



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA

**DISEÑO DE EXPERIMENTOS DE INTERACCIÓN
FLUIDO-ROCA BAJO CONDICIONES DE UN SISTEMA
GEOTÉRMICO Y LA OPTIMIZACIÓN DE LAS
VARIABLES DE CONTROL EN UN REACTOR TIPO
BATCH.**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

ENERGÍA – GEOTERMIA

P R E S E N T A :

DANIEL PÉREZ ZÁRATE

TUTOR:

DR. IGNACIO S. TORRES ALVARADO

2008





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. GONZÁLEZ PARTIDA EDUARDO.

Secretario: Dr. TORRES ALVARADO IGNACIO S.

Vocal: Dr. SANTOYO GUTIÉRREZ EDGAR R.

1er. Suplente: Dr. KAILASA PANDARINATH.

2do. Suplente: Dr. ANDAVERDE ARREDONDO JORGE.

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA.

TEMIXCO, MORELOS.

TUTOR DE TESIS:

Dr. TORRES ALVARADO IGNACIO S.

Resumen

La energía geotérmica es considerada como una fuente de energía renovable debido al inmenso flujo calórico estimado de la Tierra. Este tipo de energía provee de electricidad a más de 25 países alrededor del mundo entre ellos México, el cual ocupa actualmente el cuarto lugar a nivel mundial en producción de energía eléctrica mediante este recurso. Durante la exploración de nuevos recursos geotérmicos, los estudios geoquímicos de rocas y fluidos ocupan un papel importante. En especial, la composición química de los fluidos termales proporciona información valiosa por medio de la aplicación de geotermómetros químicos, que son funciones matemáticas que relacionan la composición química o isotópica de los fluidos con la temperatura. Por ser una herramienta viable y económica, los geotermómetros han sido usados ampliamente en la industria geotérmica. Sin embargo, existen aún diversos problemas para obtener mediante el uso de los geotermómetros químicos la temperatura de fondo en el yacimiento geotérmico con un grado mayor de exactitud y precisión.

Diversos autores han afirmado que la experimentación de interacción fluido-roca proporciona una vía para entender mejor los mecanismos que gobiernan los geotermómetros químicos. Los estudios experimentales de interacción fluido-roca han permitido, por un lado, conocer los cambios en la composición química de los fluidos que reaccionan con las rocas, y por el otro, han mejorado el entendimiento de la cinética de disolución de minerales con diferentes condiciones de presión y temperatura. Estos experimentos se han llevado a cabo utilizando diversos tipos de reactores utilizados en ingeniería química. Sin embargo, el problema principal de los experimentos de interacción fluido-roca ha sido la gran diversidad de variables que afectan los resultados después de llevar a cabo un experimento, entre ellos el tiempo de reacción.

Para el presente trabajo de tesis, se realizó una investigación exhaustiva de trabajos publicados en la literatura internacional referentes a estudios experimentales de interacción fluido-roca bajo condiciones de temperatura y presión típicas de un sistema geotérmico, para analizar las variables que afectan el desarrollo del experimento. A partir de esta información, se propone un diseño de experimentos de interacción fluido-

roca orientados a conocer los procesos físico-químicos que dan origen al geotermómetro de Na/K, a temperaturas $< 200^{\circ}\text{C}$. Finalmente, se instaló y calibró un reactor tipo *batch* en el CIE-UNAM, donde se llevarán a cabo los experimentos de interacción fluido-roca propuestos.

La revisión de literatura mostró que las variables más importantes en este tipo de experimentos son: el tipo de reactor empleado, la temperatura, la composición inicial del fluido y la roca, el tratamiento tanto de reactantes como de productos, el tiempo de reacción y el tipo de muestreo realizado. La temperatura y el tiempo de reacción parecen ser las variables más importantes; tiempos de reacción > 4000 horas son necesarios para experimentos de interacción fluido-roca a temperaturas $< 200^{\circ}\text{C}$. Los reactores más empleados en este tipo de experimentos es el reactor *batch* por tratarse de un sistema cerrado y permitir un acercamiento al estado estable de manera relajada.

En este trabajo de tesis se propone la realización de una serie de experimentos de interacción entre agua destilada y desionizada con rocas de composición basáltica y dacítica en sistemas cerrados con y sin agitación, a temperaturas de 25, 50 y 150°C , a presiones de saturación y 200 bar y tiempos de reacción máximos de 2 años. Igualmente se propone el uso de técnicas de aleatoriedad durante diferentes etapas del desarrollo experimental, para reducir los efectos de los factores no controlables durante los experimentos.

Finalmente, la instalación y calibración de un reactor *batch*, la implementación de su unidad de control electrónico y el acoplamiento de un recirculador de agua fría, proporciona al CIE-UNAM las condiciones óptimas para realizar experimentos de interacción fluido-roca bajo condiciones de un sistema geotérmico de manera eficiente.

Agradecimientos

A Dios por brindarme la fortaleza necesaria para superar esta etapa de mi vida profesional.

A la **Universidad Nacional Autónoma de México** (UNAM) por generar oportunidades desarrollando el Centro de Investigación en Energía (CIE) para la realización de diversos estudios de posgrado.

Un agradecimiento especial al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología** (CONACYT) por el apoyo económico otorgado durante la realización de este trabajo de tesis. De igual forma, un agradecimiento especial por el apoyo otorgado en el proyecto **DGAPA-PAPIIT IN 108408** por permitir la culminación del presente manuscrito.

Agradezco a los siguientes investigadores por participar en la evaluación de este trabajo de tesis, por haber sido mis profesores y por brindarme siempre su amistad:

Dr. Torres Alvarado Ignacio, gracias por dirigir este trabajo de tesis, por compartir sus conocimientos en el campo de modelado químico, estadística descriptiva y por su valiosa ayuda en la escritura de la tesis.

Dr. Santoyo Gutiérrez Edgar, gracia por compartir sus conocimientos sobre geoquímica analítica, sus experiencias en el campo y sobre todo sus valiosas críticas que generaron ideas para mejorar este trabajo de tesis.

Dr. Andaverde Arredondo Jorge, gracias por compartir sus conocimientos en el campo de programación y por participar en la evaluación del presente trabajo.

Dr. Kailasa Pandarinath, gracias por compartir sus conocimientos sobre geología y estudios en difracción y fluorescencia de rayos X, por sus críticas que permitieron mejorar este trabajo.

Dr. González Partida Eduardo, gracias por ser parte del comité evaluador además por brindar muy buenas críticas que mejoraron este trabajo de tesis.

A la **M.C. Mirna Guevara** por sus recomendaciones durante la etapa de los análisis químicos utilizando el equipo de fluorescencia de rayos X.

CONTENIDO

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN.

1.1 Generalidades.	1
1.2 Objetivos.	4
1.3 Justificación.	5

CAPÍTULO 2: ENERGÍA GEOTÉRMICA.

2.1 Definición.	7
2.1.2 Recursos geotérmicos.	8
2.1.2.1 Sistemas hidrotermales.	8
2.1.2.2 Sistemas geopresurizados.	9
2.1.2.3 Sistemas magmáticos.	10
2.1.2.4 Sistemas geotérmicos de roca seca caliente.	10
2.1.2.5 Sistemas marinos.	10
2.1.2.6 Sistemas supercríticos.	10
2.2 Exploración geotérmica.	11
2.2.1 Estudio de manifestaciones en la superficie.	11
2.2.2 Estudios geológicos e hidrogeológicos.	11
2.2.3 Estudios geoquímicos.	12
2.2.4 Estudios geofísicos.	12
2.2.5 Perforación de exploración.	12
2.3 Geotermometría.	12
2.3.1 Geotermómetro de Na/K.	14
2.4 Perforación.	16
2.5 Producción de electricidad.	17
2.6 Usos directos de la energía geotérmica.	19
2.7 Situación actual de la energía geotérmica en el mundo.	21
2.8 La energía geotérmica en México.	22
2.8.1 Cerro Prieto.	23
2.8.2 Los Azufres.	24
2.8.3 Los Humeros.	25
2.8.4 Las Tres Vírgenes.	26
2.8.5 Cerritos Colorados.	26
2.8 Conclusiones.	27

CONTENIDO**CAPÍTULO 3: ESTUDIOS EXPERIMENTALES.**

3.1 Introducción.	28
3.2 Tipo de reactores utilizados en interacción fluido-roca.	29
3.2.1 Reactores <i>batch</i> .	30
3.2.2 Reactores de flujo pistón y lecho fluidizado.	31
3.2.3 Reactores de flujo mezclado.	33
3.2.3 Otros tipos de reactores.	34
3.2.4 Análisis y discusión.	36
3.3 Temperatura.	39
3.3.1 Análisis y discusión.	39
3.4 Presión.	41
3.4.1 Análisis y discusión.	41
3.5 Tipo de fluido.	43
3.5.1 Interacción fluido-basalto.	47
3.5.2 Interacción fluido-dacita y riolita.	49
3.5.3 Interacción fluido-granodiorita y feldespatos.	51
3.5.4 pH.	53
3.6 Tipo de roca.	54
3.6.1 Tamaño de grano.	57
3.7 Relación fluido/roca.	59
3.8 Agitación.	62
3.10 Tratamiento de reactantes.	64
3.10.1 Técnicas de muestreo.	65
3.11 Tiempo de reacción.	66
3.12 Consideraciones finales.	67

CONTENIDO

CAPÍTULO 4: DISEÑO DEL EXPERIMENTO.

4.1 Introducción.	70
4.2 Factores de tratamiento.	71
4.2.1 Tipo de reactor.	71
4.2.2 Temperatura.	72
4.2.3 Presión.	72
4.2.4 Agitación.	73
4.2.5 Tipo de roca.	73
4.2.6 Tamaño de grano.	74
4.2.7 Tipo de fluido.	74
4.2.8 Relación fluido/roca.	75
4.2.9 Tiempo de reacción.	75
4.3 Diseño experimental.	75
4.3.1 Estrategia de muestreo.	79
4.3.1.1 Muestreo de roca.	79
4.3.1.2 Muestreo de fluido.	79
4.3.2 Tratamiento de reactantes.	80
4.3.2.1 Roca.	80
4.3.2.1.1 Triturado y cribado.	80
4.3.2.1.2 Análisis.	80
4.3.2.2 Fluido.	81
4.3.2.2.1 Análisis.	81
4.3.3 Diseño experimental utilizando basalto.	82
4.3.3.1 Lavado de material.	83
4.3.3.2 Reactor <i>batch</i> automatizado.	83
4.3.3.2.1 Tiempo de reacción.	83
4.3.3.2.2 Muestreo de fluido.	84
4.3.3.2.3 Muestreo de roca.	85
4.3.3.3 Reactores <i>batch</i> de teflón.	85
4.3.3.3.1 Tiempo de reacción.	86
4.3.3.3.2 Muestreo de fluido.	86
4.3.3.3.3 Muestreo de roca.	87
4.3.4 Diseño experimental utilizando dacita.	87

CONTENIDO**CAPÍTULO 5: SISTEMA EXPERIMENTAL.**

5.1 Introducción.	88
5.2 Descripción del sistema experimental.	89
5.3 Descripción del reactor.	91
5.3.1 Módulo hidráulico.	92
5.3.2 Cabezal.	92
5.3.3 Módulo calentamiento.	94
5.3.4 Módulo enfriamiento.	94
5.3.5 Cámara de reacción.	95
5.4 Descripción del controlador.	96
5.5 Calibración del equipo.	97
5.5 Calibración del equipo.	97
5.5.1 Calibración del termopar.	97
5.5.2 Optimización del sistema experimental.	99
5.5.2.1 Optimización del ancho de banda.	100
5.5.2.2 Optimización del sistema de enfriamiento.	102
5.5.2.3 Comportamiento de la agitación.	103
5.5.2.4 Comportamiento de la temperatura.	104
5.5.2.5 Comportamiento de la presión.	105
5.7 Preparación de reactantes.	107
5.7.1 Rocas.	107
5.7.1.1 Triturado y tamizado	108
5.7.1.2 Caracterización química	108
5.7.2 Fluido	112
5.7.2.1 Medición de pH y conductividad eléctrica.	112

CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES. 114

Apéndice A	118
Apéndice B	122
Apéndice C	128
Bibliografía	136

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Geotermómetros químicos de Na/K.	15
Tabla 2.2. Costos de producción de energía eléctrica.	18
Tabla 2.3. Producción de energía geotermoeléctrica.	21
Tabla 3.1: Concentraciones de Na y K obtenidas durante los experimentos de basalto y agua de mar a 150 °C.	39
Tabla 3.2: Concentraciones de Na y K obtenidas durante los experimentos de basalto y agua de mar a 300 °C.	39
Tabla 3.3: Efecto del tipo de fluido sobre el comportamiento de los factores de movilidad de Na (FNa) y K (FK) utilizando basalto, dacita, riolita y granodiorita entre 150 y 300 °C.	51
Tabla 4.1. Condiciones generales para los experimentos de interacción fluido/roca.	76
Tabla 4.2. Tiempo de muestreo propuesto para el sistema cerrado con agitación.	84
Tabla 4.3. Tiempo de reacción propuesto para los sistemas cerrados sin agitación.	86
Tabla 5.1. Media y desviación estándar de las temperaturas medidas con el termopar a diferentes temperaturas generadas por un calibrador.	99
Tabla 5.2 Decremento del overshoot en función del ciclo.	102
Tabla 5.3. Composición química (elementos mayores) del basalto BCU y la dacita DCC tomada de Pérez et al. (1979).	109
Tabla 5.4. Composición química (elementos mayores) del basalto (BCU-CIE) y la dacita (DCC-CIE) propuestas.	109
Tabla 5.5. Cálculo de pérdida por ignición (LOI, unidades en % peso) para cada tipo de roca seleccionada.	110
Tabla 5.6 Caracterización inicial del fluido reactante (pH y λ).	113

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Esquema general de un sistema geotérmico.	8
Figura 2.2. Empleos de la energía geotérmica.	20
Figura 2.3. Campos geotérmicos operando en México.	23
Figura 3.1. Reactor batch de alta presión.	30
Figura 3.2. Reactor de flujo pistón.	31
Figura 3.3. Reactor de flujo mezclado.	33
Figura 3.4. Diseño realizado por Dickson et al. (1963).	34
Figura 3.5. Reactores utilizados en interacción fluido-roca.	36
Figura 3.6. Factor de movilidad de Na y K en reactores batch.	37
Figura 3.7. Factor de movilidad de Na y K en reactores tipo lecho fluidizado.	38
Figura 3.8. Concentraciones de Na en experimentos de basalto-agua marina a 150° y 300 °C.	39
Figura 3.9. Concentraciones de K en experimentos de basalto-agua marina a 150° y 300 °C.	40
Figura 3.10. Condiciones de presión y temperatura utilizadas en diferentes experimentos de interacción fluido-roca.	41
Figura 3.11. Efecto de la presiones sobre la concentración de SiO ₂ en los fluidos de los experimentos fluido-roca.	42
Figura 3.12. Efecto del aumento de la presión y la temperatura en la concentración de Na en el fluido.	42
Figura 3.13. Efecto del aumento de la presión y la temperatura en la concentración de K en el fluido.	43
Figura 3.14. Efecto del tipo de fluido sobre el factor de movilidad de Na utilizando solamente basalto entre 200 y 300 °C.	47
Figura 3.15. Efecto del tipo de fluido sobre el factor de movilidad de K utilizando solamente basalto entre 200 y 300 °C.	48
Figura 3.16. Efecto del tipo de fluido sobre el factor de movilidad de Na utilizando dacita y riolita entre 200 y 300 °C.	50
Figura 3.17. Efecto del tipo de fluido sobre el factor de movilidad de K utilizando dacita y riolita entre 200 y 300 °C.	50
Figura 3.18. Efecto del tipo de fluido sobre el factor de movilidad de Na utilizando granodiorita, oligoclasa y microclina entre 150 y 300 °C.	51
Figura 3.19. Efecto del tipo de fluido sobre el factor de movilidad de K utilizando granodiorita, oligoclasa y microclina entre 150 y 300 °C.	52
Figura 3.20. Comportamiento del pH en la interacción de rocas volcánicas agua desionizada a 200 °C.	54
Figura 3.21. Efecto del tipo de roca sobre el factor de movilidad de Na.	55
Figura 3.22. Efecto del tipo de roca sobre el factor de movilidad de K.	55
Figura 3.23. Tamaños de grano utilizados en diferentes tipos de reactores.	57
Figura 3.24. Efecto del tamaño de grano sobre la disolución de Na.	58
Figura 3.25. Efecto de la relación fluido/roca sobre las concentraciones de Na en experimentos de basalto-agua marina	61
Figura 3.26. Efecto de la relación fluido/roca sobre las concentraciones de K en experimentos de basalto-agua marina.	61

Figura 3.27. Efecto de la agitación sobre la concentración de Na en un sistema agua-roca piroclástica.	63
Figura 3.28. Efecto de la agitación sobre la concentración de K en un sistema agua-roca piroclástica.	63
Figura 3.29. Tiempos de reacción utilizando diferentes tipos de reactores.	66
Figura 3.30. Comparación del geotermómetro de Na/K (Díaz-González et al., 2008) con experimentos de interacción fluido-roca	69
Figura 4.1. Esquema general del diseño experimental utilizando basalto.	77
Figura 4.2. Esquema general del diseño experimental utilizando dacita.	78
Figura 4.3. Ejemplo de una división de área limitada formando un conjunto (A, B, C, D) para la toma de muestras representativas de rocas volcánicas.	79
Figura 5.1. Diagrama general del sistema experimental.	90
Figura 5.2. Módulos principales del reactor tipo batch instalado en el CIE-UNAM.	91
Figura 5.3. Componentes del cabezal (vista frontal).	92
Figura 5.4. Componentes del cabezal (vista lateral).	93
Figura 5.5. Componentes para la agitación en el reactor.	93
Figura 5.6. Sistema de enfriamiento.	94
Figura 5.7. Módulo de calentamiento.	95
Figura 5.8. Componentes de la cámara de reacción.	96
Figura 5.9. Controlador electrónico (parte frontal).	96
Figura 5.10. Calibrador de termopares utilizado para la calibración del termopar del reactor.	98
Figura 5.11. Valores de temperatura generados por el termopar durante el ejercicio de calibración a 90 °C.	98
Figura 5.12. Proceso de calentamiento/enfriamiento con <i>overshoot</i> elevado durante el acercamiento a la temperatura experimental deseada.	101
Figura 5.13. Ejemplo del comportamiento de la agitación (15 rpm).	103
Figura 5.14. Comportamiento de la temperatura durante la corrida de tres días del sistema experimental.	104
Figura 5.15. Distribución de los datos registrados de temperatura en la corrida hecha por tres días en el sistema experimental.	105
Figura 5.16. Comportamiento de la presión durante la corrida experimental de tres días.	106
Figura 5.17. Distribución de los datos registrados de presión durante la corrida hecha por tres días en el sistema experimental.	106
Figura 5.20. Mallas utilizadas para la separación de los fragmentos de roca por tamaño de grano.	108
Figura 5.21. Dispositivo para la medición del ph y λ .	112

Capítulo 1

Introducción

1.1 Generalidades

Los sistemas geotérmicos son recursos energéticos explotados para la producción de electricidad y numerosas aplicaciones directas, los cuales representan un panorama provisorio para apoyar la demanda creciente de energía en el futuro (Arnórsson et al., 2006; Ávila et al., 2006; Bertani, 2005; González & Gutiérrez-Negrín, 2007; Gutiérrez-Negrín & Quijano-León, 2005). En la actualidad, la energía geotérmica provee de electricidad a 25 países alrededor del mundo, incluyendo México (Hammons, 2007).

El objetivo más importante durante la exploración de nuevos recursos geotérmicos es determinar la disponibilidad del potencial geoenergético almacenado en la corteza terrestre (Arnórsson & Gunnlaugsson, 1983). La estimación de temperaturas en los sistemas geotérmicos es, por lo tanto, una tarea de investigación sumamente importante en la etapa de exploración y explotación geotérmica. La industria geotérmica ha desarrollado numerosas herramientas para estimar estas temperaturas, entre las cuales destacan los geotermómetros químicos, que en general, son ecuaciones que relacionan la temperatura con la composición química de los fluidos geotérmicos. Lo anterior ha motivado numerosas investigaciones encaminadas al estudio de la geoquímica de fluidos y rocas con el objetivo de entender los procesos fisicoquímicos y termodinámicos que gobiernan en los yacimientos geotérmicos productores (Nicholson, 1993).

Básicamente, el desarrollo de los geotermómetros químicos se ha realizado a partir de las siguientes metodologías (Santoyo & Verma, 1993; Verma & Santoyo, 1997):

- 1) Geotermómetros generados a partir de la regresión de datos geoquímicos procedentes de pozos o manifestaciones termales de muy variada composición y temperatura (p. ej., Verma & Santoyo, 1997).
- 2) Geotermómetros producto de una experimentación en laboratorio o de datos termodinámicos reportados en la literatura (p.ej., Fournier & Potter, 1982).
- 3) Estudio de reacciones químicas producto del proceso de interacción fluido-roca (roca-agua, roca-agua-gas), de tal forma que el geotermómetro muestra dependencia entre la temperatura y la constante de equilibrio de las reacciones predominantes (ver p.ej., D'amore & Panichi, 1980).

En este tercer grupo de investigaciones destacan los estudios experimentales que tratan de explicar la transformación de las rocas en presencia de diversos fluidos naturales (p. ej., agua meteórica, agua de mar) o fluidos sintéticos (soluciones elaboradas en laboratorio) (p. ej., Alekseyev et al., 2008; Bertier et al., 2006; Wykes et al., 2008; Zhang et al., 2006).

Los estudios experimentales de interacción fluido-roca también han sido empleados para estudiar los fundamentos de los geotermómetros químicos al cuantificar la velocidad de disolución de algunos minerales y al estudiar la evolución de la concentración del fluido bajo condiciones controladas de temperatura (T), presión (P) y composición inicial de fluido (C; Benjamin et al., 1983; Chandrasekharam & Antu, 1995; Chandrasekharam et al., 1992; Pope et al., 1987).

En este contexto, Potter et al. (1982) estudiaron experimentalmente el geotermómetro Na/K en función de la temperatura al realizar experimentos a 150, 200 y 300°C. Ellos encontraron que las temperaturas del experimento no pudieron ser reproducidas con el geotermómetro de Na/K. Esta conclusión fue apoyada posteriormente por Savage (1986) quien realizó un experimento con granito y agua desionizada utilizando el dispositivo de Seyfried et al. (1979) a 100 °C. Más tarde, Benjamin et al. (1983) estudiaron experimentalmente el geotermómetro químico de Na-K-Ca a temperaturas de 120, 200 y 300 °C. Los autores concluyeron que los feldespatos y el cuarzo no son los minerales más importantes para determinar la composición química del fluido resultante y propusieron que la composición del fluido fue controlada por reacciones que involucraron minerales arcillosos y zeolitas.

Por su parte, Pope et al. (1987) realizaron estudios experimentales de interacción fluido-roca a 300 °C para determinar si la composición química inicial de los fluidos tenía efectos sobre los geotermómetros químicos de cuarzo (SiO_2), sodio-potasio (Na/K) y sodio-potasio-calcio (Na-K-Ca). Finalmente, Kacandes & Grandstaff (1989) realizaron experimentos de interacción fluido-roca a 300 °C para estudiar el efecto de los fluidos carbonatados en las interacciones experimentales, concluyendo que este tipo de fluidos permite movilizar preferencialmente algunos elementos (como el Na y el K) de la roca.

La descripción anterior demuestra que todavía existen muchas preguntas sobre los procesos físicos y químicos que dan lugar a los geotermómetros químicos de Na/K y de Na-K-Ca. Esto es especialmente cierto para temperaturas entre los 100-200 °C (Potter et al. 1982).

Los experimentos de interacción fluido-roca se han realizado con diferentes metodologías y diferentes tipos de reactores para estudiar la velocidad de disolución de rocas y la evolución en la concentración del fluido durante el desarrollo de los experimentos (Brantley & Chen, 1995). Este conjunto de metodologías y tipos de reactores, unido a la complejidad misma del sistema en estudio han mostrado que las



variables más importantes que afectan un experimento de este tipo son: (1) la temperatura, (2) el tamaño de grano de la roca, (3) la relación fluido/roca, (5) las composiciones iniciales del fluido y de la roca, (6) las técnicas empleadas para el muestreo y (7) el tiempo de reacción.

