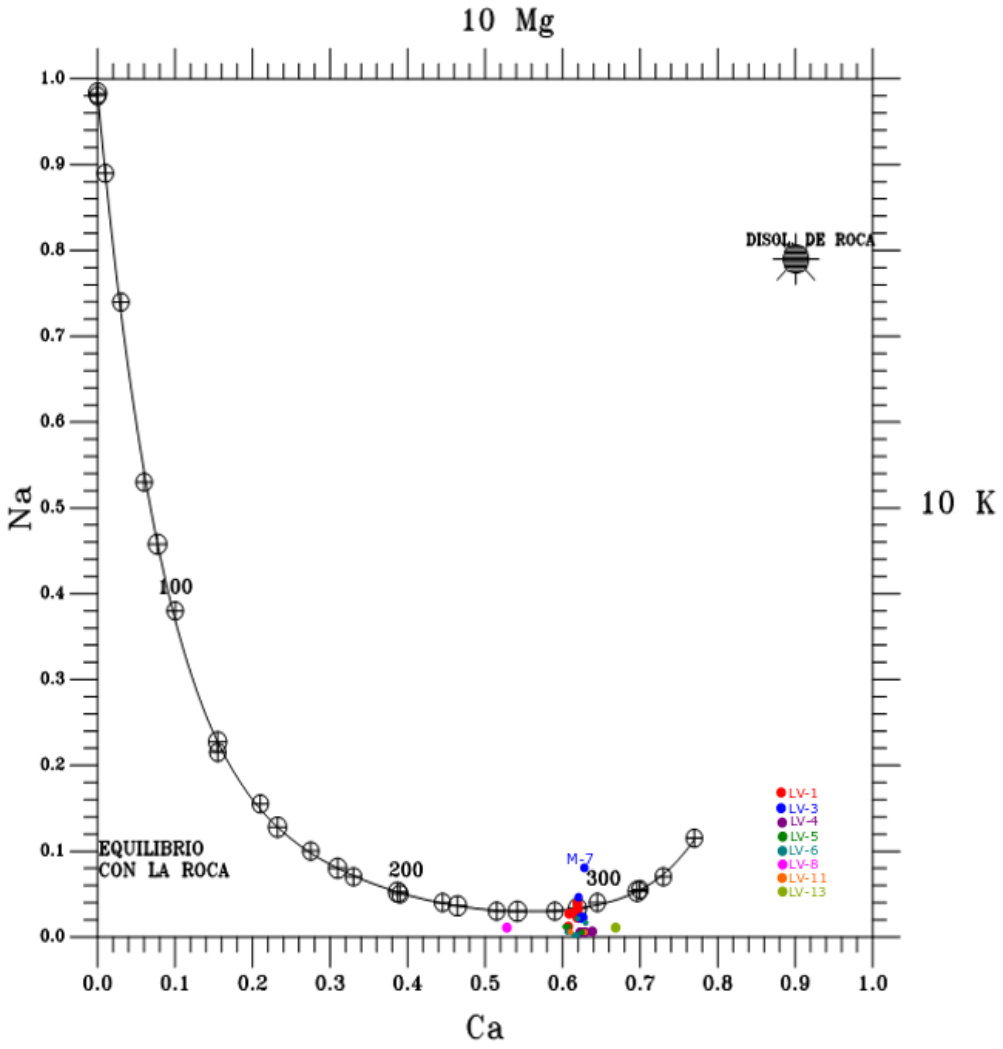

Figura 26. Interacción fluido-roca en términos de dos procesos: disolución inicial- equilibrio final para el campo geotérmico Las Tres Vírgenes (CGLTV) (gráfico propuesto por Giggenbach, 1988).

4.6 Geotermómetros

Como se mencionó anteriormente, para la recalibración de los geotermómetros de solutos (Na-K y SiO_2) se utilizó la metodología geoquímica o empírica. En este método se utilizan las concentraciones específicas de componentes acuosos, aunque también se pueden realizar con las actividades iónicas de los componentes principales. En este estudio se implementó ambas formas, para ello se utilizaron datos de la Tabla 17, con concentraciones de compuestos mayores en condiciones de temperaturas de yacimiento y los valores calculados de actividades iónicas de componentes principales (Na, K, Ca, Mg y SiO_2) que se encuentran en la Tabla 19.

4.6.1 Geotermómetro Na/K

La recalibración para el geotermómetro catiónico Na/K, se realizó con el logaritmo de las actividades iónicas y concentraciones de la relación Na/K. Es importante recordar que los geotermómetros de Na-K emplean relaciones de iones en vez de concentraciones de una simple especie química (como el SiO_2), con lo cual no se ven afectados por la pérdida de vapor o disolución con agua relativamente pura (Arnórsson, 2000). La variación del Na y K en el fluido depende del intercambio iónico de estos elementos entre un equilibrio termodinámico (Nicholson, 1993).

Utilizando las actividades iónicas y concentraciones *vs.* temperatura (BHT) se estimaron nuevas ecuaciones mediante regresión lineal, lo cual es válido para intervalos de temperaturas entre 240 a 270°C. Primero se hizo la regresión lineal para veinticuatro muestreos pertenecientes a los pozos LV-1, LV-3, LV-4, LV-5, LV-6, LV-8, LV-11 y LV-13. Con base en la ecuación clásica de los geotermómetros Na/K (ecuación 17), la relación de actividades aNa^+/aK^+ se puede aproximar por la relación de las concentraciones y resolver la ecuación por regresión lineal por mínimos cuadrados para una temperatura absoluta dada (en K). Bajo esta suposición se obtuvo la ecuación 18 que corresponde a un nuevo geotermómetro de Na-K utilizando para la regresión las actividades iónicas de las 24 muestras de aguas geotérmicas del CGLTV.

$$T\ °C = \frac{b}{\log\left(\frac{aNa^+}{aK^+}\right)+a} - 273.15 \tag{17}$$

$$T\ °C = \frac{633.7737}{\log\left(\frac{aNa^+}{aK^+}\right)- 2.8722} - 273.15 \tag{18}$$

donde los coeficientes a y b se obtuvieron a partir de la regresión lineal entre la constante de equilibrio (log Keq) contra el inverso de la temperatura (1/T).

También se obtuvo una ecuación del geotermómetro Na-K utilizando en la regresión las concentraciones de Na y K de las 24 muestras de aguas geotérmicas del CGLTV en condiciones de yacimiento:

$$T\ °C = \frac{644.5293}{\log\left(\frac{Na}{K}\right)+ 0.4465} - 273.15 \tag{19}$$

Se realizó la comparación de los resultados de las temperaturas estimadas con los nuevos geotermómetros por ambas ecuaciones (ecuaciones 18 y 19) con respecto a las temperaturas de referencia de los registros

BTH para cada pozo del CGLTV. La estimación del error normalizado se realizó utilizando la siguiente ecuación:

$$e = \frac{T_{geo} - T_{yac}}{T_{yac}} \tag{20}$$

donde T_{geo} es la temperatura estimada por el nuevo geotermómetro de Na/K y T_{yac} es la temperatura de yacimiento geotérmico de acuerdo con la información de los pozos reportados en la literatura.

La Figura 27 muestra un diagrama de cajas y bigotes donde se presenta la distribución gaussiana de las 24 temperaturas (muestras de aguas geotérmicas) estimadas con la ecuación 18 y 19, respectivamente, donde se visualiza cuál de los dos geotermómetros desarrollados (o recalibrados) presenta mejor desempeño en la estimación de la temperatura respecto a la de referencia (BHT de cada pozo). El geotermómetro con el menor error normalizado corresponde a la expresión con el logaritmo de las actividades (Log ai) donde los errores normalizados se encuentran entre -6 y 7% con un nivel de confianza del 95%. Mientras que el geotermómetro basado en el logaritmo de las concentraciones (Log Ci) presenta error normalizado entre -21 y 12%

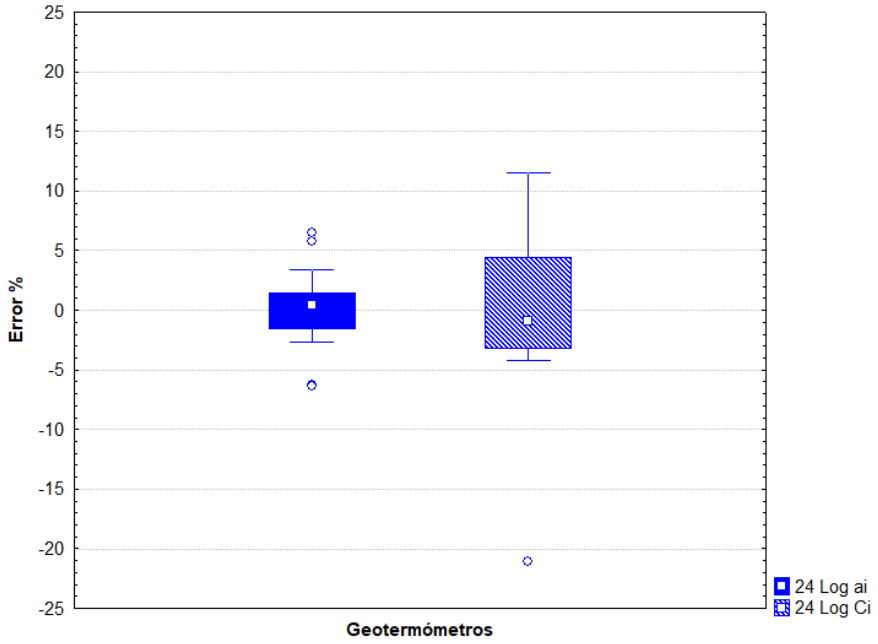

Figura 27. Gráfico que muestra los errores normalizados entre las temperaturas estimadas con los geotermómetros Log ai y Log Ci vs. temperaturas de fondo de pozo (BHT). La nomenclatura 24 Log ai hace referencia al geotermómetro desarrollado con el logaritmo de actividades iónicas y 24Log Ci al geotermómetro con logaritmo de las concentraciones.

Al observar valores distantes de los errores centrales, se infiere que probablemente están afectando la estimación de temperaturas de los geotermómetros desarrollados. Por ello se decidió aplicar una prueba de discordancia a estos valores desviados llamada prueba N1 (o prueba de Grubbs), que evalúa y prueba si el dato más grande y pequeño (extremos) son valores desviados. (Tabla 22). Esta prueba es útil procesando datos analíticos (Verma 1997, 1998; Verma et al., 1998; Velasco-Tapia et al 2001; Guevara et al., 2001). A manera de ejemplo, se analizó si la muestra 22 (pozo LV-11) corresponde a un dato desviado, el calculó estadístico concluyo que no lo es. El nivel de significancia en la prueba corroboró que los errores distantes o más grandes en los geotermómetros estadísticamente no son valores desviados (Tabla 23). Sin embargo, se removieron estos valores para mejorar la ecuación de regresión.

Tabla 22. Valores críticos del estadístico de la prueba N1 para valores desviados en una distribución normal (tomado de Grubbs y Becker 1972).

n	**Nivel de significancia**	
	5% (0.05)	1% (0.01)
1	1.153	1.155
5	2.176	1.749
10	2.176	2.41
15	2.409	2.705
20*	2.557	2.884
22*	2.603	2.939
24*	2.557	2.987
25	2.663	3.009
30	2.745	3.103

Tabla 23. Valores de error y de la prueba de discordancia N1 en muestras retiradas para recalcular las ecuaciones geotermométricas con 22 y 20 muestras.

Ecuación	Pozo	Muestra	Error	TN1
22	LV-11	22	3.42	1.104
	LV-8	21	1.10	0.346
20	LV-4	12	6.47	2.261
	LV-4	11	1.47	0.436

Todo el procedimiento anteriormente descrito se realizó considerando la base de datos original, un total de 22 muestras (no considerando las muestras 22 y 21 de los pozos LV-11 y LV-8 respectivamente) y otro con 20 muestras (no considerando las muestras 22 y 21 de los pozos LV-11 y LV-8, y las muestras 12 y 11 del pozo LV-4). Al igual se desarrollaron o estimaron nuevas ecuaciones geotermométricas de Na-K mediante regresiones lineales para la base de datos con 22 y 20 muestras utilizando tanto los valores de actividades iónicas como las concentraciones *vs.* temperatura de fondo de pozo (BHT). Así, se obtuvieron 12 nuevas ecuaciones del geotermómetro Na/K. A manera de ejemplo, utilizando la base de datos con 24 muestras se desarrollaron 2 geotermómetros de Na/K mediante regresión lineal a partir de los datos bivariados actividad iónica *vs.* BHT (24 Log Na/K-ai) y concentración *vs.* BHT (24 Log Na/K-Ci), respectivamente. También se desarrollaron 2 geotermómetros a partir de los datos bivariados entre los promedios de las actividades iónicas. Por ejemplo, se utilizó el promedio de las actividades iónicas de las 5 muestras del pozo LV-1 así como los promedios de las muestras de los pozos LV-3, LV-4, LV-5, LV-6, LV-8 y LV-11 y LV-13. Obteniendo los geotermómetros; 24 Log promNa/K-ai *vs.* BHT y 24 Log promNa/K-Ci *vs.* BHT (utilizando los promedios de las concentraciones de los pozos como el caso descrito para las actividades iónicas), respectivamente. Lo mismo se realizó con 22 y 20 muestras. Las nuevas ecuaciones del geotermómetro Na/K, arrojaron temperaturas más cercanas a las temperaturas de fondo de pozo (BTH). En Tabla 24 se muestran las 12 ecuaciones; 6 ecuaciones con el logaritmo de actividades iónicas y 6 ecuaciones con logaritmo de la relación de concentración Na/K

Los geotermómetros desarrollados con los logaritmos de las actividades (24 Log Na/K-ai; 22 Log Na/K-ai y 20 Log Na/K-ai) presentan los menores errores normalizados o incertidumbres con respecto a los que se estimaron a partir de las concentraciones (24 Log Na/K-Ci; 22 Log Na/K-Ci y 20 Log Na/K-Ci). El geotermómetro desarrollado con los logaritmos de las actividades de las 24 muestras (24 Log Na/K-ai), presenta errores ente –6.3 y 6.5 % y el desarrollado con los promedios de las actividades iónicas (24 Log promNa/K-ai), entre –6.4 y 5.9%. Para el geotermómetro con las actividades de 22 muestras (22 Log Na/K-ai), presenta errores entre –5.3 y 6.5%. y el desarrollado con el promedio (22 Log promNa/K-ai), entre –5.0 y 6.0 %. Finalmente, los geotermómetros realizados con base en las actividades de 20 muestras (20 Log Na/K-ai), tienen errores entre –3.6 y 3.8 %, y para el desarrollado con los promedios (20 Log promNa/K-ai), entre –4.4 y 3.7 %.

Tabla 24. Ecuaciones del geotermómetro Na/K desarrollados a partir de las actividades iónicas y de las concentraciones de sus componentes catiónicos.

Ecuaciones del geotermómetro de Na/K	
Actividad iónica de Na/K	**Concentración de Na/K (mg/kg)**
24 Log Na/K-ai $T\ °C = \frac{633.7737}{\log\left(\frac{aNa^+}{aK^+}\right) - 2.8722} - 273.15$	24 Log Na/K-Ci $T\ °C \frac{644.5293}{\log\left(\frac{aNa^+}{aK^+}\right) + 0.4465} - 273.15$
23 Log promNa/K-ai $T\ °C = \frac{669.8883}{\log\left(\frac{aNa^+}{aK^+}\right) - 2.9437} - 273.15$	24 Log promNa/K-Ci $T\ °C \frac{1231.5763}{\log\left(\frac{aNa^+}{aK^+}\right) + 1.5605} - 273.15$
22 Log Na/K ai $T\ °C = \frac{712.7196}{\log\left(\frac{aNa^+}{aK^+}\right) - 3.0206} - 273.15$	22 Log Na/K-Ci $T\ °C = \frac{392.9243}{\log\left(\frac{aNa^+}{aK^+}\right) - .02064} - 273.15$
22 Log promNa/K-ai $T\ °C = \frac{769.2472}{\log\left(\frac{aNa^+}{aK^+}\right) - 3.13} - 273.15$	22 Log promNa/K-Ci $T\ °C = \frac{750.8457}{\log\left(\frac{aNa^+}{aK^+}\right) - 0.6614} - 273.15$
20 Log Na/K -ai $T\ °C = \frac{864.845}{\log\left(\frac{aNa^+}{aK^+}\right) - 3.3056} - 273.15$	20 Log Na/K-Ci $T\ °C = \frac{604.4105}{\log\left(\frac{aNa^+}{aK^+}\right) - 0.3699} - 273.15$
20 Log promNa/K-ai $T\ °C = \frac{821.4063}{\log\left(\frac{aNa^+}{aK^+}\right) - 3.2271} - 273.15$	20 Log promNa/K-Ci $T\ °C = \frac{779.5893}{\log\left(\frac{aNa^+}{aK^+}\right) - 0.7149} - 273.15$

Los geotermómetros desarrollados a partir de las concentraciones presentan valores de error normalizados más altos y por consiguiente tienen las estimaciones de temperatura más alejadas con respecto a los BHT. El geotermómetro desarrollado con las concentraciones de las 24 muestras (24 Log Na/K-Ci), presenta errores ente –21.1 y 11.5 % y el desarrollado con los promedios (24 Log promNa/K-Ci) de las concentraciones errores entre –9.15 y 7.9%. Para el caso del geotermómetro con las concentraciones de 22 muestras (22 Log Na/K-Ci), presenta errores entre –20.1 y 6 % y el desarrollado con los promedios (22 Log promNa/K-Ci), tiene errores entre -5.8 y 7.6%. Finalmente, los geotermómetros con la concentración de 20 muestras (20 Log Na/K-Ci), presentan errores entre –4.2 y 13.0 % y para el desarrollado con los promedios (20 Log promNa/K-Ci), entre –5.5 y 6.5%. Los errores de los valores de

temperatura estimados por cada ecuación del geotermómetro Na/K tanto con logaritmo de actividades y de concentraciones se muestran en la Figura 27.

De los 12 geotermómetros, se seleccionó el geotermómetro de Na/K (20 Log Na/K-ai), por que presenta los errores normalizados más bajos (ver Figura 28). Se realizó la comparación entre las estimaciones de las temperaturas con respecto a los geotermómetros clásicos mayormente implementados en campos geotérmicos en funcionamiento; 1) Fournier-Truesdell (1973); Truesdell (1976); Fournier (1979); Tonani (1980); Arnorsson I, II (1983); Nieva y Nieva (1987); Giggenbach (1988); Verma y Santoyo 1997; Diaz-Gonzales I, II (2007).

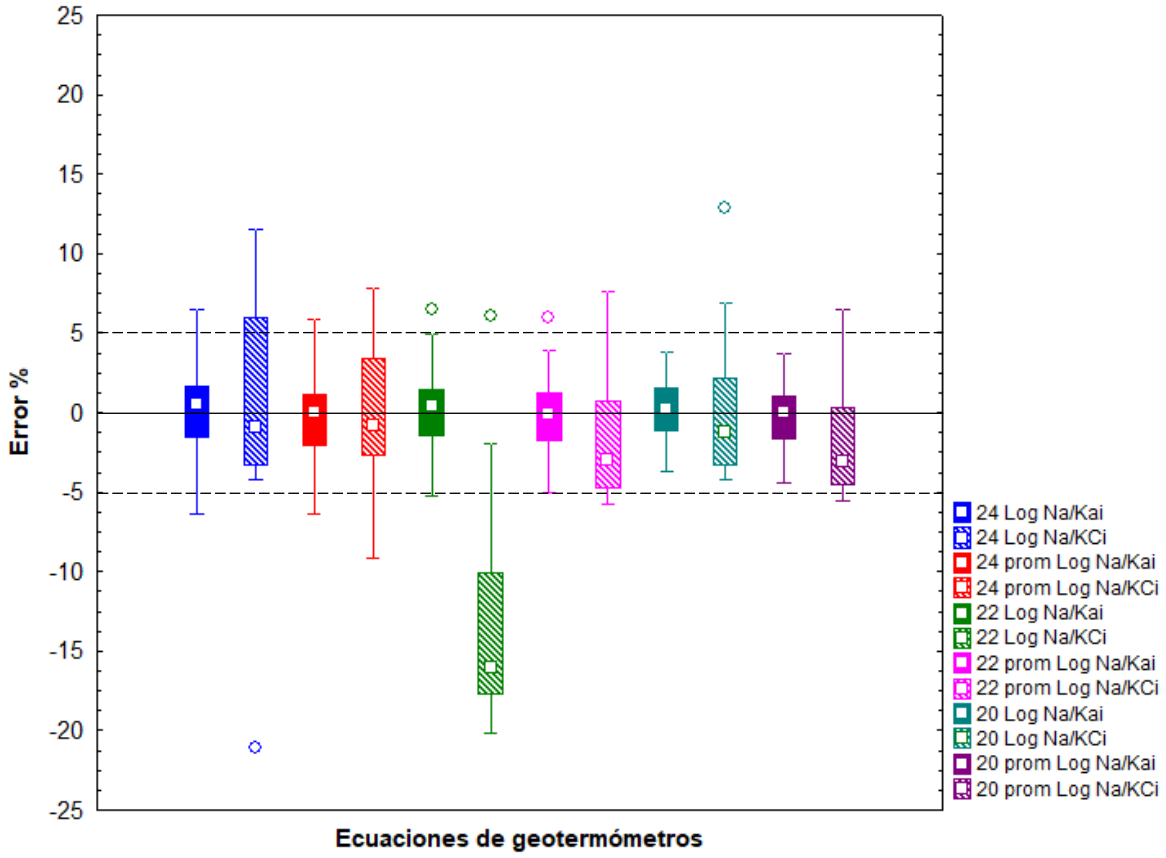

Figura 28. Gráfica de cajas y bigotes, donde se visualizan los errores de las ecuaciones desarrolladas del geotermómetro de Na/K.

A continuación, la Figura 29 muestra la comparación de los errores de la estimación de temperaturas de los geotermómetros Na/K clásicos (desarrollados con concentraciones) implementados en el CGLTV con

respecto a la ecuación del geotermómetro desarrollada con los valores de la relación logarítmica de la actividad del Na/K (Log ai) para 20 muestras. Está presenta una distribución con un comportamiento Gaussiano y con errores normalizados entre (–3.6 y 3.8 %). El geotermómetro tiene un comportamiento similar al de las ecuaciones desarrolladas por Fournier y Truesdell (1973) y Diaz-Gonzales-II (2007) las cuales presentan errores normalizados de entre -5.0 y 5.5% y, -4.8 y 5.3, respectivamente. Por otro lado, los geotermómetros que mostraron un mal desempeño en la estimación de temperaturas para el CGLTV son el desarrollado por Tonani (1980), Giggenbach (1988) y Nieva & Nieva (1987), este último con errores normalizados de entre 15 y 25%.

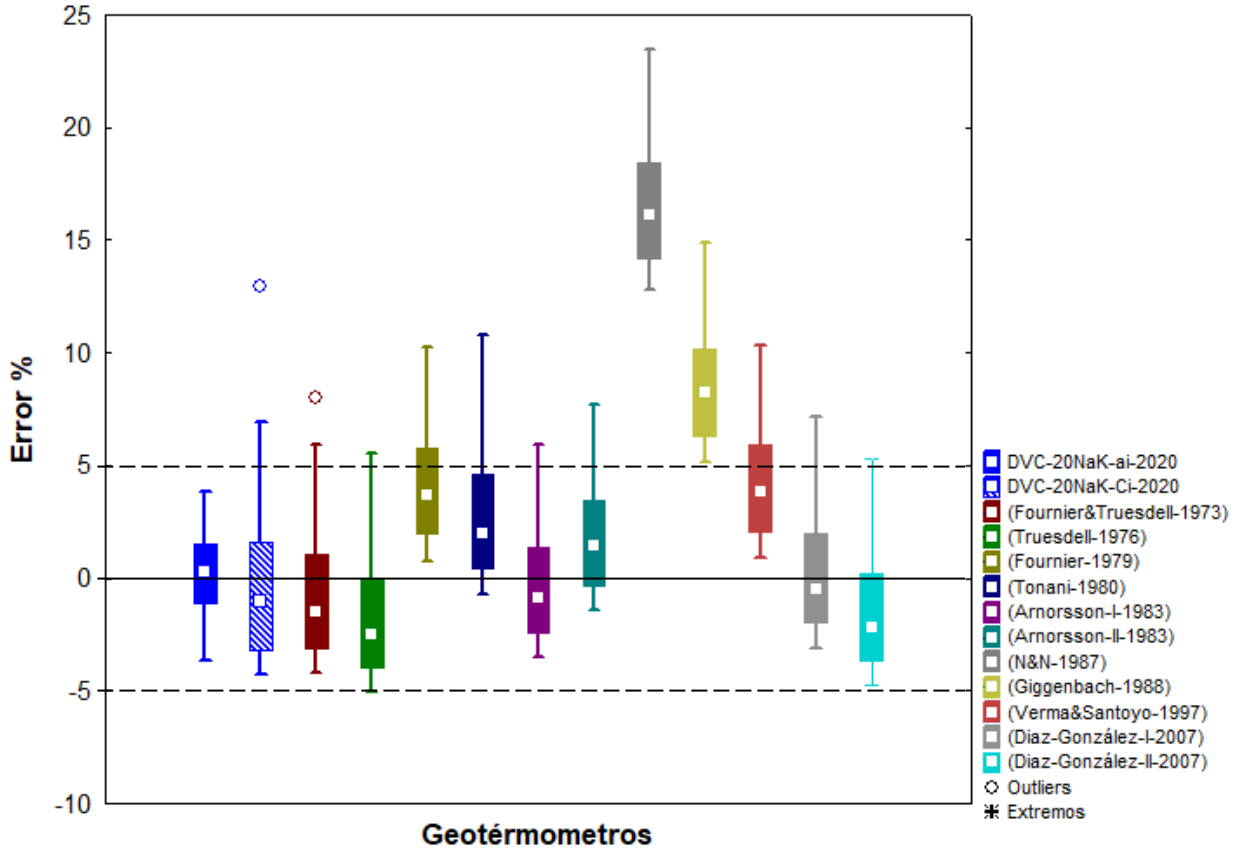

Figura 29.Grafica de cajas y bigotes donde se visualizan los valores de errores de las temperaturas estimadas con geotermómetros de Na/K clásicos, y los dos geotermómetros desarrollados con la actividad y concentración de Na/K en el presente estudio

4.6.2 Geotermómetro de sílice (SiO_2)

La recalibración del geotermómetro de sílice se realiza con los mismos procedimientos implementados para el geotermómetro de Na/K. La sílice se considera una sola especie química, a diferencia de los geotermómetros catiónicos, que se basan en relaciones iónicas, se realizaron regresiones utilizando el logaritmo de las actividades iónicas y concentraciones

La base de datos para la ecuación geotermométrica de sílice (SiO_2) la constituyen un total de 23 muestras (la muestra número 4 del pozo LV-1 no tiene registro de valor de SiO_2). Al igual que en las ecuaciones geotermométricas del Na/K, se aplicó la prueba a de Grubbs a los valores extremos (más grande y el más pequeño) para determinar si se trataban de valores desviados. De las 23 muestras, se retiraron las muestras 22 y 14 correspondientes a los pozos LV-11 Y LV-5, respectivamente. Posteriormente, esta base de datos ahora con 21 muestras, se les retiró otros dos valores desviados correspondientes a las muestras número 15 y 23, pertenecientes a los mismos pozos (LV-11 y LV-5). Implementando el mismo procedimiento se desarrollaron o estimaron nuevas ecuaciones geotermométricas de SiO_2 mediante regresiones lineales para la base de datos con 21 y 19 muestras utilizando la actividad iónica y concentraciones vs. Temperaturas de referencia (BTH). Así, se obtuvieron 12 nuevas ecuaciones del geotermómetro SiO_2, de las cuales; 6 ecuaciones utilizan las actividades iónicas donde; 3 ecuaciones utilizan un total de muestras para 23, 21 y 19 (actividad iónica *vs.* BHT "Log SiO_2ai"); las otras 3 ecuaciones utilizan el promedio de la actividad iónica para 23, 21 y 19 muestras (actividad iónica *vs.* BHT "Log promSiO_2ai"). Igualmente se desarrollaron 6 ecuaciones geotermométricas con la concentración de la sílice; 3 ecuaciones utilizan un total de muestras de 23, 21 y 19 (concentración *vs.* BHT "Log SiO_2Ci"); las otras 3 ecuaciones utilizan el promedio de la concentración para 23, 21 y 19 muestras (actividad iónica *vs.* BHT "Log promSiO_2Ci"). En Tabla 25 se muestran las 12 ecuaciones; 6 ecuaciones con el logaritmo de actividades iónicas y 6 ecuaciones con logaritmo de la relación de concentración SiO_2.