En este contexto, se considera aún necesario analizar con detalle el papel que juega cada una de las variables que intervienen en los experimentos de interacción fluido-roca bajo condiciones de temperatura y presión típicas de un sistema geotérmico. Este análisis detallado permitiría proponer una serie de experimentos fluido-roca que ayudarían a comprender de mejor manera los procesos involucrados en el desarrollo los geotermómetros químicos, en particular del geotermómetro de Na/K a temperaturas entre 100-200 °C.

1.2 Objetivos

El principal objetivo de esta tesis es proponer un diseño de experimentos de interacción fluido-roca bajo condiciones controladas de presión y temperatura.

Los objetivos particulares del presente trabajo son:

- 1) Investigar exhaustivamente todos los trabajos publicados en la literatura internacional referentes a estudios experimentales de interacción fluido-roca bajo condiciones de temperatura y presión típicas de un sistema geotérmico, para conocer el estado del arte en este tema y poder analizar las variables que han afectado el desarrollo de los experimentos.
- 2) Proponer una serie de experimentos de interacción fluido-roca para conocer los procesos físico-químicos que dan origen a los geotermómetros de Na/K, en especial a las condiciones típicas de temperatura y presión de los sistemas geotérmicos.
- 3) Optimizar las variables de control de un reactor tipo *batch* donde se llevarán a cabo los experimentos de interacción fluido-roca, bajo condiciones controladas de temperatura, presión y agitación.

1.3 Justificación

No obstante que las ecuaciones geotermométricas han sido obtenidas con datos termoquímicos y condiciones geológicas específicas, la aplicación generalizada de estas herramientas en la exploración de campos geotérmicos y, en general, en el estudio de sistemas hidrotermales, ha traído como consecuencia resultados inconsistentes entre diferentes geotermómetros, predicciones poco realistas de las temperaturas de fondo y errores en la evaluación final de los recursos geoenergéticos (Santoyo & Verma, 1993).

Recientemente se han reportado en la literatura internacional diversos trabajos donde se ha cuestionado por un lado, la exactitud de algunos geotermómetros, haciendo énfasis en el cuidado que se debe tener al seleccionar el geotermómetro más indicado para un sistema en estudio, y por el otro, la validez de los fundamentos fisicoquímicos en los que algunos geotermómetros están basados (ver p.ej. Santoyo & Verma, 1993; Verma & Santoyo, 1997; Pang & Reed, 1998; Arnórsson, 2000; Verma, 2000). Trabajos recientes publicados por los investigadores de la Coordinación de Geoenergía del CIE-UNAM han probado que las bases de datos hidrogeoquímicos que sirven de fundamento para definir las ecuaciones geotermométricas, carecen de información sobre la concentración de algunos iones para ciertos intervalos de temperatura (Díaz-González et al., 2008). Esto hace evidente la necesidad de estudiar en detalle las reacciones de intercambio iónico entre fluidos y rocas para conocer mejor los procesos fisicoquímicos que dan fundamento a los geotermómetros y así mejorarlos para que garanticen una predicción más confiable de las temperaturas de los sistemas geotérmicos. Una de las posibles metodologías para resolver la necesidad anterior es el estudio experimental de las interacciones fluido-roca.

Recientemente, el Centro de Investigación en Energía de la UNAM (CIE-UNAM) adquirió un reactor tipo *batch* modelo PARR 4524, con el cual es posible realizar experimentos de interacción fluido-roca en condiciones controladas de presión y temperatura. El CIE-UNAM cuenta además, con una infraestructura analítica adecuada para el análisis químico-cuantitativo de los productos esperados de estos experimentos (roca y fluidos), ya que se dispone de un equipo de fluorescencia de rayos-X (FRX) y un equipo de electroforesis capilar.

Consecuentemente, en el presente trabajo de tesis se hace un análisis exhaustivo de las variables que intervienen en los experimentos de interacción fluido-roca y se propone el diseño detallado de un conjunto de experimentos a condiciones de temperatura y presión típicas de un sistema geotérmico, orientados a la obtención de los objetivos arriba planteados.

Capítulo 2

Energía Geotérmica

2.1 Definición

La energía geotérmica es la energía natural almacenada en el interior de la Tierra en forma de calor (Christopher & Armstead, 1989). El origen de este calor está relacionado con la estructura interna del planeta y los procesos fisicoquímicos y termodinámicos que ocurren dentro del mismo (Arnórsson et al., 2006; Barbier, 2002; Rybach, 2003).

El flujo calórico total de la Tierra está estimado en 42×10^6 MW (Kagel et al., 2007) indicando que el calor que emana del interior de la Tierra es prácticamente inagotable. A diferencia de otras fuentes de energía (p.ej., solar, eólica), la energía geotérmica está disponible los 365 días del año y no depende de las fluctuaciones del día, la estación del año, ni se ve afectada por variaciones del clima.

La energía geotérmica se considera una fuente de energía renovable debido al inmenso flujo calórico estimado de la Tierra y al desarrollo de técnicas para la recarga de fluido en los yacimientos geotérmicos (Lubis & Sakura, 2008; Panichi, 2004; Portugal et al., 2006).

La energía geotérmica provee de energía eléctrica a más de 25 países alrededor del mundo (Bertani, 2005; Hammons, 2007; Lund et al., 2005) y por su madurez tecnológica se ha convertido en la fuente de energía renovable más viable en la actualidad.

2.1.2 Recursos geotérmicos

Se han identificado hasta ahora seis tipos de recursos geotérmicos: (1) sistemas hidrotermales, (2) sistemas de roca seca caliente, (3) sistemas geopresurizados, (4) sistemas magmáticos, (5) sistemas marinos y (6) sistemas supercríticos (Barbier, 1997; 2002; Hammons, 2007).

Un sistema geotérmico está constituido por tres elementos principales (Arnórsson et al., 2006; Barbier, 2002; figura 2.1): (1) una fuente primaria de calor, que generalmente es una intrusión magmática; (2) un yacimiento o reservorio receptor de calor, formado de rocas permeables que interaccionan con el fluido geotérmico y (3) una cobertura impermeable sobre el yacimiento que impide la pérdida de calor por escape de fluidos hacia la superficie.



Figura 2.1. Esquema general de un sistema geotérmico. A) fuente primaria de calor; B) reservorio geotérmico; C) cobertura impermeable; D) zona de recarga.

2.1.2.1 Sistemas hidrotermales

Estos sistemas tienen reservorios geotérmicos que producen fluidos en fase líquida y de vapor. Son tradicionalmente clasificados como sistemas hidrotermales de líquido dominante y sistemas hidrotermales de vapor dominante (Barbier, 2002).

Sistemas hidrotermales (liquido dominante) de baja energía. Son sistemas capaces de producir fluidos calentados en la superficie con temperaturas entre los 100 y 200 °C. En estos sistemas pueden encontrarse manantiales termales en la superficie con temperaturas cercanas al punto de ebullición del agua a 1 atm de presión. Este sistema es de interés comercial cuando el reservorio es encontrado en los primeros 3 ó 4 km debajo de la superficie.

Sistemas hidrotermales (liquido dominante) de alta energía. Son sistemas que contienen agua presurizada a temperaturas entre los 200 y 300 °C con pequeñas cantidades de vapor en la superficie. La fase dominante en el reservorio es líquida la cual controla la presión dentro del mismo. El vapor está presente en forma de burbujas rodeado de agua líquida. Cuando el fluido es llevado a la superficie se disminuye su presión y una fracción de fluido se convierte rápidamente en vapor (proceso conocido en literatura como flasheo), mientras la mayor parte permanece como agua en ebullición.

Sistemas hidrotermales de vapor dominante. Estos sistemas producen vapor seco saturado y ligeramente sobrecalentado a presiones encima de la atmosférica. Agua y vapor coexisten pero la fase de vapor domina en el sistema. Algunos ejemplos de este tipo de sistemas son: Larderello (Italia), Mt. Amiata (Italia), The Geysers (California U.S.A.), Matsukawa (Japón), Kamojang y Darajat (Indonesia).

2.1.2.2 Sistemas geopresurizados

Estos sistemas contienen agua y metano disuelto a temperaturas entre 150 y 260 °C y con presiones desde 560 a 1500 bar (Mock et al., 1997). El metano, por su parte, puede ser utilizado en un generador eléctrico (Blackwell et al., 2006). Como ejemplo de este sistema se tiene la región del golfo de Texas y Luisiana en donde se encuentran abundantes recursos geotérmicos con salmueras a temperaturas entre 150-180 °C y presiones cercanas a 1400 bar y profundidades entre 3 y 5 km (Mock et al., 1997).

2.1.2.3 Sistemas magmáticos

Estos sistemas contienen temperaturas de 600 a 1400 °C y están asociados con cámaras magmáticas debajo de la superficie terrestre (Hammons, 2007). Consisten de roca parcialmente fundida encontrada a profundidades menores de 7 km en regiones de actividad volcánica reciente. Estos sistemas aún no han sido explotados comercialmente debido a que no se ha desarrollado la tecnología necesaria para soportar elevadas temperaturas (Mock et al., 1997). Sin embargo, la temperatura tan alta de estos sistemas no deja de ser un gran atractivo para la producción eficiente de energía eléctrica para procesos industriales de alta temperatura.

2.1.2.4 Sistemas geotérmicos de roca seca caliente

Estos sistemas son zonas con temperaturas de 200 a 350 °C pero con baja permeabilidad inicial y por lo tanto, contienen poco o nulo fluido en el yacimiento (Hammons, 2007). De acuerdo con Savage et al. (1992), los sistemas de roca seca caliente podrían ser útiles para extraer calor a temperaturas de la roca entre 50 y 150 °C y a profundidades menores de 5 km. Actualmente, este tipo de sistemas no son viables económicamente para la producción de electricidad. Hasta ahora solamente se han realizado estudios de evaluación para la extracción de calor en el sistema de Hijiori en Japón (Tenma et al., 2008)

2.1.2.5 Sistemas marinos

Son sistemas de alta entalpía existentes en el fondo del mar y que se manifiestan como chimeneas hidrotermales con temperaturas mayores de 350 °C (Valsami-Jones et al., 2005; Varnavas & Cronan, 2005). Hasta el momento no se ha establecido un campo geotérmico en un sistema marino.

2.1.2.5 Sistemas supercríticos

Son sistemas relacionados con zonas de actividad sísmica y volcánica. En estos sistemas se encuentran temperaturas entre 450 y 600 °C a profundidades entre 4 y 5 km. Estos sistemas se caracterizan por tener fluidos en condiciones supercríticas con entalpías del orden de 3000-3500 joules/kg y presiones entre 300 y 500 bares (Fridleifsson & Elders, 2005).

2.2 Exploración geotérmica

La actividad geotérmica (o manifestaciones termales) es el primer indicador para establecer posibles zonas de producción geotérmica. Se conoce como actividad geotérmica a aquellas manifestaciones de manantiales calientes, fumarolas, escapes de vapor, géiseres y/o volcanes de lodo presentes en la superficie terrestre (Barbier, 1997).

Cuando se identifica una región con actividad geotérmica se utilizan diferentes técnicas de exploración para estimar la temperatura, volumen y permeabilidad del reservorio geotérmico. Estas técnicas ayudan en la ubicación de la zona más favorable que produzca grandes cantidades de fluido geotérmico (salmuera y/o vapor).

Existen disponibles cinco técnicas de exploración para obtener información del reservorio geotérmico (Barbier, 2002): (1) estudio de las manifestaciones termales superficiales, (2) estudios geológicos e hidrogeológicos, (3) estudios geoquímicos, (4) estudios geofísicos y (5) perforación de pozos de exploración. A continuación, se describirá brevemente cada una de estas técnicas.

2.2.1. Estudio de manifestaciones en la superficie

Este estudio permite conocer las características físicas y químicas de las manifestaciones termales. El estudio de la superficie es llevada a cabo por dos vías (Barbier, 2002): (1) La comparación y estandarización de información publicada referente a las variables medibles en las manifestaciones locales (p. ej., temperatura de los fluidos o gases, química del fluido y de la roca, velocidad de flujo, etc.), y (2) la generación de nueva información *in situ* de las mismas variables.

2.2.2 Estudios geológicos e hidrogeológicos

Los estudios geológicos permiten conocer los tipos de roca predominantes en el sistema geotérmico, así como sus edades y principales características estructurales. La hidrogeología permite identificar acuíferos y provee información para construir un

modelo subterráneo de circulación del agua en el sistema geotérmico y de posibles fuentes de recarga (Barbier, 2002).

2.2.3 Estudios geoquímicos

La composición química y las proporciones isotópicas de las rocas y de los fluidos geotérmicos generan importante información acerca de las características geológicas, químicas e hidrológicas de los sistemas geotérmicos. La comprensión de estas características es esencial para la exploración y desarrollo de recursos geotérmicos así como del impacto ambiental en la explotación de este recurso (Arnórsson et al., 2006).

2.2.4 Estudios geofísicos

Este tipo de estudios utiliza métodos directos e indirectos para revelar las variaciones en las propiedades físicas de las rocas causada por la presencia de fluidos geotérmicos (Barbier, 2002).

2.2.5 Perforación de exploración

Con la información acumulada por las técnicas anteriores, se puede tomar la decisión de perforar pozos exploratorios especialmente diseñados para medir parámetros físicos de las rocas a todo lo largo del pozo. El diámetro de estos pozos es del orden de 20 cm (Barbier, 2002).

2.3 Geotermometría

Como parte de los estudios geoquímicos durante la exploración geotérmica, se aplica la geotermometría para la estimación de las temperaturas que se podrían esperar en el sistema geotérmico. Al usar la composición química de los fluidos geotérmicos, la geotermometría proporciona una forma económica y práctica para estimar este importante parámetro físico en el sistema geotérmico.

Durante las etapas de exploración y explotación, la geotermometría es utilizada para (Verma, 2002; Verma & Santoyo, 1997): (1) ayudar a conocer la distribución de temperaturas en todo el sistema geotérmico; (2) inferir las posibles trayectorias de

flujo y recarga en el sistema; y (3) como indicador para definir estrategias de explotación.

Los geotermómetros son simplemente ecuaciones que relacionan la temperatura del reservorio con la composición química e isotópica de los fluidos presentes en estos sistemas, principalmente provenientes de manantiales calientes o de fumarolas (Arnórsson et al., 2006). Los geotermómetros están fundamentados en los procesos físico-químicos de interacción fluido-roca y en principios termodinámicos de equilibrio químico que dominan en los sistemas geotérmicos (Santoyo & Verma, 1993).

Los geotermómetros que se basan en la composición química de los fluidos geotérmicos pueden ser clasificados en tres grupos (Verma, 2002): (1) geotermómetros químicos, (2) geotermómetros de gases y (3) geotermómetros isotópicos.

Los *geotermómetros químicos* están basados en el hecho de que las concentraciones de algunos elementos químicos (p.ej., Na, K, Ca, Si) en el fluido geotérmico y en manantiales termales están controladas por la temperatura a la que estuvieron expuestos.

Los *geotermómetros de gases* son ecuaciones que relacionan las composiciones de mezclas de gases con la temperatura del reservorio geotérmico. Para el cálculo de la temperatura estos geotermómetros utilizan solo las concentraciones de los gases provenientes de fumarolas (D'Amore & Panichi, 1980).

Los *geotermómetros isotópicos* usan la composición de isótopos estables (C, H, O, S) presentes en los fluidos geotérmicos para estimar la temperatura del yacimiento (Hu & Calyton, 2003).

Los geotermómetros químicos más utilizados en exploración geotérmica son (Verma, 2002): el geotermómetro de cuarzo (SiO_2), el geotermómetro de sodio-potasio (Na/K) y el geotermómetro de sodio-potasio-calcio (Na-K-Ca). En teoría, aplicar estos tres geotermómetros al mismo fluido geotérmico debería generar temperaturas cercanas unas con las otras. Sin embargo, diversos estudios han demostrado que existen importantes inconsistencias durante la aplicación de diferentes geotermómetros químicos (ver p.ej., Verma et al., 2008, y referencias ahí citadas). En la sección siguiente se abundará en el geotermómetro de Na/K por su relevancia en este trabajo de tesis. Para mayor información sobre los principios y aplicaciones de otros geotermómetros favor de revisar los trabajos de Arnórsson (2000) o Verma (2002).

2.3.1 Geotermómetro de Na/K

El geotermómetro de sodio-potasio (Na/K) se basa en las relaciones de intercambio químico entre feldespatos con los fluidos geotérmicos. El geotermómetro de Na/K fue originalmente desarrollado por White (1965) y ha sido continuamente mejorado por algunos investigadores, tales como Fournier & Truesdell (1973), Fournier (1977), Verma & Santoyo (1997), Bayram (2001), Can (2002), Díaz-González et al., (2008).

Verma (2002) reporta una compilación muy completa relacionada con los geotermómetros de Na/K más comúnmente usados en estudios de exploración geotérmica. Una modificación de esta compilación se muestra en la Tabla 2.1. Verma (2002) describe, además de las ecuaciones geotermométricas, la metodología de aplicación en términos de los principales criterios geoquímicos que deben cumplirse para el uso adecuado de estas herramientas en el cálculo correcto de las temperaturas de fondo.

Tabla 2.1. Geotermómetros químicos de Na/K (compilación modificada de Verma, 2002).

Geotermómetro Na/K (Referencia)	Ecuación geotermométrica (t °C)
Fournier and Truesdell, 1973	$\{777/(\log([Na]/[K])) + 0.700\} - 273.15$
Truesdell, 1976	$\{855.6/(\log(Na/K) + 0.8573)\} - 273.15$
Fournier, 1979	$\{1217(\pm 93.9)/(\log(Na/K) + 1.483(\pm 0.2076))\} - 273.15$
Tonani, 1980; citado en Arnórsson, 2000	$\{833/(\log(Na/K) + 0.780)\} - 273.15$
Arnórsson, 1983	$\{933/(\log(Na/K) + 0.993)\} - 273.15$
Arnórsson, 1983	$\{1319/(\log(Na/K) + 1.699)\} - 273.15$
Nieva and Nieva, 1987	$\{1178/(\log([Na]/[K]) + 1.239)\} - 273.15$
Giggenbach, 1988	$\{1390/(\log(Na/K) + 1.75)\} - 273.15$
Verma and Santoyo, 1997	$\{1289(\pm 76)/(\log(Na/K) + 1.615(\pm 0.179))\} - 273.15$
Arnórsson, 2000	$733.6 - 770.551(\log([Na]/[K])) + 378.189(\log([Na]/[K]))^2 - 95.753(\log([Na]/[K]))^3 + 9.544(\log([Na]/[K]))^4$
Can, 2002	$\{1052/(1 + e^{(1.714\log(Na/K) + 0.252) + 76(°C)})\}$
Díaz-González et al., 2008	$\{876.3(\pm 26.3)/(\log(Na/K) + 0.877(\pm 0.051))\} - 273.15$

Las unidades de concentración de Na y K, citadas entre paréntesis y requeridas para efectuar los cálculos, deben estar en unidades de mg/kg (ppm), excluyendo los casos citados entre corchetes, en donde se requieren unidades molales.

Los principios de funcionamiento del geotermómetro de Na/K se describen con detalle en el apéndice A. En esta sección se da únicamente una introducción con los aspectos más relevantes para ayudar a la comprensión del presente trabajo de tesis.

El geotermómetro Na/K determina la temperatura de fondo de un reservorio geotérmico mediante tres suposiciones (Alekseyev, 1997): (1) el cambio principal en los contenidos de Na y K en el fluido se debe principalmente por la conversión de albíta a sanidina, (2) el fluido en el fondo del reservorio geotérmico se encuentra en equilibrio con feldespatos potásicos, y (3) la composición del fluido permanece constante durante su transporte a la superficie.

Los cationes de Na^+ y K^+ están controlados por el intercambio iónico entre la plagioclasa sódica (albita) y el feldespato potásico. La constante de equilibrio de esta reacción se calcula asumiendo actividades igual a uno para las fases sólidas, con lo que la constante de equilibrio es igual a la relación de las concentraciones Na/K. Dado que esta constante de equilibrio es dependiente de la temperatura, es posible establecer una relación entre las composiciones químicas del Na y el K en el fluido geotérmico con la temperatura por medio de una ecuación de tipo lineal.

En investigaciones experimentales de interacción fluido-roca se ha encontrado que el geotermómetro de Na/K genera resultados incongruentes a temperaturas entre 100-200 °C (Potter et al., 1982; Benjamin et al., 1983; Savage, 1986; Pope, et al., 1987; Kacandes & Grandstaff, 1989; Alekseyev, 1997). Se puede afirmar que aún se tiene poco conocimiento sobre los procesos físico-químicos involucrados en la definición del geotermómetro químico de Na/K a temperaturas entre 100-200 °C.

2.4 Perforación

La perforación y construcción de pozos geotérmicos son las operaciones más costosas en el desarrollo de un proyecto geoenergético debido a las altas temperaturas asociadas a las rocas, las profundidades normalmente alcanzadas, en ocasiones debido a fluidos corrosivos presentes en el sistema y dificultades para cementar y terminar el pozo (Barbier, 2002; Finger et al., 2007). Todavía se necesita realizar estudios en laboratorio y simulaciones para desarrollar nuevas tecnologías para optimizar y reducir los costos de perforación en los sistemas geotérmicos (Finger et al., 2007).

2.5 Producción de electricidad

La energía geotérmica con fines de generación eléctrica está dividida en tres clases (Koroneos & Rovas, 2007): (1) de alta entalpía, con temperaturas mayores a 150 °C, (2) de mediana entalpía, con temperaturas que van de 80 a 150 °C y (3) de baja entalpía, con temperaturas menores de 80 °C.

La energía geotérmica de alta entalpía es utilizada en plantas eléctricas de vapor seco. Las plantas eléctricas de vapor seco son eficientes porque no existe una mezcla de agua con vapor. El vapor se encuentra altamente presurizado entre 180 y 350 °C pasando directamente a través de una turbina para producir electricidad.

La energía geotérmica de mediana entalpía es utilizada en plantas eléctricas de vapor húmedo. En las plantas de vapor húmedo el líquido se vaporiza dentro de un tanque a baja presión (flasheo de vapor) y el vapor generado se expande dentro de una turbina produciendo electricidad.

La energía geotérmica de baja entalpía es utilizada para producir electricidad indirectamente, utilizando un segundo fluido (usualmente un refrigerante) e intercambiadores de calor donde la energía del fluido geotérmico es transferida al refrigerante, el cual se evapora expandiéndose en una turbina y produciendo finalmente electricidad.

Tabla 2.2. Costos de producción de energía eléctrica por fuente de generación. Tomado de: Koroneos & Rovas (2007).

Fuente de generación.	Centavos € /kWh
Energías Convencionales	
a) Carbón	1.7
b) Energía Nuclear	1.3
c) Gas natural	4-12
d) Combustible	6.1
Energías renovables	
a) Hidroeléctrica	4.5
b) Eólica	3.7
c) Solar (acorde tipo de planta)	10-16
Panel Fotovoltaico	32
d) Energía geotérmica	
Alta entalpía	3-4.5
Mediana entalpía	3.8-6

De acuerdo con Koroneos & Rovas (2007), el costo de producción de energía eléctrica usando energía geotérmica se encuentra entre 3 y 4.5 centavo € /kWh en las plantas eléctricas de vapor seco, entre 3.8 y 6 centavo € /kWh para las plantas que funcionan con ciclo binario con mediana entalpía (Tabla 2.2).

2.6 Usos directos de la energía geotérmica

Los usos directos de energía geotérmica es una de las formas más antiguas, versátiles y comunes de utilizar la energía proveniente de la Tierra (Figura 2.2). Sus aplicaciones han sido variadas, pasando por usos en la agricultura para el cultivo de vegetales, en construcciones edificadas para la calefacción de ambientes destinados a la cría de animales y en viviendas (Muffler & Cataldi, 1978). Lund et al. (2005) presenta un recuento de las aplicaciones de uso directo de la energía geotérmica a nivel mundial. La aplicación de los usos directos de la energía geotérmica a nivel mundial reportada por Lund et al. (2005) es ~32% en bombas de calor geotérmicas, 30% en bombas y piscinas, 20% en sistemas de calefacción, 7.5% en invernaderos, 4% en la industria, 4% en acuicultura, 1% en agricultura, 1% en congeladores con aire acondicionado y 0.5% en otros usos.