La Figura 30 muestra los errores de los valores de temperatura estimados por cada ecuación del geotermómetro SiO_2, tanto con logaritmo de actividades y de concentraciones. Se visualiza una similitud en los errores normalizados más altos y bajos para cada ecuación. Al comparar los errores de los 3 geotermómetros desarrollados a partir de los logaritmos de las actividades (23, 21, 19 Log SiO_2ai), con los 3 geotermómetros desarrollados con la concentración (23, 21 y 19 Log SiO_2Ci), se comprobó la similitud. El rango de error de la ecuación con 23 muestras de las actividades "23 Log SiO_2 ai" y la ecuación de las concentraciones "23 Log SiO_2Ci" resulto entre -43.30 y 20.55 % y –42.50 y 19.70%, respectivamente. En las ecuaciones desarrolladas con 21 y 19 muestras ocurre lo mismo: para "21 Log SiO_2ai" el rango de error

fue entre -22.50 y 14.05%; en la ecuación “21 Log SiO_2Ci” fue entre -22.15 y 13.70%; en la ecuación “19 Log SiO_2ai” el rango fue entre -22.50 y 14.05%; y para la ecuación “19 Log SiO_2Ci” entre -22.01 y 13.65%. Se muestra que la diferencia de los errores (error mayor y menor) entre cada grupo de ecuación es de ~1%.

Tabla 25. Ecuaciones recalibradas con concentraciones en mg/kg del geotermómetro de SiO_2.

Ecuaciones del geotermómetro de SiO_2	
Actividad iónica de SiO_2	**Concentración de SiO_2 (mg/kg)**
23 Log SiO_2ai	23 Log SiO_2Ci
$T\,°C = \frac{946.9159}{-0.3511 - \log(aSiO_2)} - 273.15$	$T\,°C = \frac{977.1633}{4.4649 - \log(SiO_2)} - 273.15$
23 Log promSiO_2ai	23 Log promSiO_2Ci
$T\,°C = \frac{890.3586}{-0.3855 - \log(aSiO_2)} - 273.15$	$T\,°C = \frac{866.2112}{4.2708 - \log(SiO_2)} - 273.15$
21 Log SiO_2ai	21 Log SiO_2Ci
$T\,°C = \frac{1908.3012}{1.4548 - \log(aSiO_2)} - 273.15$	$T\,°C = \frac{1960.859}{6.3127 - \log(SiO_2)} - 273.15$
21 Log promSiO_2ai	21 Log promSiO_2Ci
$T\,°C = \frac{931.7806}{-0.2936 - \log(aSiO_2)} - 273.15$	$T\,°C = \frac{1384.7345}{5.2397 - \log(SiO_2)} - 273.15$
19 Log SiO_2ai	19 Log SiO_2Ci
$T\,°C = \frac{1910.1588}{1.4582 - \log(aSiO_2)} - 273.15$	$T\,°C = \frac{1972.0312}{6.3336 - \log(SiO_2)} - 273.15$
19 Log promSiO_2ai	19 Log promSiO_2Ci
$T\,°C = \frac{405.4668}{-1.2226 - \log(aSiO_2)} - 273.15$	$T\,°C = \frac{994.4178}{4.5131 - \log(SiO_2)} - 273.15$

Sin embargo, la diferencia en el valor del error normalizado más grande y pequeño para cada ecuación desarrollada a partir del promedio de las actividades (23, 21 y 19 promLog SiO_2ai), y concentraciones (23,21 y 19 promLog SiO_2Ci) es mayor al 1% del error. El rango de error en la ecuación del promedio de la actividad en 23 muestras (23 Log promSiO_2 ai) fue entre -50.80- 11.15% y la ecuación para el promedio de la concentración en 23 muestras (23 Log promSiO_2 Ci) fue entre -48.10 y 19.11%.En las ecuaciones desarrolladas con el promedio de la concentración para 21 y 19 muestras ocurre lo mismo: para “21 Log promSiO_2ai” el rango de error fue entre -50.0 y 9.2%; en la ecuación “21 Log promSiO_2Ci” fue entre -31.65 y 15.30%; en la ecuación “19 Log promSiO_2ai” el rango fue entre -90.05 y 19.30%; y para la ecuación “19 Log promSiO_2Ci” entre -43.0 y 14.45%..

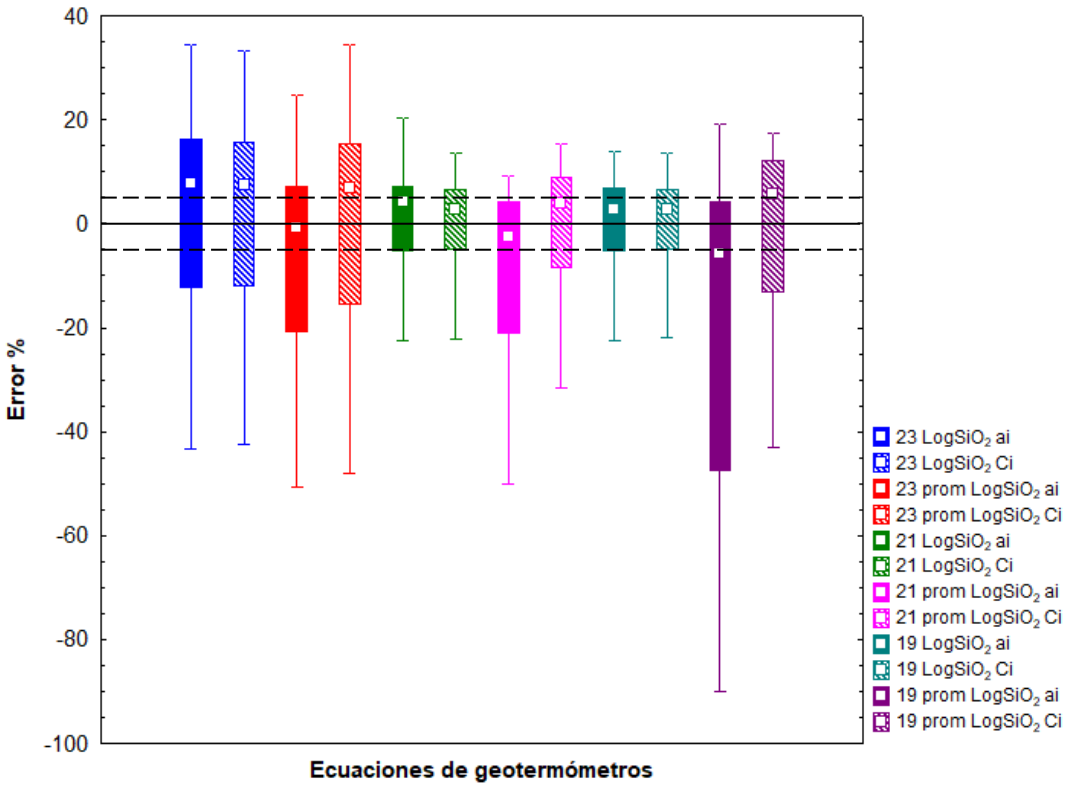

Figura 30. Gráfica de cajas y bigotes donde se visualizan los valores de errores de las temperaturas estimadas con geotermómetros de SiO_2 clásicos, y el geotermómetro recalibrado SiO_2 en el presente estudio

A continuación, en la Figura 31 se muestra la comparación de los errores en la estimación de temperaturas utilizando las ecuaciones de geotermómetros de SiO_2 clásicos (desarrollados con concentraciones) de; Fournier I, II y III de (1997), Fourier y Potter (1982); Verma y Santoyo I, II (1997), Arnorsson (2000), Verma (2000) y Nicholson (1993), con respecto a las ecuaciones geotermométricas de 19 Log SiO_2ai y 19 Log SiO_2Ci, las cuales mostraron los errores normalizados más bajos y las temperaturas más cercanas a las del fondo de pozo.

El gráfico muestra que los geotermómetros de sílice clásicos arrojan errores mayores de -20%, subestimando las temperaturas inferidas en el yacimiento. Mientras que ecuaciones, 19 Log SiO_2ai y 19 Log SiO_2Ci, presentan errores entre -20 y 15%, siendo la ecuación “19 Log SiO_2Ci” la que obtiene mejor desempeño y estimaciones de la temperatura de fondo de pozo (BHT).

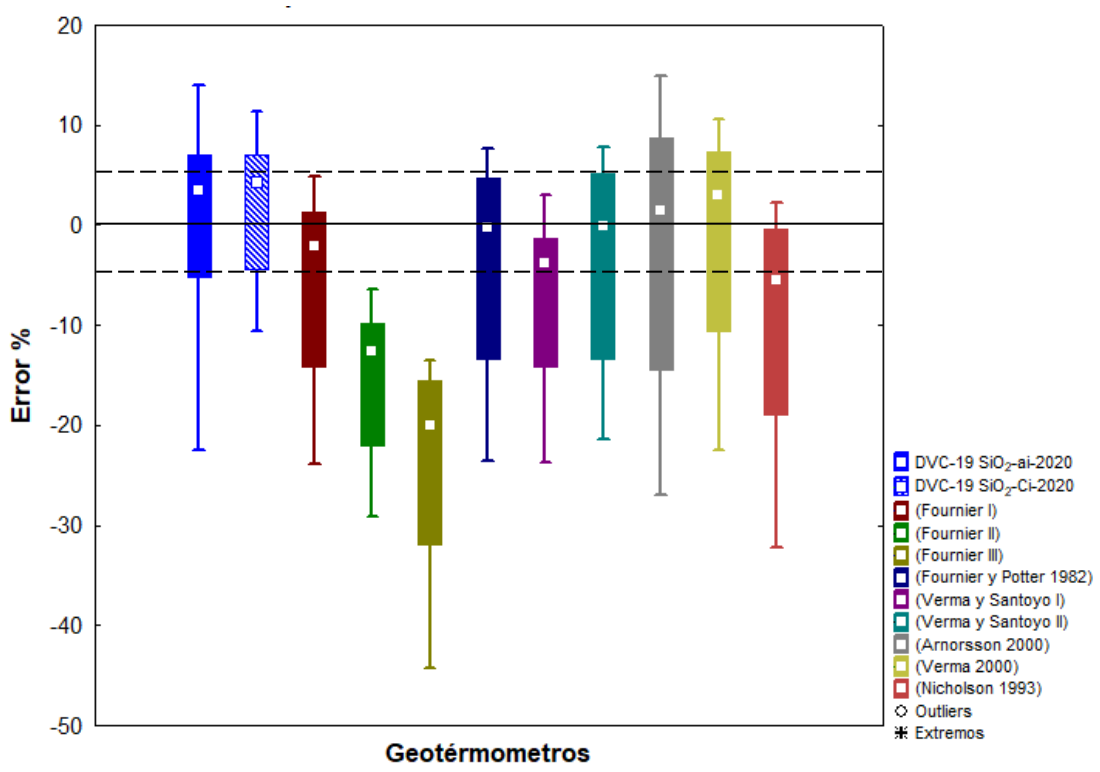

Figura 31. Gráfica de cajas donde se visualizan los valores de errores de las temperaturas inferidas con geotermómetros de SiO_2 clásicos, y los geotermómetros recalibrados para el SiO_2 del presente estudio.

La notable dispersión de errores estimados con los geotermómetros clásicos de sílice se puede atribuir a su rango de aplicabilidad que es hasta los 250°C, y a la separación de vapor; y el incremento de pH proporciona la sobrestimación de las temperaturas. En este caso la mayoría de las temperaturas de yacimiento se encuentran en rangos de entre 240-270°C por ello su aplicación quizás no sea adecuada.

.

Capítulo 5. Discusiones

Con el fin de evaluar el estado de equilibrio fluido-roca del campo geotérmico de Las Tres Vírgenes, se utilizó la composición química del agua separada producida por los pozos referida en la Tabla 9 para determinar el carácter geoquímico del agua producida por los pozos además del cálculo de las actividades iónicas en la fase acuosa de los componentes mayoritarios del fluido geotérmico del campo. Al graficar el contenido relativo de Cl-SO_4-HCO_3 de la composición química referida en la Tabla 9, las aguas se ubican en la región de "aguas maduras" clorurado-sódica, asociadas a una salmuera geotérmica totalmente equilibrada (Figura 18). Estos resultados son congruentes con los estudios geoquímicos previos realizados por: Gutiérrez y López (1984); Tello (1988, 1997, 1998, 2005); González et al. (2001); Verma (2006); y Barragán et al. (2010).

5.1 Estado de equilibrio a condiciones de yacimiento

5.1.1 Diagramas de estabilidad catiónica

Tello (2005) y Barragán et al. (2010) realizaron estudios sobre el estado de equilibrio de los fluidos geotérmicos de los pozos del Campo geotérmico Las Tres vírgenes. Ambos estudios emplearon el programa WATCH (Arnórsson, 1982) para realizar la especiación de las muestras de fluidos obteniendo los coeficientes de actividad y actividades iónicas de los cationes Na^+, K^+, Ca^{+2} y Mg^{+2} y el H^+. En el presente trabajo no se hizo uso del programa WATCH para la especiación del fluido, en este caso se utilizó PHREEQC para obtener índices de saturación. Sin embargo, se creó un logaritmo en FORTRAN basado en el artículo de Arnórsson (1982) con las ecuaciones que el programa WATCH emplea en los cálculos de coeficientes de actividad y actividades iónicas. Los coeficientes de actividad y actividades iónicas fueron calculados con la concentración de los componentes iónicos a condiciones de yacimiento.

Los valores de las actividades iónicas para los cationes antes mencionados se emplean para generar diagramas de estabilidad catiónica y mineral. Utilizándolos como valores de las razones logarítmicas para las actividades iónicas de los cationes aNa^+/aH^+, aK^+/aH^+, aCa^{+2}/aH^+ y Mg^{+2}/aH. En la Tabla 22 se muestran los valores obtenidos de las razones catiónicas en el presente estudio, y en la Tabla 26 se agrupan los resultados de las razones reportadas por Tello (2005), Barragán et al. (2010), los valores se muestran en la Figura 32.

Tabla 26. Relaciones de razones logarítmicas para los cationes aNa^+/aH^+, aK^+/aH^+, aCa^{+2}/aH^+ y Mg^{+2}/aH^+

No muestra	Pozo	T_{yac}	pH_{yac}	Log (aNa^+/aH^+)	Log (aK^+/aH^+)	Log (aCa^{2+}/ aH^+)	Log (aMg^{2+}/ aH^+)
1[a]	LV-1	257	6.35	5.33	4.32	9.91	7.35
2[b]	LV-1	257	5.40	7.26	6.23	10.54	-
7[b]	LV-3	263	6.00	7.54	6.54	10.77	-
8[a]	LV-3	263	6.75	5.70	4.71	10.38	7.59
10[a]	LV-4	264	6.79	5.83	4.86	10.74	7.66
12[b]	LV-4	264	6.50	8.25	7.25	12.50	-
13[b]	LV-5	256	6.80	8.4	7.39	13.00	-
14[a]	LV-5	256	6.55	5.56	4.54	10.45	7.62
22[b]	LV-11	245	6.30	8.14	7.17	12.39	-
23[c]	LV-11	245	6.34	5.05	4.29	9.06	6.59
24[b]	LV-13	270	5.90	7.43	6.74	11.31	-

Los superíndices en el número de muestra indican que autor reportó las razones logarítmicas [a](Tello 2005); [b](Barragán et al., 2010); [c](Viggiano, 2009).

La Figura 32a muestra la razón Na^+/H^+ y el comportamiento del catión Na en los pozos, observamos que los resultados de las razones logarítmicas de Tello (2005) con el presente estudio son muy cercanas. En este caso se puede decir que los valores de Tello (2005) y nuestro estudio muestran que la razón Na^+/H^+ en los pozos se encuentran aproximándose a la curva de saturación. Para el caso de Barragán et al. (2010) los valores de las relaciones Na^+/H^+ se encuentra alejadas de la curva, así existirá mayor concentración de Na^+ en el fluido. En la Figura 32b se visualiza la relación K^+/H^+ donde los trabajos de Tello (2005), Barragán et al. (2010) y el presente trabajo muestra un comportamiento casi idéntico al visualizado en la Figura 32a. En los tres estudios las razones Na^+/H^+ y K^+/H se reportan por encima de la curva, existiendo mayor concentración de estas relaciones, con una excepción en la muestra 1 del pozo LV-1, la cual se visualiza cercana a la curva de saturación de ambas razones logarítmicas. En la Figura 32c se muestra la relación Ca^{+2}/H^+ en donde se puede apreciar que en todas las muestras la concentración del calcio aumenta. La Figura 32d muestra la relación de la razón Mg^{+2}/H^+, en los estudios de Tello (2005), el Mg^{+2} se reporta sobresaturado, con valores de relación catiónica entre 7–8. En el presente trabajo los valores se observan más dispersos, sin embargo, el comportamiento es similar.

A pesar de que Tello (2005) y Barragán et al. (2010) utilizaron una temperatura de 250°C para realizar los cálculos de la especiación química y/o actividades, en el presente estudio se utilizaron temperaturas de fondo de pozo (variando para cada pozo), encontrando un comportamiento casi idéntico en los valores de las razones de los cationes Na^+/H^+ y K^+/H^+ en los pozos de los tres trabajos.

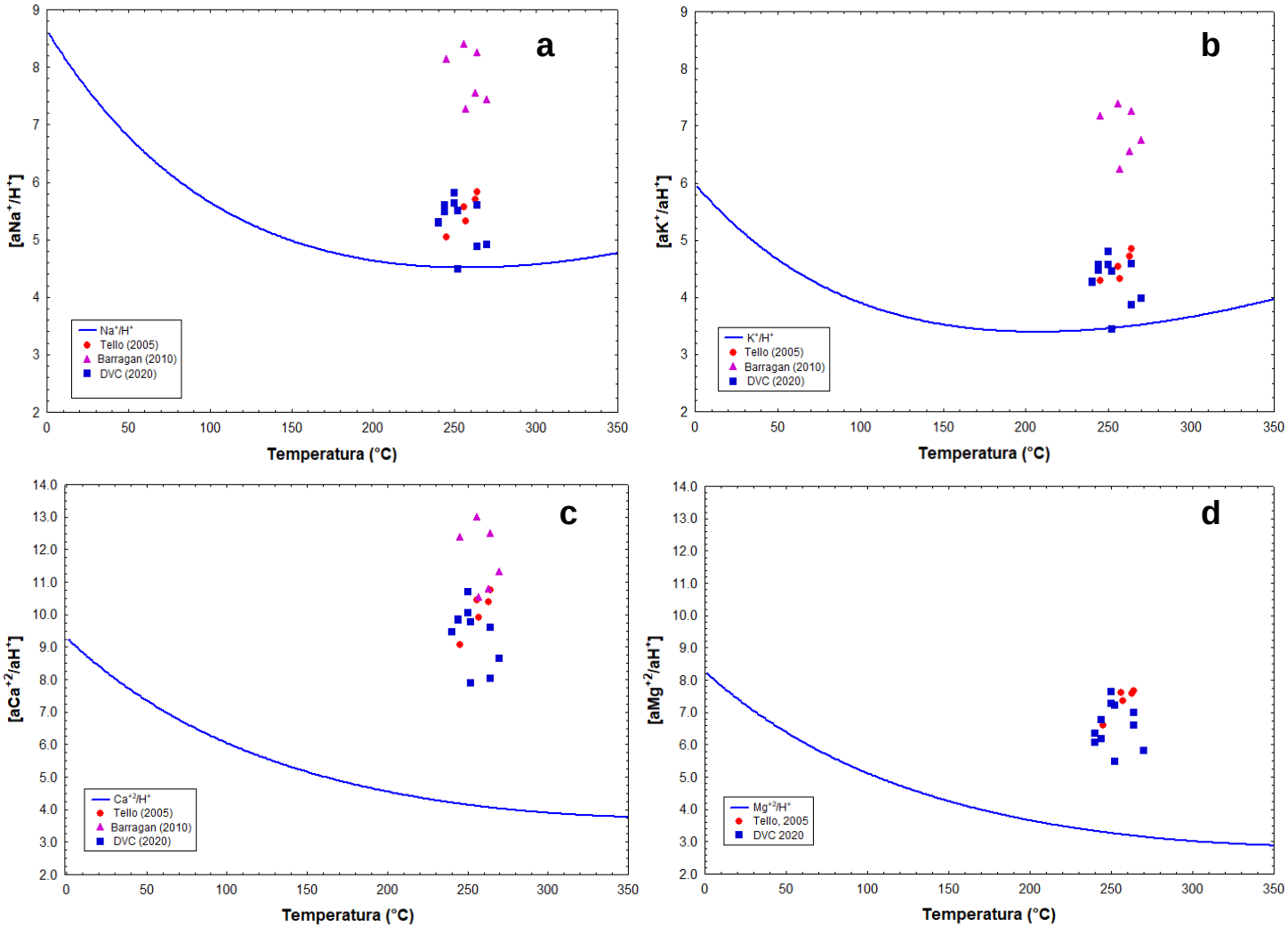

Figura 32. Logaritmo de las razones catión/protón vs. la temperatura, (a) log aNa^{+}/aH^{+}, (b) log aK^{+}/aH^{+}, (c) log aCa^{+2}/aH^{+}, (d) log aMg^{+2}/aH^{+} en pozos del campo geotérmico Las Tres Vírgenes (CGLTV).

5.1.2 Diagramas de estabilidad mineral

En el diagrama de estabilidad mineral para el sistema Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-K_2O-H_2O, Tello (2005) estima un equilibrio a 250°C para los minerales asociados a este sistema, y encontró además de la albita y microclina, la montmorillonita-Na. Barragán et. al. (2010) describió el equilibrio entre la albita y microlina también a 250°C. En este estudio la mayoría de los pozos se localizaron en la línea de equilibrio entre la albita y la microclina a una temperatura de 260°C. Sin embargo, se observa que los pozos LV-1 y LV-8 (Figura 23) caen en la línea de equilibrio entre la albita-mica (illita o moscovita), este resultado puede ser ligado a que el pozo LV-1 ha dejado de ser productor y el pozo LV-8 es un pozo reinyector, además ambos presentan entalpias menores de los 1000 KJ/mol, en donde domina la fracción líquida en el yacimiento.

Los resultados de los estudios de Tello (2005), Barragán et. al. (2010) y el presente trabajo, del CGLTV, se localizan en la línea límite de la estabilidad mineral de la albita y feldespato-K. Esto indica que ambas fases minerales controlan la relación Na/K. Truesdell et al. (1987). predice que esto sucede cuando los fluidos han alcanzado el equilibrio con los minerales hidrotermales dentro del yacimiento a temperaturas superiores a 150°C.

Los resultados del diagrama de estabilidad mineral para el sistema CaO-Al_2O_3-SiO_2-K_2O-H_2O+/-CO_2 de Tello (2005), indican que a una temperatura de 250°C los pozos se encuentran en equilibrio con la zoisita, un mineral de alteración hidrotermal baja, asociado al estancamiento de aguas geotérmicas por poca permeabilidad. Barragán et. al. (2010) indica que los valores de los pozos en este sistema se encuentran en equilibrio en el límite de la zoisita-K-feldespato a temperaturas diferentes, así para los pozos LV-1 y LV-4 es a 270/±5°C y en los pozos LV-11 y LV-13 a 290/±5°C. El presente trabajo concuerda con los resultados de Tello (2005), donde la totalidad de los pozos se encuentran en equilibrio a una temperatura de 260°C en la fase mineral de la zoisita. A grandes rasgos las fases minerales que se identificaron en los diagramas de equilibrio mineral son las mismas que han sido observadas y reportadas en estudios de petrología óptica por Viggiano (2005) y Viggiano y Romero (2004).

5.1.3 Estado de equilibrio Fluido-Roca

Utilizando el grafico propuesto por Giggenbach (1988), se estimó el estado de equilibrio fluido-roca a una temperatura entre 260-280°C (Figura 26), valor de equilibrio fluido-roca similar al reportado por Tello (2005) el cual propone que el estado de equilibrio en el yacimiento se encuentra a 280°C

5.2 Geotermómetros

5.2.1 Geotermómetros Na/K

En el presente estudio se estimaron temperaturas de los pozos con el geotermómetro basado en el logaritmo de actividades iónicas para 20 muestras (DVC 20Log Na/K-ai). Con base a los resultados de esta ecuación las temperaturas de yacimiento estimadas difieren de las reportadas por Tello (2005) y Barragán et al. (2010).