Un análisis económico de diferentes usos de la energía geotérmica muestra que el calentamiento y el enfriamiento puede generar más ingresos que utilizar la energía geotérmica sólo para producir electricidad (Kanoglu et al., 2007). En Islandia, por ejemplo, el 90% de la población disfruta de calefacción mediante una central geotérmica. Los usos directos de la energía geotérmica han encontrado aplicaciones tan especializadas como la licuefacción de hidrógeno (Hettiarachchi et al., 2007; Kanoglu et al., 2007; Ozgener et al., 2005), el desarrollo de bombas geotérmicas para el calentamiento de construcciones edificadas (Barfield, 2006) y para la desalinización de las aguas geotérmicas (Manoglou et al., 2004; Santoyo-Gutiérrez et al., 2007).

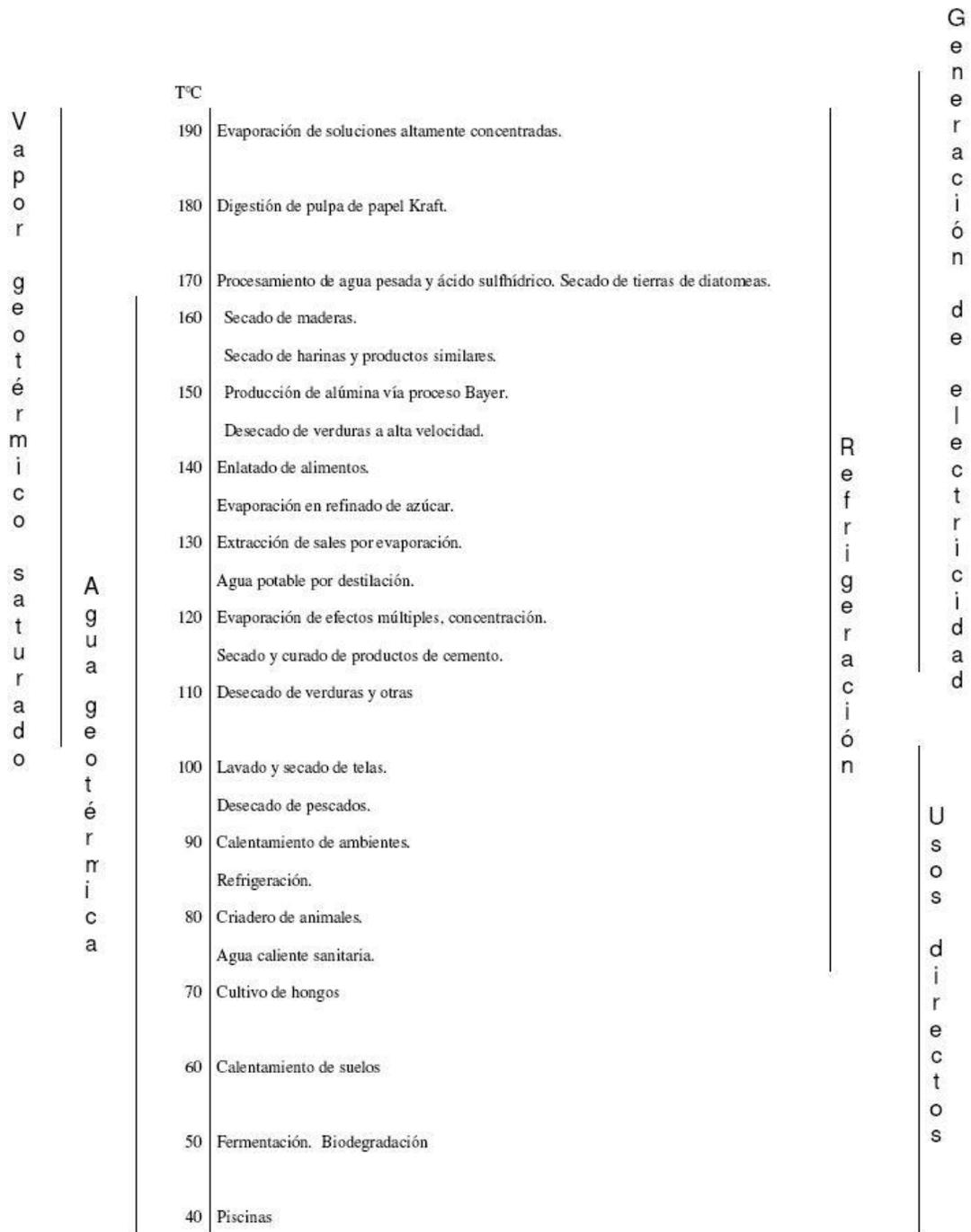


Figura 2.2. Empleos de la energía geotérmica en función a la temperatura del fluido. Tomado de Muffler & Cataldi (1978).

2.7 Situación actual de la energía geotérmica en el mundo

El consumo de energía en el mundo es alrededor de 400 EJ (ExaJoules = 10^{18} joules) por año (Hammons, 2007). Más del 86% de la energía usada en el mundo proviene de recursos convencionales (quema de combustibles fósiles). Sin embargo, las fuentes de energías renovables son más apropiadas para un desarrollo sustentable.

Hasta el momento existen 25 países en el mundo que utilizan la energía geotérmica para generar electricidad (Statistical Review of World Energy, 2007; Hammons, 2007). La Tabla 2.2 muestra la generación eléctrica en 2007 utilizando energía geotérmica.

Tabla 2.3. Producción de energía geotermoeléctrica. Modificado de Statistical Review of World Energy (2007) y Lund (2008).

Pais	Capacidad instalada (MWe)	Producción generada (MWe)	Producción anual de energía (GWh/año)
USA	2600	1935	18000
Filipinas	2000	1838	10000
Indonesia	1000	838	6500
México	950	953	6300
Italia	810.5	699	5300
Japón	537.3	530	3467
Islandia	456	202	1483
Nueva Zelanda	434	403	27740
El Salvador	204	119	967
Costa Rica	162.5	163	1145
Kenia	127	129	1088
Rusia	79	79	85
Nicaragua	77.5	38	271
Guatemala	49.5	29	212
China	32.1	19	96
Turquía	24.7	18	105
Portugal	16	13	90
Francia	14.7	15	102
Etiopía	7.3	7.3	0
Nueva Guinea	5.5	6	17
Australia	1.2	1.1	3.2
Tailandia	0.3	0.3	1.8
Alemania	0.2	0.2	1.5
Austria	0.1	0.1	0.5
TOTAL	9595.4	8035.0	58009.0

Islandia tiene el mayor porcentaje en utilizar energías renovables hasta el momento (Hammons, 2007), donde el 67% del abastecimiento de su energía proviene de energías renovables, dentro de los cuales el 48% se obtiene de recursos geotérmicos y el 18% de energía hidráulica.

La capacidad generadora de energía geotérmica creció un 1.5% en el año 2007, con una capacidad global que alcanza 9.6 gigawatts (GW). Estados Unidos tiene la mayor capacidad de energía geotérmica instalada en el mundo (2600 MWe) generando 18000 GWh de electricidad en el año 2007. La mayor parte de la capacidad geotérmica americana se concentra en California, convirtiendo a este estado en el productor más grande de electricidad geotérmica en el mundo (Statistical Review of World Energy, 2007). El segundo país con mayor producción de electricidad utilizando energía geotérmica es Filipinas (2000 MWe). El principal crecimiento en el 2007 fueron los 992 megavatios de expansión de la capacidad generadora en Indonesia. Los países de Islandia, el Salvador, Italia y Turquía también extendieron su capacidad generadora en el 2007 (Statistical Review of World Energy, 2007).

2.8 La Energía Geotérmica en México

México es considerado uno de los países más importantes en energía geotérmica para la producción de electricidad en el mundo. Nuestro país tiene una capacidad instalada de 959.50 MWe (C.F.E., 2008) y ocupa actualmente el cuarto lugar de producción de electricidad a nivel mundial (Tabla 2.2).

Existen cuatro campos geotérmicos bajo explotación en México (Figura 2.3): Cerro Prieto, Los Azufres, Los Humeros y Las Tres Vírgenes. Dadas las características de vulcanismo reciente y abundancia de manifestaciones termales, la Faja Volcánica Mexicana (Figura 2.3.) constituye la región más promisoría en cuanto a energía geotérmica se refiere. En esta zona existen algunos proyectos en exploración y desarrollo (CFE, 2008).



Figura 2.3. Campos geotérmicos operando en México con sus respectivas capacidades totales instaladas (tomado de de González & Gutierrez-Negrín, 2007).

México ha hecho poco uso de la energía geotérmica para aplicaciones directas. Gutiérrez-Negrín & Quijano-León (2005) reportan la existencia de proyectos piloto para el uso directo del calor presente en los fluidos geotérmicos en los campos de Los Azufres, Michoacán, y Los Humeros, Puebla, con aplicaciones en agricultura y procesos industriales.

2.8.1 Cerro Prieto

El campo geotérmico de Cerro Prieto se encuentra localizado a unos 35 km al sur de la ciudad de Mexicali, Baja California. Está emplazado en areniscas y lutitas del delta del Río Colorado. Este campo geotérmico es de tipo líquido dominante. La primera planta empezó operaciones comerciales para la producción de energía eléctrica en 1973 y tiene una capacidad eléctrica instalada de 720 MWe (C.F.E., 2008; Gutiérrez-Negrín, 2007; Salaces et al., 2007). Cerro Prieto está compuesto por cuatro sectores denominados progresivamente Cerro Prieto I, Cerro Prieto II, Cerro Prieto III y Cerro Prieto IV. Además, ha sido aprobado el proyecto de Cerro Prieto V con 100 MWe de producción

que será puesto en marcha en el año 2010 (Bertani, 2007). Todas las unidades instaladas son de tipo condensante (Gutiérrez-Negrín & Quijano-León, 2005).

2.8.2 Los Azufres

El campo geotérmico de Los Azufres, en el estado de Michoacán, es el segundo más importante en capacidad de generación de energía eléctrica en nuestro país. Este campo geotérmico cuenta con una extensión de 81 km² y se localiza en la Sierra de San Andrés, dentro de la provincia fisiográfica de la Faja Volcánica Mexicana, a 80 km al oriente de la ciudad de Morelia. El aprovechamiento del recurso geotérmico para generar energía eléctrica se inició en agosto de 1982 con la entrada en operación comercial de cinco unidades a contrapresión de 5 MWe cada una. Actualmente cuenta con una capacidad total instalada de 195 MWe (C.F.E., 2008). A la fecha se han perforado más de 90 pozos a profundidades entre 600 y 3500 m. Alrededor de 30 pozos se encuentran en producción continua y tres de ellos son usados para reinyección. Con esa infraestructura de pozos se tiene una disponibilidad de vapor en superficie de más de 1600 toneladas por hora (t/h; C.F.E., 2008). Los fluidos que se encuentran en este campo son generalmente de tipo sódico-clorurado, donde el contenido de cloro puede variar de 2600 a 3499 mg/kg. Estos fluidos muestran una concentración elevada de boro y baja concentración de calcio comparadas con otras áreas geotérmicas en el mundo (González-Partida et al., 2005; Pandarinath et al., 2008). Geológicamente, el campo de los Azufres está compuesto por dos capas de roca (Torres-Alvarado et al., 2007): una unidad máfica conformada de rocas piroclásticas y flujos de lava de composición adesítica y basáltica, con edades entre 18 y 1 millones de años (ma) y otra, presente sobre la unidad máfica, compuesta por una secuencia sílica, caracterizada por riolitas, riodacitas y dacitas con edades entre 1.0 y 0.15 ma.

2.8.3 Los Humeros

El campo geotérmico de Los Humeros se encuentra en el estado de Puebla muy cerca de los límites con Veracruz. Este campo está situado en un valle que pertenece a la cuenca de Libres y Oriental, encontrándose a una elevación de 2806 metros sobre el nivel del mar. Este campo es el segundo sistema geotérmico mexicano que genera electricidad a partir de fluidos contenidos en rocas volcánicas y el tercero en importancia en la República Mexicana, después de Cerro Prieto y Los Azufres, con una capacidad instalada de 40 MWe, distribuidos en 7 plantas generadoras de 5 MWe cada una. El campo está en explotación desde 1991.

Hasta la fecha se han perforado en este campo 40 pozos, cuyas profundidades van de 1450 a 3250 m. De ellos, 18 son productores, 4 se han utilizado como inyectoras. Los demás pozos son exploratorios, de estudio o de monitoreo. La producción promedio de vapor en la actualidad es de 510 t/h y la de agua de 92 t/h, a condiciones de 8 bares, con una entalpía promedio de 2600 J/g (Romero, 2006).

El sistema geotérmico de Los Humeros está compuesto por más de 2200 m de rocas volcánicas cuaternarias alteradas y una sucesión sedimentaria cretácica subyacente. La salinidad es relativamente baja en los fluidos descargados (concentraciones de Na^+ y $\text{Cl}^- < 500$ ppm). El equilibrio en la interacción fluido-roca no se alcanza (Martínez-Serrano, 2002). Los minerales hidrotermales (calcita, prehnita, wirakita, anhidrita, cuarzo y epidota) están presentes en cavidades y fracturas de la roca, formando tres zonas principales de alteración mineral (Martínez-Serrano, 2002): (1) zona argílica poco profunda (< 400 m), (2) una zona propilítica (entre 500 y 1800 m) y (3) una zona de metamorfismo de contacto (*skarn*).

2.8.4 Las Tres Vírgenes

El campo de Las Tres Vírgenes está localizado cerca de 33 km al noreste de la ciudad de Santa Rosalía en el Estado de Baja California Sur. La exploración geotérmica comenzó en 1982 y la generación de electricidad comenzó en el año 2001. Existen nueve pozos geotérmicos en el campo (Gutiérrez-Negrín, 2007; Verma et al., 2006). El campo geotérmico de Las Tres Vírgenes actualmente cuenta con una capacidad de generación eléctrica instalada de 10 MWe (C.F.E., 2008).

Las principales características geológicas del área de Las Tres Vírgenes incluyen (Verma et al., 2006): (1) la caldera La Reforma, formada alrededor de 1.2 ma; (2) la caldera El Aguajito (0.8 ma) y (3) el complejo volcánico de Las Tres Vírgenes que incluye a los volcanes El Viejo (~0.44 ma), El Azufre y La Virgen (aún activo).

Este campo es de tipo líquido dominante, donde la composición de las manifestaciones termales y de los fluidos provenientes de los pozos geotérmicos son de tipo carbonatados con baja a alta salinidad y moderados a altos contenidos de sodio (Verma et al., 2006).

2.8.5 Cerritos Colorados

La zona geotérmica de Cerritos Colorados está localizada dentro del bosque de La Primavera, 20 km al oeste de la ciudad de Guadalajara, Jalisco. Este campo geotérmico está localizado en la parte sur-central de la caldera volcánica cuaternaria de La Primavera, cerca de la intersección de las fosas de Chapala, Colima y Tepic en la parte occidental del Cinturón Volcánico Mexicano (Molina et al., 2006; Verma & Rodríguez-González, 1997).

No se ha instalado ninguna planta de generación. Sin embargo, el proyecto de Cerritos Colorados espera la autorización de las autoridades ambientales para ponerse en marcha con una capacidad total instalada probable de 75 MWe (Bertani, 2007).

2.9 Conclusiones

La energía geotérmica ha desarrollado una madurez tecnológica de alto nivel tanto en generación de energía eléctrica, como en los usos directos.

Nuevas tecnologías se han desarrollado para garantizar la correcta identificación de nuevos sitios geotérmicos, así como la detección de las zonas productoras de este recurso. Sin embargo, aún existen problemas no resueltos, tales como (1) la incrustación y corrosión de pozos, equipos y materiales de conducción; (2) el cálculo exacto de temperaturas estabilizadas del yacimiento, así como la validación de simulaciones en pozos geotérmicos; y (3) las incongruencias entre temperaturas calculadas por medio de diferentes geotermómetros. La solución de estos y otros problemas necesitarán estudios teóricos y experimentales de diverso tipo. Entre ellos las investigaciones de los procesos de interacción fluido-roca

Capítulo 3

Estudios Experimentales

3.1 Introducción

Los estudios experimentales de interacción fluido-roca han permitido, por un lado, conocer los cambios en la composición química de los fluidos que reaccionan con las rocas, y por el otro, han mejorado el entendimiento de la cinética de disolución de minerales con diferentes condiciones de presión y temperatura. En más de 40 años de experimentación fluido-roca (desde los trabajos pioneros de Ellis & Mahon, 1964), se han usado diversos equipos experimentales, así como diferentes condiciones de experimentación, con su consecuente diversidad de resultados. Estos trabajos experimentales han dejado en claro cuáles son las variables que regulan los procesos físico-químicos de interacción y su influencia en estos mismos procesos. Por lo tanto, es importante tener el mayor conocimiento posible de estas variables y obtener así los mejores resultados a la hora de realizar un trabajo experimental de interacción fluido-roca.

Por lo anterior, y atendiendo los objetivos propuestos en este trabajo de tesis, en el presente capítulo se analizan diversas investigaciones experimentales de interacción fluido-roca reportadas en la literatura internacional. Este análisis incluyó más de 60 artículos y dos reportes de investigación, los fueron seleccionados por haber experimentado bajo condiciones típicas de un sistema geotérmico, es decir, temperaturas entre 80 y 300 °C y presiones entre 1 y 200 bares. Trabajos con presiones hasta de 500 bares fueron igualmente analizados, para examinar el efecto de la presión en este tipo de experimentos. Una síntesis de los principales resultados obtenidos con este trabajo de revisión se encuentra en el apéndice B de esta tesis.

En la primera sección de este capítulo se analizan los tipos de reactores utilizados en los experimentos, se describen sus principios básicos de funcionamiento y se discuten sus ventajas y desventajas para estudiar la interacción fluido-roca. Posteriormente, se analizan una por una las variables más importantes que gobiernan

este tipo de experimentos, a saber: la temperatura, la presión, la composición inicial del fluido, la composición inicial de la roca, la relación fluido/roca, la presencia o no de agitación, el tratamiento de reactantes y productos, el muestreo final de productos y el tiempo de reacción. Debido a los objetivos de este trabajo de tesis, el análisis de los estudios experimentales reportados en la literatura será enfocado principalmente a las variaciones de las concentraciones de los cationes de Na⁺ y K⁺.

El análisis de los trabajos experimentales de interacción fluido-roca presente en este capítulo estará fundamentado en los resultados obtenidos y reportados en cada uno de estos estudios. En especial se analizarán los cambios en las concentraciones en Na y K de los fluidos producto de la interacción fluido-roca, calculando el factor de movilidad, definido por Ogawa et al. (2005) de la siguiente manera:

$$FM_e = \frac{M_i}{M_0}$$

donde FM_e representa el factor de movilidad del elemento e en la reacción, M_0 representa la concentración inicial del elemento en estudio y M_i representa la concentración del mismo elemento en el tiempo i de la reacción. Para los casos en los que no se reporta la concentración inicial (frecuentemente los experimentos que usaron agua destilada y/o desionizada como fluido reactante), el factor de movilidad fue calculado usando la primera concentración elemental reportada para el primer tiempo de muestreo.

3.2 Tipo de reactores utilizados en interacción fluido-roca

En los experimentos de interacción fluido-roca se ha estudiado la evolución de la concentración del fluido, utilizando rocas o minerales, bajo condiciones controladas de temperatura (T), presión (P) y composición de la solución (C). Estos experimentos se han desarrollado principalmente usando cuatro diferentes tipos de reactores (Brantley & Chen, 1995): reactores discontinuos o por lote (*batch*), reactores de flujo mezclado (*mixed flow reactors*), reactores de flujo pistón (*plug reactors*) y reactores de tipo Dickson. En la siguiente sección se detallan los principios de funcionamiento de estos tipos de reactores.

3.2.1 Reactores *batch*

Los reactores de tipo *batch* (también llamados discontinuos; Figura 3.1) son sistemas cerrados que no permiten la transferencia de masa, pero si permiten la transferencia de calor. Este tipo de reactores permiten controlar la temperatura, la presión y la agitación en los estudios de interacción fluido-roca, donde la concentración de los productos (C) está en función del tiempo (t). La velocidad de reacción puede ser calculada como una diferencial de la concentración con respecto al tiempo $[(dC/dt)]$. Típicamente estas velocidades son normalizadas por la unidad de área superficial (A) del grano de la roca o mineral utilizado. puede ser expresada como la velocidad de descarga de un componente dado. Típicamente estas velocidades son normalizadas por la unidad de área superficial (A) del grano del mineral o roca.

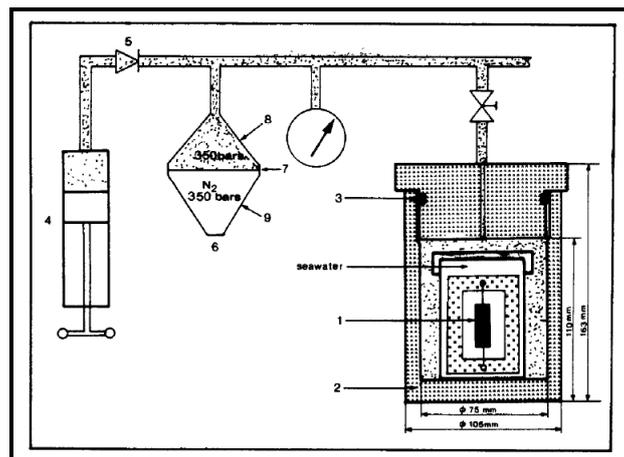


Figura 3.1. Reactor *batch* de alta presión (tomado de Crovisier et al., 1987): 1) muestra, 2) reactor de acero inoxidable, 3) broches de seguridad, 4) bomba hidráulica, 5) válvula de paso, 6) regulador de presión, 7) membrana, 8) aceite. 9) gas inerte para generar la presión.

El reactor *batch* tiene las siguientes características (Missen et al., 1999): (1) cada reactor *batch* es un sistema cerrado, (2) la masa total de cada lote puede ser o no mezclada, (3) el volumen o densidad de cada lote varía con el tiempo y la temperatura, (4) la energía de cada lote varía cuando procede una reacción, (5) el tiempo de residencia de la reacción para todos los componentes del fluido es el mismo, (6) la composición del fluido cambia con el tiempo.

Dada su simplicidad, los reactores *batch* han sido ampliamente usados por geocientíficos para experimentos de equilibrio y velocidades de disolución. Este tipo de reactores permiten un acercamiento al equilibrio de manera relajada y las velocidades de reacción son determinadas por funciones matemáticas que expresan la evolución de la composición, tanto del fluido como de la roca, con respecto al tiempo.

3.2.2 Reactores de flujo pistón y lecho fluidizado

Los reactores de flujo pistón (Figura 3.2) son sistemas abiertos que permiten el paso de materia y energía durante la reacción a temperaturas menores de 100°C y 1 atm de presión. Este tipo de reactores se denominan de lecho fluidizado cuando operan arriba de los 100 °C. La composición, en ambos reactores, varía con la coordenada de posición en la dirección del flujo; en consecuencia, el balance de materia para un componente de la reacción ha de referirse a un elemento diferencial de volumen (dV). Las concentraciones en estado estable son interpretadas usando las leyes integrales de velocidad. Es difícil construir el reactor de flujo pistón ideal, porque se debe considerar el flujo real y los patrones de dispersión que dificultan la interpretación de los resultados (Rimstidt & Dove, 1986).

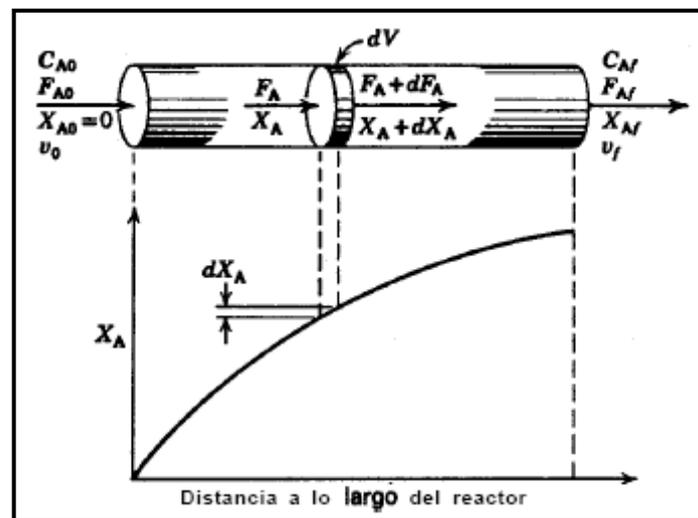


Figura 3.2. Reactor de flujo pistón (tomado de Levenspiel 1987). C_{A0} =concentración inicial de A; F_{A0} =flujo inicial de A; X_{Af} =conversión final de A, C_{Af} =concentración final de A; F_{Af} =flujo final de A; v_0 =velocidad inicial de flujo; v_f =velocidad final de flujo; dV =diferencial de volumen.

Para un diferencial de volumen (dV ; Figura 3.2) y un componente A, se tiene:

$$\text{Entrada de A} = \text{salida de A} + \text{masa reaccionada de A} - \text{acumulación de A} \quad (1)$$

donde, entrada de A en moles/tiempo = F_A ,

salida de A en moles/tiempo = $F_A + dF_A$,

masa reaccionada de A en moles/tiempo = $(-r_A)dV$

Introduciendo estos tres términos en la ecuación (1) y despreciando la acumulación para un sistema ideal, se tiene:

$$F_A = (F_A + dF_A) + (-r_A) dV \quad (2)$$

Teniendo en cuenta que la diferencial de F_A está en función de la conversión de A:

$$dF_A = d[F_{A0} (1-X_A)] = -F_{A0} dX_A \quad (3)$$

Sustituyendo la ecuación 3 en la ecuación 2 resulta:

$$F_{A0} dX_A = (-r_A) dV \quad (4)$$

La ecuación 4 está referida al componente A para el volumen dV en la sección diferencial del reactor. Para todo el reactor es necesario integrar esta expresión con lo cual se obtiene que la velocidad de reacción del componente A está en función de la velocidad de flujo inicial del mismo componente.

Las características del reactor flujo pistón que lo hacen diferente a los demás son (Missen et al., 1999): (1) la velocidad del flujo de entrada determina los cambios en la composición del fluido; (2) se utilizan núcleos de rocas o minerales; (3) en el caso de materiales porosos, existe un flujo radial del centro del núcleo de roca hacia su superficie; (4) el sistema puede ser operado fuera o dentro de un estado estable; (5) existe una transferencia de calor a través de las paredes del contenedor (*vessel*) y los alrededores.

3.2.3 Reactores de flujo mezclado

Los reactores de flujo mezclado (Figura 3.3) permiten mantener constante la solución química durante la disolución en todo el reactor (Rimstidt & Dove, 1986). En un reactor de flujo mezclado, una muestra mineral es puesta en un tanque de volumen conocido en el cual fluye un fluido continuamente bombeado a una velocidad constante. Este reactor es agitado continuamente por una propela.

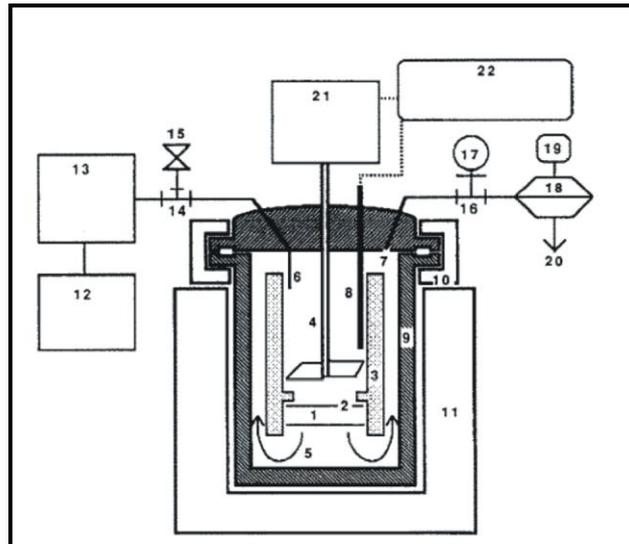


Figura 3.3. Reactor de flujo mezclado utilizado en Dove & Crerar (1990): (1) muestra, (2) malla de titanio que sostiene los granos de la muestra, (3) sujetador de muestra, (4) agitador y eje, (5) comportamiento de circulación, (6) entrada de solución, (7) salida de solución, (8) termopar, (9) contenedor, (10) anillo de seguridad, (11) armazón, (12) solución de alimentación, (13) bomba de alta presión, (14) conexión "T", (15) disco de seguridad, (16) conexión tipo "T", (17) medidor de presión, (18) regulador de presión, (19) gas inerte, (20) salida del fluido.

La velocidad de la reacción R ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) es evaluada comparando la concentración de salida C_o (mol/L) con la concentración de entrada C_i (mol/L) (White & Brantley, 1995):

$$R = \frac{Q(C_o - C_i)}{A_o m} \quad (5)$$

donde A_o es el área específica de la superficie del mineral ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), m es la masa inicial del mineral (g) y Q es la velocidad de flujo de entrada (L/s). Los reactores de flujo mezclado trabajan hasta que en determinado tiempo C_o y C_i alcanzan un valor constante. La velocidad de disolución (R) es entonces reportada como la velocidad normalizada por área final en función de la composición química del flujo de salida. Si la masa final del mineral o roca difiere significativamente con la inicial, la diferencia debe igualmente ser tomada en cuenta para calcular la velocidad de reacción.

Azaroual & Fouillac (1997) sugieren que los reactores de flujo mezclado son mejores que los reactores *batch*, para medir la velocidades de reacción, porque la relación fluido-roca no es afectada cuando se toma la muestra del líquido y la química del fluido puede ser monitoreada durante el curso de la reacción sin perturbar la temperatura y la presión del sistema.

3.2.3 Otros tipos de reactores

Dickson et al. (1963) encontraron los siguientes problemas a la hora de muestreo en los reactores anteriormente descritos: (1) contaminación posible de los fluidos muestreados al término del experimento; (2) variaciones de temperatura y presión al tomar una muestra del sistema experimental; (3) variaciones en el equilibrio alcanzado debido al muestreo; (4) precipitación durante el muestreo de material sólido suspendido en el líquido. Por los aspectos anteriores, Dickson et al. (1963) diseñaron un equipo experimental para estudiar la interacción de fluido-roca bajo condiciones hidrotermales.

El reactor tipo Dickson (Figura 3.4) está equipado de una celda de teflón en forma de cilindro sostenido en un contenedor de acero inoxidable a presión, en la cual se coloca la muestra en estudio. El teflón fue elegido debido a su naturaleza inerte y deformabilidad. Esta celda está aislada en el interior del contenedor y se encuentra conectada a tuberías que permiten la entrada y salida del fluido. El fluido de salida pasa por un filtro de teflón que está localizado en la parte superior de la celda.

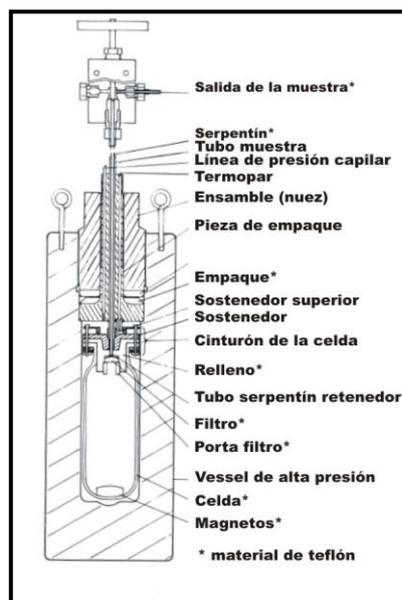


Figura 3.4. Diseño realizado por Dickson et al. (1963).

El principio del equipo es el siguiente: la celda de reacción cambia de forma en respuesta a los cambios de presión provocados por el fluido que rodea la muestra, permitiendo que la presión interna llegue a ser la misma que la presión externa. La mezcla del líquido con la muestra se establece en un ambiente inerte de teflón, manteniendo de manera constante la presión y la temperatura. Durante el tiempo de muestreo, el fluido se bombea a determinada velocidad dentro del contenedor y el líquido que deja la celda de reacción sale a la misma velocidad del fluido bombeado hacia el interior del reactor. Este equipo puede mantener una temperatura de 275 °C con presión de 500 bares por periodos de tiempo prolongados.

Este aparato fue criticado en Seyfried & Bischoff (1979) quienes indican que el teflón sólo puede utilizarse en experimentos abajo de los 285 °C, debido a que este material arriba de esta temperatura actúa como una membrana osmótica permitiendo que especies moleculares disueltas y gases (p. ej., H₂O, H₂S, CO₂) emigren a través de las paredes del recipiente. Estos autores añaden que el sistema ideal para elaborar experimentos de interacción fluido-roca no debe contribuir a la reacción y debe permitir al investigador monitorear la evolución de la reacción. En consecuencia, Seyfried & Bischoff (1979) adaptaron el dispositivo de Dickson et al. (1963) utilizando tuberías y celdas de reacción elaboradas con aleaciones de oro y titanio.

Aún se siguen desarrollado nuevas tecnologías para la experimentación de interacción fluido-roca. Tal es el caso de Freyer & Voigt (2004) quienes investigaron las solubilidades de diversos iones (Na⁺, K⁺, Ca⁺², Cl⁻, SO₄⁻²) en anhidrita con soluciones de NaCl a 150 y 200 °C. El dispositivo tiene el siguiente principio: la mezcla (sólido-solución) es colocada en recipientes de teflón situados en autoclaves de aleación de plomo-titanio. Estas autoclaves (4 en total) son colocadas en forma vertical en un termostato sujetado mecánicamente con engranes. Los engranes permiten la rotación del termostato sobre el eje horizontal, para que después del tiempo de reacción el termostato sea volteado y enganchado a una centrífuga especial que opera a 300 revoluciones por minuto (rpm). Las autoclaves se acomodan en los sostenedores de la centrífuga en donde inicia la separación de los materiales en reacción. Finalmente, las autoclaves contienen una válvula que al cerrar separa las dos fases después del proceso de

centrifugación. El sistema es sometido a un enfriamiento rápido (quench) y después es abierto para analizar las muestras resultantes.

3.2.4 Análisis y discusión

El reactor más utilizado en experimentos de interacción fluido-roca es el reactor tipo *batch*, seguido del reactor de tipo flujo mezclado (Figura 3.5; ver detalles en el apéndice B).

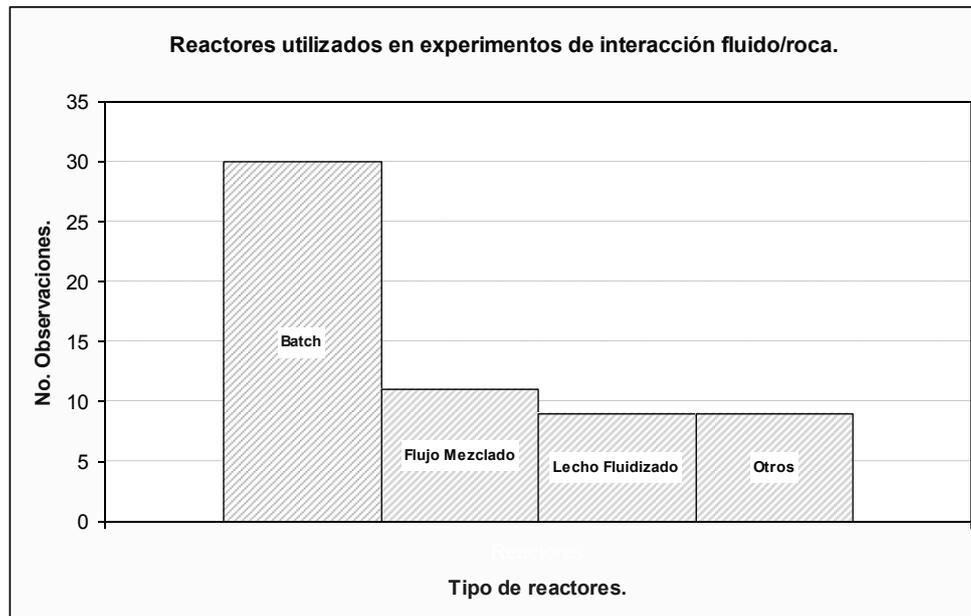


Figura 3.5. Reactores utilizados en interacción fluido-roca.

El reactor *batch* es adecuado para estudiar las reacciones de interacción fluido-roca porque genera un acercamiento al estado estable más controlado que otros tipos de reactores. Por ejemplo, Alekseyev et al. (1997) realizaron experimentos en donde sanidina y albita se pusieron a reaccionar con fluidos carbonatados, generando un comportamiento creciente y continuo en la concentración de Na y K en el fluido resultante (Figura 3.6).

Por otra parte, los reactores de tipo lecho fluidizado han sido utilizados para estudiar el efecto de la velocidad del fluido durante la interacción fluido-roca. Donde se ha observado que a velocidades de flujo bajas se incrementa la concentración de iones Na y K en el fluido (ver Figura 3.7). Mientras que los reactores de flujo mezclado han sido utilizados para estudiar la cinética de minerales.

Una ventaja de los reactores de flujo mezclado, lecho fluidizado y tipo Dickson es que permiten tomar muestras del fluido sin perturbar el sistema durante el transcurso de un experimento. En cambio, los reactores *batch* requieren la realización de un experimento completo antes de poder tomar la muestra.

Por otra parte, los reactores de tipo lecho fluidizado han sido utilizados para estudiar el efecto de la velocidad de flujo durante la interacción fluido-roca. La Figura 3.7 muestra que a velocidades de flujo bajas se incrementa la concentración de Na y K en el fluido, mientras que mayores velocidades de flujo no provocan cambio alguno en la concentración de estos elementos en el fluido resultante.

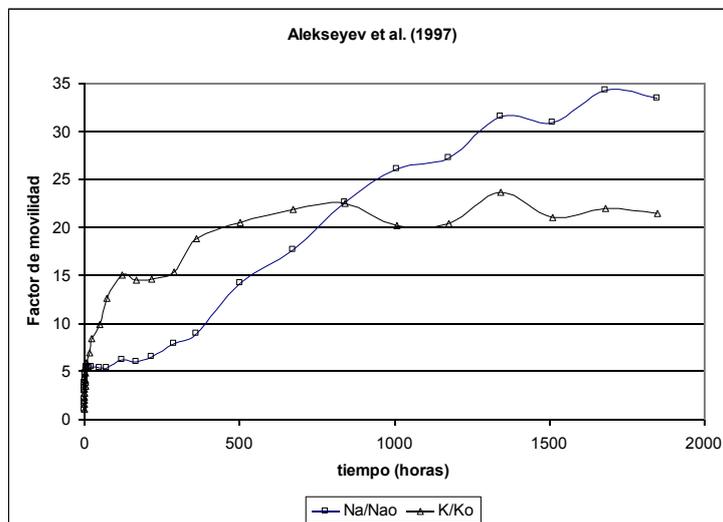


Figura 3.6. Factor de movilidad de Na y K en reactores *batch* (datos tomado de Alekseyev et al 1997). El experimento se llevó a cabo con sanidina y albita en fluidos carbonatados a 300°C y 88 bares de presión.

Una comparación directa de dos tipos de reactores fue hecha por Potter et al. (1982) quienes realizaron experimentos de interacción fluido-roca para la calibración del geotermómetro sodio-potasio (Na/K) de Fournier & Truesdell (1973). En ese trabajo ellos utilizaron dos tipos de reactores: uno del tipo Dickson agitado (sistema cerrado), y otro de lecho fluidizado (sistema abierto). Los autores concluyeron que el sistema cerrado requiere más de un año para alcanzar un estado estable, ya que observaron diferencias muy pequeñas en las concentraciones de sodio y potasio durante los 3 meses que duró el experimento de interacción. Para el sistema abierto ellos concluyeron que se requieren velocidades muy pequeñas para poder obtener la mayor disolución posible de la roca (Figura 3.7).

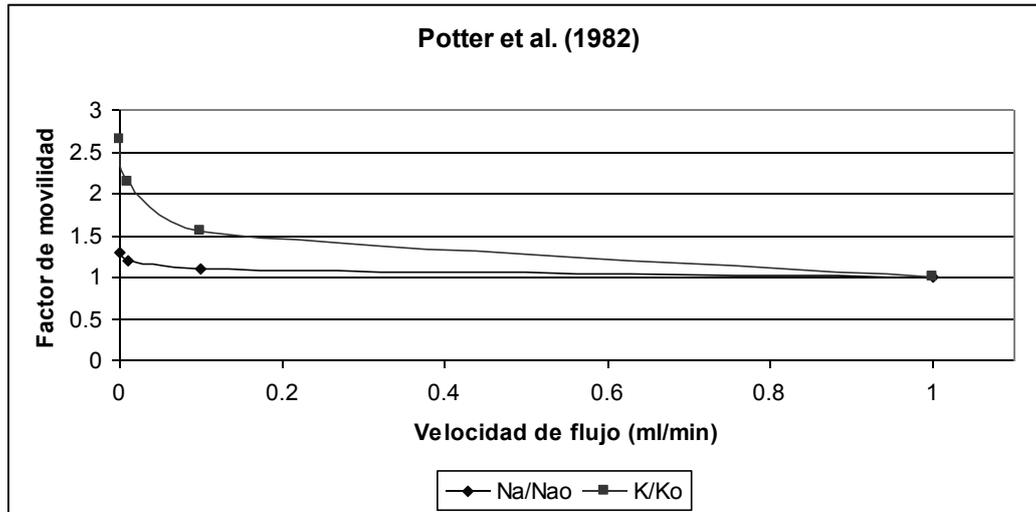


Figura 3.7. Factor de movilidad de Na y K en reactores tipo lecho fluidizado en donde se muestra el efecto de la velocidad de flujo sobre la concentración final del fluido (datos tomado de Potter et al. 1982). El experimento se llevó a cabo con oligoclasa y microclina con una solución de 100 ppm de NaCl a 300 °C.

Una variable adicional que debe ser tomada en cuenta al hacer experimentos fluido-roca es el efecto causado por la agitación en el sistema. Mientras un reactor *batch* controla el movimiento del fluido solamente por la velocidad de una propela dentro del sistema cerrado, un reactor de flujo mezclado provoca tanto la agitación del fluido como la suspensión de partículas de roca o mineral que pueden llegar a ser rodeadas por capas límites hidrodinámicas espesas (White & Brantley, 1995). Además, los reactores de flujo mezclado han sido criticados por causar abrasión continua en el área superficial del mineral durante la disolución (White & Brantley, 1995).

En resumen, el análisis de los distintos dispositivos empleados para la realización de este tipo de experimentos permite afirmar lo siguiente: (1) los reactores más utilizados en estudios experimentales de interacción fluido-roca son tipo *batch*; (2) el reactor de tipo flujo mezclado es la mejor opción para estudiar la cinética mineral; (3) los reactores de lecho fluidizado deben usarse con velocidades de flujo pequeñas para incrementar el tiempo de contacto del fluido con la roca; (4) los dispositivos tipo Dickson permiten tomar muestras del fluido sin detener el experimento; sin embargo, se deben realizar correcciones en las concentraciones de los fluidos finales.

3.3 Temperatura

Los estudios experimentales de interacción fluido-roca en condiciones de sistemas geotérmicos han determinado que la temperatura es la variable principal. Algunos de los trabajos experimentales que así lo indican son: (1) Ellis & Mahon (1964), Seyfried & Bischoff (1979) y Kancandes & Grandstaff (1989), quienes establecieron que la relación de Na/K medida varía en función de la temperatura; (2) Pope et al. (1987) y Savage et al. (1992), quienes indicaron que las concentraciones de silicio aumentaron al incrementar la temperatura; (3) Hajash & Archer (1980), quienes indicaron que la disolución de basalto se ve afectada por las variaciones de temperatura aplicadas en sus experimentos; (4) Benjamin et al. (1982), quienes observaron que los cambios en la composición del fluido y los cambios mineralógicos en la roca están en función de la temperatura.

3.3.1 Análisis y discusión

Seyfried & Mottl (1982) estudiaron la interacción de basalto con agua de mar para comprender las reacciones que se llevan a cabo en sistemas hidrotermales marinos. Los datos experimentales de este trabajo muestran un aumento de la concentración de Na y K con el aumento de la temperatura (Tabla 3.1 y Tabla 3.2; Figura 3.8 y 3.9).

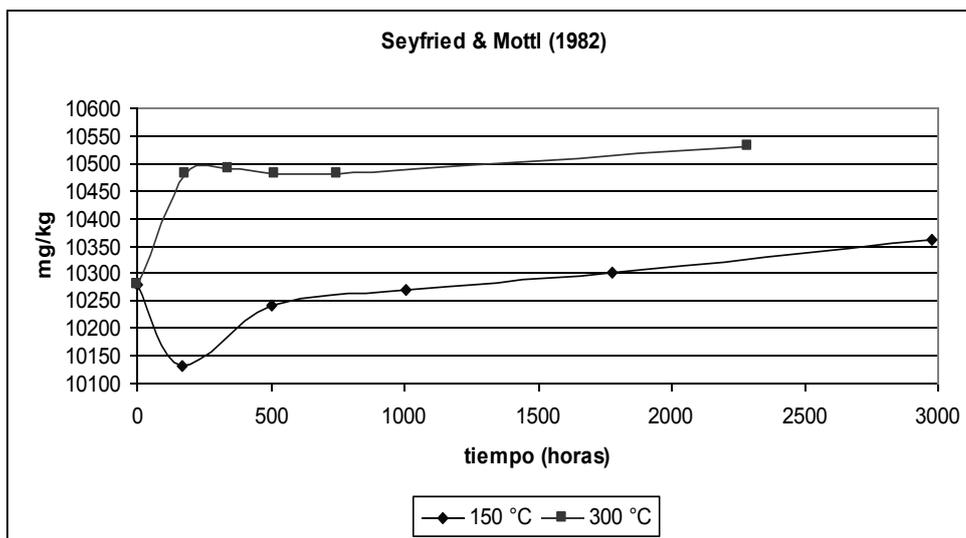


Figura 3.8. Concentraciones de Na en experimentos de basalto-agua marina, a 150° y 300°C (datos tomados de Seyfried & Mottl 1982).

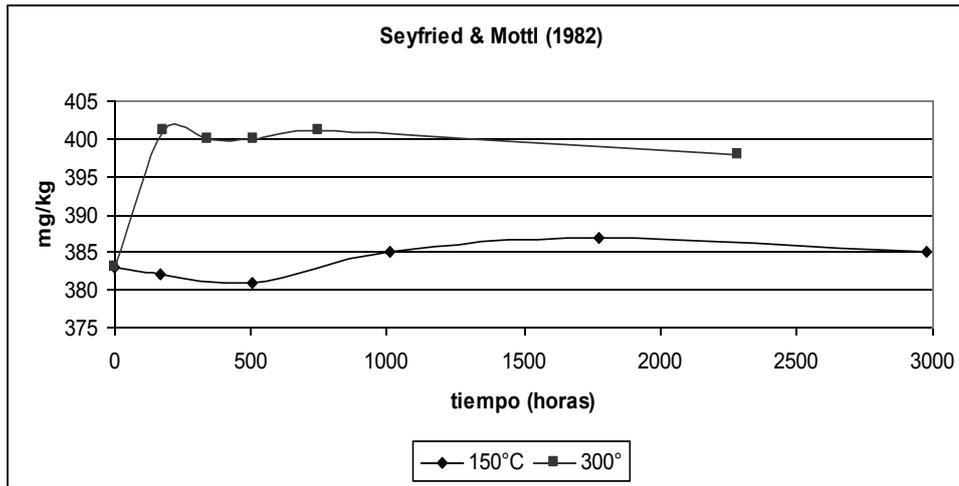


Figura 3.9. Concentraciones de K en experimentos de basalto-agua marina, a 150° y 300°C (datos tomados de Seyfried & Mottl 1982).

Tabla 3.1: Concentraciones de Na y K obtenidas durante los experimentos de basalto y agua de mar realizados por Seyfried & Mottl (1982) a 150 °C. FM_{Na} y FM_K representan los factores de movilidad para cada elemento.