Tello (2005) implementó el geotermómetro Na/K de Fournier (1979), para estudiar las temperaturas de yacimiento para los pozos LV-1, LV-3, LV-4 LV-5 LV-8, y estimó temperaturas de 227 °C, para los pozos LV-3 y LV-8 que concordaron con los registros de temperaturas medidas en estos pozos. Sin embargo, para el caso de los pozos LV-1, LV-4 y LV-5, su geotermómetro sobrestimó la temperatura con valores de 263°C, 269°C y 263°C respectivamente. Barragán et. al. (2010) utilizaron el geotermómetro Na/K desarrollado por Nieva y Nieva (1987), y obtuvieron temperaturas de yacimiento para los pozos LV-1, LV-3, LV-4, LV-5, LV-11 y LV-13, cercanas a las registradas para los pozos LV-4 y LV-13 con 246°C y 273°C. El desempeño de este geotermómetro en los pozos restantes, LV-1, LV-3, LV-5 y LV-11 no fue eficiente debido a que sobrestimó las temperaturas por arriba de 10°C. La eficiencia del geotermómetro desarrollado en el presente estudio fue buena para los pozos LV-3, LV-4, LV-11 y LV-13 donde las variaciones de temperaturas estimadas con las temperaturas medidas solo fue ±5°C. Sin embargo, en los pozos LV-5 y LV-8 sobrestimó temperaturas por arriba de los 10°C (Tabla 27).

Tabla 27. Temperaturas estimadas por cada geotermómetro implementado por los autores antes mencionados, y los valores de las temperaturas estimadas en el presente estudio.

No muestra	Pozo	Fournier (1979)	Nieva-Nieva (1987)	DVC Log Na/K-ai (2020)	Temperatura medida
1	LV-1	263	250	247	220 [2]
8	LV-3	263	255	264	266 [2]
10	LV-4	269	255	246	250 [2]
14	LV-5	263	253	237	223 [2]
21	LV-8	227	-	244	225 [2]
23	LV-11	-	256	240	240[1]
24	LV-13	-	276	273	270 [3]

[1]Temperatura estabilizada de formación; [2]Registro de temperatura de pozo; [3]Temperatura de homogenización.

La Figura 33 visualiza el comportamiento de las temperaturas estimadas con los geotermómetros respecto a las temperaturas medidas. El geotermómetro “DVC 20Log Na/K-ai (2020)” fue el que mejor estimó las temperaturas medidas en los pozos LV-1, LV-3, LV-4 LV-5, LV-11 y LV-13. Sin embargo, en el Pozo LV-8 no mostro un buen desempeño y por ende mayor diferencia con respecto a las temperaturas medidas. Este pozo es reinyector, y tiene valores de entalpia menores a 1000 Kj/ mol, por ello la fracción liquida en el reservorio es prácticamente dominante. Se considera que este factor afecta el cálculo de la temperatura. Por otro lado, el geotermómetro de Fournier (1979) mostro una mayor diferencia de la temperatura medida en los pozos LV-1, LV-4 y LV-5. Sin embargo, para el pozo LV-8 este geotermómetro fue el que mejor desempeño tuvo. El geotermómetro de Nieva y Nieva (1987) no mostro competitividad en la estimación de temperaturas de los pozos del CGLTV. El geotermómetro “DVC 20Log Na/K-ai (2020)” tiene la mejor estimación de temperatura en el pozo LV-11 con 240°C, que es la misma temperatura media en el pozo. También en el pozo LV-13 donde la diferencia de temperatura entre la estimada y medida es solo de 3°C. (Tabla 28).

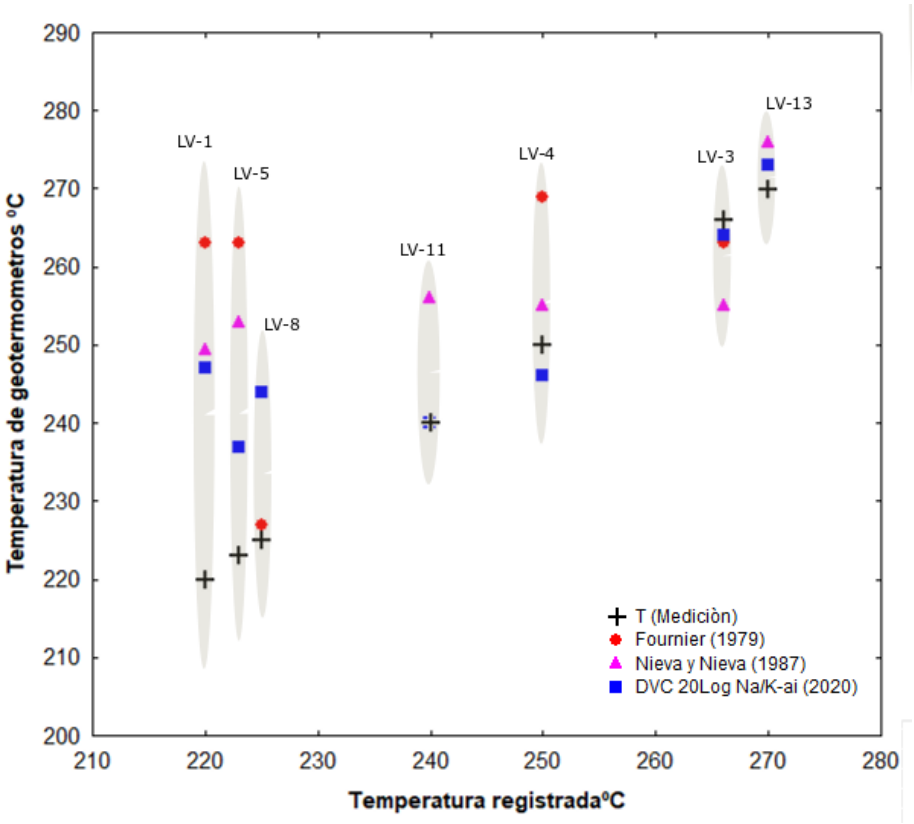

Figura 33. Gráfico de Temperaturas de yacimiento estimadas por los geotermómetros propuestos por Tello (2005); Barragán (2010) y DVC 19Log Na/K-ai (2020) vs. la temperatura registrada en el yacimiento.

La Figura 34 visualiza las curvas que representa cada ecuación geotermométrica clásica, éstas se grafican utilizando la relación ideal de concentraciones Na/K en un intervalo de 0 a 2 mol/l. La ecuación DVC 20Log Na/K-ai (2020), compara su desempeño con respecto a las ecuaciones geotermométricas clásicas. Se escogió esta ecuación debido a que presentó los valores más bajos de error normalizado entre –5.5 y 6.5%.

El comportamiento de la curva de los geotermómetros Na/K de Fournier (1979) y Nieva y Nivea (1987), implementados por Tello (2005) y Barragán et al. (2010) se aleja de las temperaturas medidas (Figura 34). Sin embargo, se observa que las ecuaciones desarrolladas por Truesdell (1976) y Díaz-González-II (2007), dan resultados similares a los valores de temperaturas estimadas con el geotermómetro recalculado. Sin embargo, estas ecuaciones no han sido implementadas para el CGLTV.

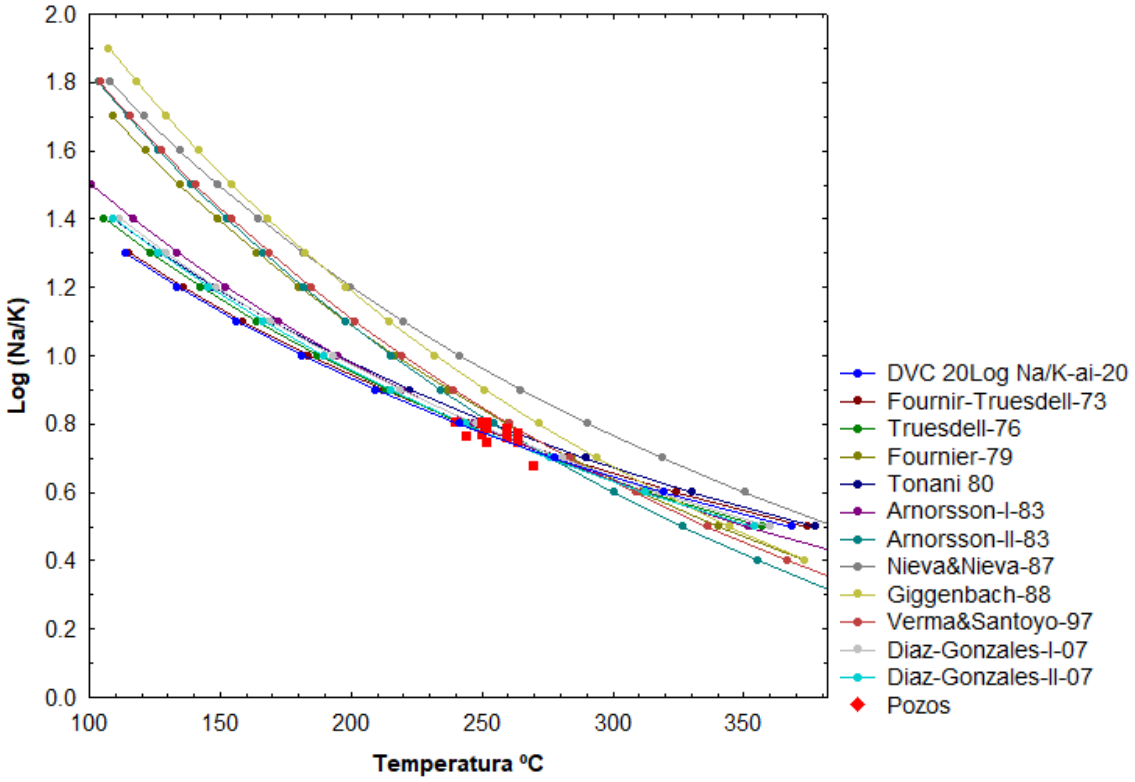

Figura 34. Comparación del desempeño del geotermómetro recalibrado con respecto a las ecuaciones de geotermómetros clásicos desarrollados a partir de la relación del logaritmo de concentración Na/K.

5.2.2 Geotermómetro de sílice

Para el caso de la ecuación geotermométrica de sílice, se implementa la ecuación "DVC 19Log SiO_2-Ci (2020)". En el caso de los geotermómetros de sílice para su máxima eficacia, se deben de tomar en cuenta los factores que se observen dentro del yacimiento tales como: valores bajos de pH en las aguas del sistema, el valor de la fracción de vapor en el yacimiento y la mezcla de aguas, ya que estos factores afectan su aplicabilidad.

Tello (2005), aplico el geotermómetro de sílice clásico desarrollado por Fournier (1977), y reportó temperaturas cercanas a la temperatura medida para los pozos LV-1, LV-3 y LV-5, con valores de 232°C, 270°C y 215°C respectivamente, y la diferencia entre la temperatura medida y la estimada fue de aproximadamente 10°C. Sin embargo, en el pozo LV-4 sobreestimó a 291°C, esto es más de 40°C con respecto a la temperatura registrada de 250°C. En el caso de Barragán et al. (2010) implementaron el geotermómetro de Fournier y Potter (1982), y obtuvieron una sobrestimación de las temperaturas entre

20-50°C, en los pozos en los pozos LV-1, LV-3, LV-4, LV-11 y LV-13, con valores de 265°C, 245°C, 270°C, 290°C y 295°C respectivamente. En el pozo LV-11, la diferencia de temperatura fue 50°C mayor con respecto a la medida En el pozo LV-5 la temperatura estimada es de 220°C, muy cercana a la temperatura medida de 223°C, por lo que este fue el único pozo en el que la temperatura se calcula eficazmente. Las temperaturas estimadas con la ecuación DVC 19Log Na/K-Ci (2020), registra mejor desempeño que el geotermómetro de Fournier y Potter (1982) en los pozos LV-11 y LV-13, con temperaturas de 273°C y 285°C respectivamente (Tabla 28).

Tabla 28. Temperaturas estimadas por cada geotermómetro clásico de SiO_2 implementados en los estudios de Tello (2005) y Barragán et al., (2010) así como los valores de las temperaturas estimadas en el presente estudio

No muestra	Pozo	Fournier (1977)	F-P-II(1982)	DVC (2020)	Temperatura medida
1	LV-1	232	265	239	220 [2]
8	LV-3	270	245	251	266 [2]
10	LV-4	291	270	271	250 [2]
14	LV-5	215	220	195	223 [2]
21	LV-8	-	-	-	225 [2]
23	LV-11	-	290	273	240[1]
24	LV-13	-	295	285	270 [3]

Donde; [1] (Temperatura estabilizada de formación) [2] (Registro de temperatura de pozo); [3] (Temperatura de homogenización

En la Figura 35 se observan las temperaturas estimadas con los geotermómetros de sílice. Se visualiza de manera más sencilla el comportamiento del geotermómetro DVC 19Log SiO_2-Ci (2020), que compite en los pozos LV-11 y LV-13. Sin embargo, también, se encuentra alejado de la temperatura registrada. La ecuación geotermométrica de Fournier y Potter (1982), tiene el peor desempeño, sobreestima temperaturas por encima de los 20°C, solo en el pozo LV-5 se aproxima al valor de temperatura medido. El geotermómetro de Fournier (1977) produce las mejores estimaciones de temperaturas, con rangos de sobrestimación de -30 a 10°C.

Para el caso del pozo LV-3 la estimación de temperatura se debe de analizar considerando que es un pozo en producción, en el que existen problemas de saturación de calcita. En este pozo el geotermómetro de Fournier (1977) estimó una temperatura más aproximada de 270°C, para una temperatura medida de 266°C y una diferencia de 4°C. Los dos geotermómetros restantes, el de este trabajo (DVC 19Log SiO_2-Ci

2020) y el de Fournier y Potter (1982), calcularon temperaturas de 251°C y 245°C respectivamente, lo que significa una subestimación de la temperatura de 14 y 20°C.

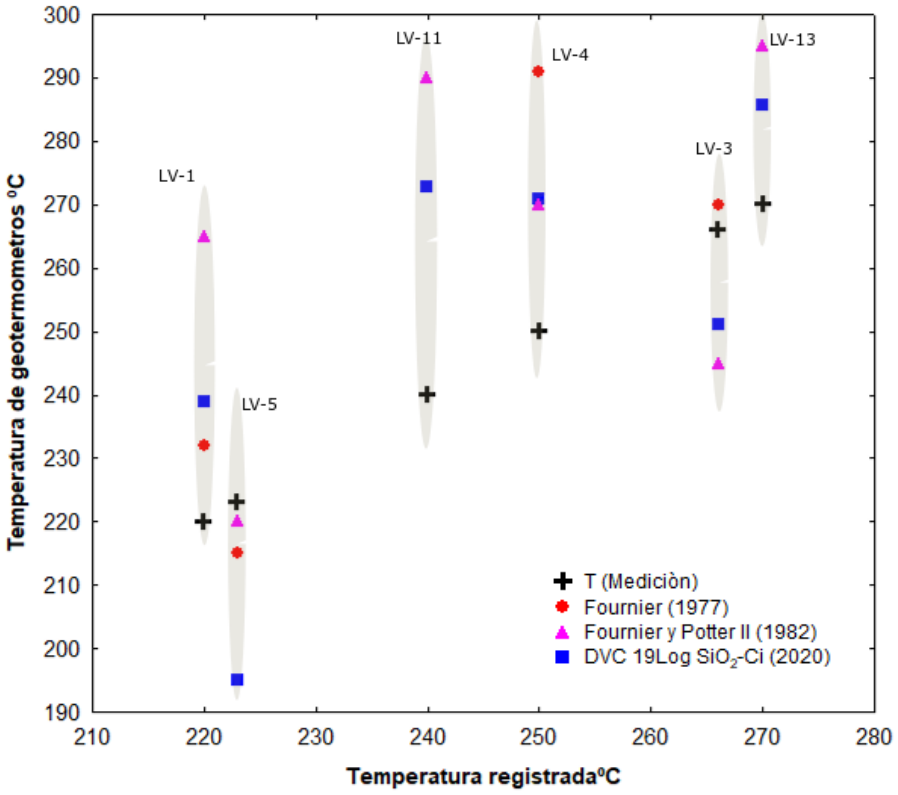

Figura 35. Temperaturas de yacimiento estimadas por geotermómetros de sílice en trabajos de Tello (2005); Barragán (2010) y DVC 19Log SiO2-Ci-(2020) versus la temperatura registrada en el yacimiento.

La temperatura estimada con los geotermómetros muestra una amplia dispersión incluso cuando se aplica un solo geotermómetro de sílice a todas las muestras en un campo geotérmico. Como fue realizado por Tello (2005), Barragán et al. (2010) y el presente estudio. Fournier (1977), Fournier y Potter (1982) entre otros autores que han desarrollado geotermómetros de sílice, sugieren razones para justificar las discrepancias entre las temperaturas calculadas y las medidas en los pozos, entre las cuales que se mencionan: la mezcla de diferentes tipos de fluidos, ganancia o pérdida de fase de vapor en el yacimiento, reequilibrio durante la ascensión a la superficie, precipitación y disolución.

Capítulo 6. Conclusiones

- Tello (2005) basado en el diagrama de estabilidad mineral para el sistema CaO-Al_2O_3-SiO_2-MgO-H_2O+/-CO_2, determinó que la fase mineralógica que gobierna la composición química de los fluidos del yacimiento es la zoisita, debido al calcio, que es su principal constituyente. Los resultados de este estudio concuerdan con Tello (2005) y lo publicado por Viggiano (2009) quien llegó a la misma conclusión a partir de observaciones petrográficas.

- Este trabajo concuerda con Viggiano (2009), en que el diagrama de estabilidad mineral para el sistema NaO_2-Al_2O_3-SiO_2-K_2O-H_2O está constituido por la asociación mineralógica de Na-montmorillonita, caolinita, muscovita albita y microclina. Estos minerales también controlan las concentraciones de sodio (Na) y potasio (K) en los fluidos.

- En el diagrama de estabilidad mineral la localización de las relaciones catiónicas de las muestras, en el límite de estabilidad mineral entre la albita y microclina, indica condiciones de equilibrio cuasiestable a temperaturas de 260°C. Además de sustentan las temperaturas obtenidas mediante el desarrollo y aplicación del geotermómetro recalibrado.

- Las temperaturas calculadas con base al geotermómetro desarrollado utilizando el logaritmo de actividades iónicas para los cationes Na y K, presentan una mejor estimación de la temperatura del yacimiento (donde se logró obtener errores normalizados menores al 5% y esto se vea reflejado en mejoras a la estimación de temperatura de entre 5 a 10 °C) con respecto a geotermómetros clásicos, basados en la concentración del componente, con esto también se prueba que las ecuaciones geotermométricas basadas en las temperaturas de fondo de pozo brindan otro camino por el cual se puede conocer la temperatura de un yacimiento geotérmico en producción.

- El presente estudio tiene una limitación a considerar: la poca información geoquímica y de producción con que se contó para el desarrollo del estudio, esto afecta en la certidumbre de las ecuaciones recalibradas. Si se tuviera acceso a una base de datos histórica de los últimos 10-15 años con información completa se podría desarrollar ecuaciones geotermométricas con errores aún menores y más confiables.

- Los resultados de la presente investigación aportan otro camino para estimar la temperatura de yacimiento en campos geotérmicos actualmente en producción al desarrollar geotermómetros de solutos basados en las actividades químicas de las especies de fluidos geotérmicos y con ello, mantener un monitoreo continuo del estado termodinámico-químico del yacimiento, desarrollar modelos 2D y 3D del campo de concentraciones en el yacimiento y, también como una buena herramienta geoquímica para complementar estudios encaminados a identificar nuevas áreas con potencial geotérmico para incrementar el potencial actual de campos geotérmicos en explotación, como lo es el caso del campo geotérmico Las Tres Vírgenes.

Literatura citada

Aggarwal, P., Gat, J., Froehlich, K. O., Kharaka, Y. K., y Mariner, R. H. 2005. In isotopes in the water cycle. En: Aggarwal, Pradeep K., Gat, J.R., Froehlich, Klaus F. (Eds.) Geothermal systems. Springer Netherlands. pp. 243-270.

Almirudis, E., Santoyo, E., Guevara, M., Paz M. F., y Portugal, E. 2018. Chemical and isotopic signatures of hot springs from east-central Sonora State, Mexico: A new prospection survey of promissory low-to-medium temperature geothermal systems. Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, 35(2),116-141.

Antayhua Vera, Y. T. 2017. Caracterización Sismológica, Aeromagnética y Magnetotelúrica Del Campo Volcánico y Geotérmico de Las Tres Vírgenes (B.C.S.). Tesis de doctorado. Universidad Autónoma de México. Ciudad de México. 255 p.

Ármannsson, H. 2012. Geochemical Aspects of Geothermal Utilization. En: Letcher T. (Ed). Comprehensive renewable energy. Elservier. Reykjavik, Iceland. pp. 95-164.

Arnórsson, S. 1983. Chemical equilibria in Icelandic geothermal systems—Implications for chemical geothermometry investigations. Geothermics, 12(2-3), 119-128.

Arnórsson, S. 2000a. The quartz- and Na/K geothermometers: I. New thermodynamic calibration, in Proceedings of the World Geothermal Congress 2000, Kyushu-Tohoku, Japan, 929-934.

Arnórsson, S. (ed.), 2000c: Isotopic and chemical techniques in geothermal exploration, development and use. Sampling methods, data handling, interpretation. International Atomic Energy Agency, Vienna, 351 p.

Arnórsson, S., Gunnlaugsson E. 1983. The chemistry of geothermal waters in Iceland II: Mineral equilibria and independ variables controlling water compositions. Geochimica et Cosmochimica Acta, 47, 547-566.

Arnórsson, S., Gunnlaugsson E. 1985. New gas geothermometers for geothermal exploration calibration and application. Geochimica et Cosmochimica Acta, 49, 1307-1325.

Arnórsson, S., Óskarsson, N. 2007. Molybdenum and tungsten in volcanic rocks and in surface and <100 ºC ground waters in Iceland. Geochimica et Cosmochimica Acta, 71(2), 284-304.

Arnórsson, S., Svavarsson, H. 1985. Application of chemical geothermometry to geothermal exploration and development. Geothermal Resources Council, Trans. 9,293-298.

Arnórsson, S., Sigurdsson, S., Svavarsson, H. 1982. The chemistry of geothermal waters in Iceland. I. Calculation of aqueous speciation from 0 to 370 ºC. Geochimica et Cosmochimica Acta, 46(9), 1513-1532.

Arnórsson, S., Gunnlaugsson, E., Svavarsson, H. 1983. The chemistry of geothermal waters in Iceland. III. Chemical geothermometry in geothermal investigations. Geochimica et Cosmochimica Acta, 47(3), 567-577.

Arnórsson S., Bjarnason J.Ö., Giroud, N., Gunnarsson I., Stefánsson A. 2006. Sampling and analysis of geothermal fluids. Geofluids 6(3), 203-216.

Avellán, D. R., Macías, J. L., Arce, J. L, Jiménez, H. A., Garduño, M. V., Sosa, C.G., Bernal, J.P., López, L. H., Rocha, V. Rangel, E. 2018. Eruptive chronology and tectonic context of the late Pleistocene Tres Vírgenes volcanic complex, Baja California Sur (México). Journal of Volcanology and Geothermal Research. pp. 100–125.

Avellán, D. R., Macías, J. L., Arce, J. L., Saucedo G. R., Garduño M. V. H., Jiménez H. A., Sosa, C. G., Cisneros, G., Bernal, J. P., Layer, P. W., García S., L., Reyes A, G., Rangel, E., Navarrete, J. A., López L., H. 2019. Geology of the late Pleistocene Tres Vírgenes Volcanic Complex, Baja California Sur (México). Journal of Maps, pp 1–11.

Atwater, T. 1989. Plate tectonic history of the northeast Pacific and western North America. Reviews of Geology Society of America. pp. 21–72.

Axelsson, G. 2016. Nature and assessment of geothermal resources. Short course La Geo group Cel. pp. 1-23

Barragán, R.M., Iglesias, E., Arellano, V.M., and Ramírez, M. 2010. Fluid-Mineral equilibrium at Las Tres Vírgenes B.C.S. (México) Geothermal Reservoir. Geothermal Resources Transactions. 34. pp. 1-5

Benavente O.M. 2010. Actividad hidrotermal asociada a los complejos volcánicos Planchón-Peteroa y Descabezado Grande-Quizapu-Cerro Azul, 36°S y 37°S, zona volcánica sur, Chile. Memoria de Licenciatura en Geología. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas.

Bentón, A., García, F., Silis, J., & Cruz, S. 2011. Estudio hidrogeológico de la cuenca de Las Tres Vírgenes, B.C.S. Gerencia de proyectos termoeléctricos, CFE.

Benjamin, T., Charles, R., Vidale, R. 1983. Thermodynamic parameters and experimental data for the Na-K-Ca geothermometer. Journal of Volcanology and Geothermal Research. 15 (1-3). 167-186

Bethke, C.M. 2008. Geochemical and Biogeochemical Reaction Modeling. Cambrige University Press, United Kingdom.

Birkle, P., Portugal, M.E., Barragán, R.M. 2010. Chemical-Isotopic evidence for the origin and evolution of geothermal fluids at the Las Tres Vírgenes Geothermal Field, B.C., NW-México. In Proceedings World Geothermal Congress. Bali-Indonesia. 25–29 April,2010.

Brimhall, H. G. y Crerar, A. D. 1987. Ore fluids: magmatic to supergene. Reviews in Mineralogy. pp. 235-254.

Casallas Moreno, K. L. 2019. Estructura del subsuelo en sectores dentro y fuera del campo geotérmico Las Tres Vírgenes, B.C.S., a partir de exploración sísmica y gravimétrica. Tesis de maestría en ciencias de la Tierra. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, B.C. 89 p.

Çengel, Y. A., y Boles, M. A. 2007. Termodinámica. MCGRAW-HILL, México. pp. 963-967.

Conly, A.G., Brenan, J.M., Bellon, H., Scott, S. D. 2005. Arc to rift transitional volcanism in the Santa Rosalía Region, Baja California Sur, Mexico. Journal of Volcanology Geothermal Resources. 142, 303–341.

Craig, H. 1961. Isotopic Variations in Meteoric Waters. Science, 133(3465) pp. 1702-1703. DOI: 10.1126/science.133.3465.1702

Davis, A. P., Michaelides E.E. 2009. Geothermal power production from abandoned oil wells. Energy, 34, 866-872.

Delany, J.M., Nesbitt, H.W., y Bird, D.K .1978. Summary and critique of the thermodynamic properties of rock forming minerals. American Journal of Science, v. 2784, pp. 1-229.

Del Rio, S. R., Ochoa L., L., Ruiz, J., Eastoe, C., Meza, F. D., Zuñiga, H., Mendívil, Q. H., y Quintanar R., F. (2013). Geology, stable isotope, and U-Pb geochronology of the Mariquita porphyry copper and Lucy Cu-Mo deposits, Cananea district, Mexico: A contribution to regional exploration. Journal of Geochemical Exploration, 124, 140–154.

Díaz González, L. 2008. Desarrollo de nuevas herramientas estadísticas y geotermométricas para la industria geotérmica. Tesis de Doctorado en Energía. Universidad Nacional Autónoma de México. 65 p.