Tiempo (h)	Na (mg/kg)	FM_{Na}	K (mg/kg)	FM_K
0	10280	1.00	383	1.00
168	10130	0.99	382	1.00
504	10240	1.00	381	0.99
1008	10270	1.00	385	1.01
1776	10300	1.00	387	1.01
2976	10360	1.01	385	1.01

Tabla 3.2: Concentraciones de Na y K obtenidas durante los experimentos de basalto y agua de mar realizados por Seyfried & Mottl (1982) a 300 °C. FM_{Na} y FM_K representan los factores de movilidad para cada elemento.

Tiempo (h)	Na (mg/kg)	FM_{Na}	K (mg/kg)	FM_K
0	10280	1.00	383	1.00
179	10480	1.02	401	1.05
344	10490	1.02	400	1.04
512	10480	1.02	400	1.04
751	10480	1.02	401	1.05
2287	10530	1.02	398	1.04

El aumento de la temperatura en el sistema experimental causa una mayor concentración de Na y K en el fluido resultante. Sin embargo, la temperatura no afecta en gran medida la tendencia de las concentraciones de Na y K (Figura 3.8 y Figura 3.9). El factor de movilidad de Na y K obtenido a partir de los datos de Seyfried & Mottl (1982; Tabla 3.1 y Tabla 3.2) no presenta grandes variaciones para el intervalo de

tiempo experimentado, sin embargo, este factor se incrementa ligeramente a mayores temperaturas.

3.4 Presión

La presión es una variable importante en los sistemas geotérmicos ya que determina la profundidad de la zona de ebullición y afecta decisivamente la producción de un yacimiento. Sin embargo, en estudios experimentales se le ha dado relativamente poca importancia, debido probablemente, al hecho de que solo en reactores de tipo *batch* o tipo Dickson se pueden generar condiciones de presiones mayores a la atmosférica.

3.4.1 Análisis y discusión

La mayoría de las investigaciones experimentales de interacción fluido-roca que utilizan sistemas cerrados han trabajado con presiones de saturación (Crovisier et al., 1987; Chandrasekharam & Antu, 1995; Ghiara & Petti, 1996; Hara & Tsuchya, 2005). También existen diversos estudios experimentales donde se usaron presiones controladas hasta 500 bar (Figura 3.13; Seyfried et al., 2007; Bertier et al., 2006; Zeng et al., 2006; Ogawa et al., 2006; Azaroual & Fouillac, 1997; Bertrand et al., 1994; Robert & Goffé, 1993; Savage et al., 1992; Kacandes & Grandstaff, 1989; Pope et al., 1987; Savage et al., 1987; Moore & Grandstaff, 1985; Benjamin et al., 1983; Savage & Chapman, 1982; Hajash & Chandler, 1981). En general, los experimentos de interacción fluido-roca con temperaturas entre 25 y 300 °C han involucrado presiones que van desde la saturación de vapor hasta presiones de 500 bares (Figura 3.10).

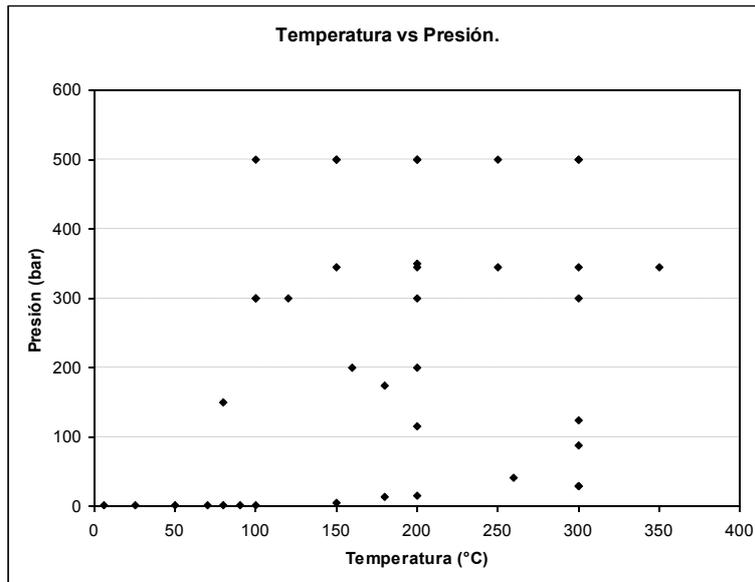


Figura 3.10. Condiciones de presión y temperatura utilizadas en diferentes experimentos de interacción fluido-roca.

En todos los trabajos anteriores se ha observado que con el aumento de la presión aumenta la concentración de especies químicas en el fluido. Por ejemplo, en el estudio de Crovisier et al. (1987), desarrollado a 60 °C, se encontró que las concentraciones de silicio y calcio se incrementaron al aumentar la presión del sistema de 1 a 350 bares (Figura 3.11).

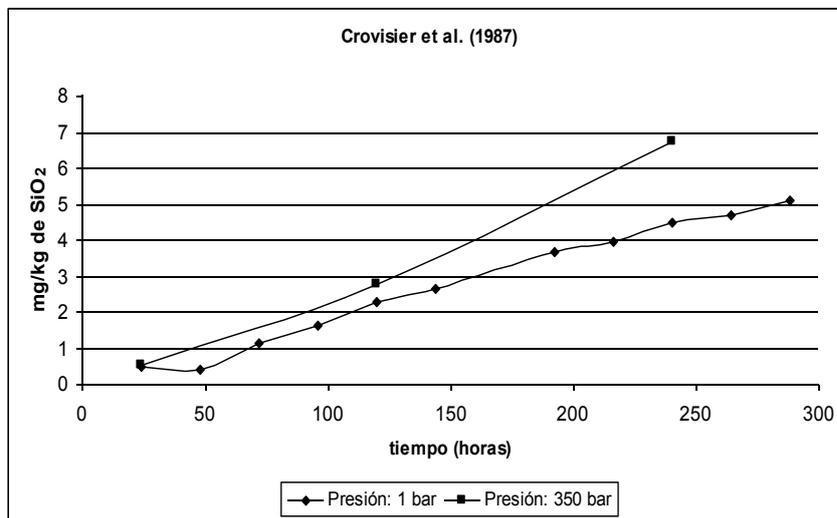


Figura 3.11. Efecto de la presiones sobre la concentración de SiO₂ en los fluidos de los experimentos fluido-roca realizados por Crovisier et al. (1987). Temperatura = 60 °C.

Seyfried & Bischoff (1979), por su parte, realizaron experimentos a 70 °C con 1 bar de presión y experimentos a 150 °C a 500 bares de presión. Los autores observaron

que a temperaturas mayores y altas presiones se incrementaron las concentraciones de Na y de K (Figura 3.12; Figura 3.13).

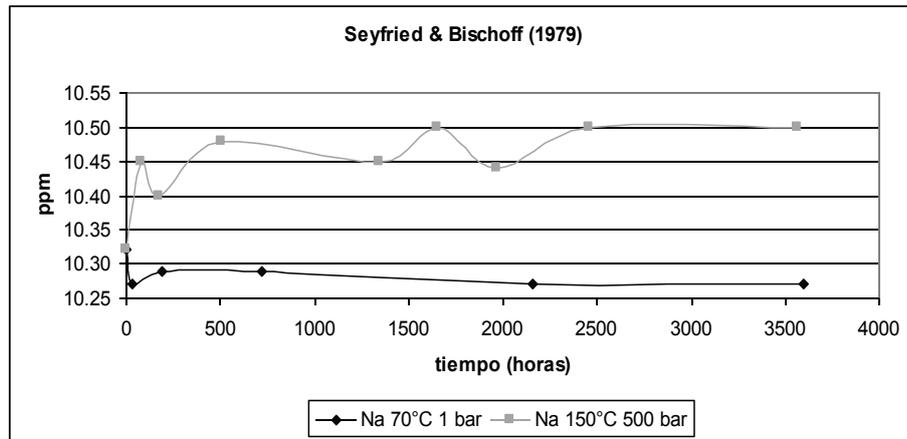


Figura 3.12. Efecto del aumento de la presión y la temperatura en la concentración de Na en el fluido (datos tomado de Seyfried & Bischoff, 1979).

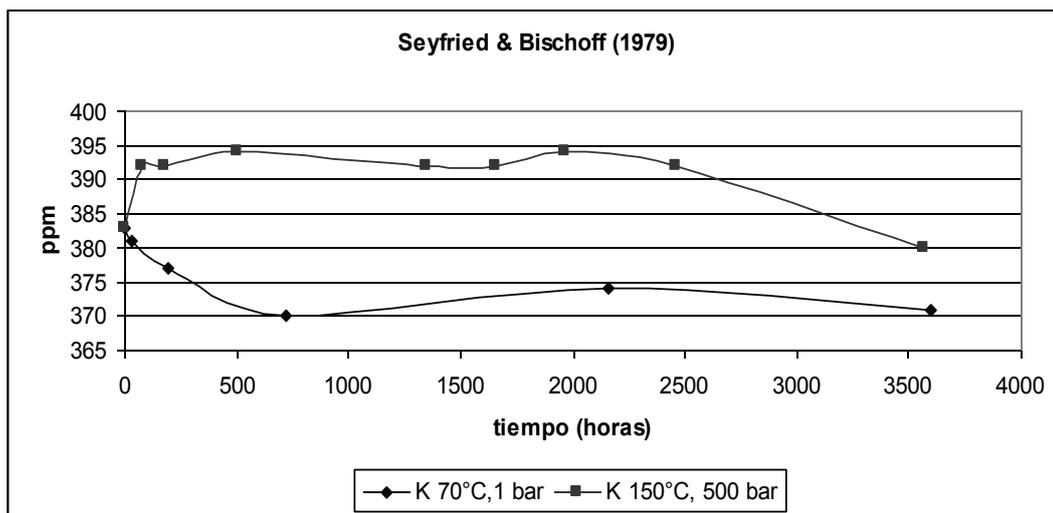


Figura 3.13. Efecto del aumento de la presión y la temperatura en la concentración de K en el fluido (datos tomado de Seyfried & Bischoff, 1979).

3.5 Tipo de fluido

Los fluidos utilizados en los experimentos de interacción fluido-roca bajo condiciones de sistemas geotérmicos, han sido los siguientes: (1) agua destilada, (2) agua desionizada, (3) agua meteórica, (4) agua de mar y (5) fluidos sintéticos.

El agua destilada y agua desionizada han sido utilizadas en los experimentos para estudiar la evolución de la concentración de especies químicas dentro del fluido, así como para conocer las alteraciones hidrotermales generadas en la roca (Takaya et al., 2006; Hara & Tsuchya, 2005; Hoareau et al., 2003; Liu et al., 2003; Yinian et al., 2003; Dobson et al., 2003; Strömberg & Banwart, 1999; Azaroual & Fouillac, 1997; Ghiara & Petti, 1996; Bertrand et al., 1994; Robert & Goffé, 1993; Savage, 1986; Benjamin et al., 1983; Ellis & Mahon 1964).

El agua de mar ha sido utilizada en experimentos para estudiar la interacción de fluido-roca en sistemas hidrotermales marinos. Algunos investigadores han utilizado agua de mar natural (Ghiara & Petti, 1996; Seyfried & Mottl, 1982; Hajash & Chandler, 1981; Seyfried & Bischoff, 1981; Hajash & Archer, 1980), mientras que otros han sintetizado fluidos con composiciones similares a la del agua de mar (Seyfried et al., 2007; Ogawa et al., 2006; Crovisier et al., 1987).

El agua meteórica ha sido utilizada para estudiar experimentalmente la interacción fluido-roca en sistemas geotérmicos y en estudios de intemperismo químico (Chandrasekharam & Antu, 1995; Chandrasekharam et al., 1992; Gislason & Eugster, 1987; Gislason et al., 1993; Savage et al., 1987).

Los fluidos sintéticos han sido empleados para estudiar los efectos que causan la variación de la concentración química y del pH del fluido sobre la disolución de las rocas (Daux et al., 1997; Savage & Chapman, 1982; Moore et al., 1985; Savage et al., 1992; Pope et al., 1987; Potter et al., 1982). Por ejemplo, Daux et al. (1997) estudiaron la disolución de basalto utilizando agua desionizada y agua enriquecida con silicio. Ellos encontraron que en los experimentos realizados con agua desionizada el pH se incrementó de 7 a 8, mientras que en los experimentos realizados con fluido enriquecidos con silicio la concentración de aluminio fue menor comparada con los experimentos con agua desionizada.

3.5.1 Análisis y discusión

En los párrafos siguientes se dará una breve descripción de solo algunos de los trabajos analizados para este capítulo, resaltando las condiciones experimentales utilizadas, así como las principales observaciones y conclusiones alcanzadas.

Ellis & Mahon (1964) compararon la composición química de fluidos hidrotermales naturales con los resultados experimentales obtenidos por la interacción de rocas volcánicas con agua destilada entre 150 y 350 °C a 345 bares de presión. Los experimentos se hicieron en un reactor tipo *batch* con un tiempo de reacción de 24120 horas. A pesar de los largos tiempos de reacción, la composición química de los fluidos producto de la experimentación fue menor la composición natural de los fluidos hidrotermales. Sin embargo, las velocidades de reacción y el estado de equilibrio químico de los minerales de alteración pudieron ser calculados.

Potter et al. (1982) hicieron reaccionar oligoclasa y microclina con una solución de 100 ppm de NaCl utilizando tanto un reactor tipo Dickson, como un reactor de lecho fluidizado. Estos autores observaron que las concentraciones de Na y K está en función de la velocidad de flujo inicial en el reactor de tipo lecho fluidizado, mientras que en los reactores de tipo Dickson el tiempo para alcanzar un estado estable en las concentraciones de Na y K es mayor a 1 año.

Benjamin et al. (1983) utilizaron prismas y discos de granito que hicieron reaccionar con agua destilada en un reactor de lecho fluidizado. Los experimentos se llevaron a cabo entre 200 y 300 °C con presiones de 333 bares por un tiempo de reacción entre 1440 y 6579 horas. Los autores concluyeron que los feldespatos y el cuarzo no son los minerales que controlan la composición en el fluido y propusieron que la composición de los fluidos estuvo controlada por diferentes reacciones de alteración que involucraron minerales arcillosos y zeolitas.

Moore et al. (1985) realizaron experimentos interaccionando basalto con un fluido sintético. El fluido fue realizado con composiciones semejantes a un agua encontrada a 1 km de profundidad en un sistema geotérmico. Ellos utilizaron el dispositivo de Dickson et al., (1979) entre 100 y 300 °C con una presión de 300 bares. El tiempo de reacción fue de 3000 horas. El pH fue medido a 25 °C y posteriormente calculado a 300 °C utilizando modelado geoquímico. Los autores observaron lo siguiente: (1) el pH se mantuvo entre 7-7.9, (2) el pH y la composición de fluido no se vieron afectados por los cambios en la relación fluido/roca, (3) los elementos mayores de Si, K y Al se encontraron en concentraciones más elevadas en comparación con las concentraciones de Na y Cl.

Pope et al. (1987) estudiaron el efecto de la composición en diferentes geotermómetros químicos usando dos fluidos sintéticos con diferente composición. Ellos utilizaron soluciones de 0.1M NaCl y soluciones de 0.01M NaHCO₃ como fluidos sintéticos. Los autores emplearon reactores de tipo *batch* entre 200 y 500 °C a presiones de 1000 bares. El tiempo de reacción fue de 336 horas. Ellos observaron los siguientes comportamientos: (1) las concentraciones más altas de Na y K estuvieron en los experimentos con las soluciones de 0.1M NaCl, (2) el Ca estuvo más concentrado en la solución de NaCl, (3) en la solución 0.01M NaHCO₃, el Ca no fue detectable a 300, 400 y 500 °C, (4) las concentraciones de Si no se vieron afectadas por el tipo de fluido utilizado, y (5) la concentración de Si aumentaron cuanto se incrementó la temperatura.

Kacandes & Grandstaff (1989) compararon composiciones químicas de fluidos obtenidos de manera experimental, bajo condiciones de un sistema geotérmico, con las composiciones químicas de fluidos geotérmicos naturales. Ellos realizaron experimentos con fluidos sintéticos enriquecidos en CO₂ a temperaturas mayores de 250 °C. Estos mismos autores realizaron una compilación bibliográfica de los trabajos experimentales realizados hasta el momento a temperaturas menores de 250 °C. Los autores concluyeron lo siguiente: (1) los fluidos experimentales de bajas temperaturas (< 250°C) pueden ser comparados con fluidos geotérmicos naturales considerando la temperatura como la variable más importante en el experimento; (2) el tipo de roca, la composición inicial del fluido y la relación fluido/roca pueden considerarse como variables independientes en experimentos a temperaturas menores de los 250 °C; (3) los

fluidos experimentales a temperaturas elevadas ($> 250^{\circ}\text{C}$) pueden ser comparados con fluidos geotérmicos naturales tomando en cuenta como variables más importantes la temperatura y la concentración inicial de los gases (especialmente CO_2) en el fluido.

Savage et al. (1992) utilizaron tres tipos de fluido para estudiar la interacción fluido-roca en sistemas geotérmicos de roca seca caliente emplazados en granito. Los fluidos que utilizaron los autores fueron los siguientes: (1) fluido proveniente de la superficie cerca del reservorio del sistema geotérmico en estudio, (2) soluciones buffer de pH conocido y (3) soluciones sintéticas con concentraciones semejantes a los fluidos de inyección en pozos geotérmicos. Estos autores encontraron que el granito reacciona preferentemente con los fluidos sintéticos, y observaron que los tres fluidos estuvieron saturados con respecto a cuarzo y supersaturados con respecto a anortita, feldespatos potásico y fluorita.

Ogawa et al. (2005) estudiaron experimentalmente la interacción de riolita y dacita con agua de mar sintética con el objetivo de estudiar la formación de esmectita. El experimento se llevó a cabo en reactores tipo *batch* a 300°C con 1 kbar de presión. Los autores observaron que la disolución inicial de K en el fluido está asociada con la incorporación de Mg y Ca en la roca durante la formación de esmectita.

El análisis del efecto del tipo de fluido en los experimentos de interacción fluido-roca se realizó agrupando aquellos trabajos que emplearon un tipo especial de roca. Así, se analizaron (1) experimentos con basalto, (2) con dacita y riolita, (3) y finalmente, con granito o granodiorita. De esta manera, fue posible analizar el efecto del tipo de fluido utilizado sobre los factores de movilidad del Na y del K para tipos de roca semejantes.

3.5.1 Interacción fluido-basalto

Los trabajos de interacción entre el basalto con diferentes fluidos entre los 200 y 300°C muestran que los fluidos carbonatados incrementan el factor de movilidad de Na, mientras que los fluidos ligeramente básicos y el agua destilada disminuyen este mismo factor (Figura 3.14). La Figura 3.14 muestra que el fluido rico en CO_2 provoca una rápida movilización del Na durante las primeras 300 horas de reacción y por lo tanto, un aumento en la concentración de este elemento en el fluido a un poco más del

doble de la composición inicial. A partir de este momento, la concentración del Na parece estabilizarse durante todo el tiempo de reacción. Por su parte, los fluidos sintéticos y agua destilada no provocaron la movilización del Na, si que por el contrario, la concentración total de este elemento en el fluido disminuyó comparada con la composición del fluido inicial.

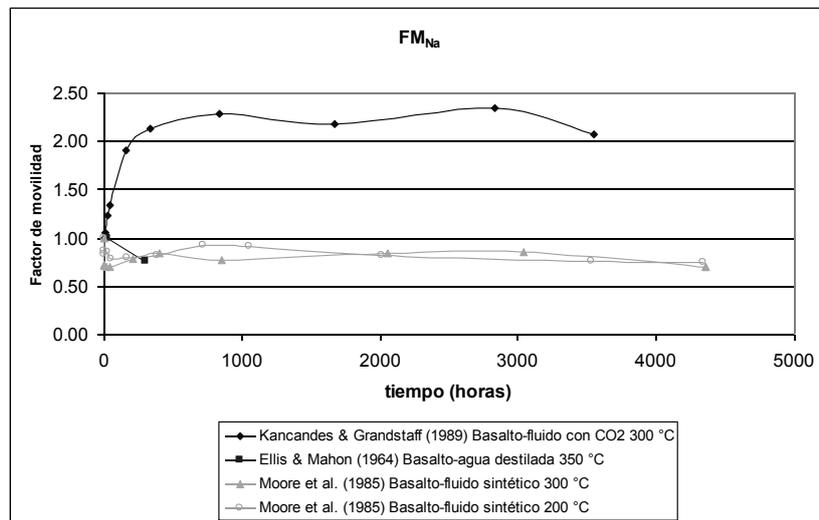


Figura 3.14. Efecto del tipo de fluido sobre el factor de movilidad de Na, utilizando solamente basalto entre 200 y 300 °C. Los resultados experimentales fueron agrupados por el tipo de roca e intervalos de temperatura de los trabajos mostrados en la leyenda de la figura.

El K por su parte, mostró un incremento mayor en el factor de movilidad, llegando a ser hasta 35 veces la concentración inicial en el fluido (Figura 3.15). Usando fluidos sintéticos a 200 y 300 °C, Moore et al. (1985) encontraron que la concentración de potasio se incrementaba rápidamente las primeras 500 horas de reacción. Con los resultados de estos mismos autores se observa que los factores de movilidad para el potasio a 200 °C llegan a valores cercanos a 35, para disminuir después de las primeras 1000 horas de reacción a valores cercanos a 20. Por su parte, los factores de movilidad de este mismo elemento a 300 °C son menores que los de 200 °C, pero alcanzan valores de movilidad similares (cerca de 20) después de 4000 horas de reacción. El trabajo de Kancandes & Grandstaff (1989) muestra un rápido aumento en la concentración de potasio durante las primeras 500 horas de reacción y parece alcanzar valores relativamente constantes de factor de movilidad cercanos a 8. Finalmente, el estudio realizado por Ellis & Mahon (1964) usando agua destilada y 350 °C y con un tiempo de reacción mucho más corto que los trabajos antes mencionados, muestra una disminución en la concentración del potasio con respecto a la concentración inicial, indicada por el

factor de movilidad menor a uno calculado a partir de sus resultados (Figura 3.15). Las observaciones de Ellis & Mahon (1964) indican que en la mayoría de sus experimentos ocurrió una ligera alteración en la roca, efecto que debe ser tomado en cuenta desde un punto de vista de equilibrio químico a la hora de interpretar la composición química del fluido resultante. Además, ellos encontraron que la relación Na/K varía con los cambios de temperatura y tipo de roca utilizado en el experimento.

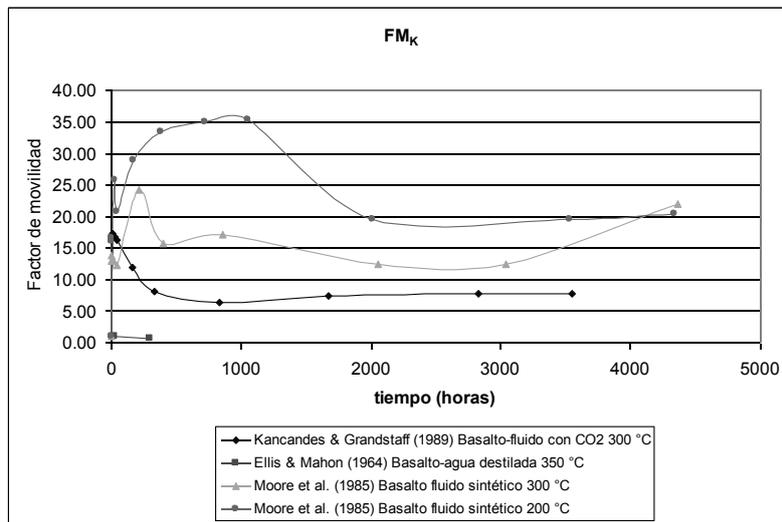


Figura 3.15. Efecto del tipo de fluido sobre el factor de movilidad de K, utilizando solamente basalto entre 200 y 300 °C. Por efecto de escala no es posible apreciar en esta figura que todos los resultados experimentales parten de un valor del factor de movilidad igual a uno. Los resultados experimentales fueron agrupados por el tipo de roca e intervalos de temperatura de los trabajos mostrados en la leyenda de la figura.