Díaz, G. L., Santoyo, E., Reyes R.J. 2008. Tres nuevos geotermómetros mejorados de Na/K usando herramientas computacionales y geoquimiométricas: aplicación a la predicción de temperaturas de sistemas geotérmicos. Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, 25 (3), 465-482.

DiPippo, R. y Renner, J. L. 2014. Geothermal Energy. En: Letcher T. (Ed.), Future Energy: Improved, Sustainable and Clean Options for Our Planet. Elsevier. Oxford, England. pp. 471-492.

D'Amore, F., Fancelli, R., Caboi, R. 1987. Observations on the application of chemical geothermometers to some hydrothermal systems in Sardinia. Geothermics. 16(3), 271-282

D'Amore, F., Arnórsson, S. 2000. Geothermometry, in Arnórsson, S. (ed.), Isotopic and Chemical Techniques in Geothermal Exploration, Development and Use. Vienna, International Atomic Energy Agency, pp. 152-199.

Ellis, A. J. 1959. The solubility of calcite in carbon dioxide solutions. American Journal of Science. 257. pp. 354-365.

Fletcher, J. M., Grove, M., Kimbrough, D., Lovera, O., Gehrels, G. E. 2007. Ridge-trench interactions and the Neogene tectonic evolution of the Magdalena shelf and southern Gulf of California: Insights from detrital zircon U-Pb ages from the Magdalena fan and adjacent areas. Bulletin of the Geological Society of America. 119(11–12), 1313–1336.

Fournier, R.O., Truesdell, A.H. 1973. An empirical Na-K-Ca geothermometer for natural waters. Geochimica et Cosmochimica Acta. 37(5), 1255-1275.

Fournier, R.O. 1977. Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems. Geothermics, 5. pp. 41-50.

Fournier, R.O. 1979. A revised equation for the Na/K geothermometer: Geothermal Resources Council, Transactions. 3, 221-224.

Fournier, R.O., Potter R.W. 1982. A revised and expanded silica (quartz) geothermometer. Geothermal Resources Council Bulletin. 11 (10), 3-12.

Fridleifsson, G.Ó., Elders W.A. 2005. The Iceland Deep Drilling Project: A search for deep unconventional geothermal resources. Geothermics, 34, 269-285.

Garduño, M.V.H., Vargas, L.H., Campos, E.J.O. 1993. Preliminary geologic studies of Sierra El Aguajito, Baja California, Mexico: a resurgent-type caldera. Journal of Volcanology Geothermal Research, 59 (1–2), 47–58.

Garrels, R.M., y Christ, C.L. 1965. Solutions, Minerals, and Equilibria. Harper and Row, N.Y., 450 p.

Giggenbach, W.F. 1988. Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Ca-Mg geoindicators. Geochimica et Cosmochim. Acta, 52, pp. 2749-2765

Giggenbach, W. F. 1991. Chemical techniques in geothermal exploration, in Applications of Geochemistry in Geothermal Reservoir Development. F. D'Amore Ed., UNITAR/UNDP Centre on Small Energy Resources. United Nations Institute for Training and Research, pp. 119-144.

González, P.E., Tello, H.E., Verma, M.P. 2001. Características geoquímicas de las aguas del reservorio del sistema hidrotermal actual de Lastres Vírgenes, Baja California Sur, México. Ingeniería Hidráulica en México, XVI (1), pp. 47-56.

Gutiérrez, N.L.C.A. 1990. Litología mineralogía y Geotermometría del pozo LV-2, Las Tres Vírgenes, B.C.S. Geotermia, Revista Mexicana de Geoenergía, 6 (2), pp. 185-201.

Gutiérrez, N. L.C.A. 2012. Update of the geothermal electric potential in Mexico. Geothermal Resources Council Transactions. 36, 671-677.

Gutiérrez, N. L.C.A. 2019. Current status of geothermal-electric production in Mexico, IOP Conf. Ser.: Earth Environmental Sciencie. 249.

Güleç, N. 2013. Isotope and gas geochemistry of geothermal systems. IFC (International Finance Corporation), Developers workshop. IGA Academic report, num. 0112-2013.

Hanor, J. S. 1979. Sedimentary genesis of hydrothermal fluids. In Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits. En: HL Barnes (Ed). John Wiley and Sons. New York, 68 p.

Helgeson, H.C. 1968. Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions I. Thermodynamic relations. Geochimica et Cosmochimica Acta. 32 (8), 853-877

Helgeson, H. C. 1969. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. American Journal of Science. 267, 729-804.

Helgeson, H.C. 1970. A chemical and thermodynamic for ore deposition in hydrothermal systems. Mineralogical Society of America, Special Paper No. 3, 155-186.

Helgeson, H.C. 1984. Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. II. Rate constants, effective surface area, and the hydrolysis of feldspar. Geochimica et Cosmochimica Acta, 48 (12), 2405-2432.

Henley, R. W., and Ellis, A. J. 1983. Geothermal systems ancient and modern, a geochemical review. Earth Science Reviews, 19, 1-50.

Henley, R. W., Truesdell A. H., Barton P. B., Whitney, J. A. 1984. Fluid-mineral equilibria in hydrothermal systems. Review in Economic Geology, 267 p.

IGME, (Instituto geológico y minero de España).1985. Análisis metodológico de las técnicas geoquímicas empleadas en prospección geotérmica. Madrid, España: Autor. pp. 87-89.

Lermo, J., Vargas, A., Urban, E., Rodrìguez, H., Nùñez, F., Espatia, G. 2010. Estudio de sísmica pasiva en Las Tres Vírgenes, BCS, Periodo 2010, Instituto de Ingeniería, UNAM [Proyecto CFE-DEV-DGF-TV-25-10]. Gerencia de Proyectos Geotermoeléctricos, Departamento de Exploración, Comisión Federal de Electricidad, México

Libbey, R., Williams J. A. 2016. Lithogeochemical approaches in geothermal system characterization: An application to the Reykjanes geothermal field, Iceland. Geothermics, pp. 61-80.

Lonsdale, P. 1991. Structural patterns of the Pacific floor offshore of Peninsular California, The Gulf and Peninsular Provinces of the Californias. In: Dauphin, J.P., Simoneit, B.R.T. (Eds.). America Association Petrology Geol. Memories 47, pp. 87–125.

López, H. A. 1998. Síntesis geológica de la zona geotérmica de Las Tres Vírgenes B.C.S. México. Geotermia, Revista Mexicana de Geoenergía, 14, pp. 3-14.

López, H. A., Casarrubias, U.Z., and Leal, H.R. 1993. Estudio geológico regional de la zona geotérmica de Las Tres Vírgenes B.C.S.: Internal Report No OLG/BC/002/93, CFE.

López, H.A., Robin, C., Cantagiel, J.M. y Vincent, P. 1989. Estudio geoquímico mineralógico y edades radiométricas de la zona de Las Tres Vírgenes, B.C.S. Implicaciones de equilibrio. CFE.GPG. Reporte interno 5/89, 50 p.

López, H.A., García G., Arellano G.V. 1995. Geothermal exploration at Las Tres Vírgenes B.C.S., México. Proceedings World Geothermal Congress, Florencia,2, pp. 707-712.

Lorenzo, P. C., Soto, P. J. 2013. Sismicidad en el complejo volcánico de Las Tres Vírgenes, B. C. S. Geotermia, 26(1), 34–43.

Macías, V. J.L., Arce, J.L., Garduño, V.H., Avellán, D.R., García, L., Reyes, G., Rangel, E., Saucedo, R., Cisneros, G., Navarrete, J.A. 2012. Estudio de estratigrafía y geología del Complejo Volcánico Tres Vírgenes, B.C.S. [Informe Final DEX-DGL-TV-17-11]. Comisión Federal de Electricidad 104 p.

Macías, V., J. L., Jiménez, S., E. 2012. Actualización vulcanológica del complejo de Las Tres Vírgenes, BCS. Geotermia, 26(1), 26–28.

Macías, V. J. L., Jiménez, S., E. 2013. Estudio de Estratigrafía y Geología del Complejo Volcánico Tres Vírgenes, B.C.S. Geotermia, 26(1), 14–23.

Marini, L. 2000. Geochemical techniques for the exploration and explotation of geotermal energy. Applied Geochemistry, Dipartimento per lo Studio del Territorio e delle sue Risorse, Universita degli Studi Genova, Italia. pp. 35- 82.

Kula, C. M. 2012. Introduction to Geochemistry: Principles and Applications 1st Edition. Wiley-Blackwell. Oxford, United Kindom.

Mock, J.E., Tester J.W., Wright P.M. 1997. Geothermal energy from the earth: It's potential impact as an environmentally sustainable resource. Annual Review of energy and the Environment. 22, 305-356.

Negrete, A. R., Cañon, T. E. 2008. Post-subduction volcanism in the Baja California Peninsula, Mexico: the effects of tectonics reconfiguration in volcanic systems. Lithos 102, 392–414.

Neumann, F., Negrete A. R., Harris R.N., Contreras J., Sclater J.G., González-Fernández A. 2017. Systematic heat flow measurements across the Wagner Basin, Northern Gulf of California. Earth Planet. Science Letters, 479, 340-353.

Nicholson, K. 1993. Geothermal Fluids Chemistry and Exploration Techniques, Springer Heidelberg, New York. pp. 180-213.

Nieva, D. y Nieva, R. 1987. Developments in geothermal energy in Mexico. Part twelve: a cationic geothermometer for prospecting of geothermal resources. Heat Recovery System and CHP, 7 (3), 243-258.

Nordstrom, D.K. y Ball, J.W. 1985. Geochemical thermodynamics. Blackwell Scientific Publications. 477 p.

Ortiz, P. I., Lorenzo P. C. 2009. Quince años de monitoreo sísmico en el campo geotérmico de Las Tres Vírgenes, B.C.S. Geotermia, 22(2), 28–34.

Pandarinath, K., Domínguez, D., H. (2015). Evaluation of the solute geothermometry of thermal springs and drilled wells of La Primavera (Cerritos Colorados) geothermal field, Mexico: A geochemometrics approach. Journal South America Earth Sciencie. 62, 109–124.

Pérez, José. L. 2017. Estudio de microsismicidad en la caldera La Reforma del complejo volcánico Las Tres Vírgenes, Baja California Sur, México. Tesis de maestría en ciencias de la Tierra. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, B.C. 101 p.

Petroquimex. 2018. Consultados el 8 agosto de 2020, de https://petroquimex.com/estado-de-la-energia-geotermica-en-mexico

Portugal, E., Birkle, P., Barragán, R.M., Arellano, V.M., Tello, H.E., Tello, L. M . 2000. Hydrochemical isotopic and hydrogeological conceptual model of the Las Tres Vírgenes geothermal field, Baja California Sur, México: Journal of Volcanology and Geothermal Research, 101, 223-244.

Prol-Ledesma, R. M., Arango G., C., Torres V., M. A. 2016. Rigorous Analysis of Available Data from Cerro Prieto and Las Tres Virgenes Geothermal Fields with Calculations for Expanded Electricity Generation. Natural Resources Research, 25(4), 445–458.

Ranking de Think Geoenergy. 2019. Consultado el 8 de agosto de 2020 de https://www.thinkgeoenergy.com/global-geothermal-capacity-reaches-14900-mw-new-top10-ranking/

Reed, M.H. y Spycher, N. 1984. Calculation of pH and mineral s equilibria in hydrothermal waters with application to geothermometry and studies of boiling and dilution. Geochimica et Cosmochimica Acta. 48, 1479-1492.

REN21. 2020. Renewables 2020 Global status report, París: REN21, pp. 92-98.

Reyna, A. A. 2019. Monitoreo geoquímico de yacimientos geotérmicos de México para evaluar su estado térmico actual: El caso de Las Tres Vírgenes BCS. y Los Humeros, Pue. Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma de Guerrero, Taxco, Gro. 80 p.

Romo, J. M., Gutiérrez N., L. C., Sánchez C. C., González A. N., García G., A. 2018. 2017 Mexico Country Report. IEA Geothermal.

Saemundsson, K. 2013. Geothermal Systems in Global Perspective. Technical report. Iceland GeoSurvey, Reykjavik.

Santoyo, G., E., Torres A. I. S. 2010. Escenario Futuro De Explotación De La Energía Geotérmica: Hacia Un Desarrollo Sustentable. Digital Universitaria, 11 (26), 3- 8.

Sanyal, S.K. 2010. Future of geothermal energy. Proc. Thirty-Fifth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering, Stanford University, Stanford, California, 6 pp.

Sawlan, M. G. 1986. Petrogenesis of late Cenozoic volcanic rocks from Baja Califronia Sur, Mexico. Ph.D. Thesis. University of California. Santa Cruz, California. 174 p.

Schmidt, E. K. 1975. Plate tectonics, volcanic petrology, and ore formation in the Santa Rosalia area, Baja California, Mexico. Masteŕs thesis. University of Arizona. Tucson, Arizona. 194 pp.

Scibold, E. and Berger W. H. 1982. The Sea Floor. An Introduction to Marine Geology. New York.Springer-Verlag., 288 p.

Soto, P. J., Lorenzo, P. C.2001. Sismicidad en el complejo volcánico de Las Tres Vírgenes. B. C. S. Geotermia 26 (1), 34–43.

Stober I. y Bucher K. 2013. Geothermal Energy: From Theoretical Models to Exploration and Development. New York: Springer-Verlag., 291 p.

Stock, J.M., Hodges, K.V. 1988. Pre-Pliocene extension around the Gulf of California and the transfer of Baja California to the Pacific plate. Tectonics 8 (1), 99–115.

Stock, J.M., Lee, J. 1994. Do microplates in subduction zones leave a geological record?. Tectonics 13 (6), 1472–1487.

Suárez, A., Bundschuh J, Samaniego F. 2014. Assessment of submarine geothermal resources and development of tools to quantify their energy potentials for environmentally sustainable development. J Clean Prod 83, 21–32.

Tello, H.E. 1988. Hidrogeoquímica de la zona geotérmica de Las Tres Vírgenes, B.C.S. C.F.E. Gerencia de Proyectos Geotermoeléctricos. Informe 9-88. Morelia, Michoacán, México. 24 p.

Tello, H.E. 1992. Composición química de la fase liquida a descarga total y condiciones de reservorio de pozos geotérmicos de Los Humeros, Puebla, México. Geofísica Internacional. 31 (4), 383-390.

Tello, H.E. 1994. Caracterización geoquímica de agua y gases de Los Humeros, Pue., 1: Implicaciones de equilibrio. CFE.GPG. Depto. De Exploración. Infonne GQ-OlO- 94. Inédito. Morelia, Michoacán, México. 35 p.

Tello, H.E. 1996. Modelo geoquímico preliminar del campo geotérmico de Las Tres Vírgenes, B.C.S. Informe OIY-TV-10-96. CFE. 36 p. Reporte Inédito.

Tello, H.E. 1997. Estudio geoquímico e isotópico para definir la génesis del reservorio de Las Tres Vírgenes B.C.S. UNAM-DEPFl. Seminario Doctoral II. 40 p.

Tello, H.E. 1998. Estudios geoquímicos e isotópicos para definir la génesis del reservorio de Las Tres Vírgenes, B.C.S. UNAM. Facultad de Ingeniería, México. 36 p.

Tello, H.E. 2005. Estado de equilibrio soluto-mineral saturación de minerales de alteración en fluidos geotérmicos de alta temperatura de México. Tesis Doctoral en ingeniería. Universidad Autónoma de México. 294 p.

Tello, H.E., Verma, M.P., González P.E. 2005. Geochemical Characteristics of Reservoir Fluids in the Las Tres Vírgenes, BCS. Mexico: Proceedings World Geothermal Congress 2005 Antalya, Turkey, 24-29 April 2005.

Tonani, F. 1980. Sorne remarks on the application of geochemical techniques in geothermal exploration. Proceedings, Adv. Eur. Geoth. Res., Second Symp., Strasbourg, pp. 428-443.

Toth, A., Bobok, E., Toth, A., y Bobok, E. 2017. What Is Geothermal Energy?, Flow and Heat Transfer in Geothermal Systems, pp. 1-19

Truesdell, A.H. 1976. Summary of Section III. Geochemical techniques in exploration: Proceedings 2nd Symposium on the development and use of geothermal resources, San Francisco, 1, 837-844.

Truesdell, A.H., y Henley, R.W. 1982. Chemical Equilibria in the Cerro Prieto Hydrothermal Fluid; Proc. 4th Symposium on the Cerro Prieto Geothermal Field. CFE Guadalajara, Mexico, Report (in press).

Truesdell, A.H. y Jones, B.F. 1974. WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters. U.S. Geological Survey, Joumal of Research. March-April, 2, 233-248.

Vargas, L.H. y Garduño, M.V.H. 1988. Estudio geológico-geotérmico del Aguajito, B.C.S. CFE. GPG. Departamento de Exploración. Informe 18-88. Morelia, Michoacán, México. 32 p.

Venegas, S. S., Arredondo F., J., Ramírez Silva, G., Flores A., M., Ramírez M., M. 2006. Monitoreo sísmico durante la estimulación ácida de los pozos LV-4 y LV-13 del campo geotérmico de Las Tres Vírgenes, BCS, México. Geotermia, 19(2), 13–22.

Velasco, T. F., Guevara, M., Verma, S.P. 2001. Evaluation of concentration data in Geochemical Reference Materials. Chemie der Erde, 61, 69-91.

Verma, P.M. 1997. Thermodynamic classification of vapor and liquid dominated reservoir and fluid geochemical parameter calculations. Geofisica internacional. 36 (3), 12 p.

Verma, P.M. 1998. Improved concentration data in two international geochemical reference materials (USGS basalt BIR-1 and GSJ peridotite JP-1) by outlier rejection. Geofísica Internacional, 37, 215-250.

Verma, P.M. 2000. Revised quartz solubility temperature dependence equation along the water-vapor saturation curve: Proceedings world Geothermal Congress 2000 Kyushu-Tohoku, Japan, 1927-1932.

Verma, P.M. 2003. QrtzGeother: A computer Program for the Quartz Solubility Geothermometer in moderately Saline Brines up to 370°C. Geothermal Resources Council Transactions, 27, 341-345.

Verma, P.M., Santoyo, S. 1997. New improved equations for NaIK, Na/Li and SiO_2 geothermometers by outlier detection and rejection. Journal of Volcanology. Geothermal Resources, 79, 9-23.

Verma, P.M., Pandarinath K., Santoyo E. 2008. SolGeo: A new computer program for solute geothermometers and its application to Mexican geothermal fields. Geothermics, 37, 597-621.

Verma, P.M., Tello, H.E., Arellano, G.V. y Nieva, D.1998. Acidic fluid in Los Humeros geothermal reservoir: A preliminary outlook, Proc. Twenty-Third Workshop on Geothermal Reservoir Engineering, University of Stanford, enero 26-28.

Verma, P. M., Pandarinath K., Santoyo, E., González, P.E., Torres A. I.S., Tello, H. E. 2006. Fluid chemistry and temperatures prior to exploitation at the Las Tres Vírgenes geothermal field, Mexico. Geothermics, 35, 156-180.

Viggiano, G.J.C. 1992. El pozo desviado LV-2A (Las Tres Vírgenes, B.C.S.): Petrología e Interpretación. Geotermia, Revista Mexicana de Geoenergía 8 (3), 373–394.

Viggiano, G.J.C. 1998. Paragénesis de la mineralogía hidrotermal, C.G. Tres Vírgenes. B.C.S. CFE. GPG. Informe JP-LTV-012-98. Morelia, Michoacán, México. 32 p.

Viggiano, G.J.C. 2001. Descripción Petrográfica de muestras de canal del pozo Lv-11, C.G. Tres Vírgenes. B.C.S. CFE. GPG. Depto. De Exploración. Comunicación de Geología 02/01. 11 p.

Viggiano, G. J.C. 2005. Interpretación petrográfico-microscópica del material arrojado durante la inducción del pozo LV-4 en agosto de 2005. CFE, reporte interno No. GC-TV-02/05. Inédito.

Viggiano, G.J.C. and Gutiérrez, N.L.C.A. 2000. Mineralogic and fluid inclusion characteristics of the Las Tres Vírgenes, BCS, México, geothermal system: Geothermal resources Council transactions, 24, 451-455.

Viggiano, G. J. C., F., Sandoval M. M. C., Flores A., R. J., Pérez, E., González P. (2009). Aplicación del SPCALC en la Especiación Química y Termodinámica de fluidos: Ejemplo del Caso de los Pozos LV-4A, LV11 y LV-13 del Campo Geotérmico de Las Tres Vírgenes, B. C. S.Geotermia. 22 (1), 12-27.

Walther, J. V. and Helgeson, H. C.1980. Description and interpretation of metasomatic phase relations at high pressures and temperatures: I. Equilibrium activities of ionic species in nonideal mixtures of CO_2 and H_2O. American Journal of Science, 280, 576-606.

Wong, Ortega V. M. 2000. Estudio de sismotectónica, atenuación y tomografía sísmica en la región volcánica y geotérmica Las Tres Vírgenes.Tesis de doctorado en ciencias.Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California. 184 p.

Zong-he, P.1988. Multiple fluid-mineral equilibrium calculations and their applications to geothermometry and hydrochemical procession in geothermal system, Report., Iceland, The united nations university. 82 p.

Zong-he, P., y Reed, M. B. 1998. Theoretical chemical thermometry on geothermal waters: Problems and methods. Geochimica et Cosmochimica Acta, 62 (6), 1083-1091.

Anexo

Tabla 29. Valores de actividades iónicas (ai) obtenidas con el logaritmo desarrollado en Fortran en el presente estudio para Sodio, Potasio, Calcio, Magnesio, Sílice y Litio, constituyentes en aguas de muestras en pozos del CGVLTV

Muestra	Pozo	T (°C)	Na	K	Ca	Mg	SiO_2	Li
1	1	252	0.08939667	0.00807009	0.00048315	1.3504E-06	0.00531224	0
2	1	252	0.0801013	0.00732573	0.00051826	2.0301E-06	0.00871677	0
3	1	252	0.08511585	0.00848403	0.00061688	4.572E-06	0.00725326	0.00130
4	1	252	0.08437376	0.00768829	0.00063238	1.9241E-06	0	0.00131
5	1	252	0.08718132	0.00763194	0.00055854	1.2589E-06	0.00619373	0
6	3	264	0.07550911	0.00758498	0.00014975	7.538E-07	0.00791298	0.00138
7	3	264	0.06168025	0.00604471	7.2905E-05	2.6281E-06	0.00494257	0
8	3	264	0.07031062	0.00662732	0.00012342	3.0723E-07	0.006443	0
9	3	264	0.07471927	0.00700056	0.00023324	5.0704E-07	0.00891674	0.00112
10	4	244	0.09607215	0.00920972	0.00039087	3.6123E-07	0.00910287	0
11	4	244	0.09888606	0.00995428	0.00059787	3.633E-07	0.00381967	0.00125
12	4	244	0.07899294	0.00763825	0.00046945	1.0282E-07	0.00887214	0
13	5	250	0.08339062	0.0078948	0.00080383	6.9463E-07	0.00531339	0
14	5	250	0.10080302	0.00878254	0.00063314	1.0134E-06	0.00232736	0
15	5	250	0.1004362	0.00868854	0.00073783	1.2037E-06	0.00330438	0.00150
16	6	260	0.07749414	0.00749685	0.00094409	1.5389E-05	0.00885978	0
17	6	260	0.07715876	0.00702963	0.00075603	1.1362E-06	0.00898156	0
18	6	260	0.07969882	0.00721131	0.00072904	2.4318E-07	0.00956676	0
19	6	260	0.07887919	0.00725754	0.0007688	8.1881E-07	0.01012416	0
20	6	260	0.08077225	0.00759075	0.00076563	7.2303E-07	0.00985234	0
21	8	240	0.06592318	0.00419717	0.00089029	1.2185E-06	0.00718358	0
22	11	240	0.09343856	0.00913111	0.00068716	2.7649E-07	0.01148591	0
23	11	240	0.0966349	0.00844271	0.00065209	5.039E-07	0.00923285	0
24	13	270	0.077539	0.00908243	0.00040459	6.0507E-07	0.0111233	0

Tabla 30. Valores de actividades iónicas (αi) obtenidas con el logaritmo desarrollado en Fortran en el presente estudio para Boro, Hierro, Aluminio, Cloro, carbonato y sulfato, constituyentes en aguas de muestras en pozos del CGVLTV

Muestra	Pozo	T (°C)	Mn	B	Fe	Al	Cl	HCO_3	SO_4
1	1	252	0	0.01395	0	0	0.09770	1.53457E-05	5.8064E-05
2	1	252	0	0.01069	0	3.79E-09	0.09060	0.000005256	5.177E-05
3	1	252	0	0.01139	0	0	0.09430	5.95125E-06	1.4111E-05
4	1	252	0	0.01174	0	0	0.09697	1.99356E-06	1.3443E-05
5	1	252	5E-07	0.01110	6.79E-08	0	0.09503	1.08309E-05	5.1819E-05
6	3	264	2E-07	0.00956	2.725E-08	0	0.08601	1.11662E-05	5.0313E-05
7	3	264	0	0.00987	0	0	0.06650	3.78961E-05	3.8767E-05
8	3	264	0	0.01216	0	0	0.07761	1.26269E-05	4.7976E-05
9	3	264	2E-07	0.01179	5.349E-08	0	0.08052	4.80235E-06	5.4869E-05
10	4	244	0	0.02556	0	0	0.10581	1.77277E-05	2.8246E-05
11	4	244	0.0023	0.01272	5.997E-08	0	0.10536	7.28168E-06	2.1305E-05
12	4	244	0	0.00997	0	0	0.08853	1.12265E-06	2.8676E-05
13	5	250	0	0.00903	0	0	0.09174	2.5365E-07	6.1744E-05
14	5	250	0	0.01451	0	0	0.10692	0.00001792	7.1165E-05
15	5	250	3E-07	0.01380	1.581E-07	0	0.10705	6.67438E-06	6.8871E-05
16	6	260	0	0.01257	2.064E-07	0	0.09189	2.0513E-07	0.00003131
17	6	260	0	0.01222	8.795E-08	0	0.08932	2.4924E-07	3.2577E-05
18	6	260	0	0.01173	5.833E-08	0	0.09311	6.267E-08	2.4979E-05
19	6	260	0	0.01186	3.157E-08	0	0.09308	0	2.7436E-05
20	6	260	0	0.01174	5.328E-08	0	0.09492	5.998E-08	2.3295E-05
21	8	240	0	0.00306	0	0	0.06581	2.2753E-07	4.8804E-05
22	11	240	0	0.01231	0	0	0.10514	5.4544E-07	8.848E-06
23	11	240	0	0.01426	1.189E-07	0	0.10356	3.44956E-06	2.9802E-05
24	13	270	0	0.01353	0	0	0.08801	1.5215E-07	2.7133E-05