Moore et al. (1985) observaron en su experimento que el pH y la composición del fluido no se vieron afectados por los cambios en la relación fluido/roca. Por otra parte, ellos encontraron que los elementos Si, K y Al incrementaron su concentraciones mientras el Na y Cl disminuyeron su concentración con la disminución del pH. Finalmente, Kancandes & Grandstaff (1989) concluyeron que al introducir CO₂ al sistema, el H₂CO₃ es neutralizado por hidrólisis, provocando una disolución de silicatos primarios y removiendo el H₂CO₃ por medio de precipitación de calcita.

3.5.2 Interacción fluido-dacita y riolita

Los trabajos de interacción con dacita, riolita y diferentes tipos de fluidos a 200 y 300 °C muestran que los fluidos carbonatados, los fluidos ligeramente básicos y agua destilada provocan un factor de movilidad del Na menor a la unidad, indicando que la

concentración final del experimento para diferentes tiempos de reacción fue siempre menor a la concentración inicial, mientras que el agua de mar provoca valores mayores a la unidad del FM_{Na} indicando que la concentración de Na fue aumentando en el fluido durante el tiempo de reacción (Figura 3.16). De acuerdo con los resultados de Pope et al. (1987), las reacciones con fluidos sódico-clorurados provocan relativamente mayores concentraciones de sodio en los fluidos resultantes (Figura 3.16). Las curvas generadas por estos fluidos presentan una disminución importante en el factor de movilidad en las primeras 500 horas de reacción, y parecen estabilizarse arriba de las 1000 horas, conservando siempre valores menores a 1 en el factor de movilidad. Por otro lado, los resultados de Ogawa et al. (2005) indican un aumento en la concentración de Na a partir de las primeras 200 horas de interacción y parece estabilizarse a las 600 horas de reacción.

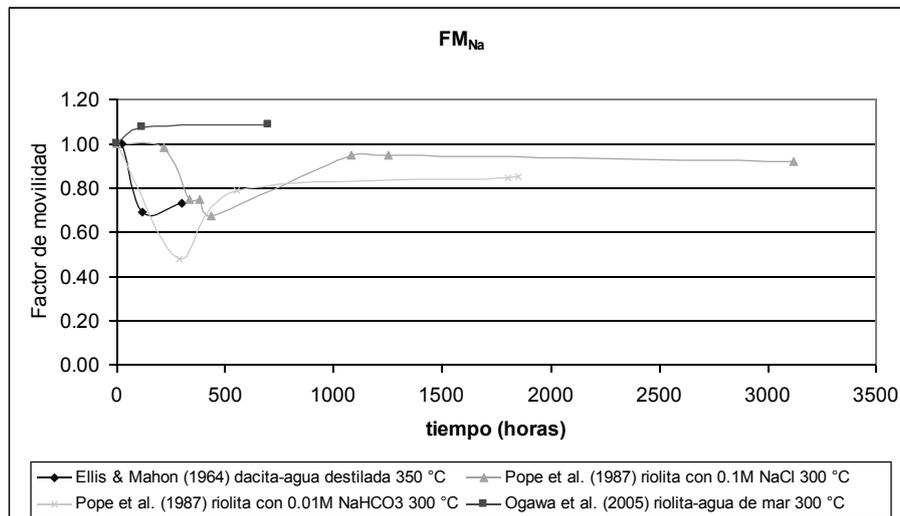


Figura 3.16 Efecto del tipo de fluido sobre el factor de movilidad de Na, utilizando dacita y riolita entre 200 y 300 °C.

El potasio por su parte, comportamientos variados dependiendo el tipo de fluido empleado en la experimentación. Los fluidos carbonatados y sódico-clorurados sintetizados por Pope et al (1987) para sus experimentos a 300 °C provocan un factor de movilidad mayor a 1, pero es el fluido de Ogawa et al. (2005) que provoca el incremento mayor de FM_K (Figura 3.17). En contraste, Ellis y Mahon (1964) encontraron que el potasio disminuyó su concentración (factores de movilidad menores a uno) cuando la dacita reaccionó con agua destilada a 350 °C.

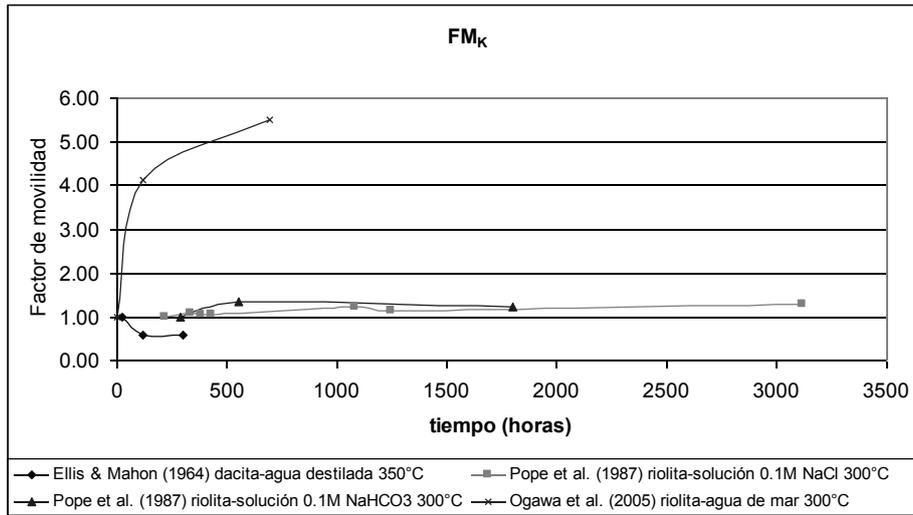


Figura 3.17. Efecto del tipo de fluido sobre el factor de movilidad de K, utilizando dacita y riolita entre 200 y 300 °C.

3.5.3 Interacción fluido-granodiorita y feldespatos

En esta sección se agruparon los trabajos experimentales donde se hizo reaccionar un fluido con granodiorita. Se incluyó aquí los trabajos que usaron oligoclasa y microclina debido a que la composición química de los feldespatos se puede usar como una aproximación a la composición de rocas graníticas por ser estos minerales sus constituyentes más importantes.

La Figura 3.18 muestra que los factores de movilidad del sodio para estos experimentos son heterogéneos. El trabajo de Potter et al. (1982) parece indicar la influencia de la temperatura sobre las mayores concentraciones de sodio en el fluido resultante, mostrando que en general, los fluidos ligeramente básicos favorecen la disolución del sodio en el fluido. Una tendencia especial se presenta en los resultados experimentales de Benjamin et al. (1983) usando agua destilada, donde los factores de movilidad del sodio fluctúan entre valores mayores y menores a uno, para generar una tendencia creciente mayor a uno al alcanzar el tiempo máximo de reacción. Finalmente, los resultados de Savage & Chapman (1982) provocan una disminución gradual del FM_{Na} a partir de las 1000 horas de reacción utilizando solamente agua destilada.

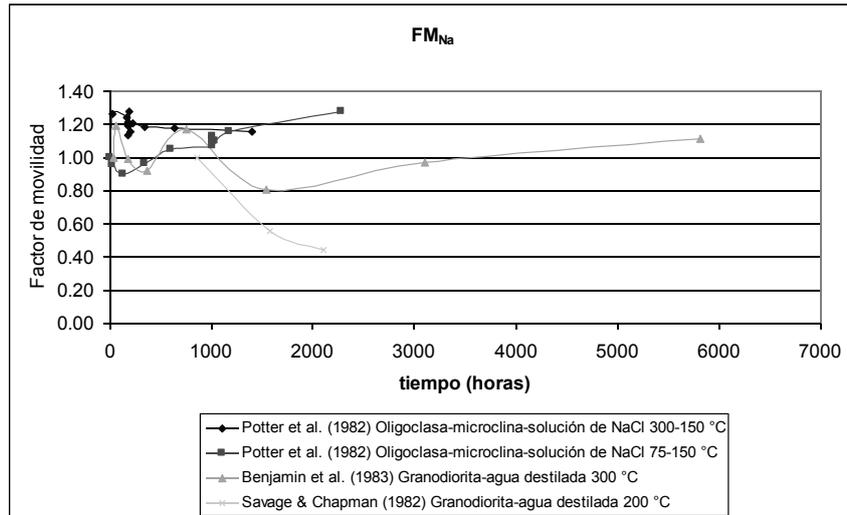


Figura 3.18. Efecto del tipo de fluido sobre el factor de movilidad de Na, utilizando granodiorita, oligoclasa y microclina entre 150 y 300 °C.

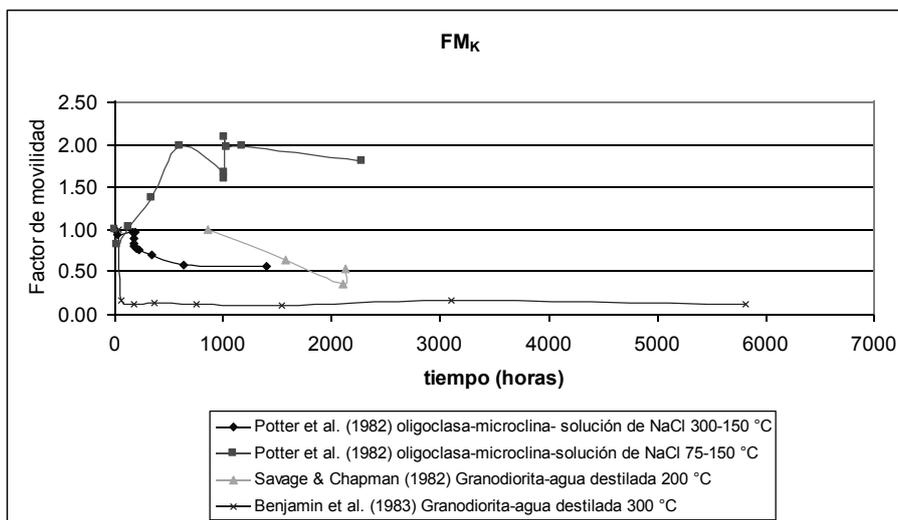


Figura 3.19. Efecto del tipo de fluido sobre el factor de movilidad de K, utilizando granodiorita, oligoclasa y microclina entre 150 y 300 °C.

Los trabajos donde utilizaron granodiorita y oligoclasa con diferentes tipos de fluido a temperaturas entre los 150 y 300 °C muestran que los fluidos básicos, el agua desionizada y el agua destilada parecen provocar la disminución del factor de movilidad de K (Figura 3.19). Un comportamiento interesantemente es observado en los datos reportados por Potter et al. (1982), donde el factor de movilidad de K aumenta para el experimento con calentamiento gradual del sistema de 75 a 150 °C, mientras que el factor de movilidad de K disminuye durante el enfriamiento de 300 a 150 °C

En la Tabla 3.3 se resume el efecto de la composición inicial del fluido sobre la concentración del Na y el K en experimentos con diferentes tipos de roca.

Tabla 3.3: Efecto del tipo de fluido sobre el comportamiento de los factores de movilidad de Na (F_{Na}) y K (F_K) utilizando basalto, dacita, riolita y granodiorita entre 150 y 300 °C.

Roca	Factor de movilidad (F)	Fluido Carbonatado	Soluciones NaCl	Agua destilada-desionizada
Basalto	F_{Na}	Aumenta	Disminuye	Disminuye
	F_K	Aumenta	Aumenta	Disminuye
Dacita-Riolita	F_{Na}	Disminuye	Disminuye	Disminuye
	F_K	Aumenta	Aumenta	Disminuye
Granodiorita	F_{Na}	---	Aumenta	Aumenta
	F_K	---	Disminuye	Disminuye

En resumen, en los estudios experimentales analizados en este trabajo, se muestra que el agua destilada y/o desionizada disminuye los factores de movilidad de Na y K para los tres tipos de roca analizados, con excepción del factor de movilidad de Na que aumenta al reaccionar con granodiorita. Por su lado, los fluidos ligeramente básicos (NaCl) generan comportamientos semejantes entre los factores de movilidad de Na y K para el basalto y la dacita-riolita, y comportamiento inverso en el caso de la granodiorita. Finalmente, los fluidos carbonatados parecen favorecer el aumento de la concentración del Na y K en rocas basálticas, mientras que para la dacita-riolita se observa una disminución en el factor de movilidad del Na pero un aumento en FM_K .

3.5.4 pH

El pH es un parámetro difícil de medir *in situ* bajo las condiciones de un sistema geotérmico debido a la compleja matriz que se forma en la solución resultante de la interacción fluido-roca (Savage & Chapman, 1982).

Debido a que no se han desarrollado potenciómetros para medir el pH *in situ* en un experimento de interacción fluido-roca en marcha, el pH se mide al término de cada experimento después de un enfriamiento rápido (*quench*). Posteriormente, el valor de pH es recalculado usando modelado geoquímico a las condiciones del experimento (Ghiara & Petti, 1996; Bertrand et al., 1994; Crovisier et al., 1987; Savage, 1986; Savage & Chapman, 1982; Seyfried & Mottl, 1982; Hajash & Chandler, 1981; Seyfried et al., 2007).

Moore & Grandstaff (1985) observaron que las concentraciones de Na aumentan con la disminución del pH, pero también concluyeron que la relación agua/roca parece no afectar el pH ni la composición del fluido. Por otro lado, Dobson et al. (2003) observaron que el pH se incrementó de 4.5 a 8.4 durante la interacción de riolita con agua destilada debido principalmente a la disolución de sílice. Liu et al. (2003) observaron que el pH se incrementó al utilizar fluidos carbonatados durante la interacción de granito a 300 °C, debido a las altas concentraciones de metales alcalinos. Möller (2002) indicó que la interacción fluido-roca depende de la actividad de H^+ debido al rompimiento de enlaces químicos que genera sobre los minerales, provocando con esto el intercambio iónico en la superficie de la roca. Ghiara & Petti (1996) observaron que el pH tiende a valores básicos en experimentos con vidrios volcánicos de diferente composición química, donde al parecer la velocidad de disolución de algunos iones y en consecuencia, el consumo de iones H^+ , depende del tipo de roca en reacción (Figura 3.20).

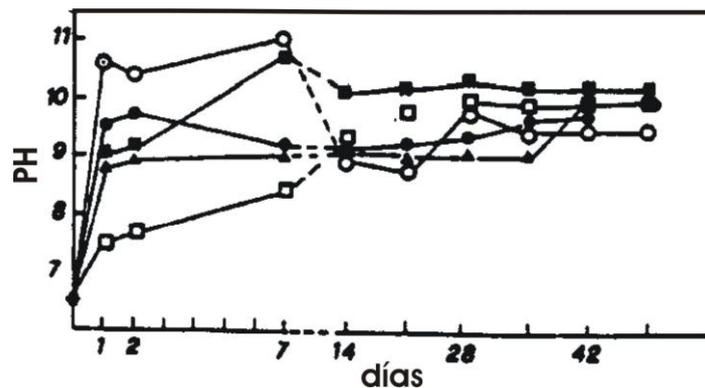


Figura 3.20. Comportamiento del pH en la interacción de rocas volcánicas-agua desionizada a 200 °C. Estos valores de pH son los medidos a 25 °C después del enfriamiento rápido. ■-vidrio shoshonítico, □-vidrio basáltico, ○-vidrio fonolítico, ●-vidrio traquítico alcalino, ▲-vidrio traquítico (tomado de Ghiara & Petti, 1996).

3.6 Tipos de roca

La composición química del fluido en interacción varía también en función al tipo de roca utilizado en los experimentos. Por ejemplo, Ellis & Mahon (1964) estudiaron la relación de Na/K utilizando siete tipos de rocas volcánicas (pómez, obsidiana, ignimbrita, riolita, dacita, andesita y basalto) en sistemas cerrados. Ellos observaron que la relación Na/K fue diferente dependiendo del tipo de roca y de la temperatura. Además, estos autores observaron diferentes productos dependiendo del tipo de roca

utilizado en el experimento: La pómez fue la roca más reactiva de todas; no encontraron fases secundarias en el basalto y la dacita; la ignimbrita, por su parte, mostró una oxidación intensa; la obsidiana mostró tres zonas de alteración diferentes, al tiempo que la andesita mostró zonas de alteración solo en las orillas. Por otra parte, Hajash & Chandler (1981) observaron que todas las interacciones llevadas a cabo con diferentes tipos de roca volcánica producen silicato de magnesio y anhidrita como fases de alteración. Ellos se dieron cuenta que el mayor efecto de utilizar diferentes tipos de rocas en los experimentos fue la disponibilidad de Si y Ca para ser incorporados al fluido producido. Finalmente, estos mismos autores observaron que los fluidos producto de la interacción con la riolita tuvieron las mayores concentraciones de Si y los fluidos que interaccionaron con la roca basáltica tuvieron las concentraciones mayores de Ca.

En el experimento de Ellis & Mahon (1964) con agua destilada a 300 °C utilizando basalto y dacita se observa que los factores de movilidad del Na y K disminuyen con el tiempo de reacción (Figuras 3.21 y 3.22). Por el contrario, el FM_{Na} y el FM_K de la andesita se incrementan para el mismo tiempo de reacción.

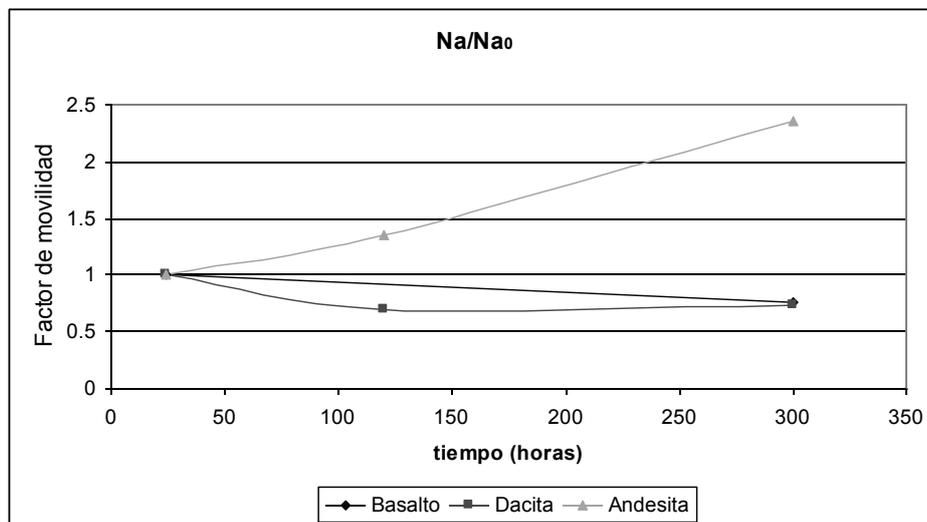


Figura 3.21. Efecto del tipo de roca sobre el factor de movilidad de Na. El experimento se realizó con agua destilada a 300 °C, (datos tomados de Ellis & Mahon, 1964).

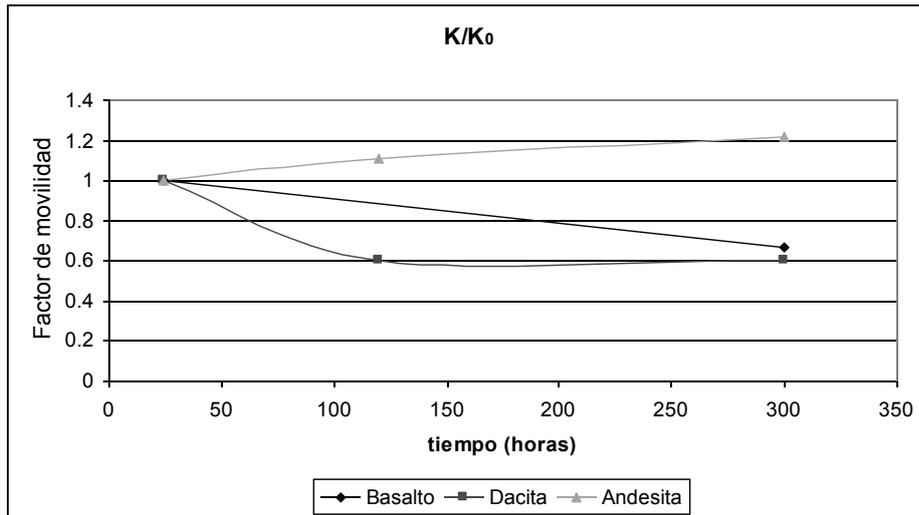


Figura 3.22. Efecto del tipo de roca sobre el factor de movilidad de K. El experimento se realizó con agua destilada a 300 °C, (datos tomados de Ellis & Mahon, 1964).

Diversos trabajos experimentales de interacción fluido-roca han tenido como objetivo el estudio del efecto del tipo de roca. Ellis (1968) estudió las composiciones de fluidos generados por la interacción de andesita y caliza con soluciones de NaCl. Hajash & Chandler (1981) estudiaron el efecto que tiene utilizar diferentes tipos de rocas ígneas (riolita, andesita, basalto y peridotita) con agua de mar a temperaturas > 200 °C. Ghiara & Petti (1996) estudiaron la interacción de leucita, obsidiana y pómez con agua desionizada para estudiar la cristalización de fases secundarias en rocas volcánicas. Möller (2002) utilizó basalto, andesita y anfíbol para estudiar la distribución sistemática de elementos de las tierras raras en rocas interaccionadas con agua destilada. Takaya et al. (2006) estudiaron la disolución de diversos tipos de roca con agua destilada. Ellos emplearon rocas sedimentarias (caliza, pedernal, arenisca), rocas plutónicas (dunita, gabro, diorita, granodiorita, granito), rocas volcánicas (basalto, andesita, dacita, riolita, toba) y rocas metamórficas (serpentinita, hornfels) donde encontraron que la conductividad eléctrica del fluido producido se incrementaba al aumentar la temperatura en casi todos los tipos de roca, menos en la arenisca.

En base a los trabajos anteriores se puede resumir que el tipo de roca influye en la composición química del fluido producido experimentalmente. Sin embargo, este factor parece ser muy dependiente de la temperatura. Así lo observaron Kancanes & Grandstaff (1989), quienes establecieron que a temperaturas menores a 250°C, la composición química del fluido producido no depende del tipo de roca cuando éstas son

volcánicas. Otros factores también importantes, pero frecuentemente subestimados en los estudios analizados, es la porosidad y permeabilidad de la roca, las cuales controlan en gran medida la cantidad de fluido que puede estar en contacto con la roca (Zeng et al., 2006).

3.6.1 Tamaño de grano

El tamaño de grano utilizado en los experimentos de interacción fluido-roca, bajo condiciones de sistemas geotérmicos, depende del tipo de reactor. Mientras en los experimentos con reactores de tipo *batch* se utilizan diferentes tamaños de grano, en los experimentos con reactores de lechos fluidizados se utiliza núcleos de roca. Por ejemplo, Hoareau et al. (2003), Liu et al. (2003), Crovisier et al. (1987) y Crovisier et al. (1983) trabajaron con bloques de roca en formas de prismas rectangulares. Chandrasekharam & Antu (1995), Hajash & Chandler (1981) y Hajash & Archer (1980) trabajaron con pastillas de diferente diámetro. Finalmente, la mayoría de los estudios utilizan fragmentos de roca de diferentes tamaños de grano provenientes de un proceso de triturado y cribado (p. ej., Seyfried et al., 2007; Hara & Tsuchya, 2005; Yinian et al., 2003; Möller, 2002; Strömberg & Banwart, 1999; Ghiara & Petti, 1996; Savage et al., 1992; Gislason & Eugster, 1987; Pope et al., 1987; Potter et al., 1982; Savage & Chapman, 1982; Hajash & Chandler, 1981; Ellis, 1968; Ellis & Mahon, 1964).

Los tamaños de grano utilizados en los experimentos presentan una variabilidad considerable. En la Figura 3.23 se muestran los tamaños de grano empleados en los experimentos analizados para esta tesis en comparación con la relación fluido/roca para diferentes tipos de reactores. Los experimentos llevados a cabo en reactores tipo *batch* han utilizado tamaños de grano entre 40 y 300 μm , así como relaciones de fluido/roca entre 1 y 50. En los experimentos realizados con reactores de lecho fluidizado han utilizado relaciones fluido/roca menores a 20 y tamaños de grano de 50 μm , mostrando la menor dispersión de todos los grupos de datos en la Figura 3.23. Los dispositivos experimentales especiales (etiquetados como “Otros” en la Figura 3.23) han utilizado tamaños de grano entre 25 y 200 μm con relaciones fluido/roca entre 10 y 125. Los reactores de flujo mezclado, aunque escasos en la literatura, han utilizado tamaños de grano $> 70 \mu\text{m}$, así como relaciones fluido/roca > 110 (Figura 3.23).

disolución comparados con los granos de tamaños más grandes (1-2 mm), y (3) la conductividad eléctrica se incrementó más lentamente en los experimentos que utilizaron tamaños de grano más grandes en comparación con aquéllos que usaron los tamaños de grano más finos. Por otro lado, el estudio de interacción fluido-calcita de Strömberg & Banwart (1999) demostró lo siguiente: (1) con diferentes tamaños de grano se obtuvieron diferentes velocidades de disolución; (2) la disolución de calcita con partículas grandes (11 mm), al paso del tiempo, llega a estar limitada por difusión (movimiento de elementos de un área con alta concentración a un área con menor concentración); y (3) en los experimentos con granos pequeños (< 25 mm) existió un agotamiento de calcio.

Finalmente, en base a los trabajos analizados se puede concluir que los valores de tamaño de grano utilizados para experimentos de interacción fluido-roca bajo condiciones de sistemas geotérmicos van de 40 a 300 μm para reactores tipo *batch*. Se debe tener cuidado a la hora de seleccionar este parámetro para tratar de optimizar la velocidad de disolución, ya que un tamaño de grano pequeño aumenta el área de superficie. Sin embargo, utilizar tamaños de grano demasiado pequeños puede generar agotamiento de algún elemento químico de interés o el fraccionamiento de una fase mineral durante el proceso de trituración y cribado de la roca.

3.7 Relación fluido/roca

Existen diferentes definiciones en la literatura para este parámetro, dependiendo del equipo experimental utilizado. Hasaj & Chandler (1981) lo definen como la masa total del fluido dividida por la masa de roca en el sistema. Mottl (1976) define la relación fluido/roca como la masa total de agua la cual pasa a través del sistema durante el tiempo de reacción, dividida por la masa de roca alterada dentro del sistema. En este trabajo de tesis se tomará la relación fluido/roca (F/R) como la proporción de gramos de fluido entre los gramos de roca utilizados en los experimentos. De esta manera, una relación fluido roca de 5, implica 5 g de fluido por 1 g de roca.

El efecto de la relación fluido/roca sobre la evolución química del fluido ha sido estudiado en experimentos de interacción fluido-roca bajo condiciones de sistemas geotérmicos (Freyer & Voigt, 2004; Gislason & Eugster, 1987; Hajash & Archer, 1980; Moore et al., 1985; Ogawa et al., 2005; Seyfried & Mottl, 1982). Por ejemplo, en el

estudio de interacción de agua destilada con algunas rocas volcánicas reportado por Ogawa et al. (2006), se utilizaron tres relaciones fluido/roca diferentes (3, 5 y 10). En sus resultados encontraron que la concentración de calcio y silicio en el fluido resultante se incrementa al aumentar la relación fluido/roca. Observaciones similares fueron encontradas en estudios de la interacción de basalto con agua de mar realizado por Hajash & Archer (1980), donde se observó que el flujo químico en esta interacción fue similar utilizando relaciones fluido/roca de 50 y 5. El Na y Mg fueron removidos del agua de mar mientras el Ca, Fe, Mn y Si fueron adicionadas al agua de mar. El pH se mantuvo en 6 con F/R = 5 y se mantuvo en 4 con F/R = 50. Sin embargo, se encontró una alteración de minerales similar en ambas relaciones fluido roca utilizada.

Sin embargo, existen trabajos experimentales que reportan resultados contrarios a las conclusiones anteriores. Por ejemplo, Moore et al. (1985) establecieron que el pH y la composición del fluido no se vieron afectados por los cambios en la relación agua/roca durante la interacción de basalto con fluido sintético a 300 °C. Por su parte, Hajash & Archer (1980) estudiaron el efecto de la relación fluido/roca sobre la concentración del Na y K en experimentos realizados a diferentes temperaturas. En este trabajo se observa que a temperaturas menores de 300 °C, la concentración de Na aumenta al utilizar relaciones fluido/roca de 50, pero se mantiene relativamente constante para F/R = 50 (Figura 3.25). A partir de los 300 °C las concentraciones de Na tienden a disminuir para ambas relaciones fluido/roca, para alcanzar un solo valor a los 500 °C. El K por su parte, muestra mayores concentraciones con el aumento de la temperatura para F/R = 5, pero éstas son cercanas a los 400 mg/kg a partir de los 200 °C y F/R = 50 (Hajash & Archer, 1980; Figura 3.26).

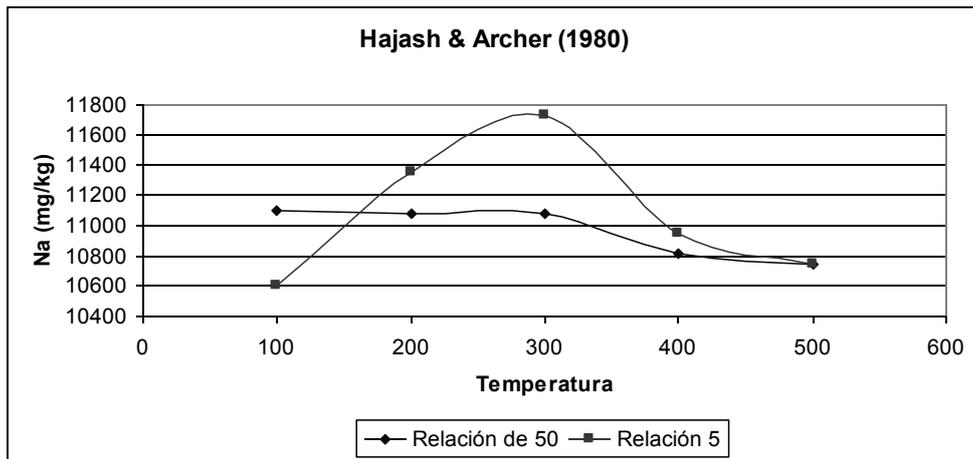


Figura 3.25. Efecto de la relación fluido/roca sobre las concentraciones de Na en experimentos de basalto-agua marina a diferentes temperaturas. Datos tomados de Hajash & Archer (1980).

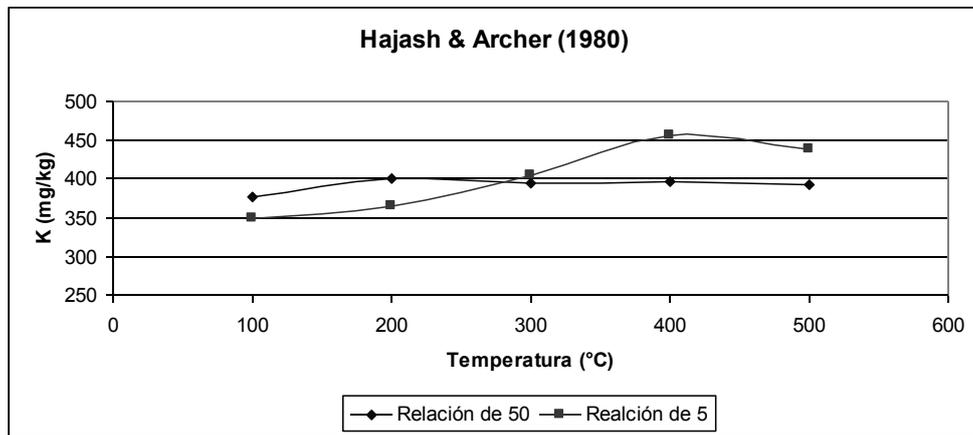


Figura 3.26. Efecto de la relación fluido/roca sobre las concentraciones de K en experimentos de basalto-agua marina a diferentes temperaturas. Datos tomados de Hajash & Archer (1980).

Para concluir, se puede afirmar que hacen falta más trabajos que aborden de manera concreta el efecto de la relación fluido/roca en este tipo de procesos. Al no haber suficientes trabajos en este sentido, es probable que lo que pareciera ser un efecto de la relación fluido/roca en las concentraciones de ciertos elementos en los fluidos finales sea en realidad un efecto de la composición misma del fluido inicial o de la temperatura de reacción.

3.8 Agitación

La agitación es una de las variables menos controladas en las investigaciones experimentales de interacción fluido-roca bajo condiciones de sistemas geotérmicos. Existen trabajos experimentales que utilizan sistemas agitados pero no reportan las revoluciones por minuto (rpm) empleadas (Hara & Tsuchya, 2005; Liu et al., 2003; Yinian et al., 2003; Möller, 2002; Strömberg & Banwart, 1999; Daux et al., 1997; Ghiara & Petti, 1996; Gislason & Eugster, 1987). Por otro lado, existen investigaciones experimentales donde reportan las rpm utilizadas en el experimento (Freyer & Voigt, 2004; Hoareau et al., 2003; Gautelier et al., 1999; Seyfried & Bischoff, 1979) e investigaciones llevadas a cabo en sistemas no agitados (Saxena & Ahmed, 2001; White et al., 1999; Azaroual & Fouillac, 1997; Chandrasekharam & Antu, 1995; Robert & Goffé, 1993).

Metz & Ganor (2001) realizaron un estudio para investigar el efecto de la agitación en la disolución de caolinita. Sus observaciones indicaron que las concentraciones en la composición química y la conductividad eléctrica del fluido se incrementaron al utilizar sistemas experimentales agitados, en comparación con sistemas no agitados. Sin embargo, concluyeron que se forman partículas finas de caolinita debido a la abrasión producida por la agitación y recomendaron utilizar experimentos sin agitar para estudios de disolución y precipitación de minerales. El estudio realizado por Ghiara & Petti (1996) indicó que el proceso de alteración en rocas es más rápido en los sistemas agitados que en los no agitados.

Hara & Tsuchya (2005) examinaron el enriquecimiento de sodio a partir de sedimentos provenientes de una región geotérmica del noreste de Japón, estudiando la interacción de rocas piroclásticas y Na-montmorillonita con agua desionizada. Ellos utilizaron reactores tipo *batch* agitados (300 rpm) y no agitados a 150 y 250 °C. Estos autores observaron que la disolución de Na alcanza un máximo en las primeras 150 horas de interacción en los sistemas no agitados a 150 °C, mientras que la máxima concentración de Na se alcanza a las 275 horas en sistemas agitados a 250 °C (Figura 3.27).

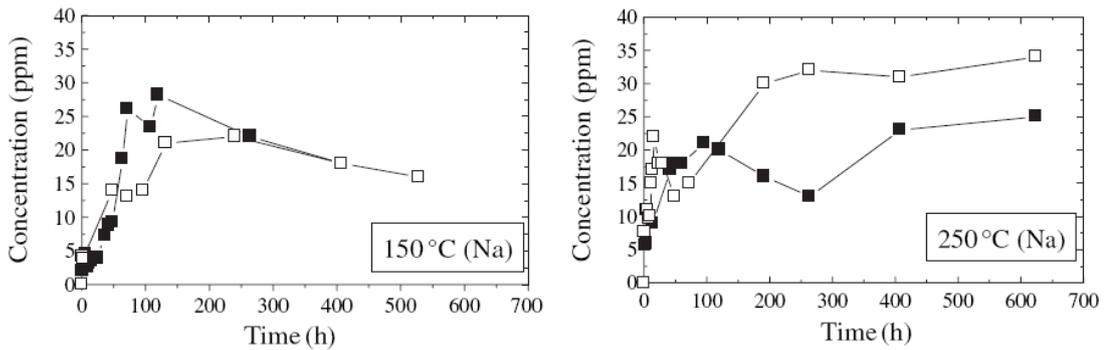


Figura 3.27. Efecto de la agitación sobre la concentración de Na en un sistema agua-roca piroclástica. □- indica agitación, ■-indica sistemas no agitados (tomada de Hara & Tsuchya, 2005).

Por otra parte, se observa que la concentración de K no se ve afectada por la agitación en los experimentos desarrollados a 150 °C (Figura 3.28). En los sistemas a 250 °C la concentración de K parece no ser afectada durante las primeras 100 horas de reacción. A partir de ese momento, el sistema agitado parece contribuir a una mayor concentración hasta las 650 horas, cuando ambos tipos de experimentos proporcionan concentraciones de K muy cercanas una de la otra (Figura 3.28).

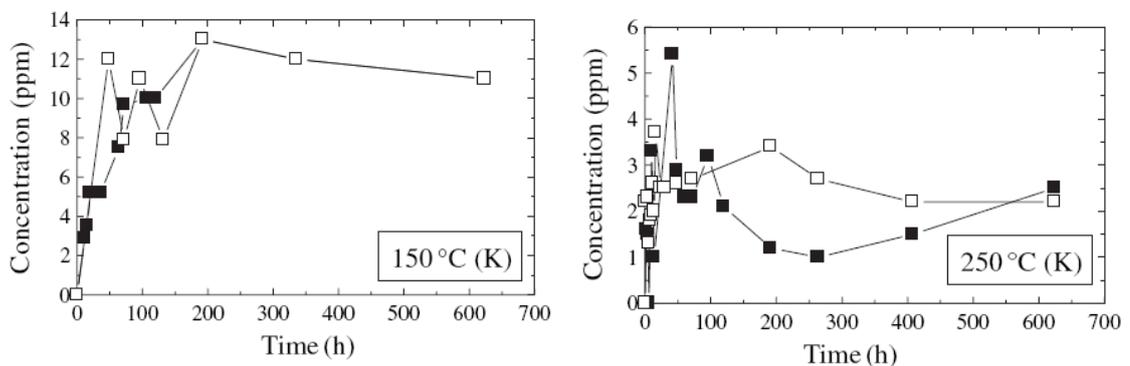


Figura 3.28. Efecto de la agitación sobre la concentración de K en un sistema agua-roca piroclástica. □- indica agitación, ■-indica sistemas no agitados (tomada de Hara & Tsuchya 2005)

En base al análisis de los pocos trabajos realizados en este sentido, se puede resumir que utilizar sistemas agitados a mayores temperaturas (> 250 °C) produce un incremento en la concentración química del fluido. Metz & Ganor (2001) reportan que la agitación produce abrasión en los fragmentos de roca utilizados provocando procesos de alteración. Por lo tanto, es evidente la falta de estudios sobre los efectos de esta variable en los sistemas de interacción fluido-roca. La agitación debe ser empleada con precaución, de forma controlada y con un objetivo experimental concreto.

3.9 Tratamiento de reactantes

La mayoría de los trabajos experimentales de interacción fluido-roca ha empleado metodologías similares para preparar los materiales (rocas y fluidos) que son usados en los experimentos. En los siguientes párrafos se describe de manera general esta serie de pasos.

El tratamiento de la roca empieza normalmente, con el muestreo en el campo, donde se ha dado importancia a la recolección de rocas lo más frescas posible (Ellis & Mahon, 1964; White et al., 1999). Posteriormente, la roca es triturada con diferentes tipos de molinos y pasa por un proceso de cribado para obtener el tamaño de grano deseado (Seyfried & Mottl, 1982; Savage, 1986; Ghiara & Petti, 1996; Daux et al., 1997; Azaroual & Fouillac, 1997; White et al., 1999; Strömberg & Banwart, 1999; Yinian et al.; 2003). Finalmente, la roca se somete a procesos de lavado y secado, ya que la limpieza del material es un factor importante en el comportamiento inicial de la disolución de la roca. La mayoría de los investigadores utilizan el lavado ultrasónico con diversos solventes (agua destilada, acetona, alcohol etílico; p. ej., Bertrand et al., 1994; Crovisier et al., 1987; Daux et al., 1997; Dobson et al., 2003; Hara & Tsuchiya, 2005; Liu et al., 2003; Yinian et al., 2003) o utilizan tratamientos con ácidos diluidos (p. ej., Azaroual & Fouillac, 1997; Gislason & Eugster, 1987; Moore et al., 1985). Ambos tipos de lavado tienen el fin de eliminar las micropartículas adheridas a los fragmentos de roca y minimizar las áreas dañadas durante el proceso de cribado, para evitar la disolución incongruente que puede estar presente al inicio de la interacción. La roca es analizada desde el punto de vista mineralógico y químico, estudios que pueden ser realizados tanto antes como después del proceso de cribado.

El fluido por su parte, cuando es natural, es filtrado antes de la reacción para eliminar impurezas y el posible material sólido en suspensión (Seyfried & Bischoff, 1979, 1981). Los fluidos sintéticos son obtenidos utilizando sustancias de composición certificada. Para la creación de fluidos con gases disueltos, algunos autores purgan el fluido con el gas deseado (p. ej., Savage & Chapman, 1982; Savage, 1986; Dobson et al., 2003; Liu et al., 2003). La mayoría de los autores utilizan volumetría para controlar las cantidades de fluido. En comparación, son relativamente pocos los autores que pesan la roca y el fluido antes y después de la reacción (Hajash & Archer, 1980; Savage &

Chapman, 1982; Möller, 2002), manteniendo de esta manera el mejor control sobre la masa total en el sistema experimental.

3.10 Técnicas de muestreo.

La técnica de muestreo es la variable más compleja para la realización de este tipo de experimentos, la cual en general, depende del tipo de reactor empleado. En los reactores *batch* es forzoso realizar un enfriamiento rápido (*quench*), para tomar las muestras finales de fluido y roca. Por su parte, los reactores de flujo mezclado y flujo pistón al tener una solución en circulación constante, permiten la toma de una muestra de fluido en un determinado tiempo.

El hecho de tomar muestras durante el desarrollo de un experimento obliga a los investigadores a adicionar un volumen igual de fluido al sistema, con la desventaja de tener que realizar ajustes teóricos de balance de masa (Yinian et al., 2003; Kacandes & Grandstaff, 1989; Moore & Grandstaff, 1985; Potter et al., 1982; Seyfried & Mottl, 1982; Seyfried & Bischoff, 1981; Seyfried & Bischoff, 1979; Ellis & Mahon, 1964). Algunos autores desprecian la pérdida de masa durante el muestreo al manejar relaciones de fluido/roca muy grandes (Metz & Ganor, 2001; Berger et al., 1994; Dove & Crerar, 1990; Benjamin et al., 1983; Potter et al., 1982).

Aunque el *quench* ha sido usado de manera generalizada al finalizar los experimentos realizados con reactores de flujo mezclado y flujo pistón, diversos autores han reportado que este enfriamiento genera un aumento en las concentraciones de Na y K con respecto a la concentración de la última muestra tomada antes del *quench* (Seyfried et al., 2007; Dobson et al., 2003; Alekseyev et al., 1997; Azaroual & Fouillac, 1997; Daux et al., 1997; Ghiara & Petti, 1996; Bertrand et al., 1994; Robert & Goffé, 1993; Crovisier et al., 1987; Gislason & Eugster, 1987; Pope et al., 1987; Savage et al., 1987, Crovisier et al., 1983; Savage & Chapman, 1982; Hajash & Chandler, 1981; Hajash & Archer, 1980; Ellis, 1968).

3.11 Tiempo de reacción

Diversos autores han establecido el tiempo de reacción como el tiempo en el cual se alcanza un “estado estable” en la concentración del elemento en estudio (Seyfried & Bischoff, 1979; Hajash & Chandler, 1981; Potter et al., 1982; Seyfried & Mottl, 1982; Azaroual & Fouillac, 1997; Hoareau et al., 2003; Dobson et al., 2003). Se ha encontrado que el tiempo de reacción está en función de la temperatura, del tipo de fluido y del tipo de reactor utilizado en los experimentos (Potter et al., 1982; Rimstidt & Dove, 1986).

Los experimentos de interacción fluido-roca con reactores de tipo *batch* han sido realizados con intervalos de tiempo de reacción pequeños en comparación con los tiempos de reacción empleados en dispositivos tipo Dickson (Figura 3.29).

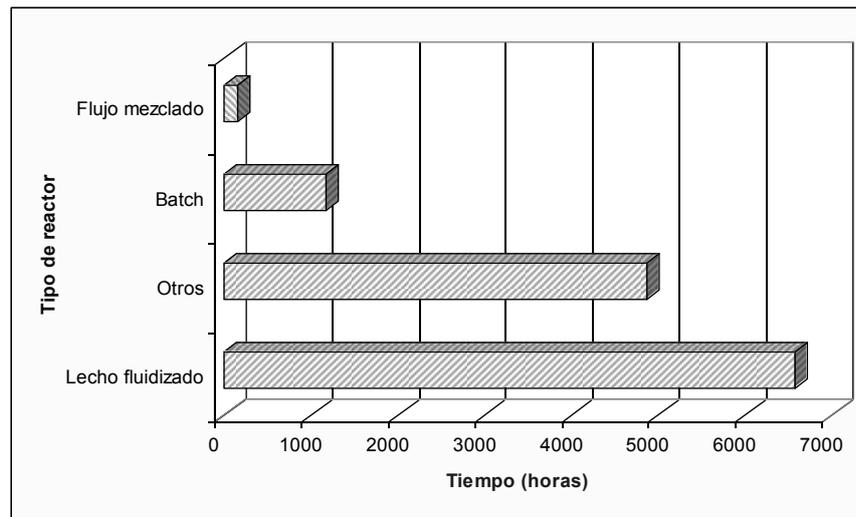


Figura 3.29. Tiempos de reacción utilizando diferentes tipos de reactores. Todos los experimentos en esta figura emplearon agua desionizada como fluido de interacción y fueron realizados entre 90 y 300 °C.

Aunque la mayoría de los autores reportan que detuvieron el experimento al alcanzar el “estado estable”, los resultados muestran que el tiempo de reacción para llegar a este estado puede ser muy variable, aún con experimentos realizados con el mismo tipo de roca, temperaturas similares y mismo tipo de reactor. Por ejemplo, Seyfried & Mottl (1982), utilizando equipos desarrollados por Seyfried & Bischoff (1979), estudiaron la interacción de basalto con agua de mar a 300 °C, alcanzando el estado estable en 7 meses. Moore et al. (1985), utilizando reactores tipo Dickson por su

parte, estudiaron la interacción de basalto con fluido sintético a 300 °C y establecieron un estado estable a partir de los 4 meses de reacción. Finalmente, Kacandes & Grandstaff (1989), utilizando un dispositivo tipo Dickson, reportaron un tiempo de reacción de 5 meses en la interacción de basalto con fluidos carbonatados a 300 °C. La comparación de estos experimentos resalta la importancia del tipo de fluido empleado en la reacción.

Por el contrario, algunos investigadores establecen un tiempo de reacción predefinido, sin tener necesariamente como objetivo el alcanzar el “estado estable” durante la reacción. Por ejemplo, Crovisier et al. (1983) estudiaron la disolución de basalto a 50 °C en reactores *batch* con fluidos de diferente pH, utilizando 20 meses como tiempo de reacción en todos los experimentos. Por otra parte, Hajash & Chandler (1981) utilizaron solamente 14 días para investigar los efectos de tipo de roca, relación fluido/roca, temperatura y la alteración mineralógica, en la interacción de basalto, riolita, andesita y peridotita con agua de mar entre 200 y 500 °C.

3.12 Consideraciones finales

Como producto del trabajo de análisis de los trabajos experimentales que se han reportado hasta la fecha en la literatura internacional sobre interacción fluido-roca en condiciones de un sistema geotérmico, se puede concluir que las variables que afectan el comportamiento de las composiciones químicas tanto del fluido como de la roca son: el tipo de reactor utilizado, la temperatura empleada, el tipo de fluido utilizado, el tamaño de grano, el tiempo de reacción, el tratamiento tanto de reactantes como de productos y el tipo de muestreo.

Existe una gran diversidad de metodologías, tipos de reactantes, tiempos de reacción y temperaturas empleadas para la realización de estos experimentos, haciendo difícil la tarea de comparar resultados y sintetizar la información analizada. El reactor tipo *batch* ha sido el tipo de reactor más utilizado en este tipo de trabajo experimental ya que presentan como ventaja el ser un sistema cerrado y permiten un acercamiento al estado estable de manera relajada. El tipo de fluido es una variable compleja; diversos trabajos han mostrado que los iones disueltos favorecen la disolución mineral, mientras que el uso de agua destilada o desionizada requiere de tiempos mayores de reacción. En

este mismo sentido, el efecto de la relación fluido/roca en este tipo de experimentos está vinculado estrechamente al tipo de fluido en reacción.

Los trabajos analizados han coincidido en la conclusión de que la temperatura es la principal variable en los procesos de interacción fluido-roca. El tiempo de reacción juega igualmente un papel preponderante en el aumento de la concentración química en general de los fluidos. En este sentido se preparó la Figura 3.30, en donde a manera de resumen se muestran los resultados experimentales de interacción fluido-roca a diferentes temperaturas y tiempos de reacción. Estos resultados son comparados con el geotermómetro mejorado de Na/K recientemente propuesto por Díaz-González et al. (2008). Esta figura muestra que los experimentos realizados a 300 °C alcanzan mayores concentraciones de Na y K que los experimentos desarrollados a menores temperaturas, a pesar de que estos últimos se desarrollaron con tiempos de reacción alrededor de las 4000 horas. Las relaciones de Na/K resultantes no alcanzaron en ninguno de los experimentos los valores del geotermómetro. Sin embargo, para los experimentos desarrollados a 300 °C se observa una mejor tendencia hacia la curva del geotermómetro. Para $T < 200$ °C son necesarios tiempos de reacción mayores a 4000 horas para poder alcanzar relaciones de Na/K cercanas a la curva del geotermómetro.

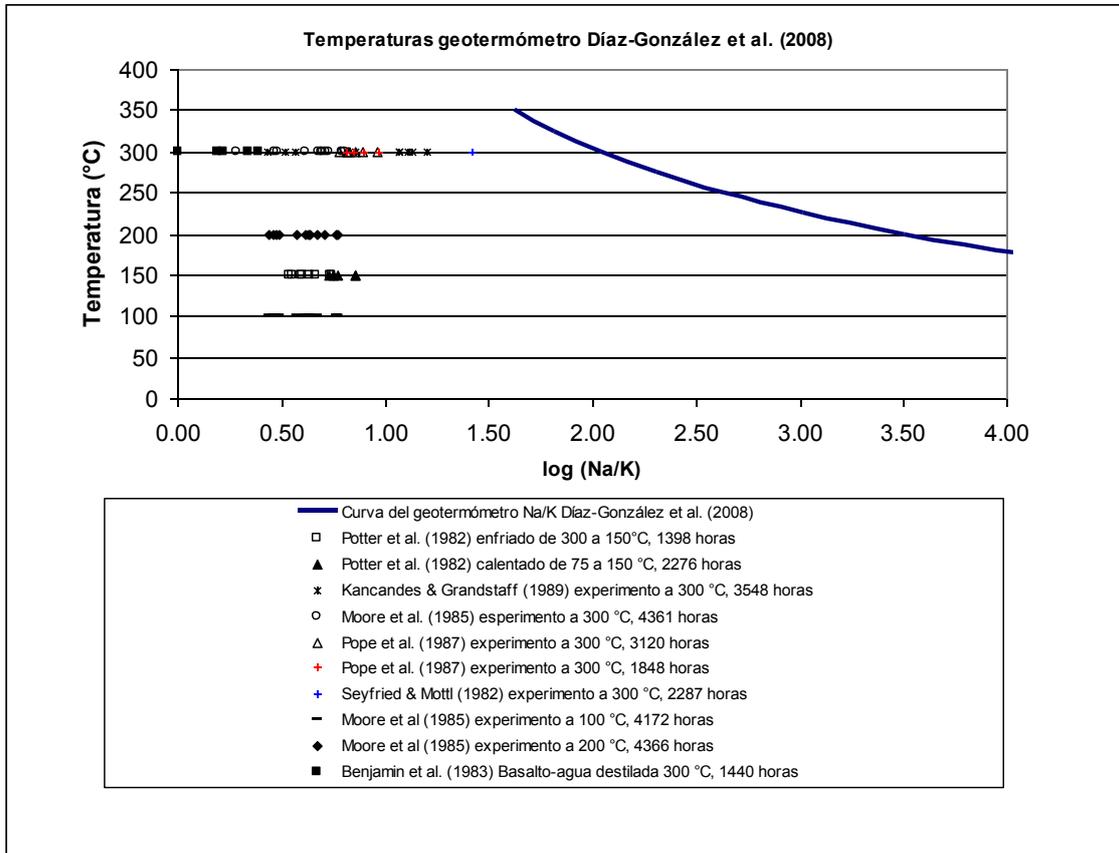


Figura 3.30. Comparación del geotermómetro de Na/K (Díaz-González et al., 2008) con la composición de Na y K obtenida en experimentos de interacción fluido-roca a diferentes temperaturas y tiempos de reacción.

Capítulo 4

Diseño del experimento

4.1 Introducción

La experimentación es parte fundamental en la mayor parte de las investigaciones científicas e industriales, donde los resultados del proceso de interés se ven afectados por la presencia de distintos factores de tratamiento (Verma, 2005).

Se llama *factor de tratamiento* a cada una de las variables de interés que puede tener efecto sobre la respuesta deseada y están controladas por el analista (Verma, 2005). Este factor puede ser cualitativo y cuantitativo. Los factores cualitativos son aquellos que describen el tipo de una variable (p. ej., diferentes tipos de rocas en un estudio, diferentes tipos de reactores para ser analizados, diferentes tipos de tratamientos de reactantes, etc.). Los factores cuantitativos son aquellos parámetros que se pueden medir (p.ej., una serie de datos de temperatura, datos de presión, distintos valores de composiciones química de una roca, etc.).

En todo proceso en estudio es fundamental conocer a detalle los factores de tratamiento que afectan la respuesta antes de correr un experimento. Los factores de tratamiento de un proceso se controlan por medio de modelos estadísticos y, en particular, de modelos de diseño de experimentos. El diseño de experimentos son modelos estadísticos cuyo objetivo es determinar si determinados factores de tratamiento influyen en el proceso de interés (Verma, 2005).

En la literatura existen diversos trabajos que describen la metodología para el diseño y la optimización de sistemas experimentales (p.ej., Miller & Miller, 2000; Otto, 1999; Verma, 2005). El concepto de diseño experimental abarca los siguientes aspectos (Miller & Miller, 2000; Verma, 2005): (1) identificar los factores que pueden afectar el resultado de un experimento; (2) diseñar el experimento de tal

manera que se minimicen los efectos de los factores no controlables; (3) usar el análisis estadístico para separar y evaluar los efectos de los diversos factores involucrados.

En este capítulo se desarrolla un diseño de experimentos de interacción fluido-roca, bajo condiciones de sistemas geotérmicos. En este diseño se consideran los factores de tratamiento más estudiados en la literatura (ver capítulo 3), que afectan el resultado de la interacción experimental fluido-roca. Estos factores de tratamiento son: (1) tipo de reactor empleado, (2) temperatura, (3) presión, (4) agitación, (5) tipo de roca, (6) tamaño de grano, (7) tipo de fluido, (8) relación fluido/roca, (9) tiempo de reacción, (10) tipo de muestreo y (11) tratamiento de las muestras.

4.2 Factores de tratamiento

4.2.1 Tipo de reactor

Los tipos de reactores más utilizados en experimentos de interacción fluido-roca bajo condiciones de sistemas geotérmicos son los reactores de tipo *batch*. Estos sistemas, permiten alcanzar un estado estable relajado y el transporte de fluido se puede controlar por agitación. Adicionalmente, el extenso uso de control digital, automatización y optimización en los reactores *batch* los hacen más eficientes y sencillos de operar. El Centro de Investigación de Energía (CIE-UNAM) cuenta con un reactor de este mismo tipo, el cual fue calibrado y optimizado en sus parámetros de control y operación como parte de los trabajos de esta tesis (ver cap. 5). Por estas razones, se propone utilizar reactores de tipo *batch* para los experimentos de interacción fluido-roca bajo condiciones de sistemas geotérmicos, con temperatura y presión controlados y agitación. De manera paralela a los experimentos con el reactor *batch*, se proponen también estudios experimentales usando frascos herméticos de teflón con los cuales se crearán sistemas controlados de temperatura y presión, pero no agitados. En ambos sistemas experimentales se estudiarán las reacciones que ocurren entre rocas y agua desionizada a temperaturas menores a 200 °C.

4.2.2 Temperatura

Los estudios experimentales de interacciones fluido-roca en condiciones de sistemas geotérmicos han mostrado que la temperatura es la variable principal en este tipo de experimentos (ver cap. 3). En la literatura internacional se ha documentado la realización de trabajos experimentales para estudiar los procesos físico-químicos que gobiernan a los geotermómetros químicos de cuarzo (SiO_2), sodio-potasio (Na/K) y sodio-potasio-calcio (Na-K-Ca). La mayoría de estos experimentos, sin embargo, han sido realizados a temperaturas > 150 °C (p. ej., Potter et al., 1982; Benjamin et al., 1983; Savage, 1986; Pope et al., 1987; Kacandes & Grandstaff, 1989; ver cap. 3).

En consecuencia, existe poco conocimiento sobre los procesos involucrados en la interacción fluido-roca a temperaturas < 200 °C. Por esta razón, el diseño de experimentos que aquí se propone plantea la realización de experimentos a 25, 50 y 150 °C, para estudiar los procesos físico-químicos que establecen el funcionamiento del geotermómetro Na/K.

4.2.3 Presión

Para la realización de experimentos a condiciones típicas de sistemas geotérmicos, se propone utilizar una presión de 200 psi en los experimentos realizados con el reactor automatizado operando a 150 °C. De manera paralela, se propone trabajar con presiones de saturación en los experimentos a ser realizados en frascos de teflón operando a 25° y 50°C.

4.2.4 Agitación

En este trabajo se propone utilizar sistemas de agitación controlada de 15 rpm en el reactor *batch* operando a una temperatura de 150 °C. También se propone trabajar con sistemas no agitados en los frascos de teflón operando a 25° y 50 °C.

4.2.5 Tipo de roca

El basalto ha sido uno de los tipos de roca más estudiado en experimentos de interacción fluido/roca (Crovisier et al., 1983; Ellis & Mahon, 1964; Ghiara & Petti, 1996; Gislason & Eugster, 1987; Hajash & Chandler, 1981; Hoareau et al., 2003; Kacandes & Grandstaff, 1989; Möler, 2002; Seyfried & Bischoff, 1981; Seyfried & Mottl, 1982; Takaya et al., 2006). En contraste, pocos son los trabajos que han estudiado la interacción de dacita con diferentes tipos de fluidos a condiciones de sistemas geotérmicos (Ellis & Mahon, 1964; Ogawa et al., 2005; Takaya et al., 2006).

En este trabajo de tesis se propone utilizar dos rocas volcánicas, una de composición basáltica y otra de composición dacítica. Estas rocas se encuentran ampliamente distribuidas en el Cinturón Volcánico Mexicano y son constituyentes importantes en los campos geotérmicos emplazados en esta región. Estos tipos de rocas presentan además la composición química y mineralógica apropiada para realizar estudios de los procesos físico-químicos que dan origen a los geotermómetros de Na/K. Finalmente, al interaccionar el basalto y la dacita con el mismo fluido en condiciones semejantes de temperatura, se podrá estudiar la evolución de la composición química del fluido en función al tipo de roca.

4.2.6 Tamaño de grano

Los procesos de triturado, cribado y limpieza de los fragmentos de roca tienen un efecto directo en la variable del tamaño de grano, ya que de no realizarse con cuidado se pueden remover selectivamente una o más fases de minerales presentes en la roca o provocar impurezas sobre los minerales que podrían generar una disolución incongruente en la etapa inicial de la interacción fluido-roca.

Los tamaños de grano que se estudiarán son: 1000 μm (malla no. 18), 500 μm (malla no. 35) y 250 μm (malla no. 60). Se propone determinar la composición química de las rocas para los tres tamaños de grano sugeridos. Con los resultados de las composiciones químicas de las rocas para cada tamaño de grano se determinará si se provoca una agrupación selectiva de elementos químicos durante el proceso de cribado.

4.2.7 Tipo de fluido

Para conocer la evolución química de los fluidos durante su interacción con basalto y dacita, se propone el uso de agua destilada-desionizada, tanto para los experimentos a realizarse en el reactor tipo *batch* automatizado, como en los frascos de teflón. De manera paralela, se propone la utilización de un fluido sintético con un pH menor a 7, el cual se dejará reaccionar con rocas tanto basálticas como dacíticas en frascos de teflón. Estos experimentos permitirán establecer comparaciones de los tiempos de reacción entre los sistemas con agua destilada/desionizada y los sistemas con fluidos ácidos.

4.2.8 Relación fluido/roca

Las relaciones fluido/roca más reportadas en los trabajos experimentales de interacción fluido-roca usando reactores tipo *batch* se encuentran entre 5 y 30. En consecuencia, se propone para este estudio una relación fluido/roca de 5 para todos los experimentos.

4.2.9 Tiempo de reacción

Los resultados experimentales reportados en la literatura han mostrado que es necesario utilizar tiempos de reacción prolongados (> 4000 horas) para permitir que las concentraciones químicas de los elementos en estudio se aproximen a un estado estable. Esto es especialmente importante para experimentos < 300 °C (ver cap. 3). En este estudio se propone utilizar un tiempo máximo de reacción de dos años (17280 horas). En las siguientes secciones se explicará a detalle los intervalos de tiempo que se proponen para los diferentes experimentos.

4.3 Diseño experimental

El diseño de experimentos propuesto en este trabajo de tesis permitirá: (1) conocer las diferencias en la velocidad de reacción entre la roca y el fluido en sistemas cerrados trabajando con y sin agitación; (2) estudiar la evolución química del fluido producido en la interacción de agua destilada-desionizada con basalto a tres temperaturas diferentes (25, 50 y 150 °C); (3) estudiar la evolución química del fluido producido en la interacción de solución ácida con basalto a dos temperaturas diferentes (25 y 50 °C); (4) estudiar la evolución química del fluido producido en la interacción de agua destilada-desionizada con dacita a dos temperaturas diferentes (25 y 50 °C); (5) estudiar la evolución química del fluido producido en la interacción de solución ácida con dacita a dos temperaturas diferentes (25 y 50 °C); (6) estudiar

los cambios producidos en las rocas por la interacción con fluidos bajo las condiciones anteriores; y (7) calcular la temperatura del experimento utilizando el geotermómetro químico de Na/K desarrollado recientemente en el CIE-UNAM.

En la Tabla 4.1 se muestran las condiciones de operación de los experimentos propuestos en este trabajo de tesis a las temperaturas de 25, 50 y 150 °C. Todos los experimentos se llevarán a cabo en reactores tipo *batch*, agitados y no agitados (frascos de teflón), con un tiempo de interacción máximo de 24 meses. Todos los experimentos se proponen con un tamaño de grano de 1000 μm y una relación fluido-roca de 5. El diseño de experimentos de interacción fluido-roca bajo condiciones de sistemas geotérmicos se muestra, de manera general, en la figura 4.1 y la figura 4.2.

Tabla 4.1. Condiciones generales para los experimentos de interacción fluido/roca propuestos en este trabajo de tesis.

Temperatura (°C)	Presión (psi)	Agitación (rpm)	Tipo de roca	Tipo de fluido	Tiempo máximo (meses)
25	saturación	0	basalto y dacita	Agua destilada y solución ácida	24
50	saturación	0	basalto y dacita	Agua destilada y solución ácida	24
150	200	15	basalto	Agua destilada	24

Figura 4.1. Esquema general del diseño experimental utilizando basalto.

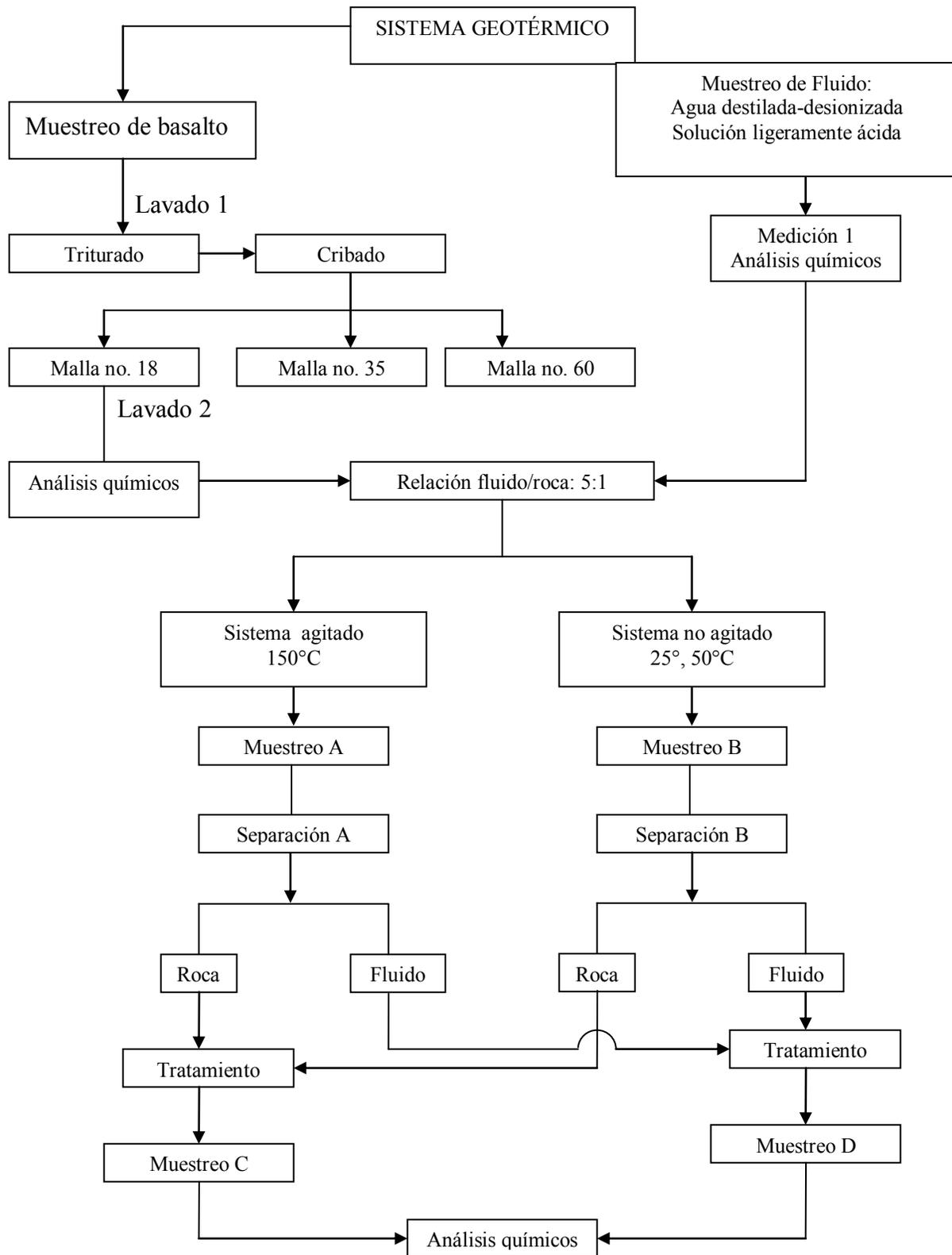
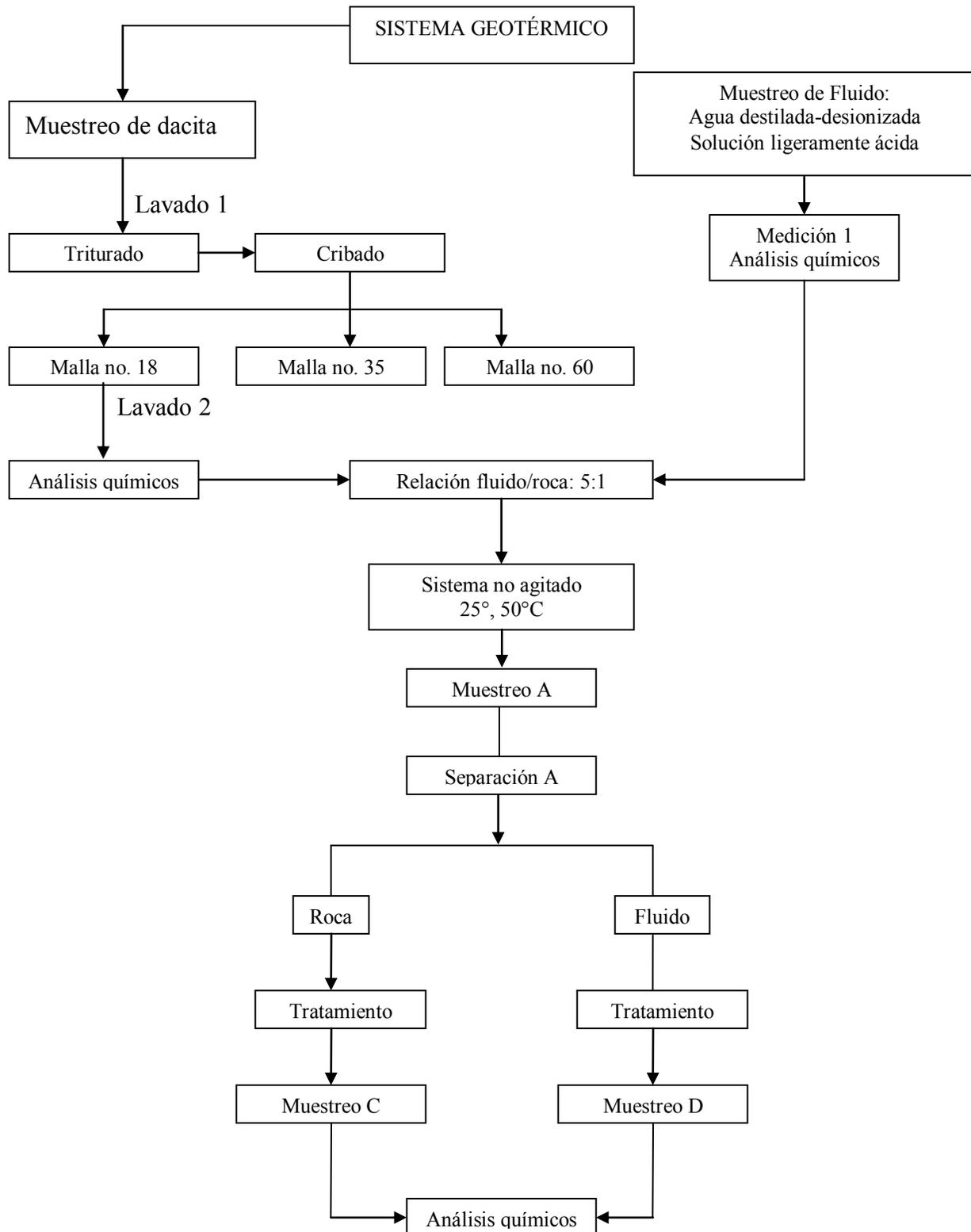


Figura 4.2. Esquema general del diseño experimental utilizando dacita.



4.3.1 Estrategia de muestreo

4.3.1.1 Muestreo de roca

Se propone tomar muestras de basalto y dacita lo más frescas posibles. Para la selección y muestreo de las rocas se requerirá el apoyo de geólogos capacitados y con experiencia. Se propone el siguiente método de muestreo (Figura 4.3.): (1) establecer los límites de un área de muestreo representativa del material que se quiera muestrear y donde no existan indicios de alteración hidrotermal; (2) realizar una división en forma rectangular en el área limitada y dividirla en cuatro partes (Figura 4.3.); (3) tomar como mínimo tres muestras de manera aleatoria en cada una de las áreas A-D otorgando a todas las áreas la misma probabilidad de ser incluidas; (4) finalmente, las rocas así tomadas serán mezcladas para disminuir el efecto de la heterogeneidad natural de las rocas.

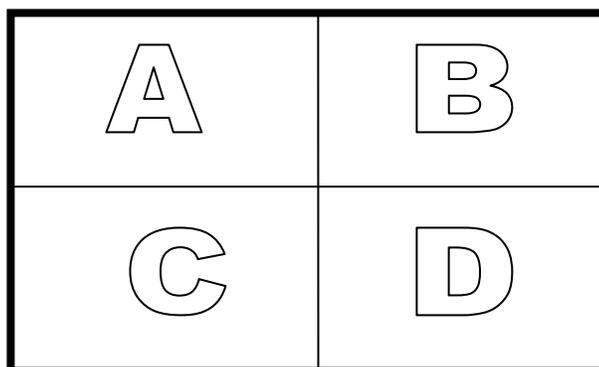


Figura 4.3. Ejemplo de una división de área limitada formando un conjunto (A, B, C, D) para la toma de muestras representativas de rocas volcánicas.

4.3.1.2 Muestreo de fluido

Los fluidos propuestos son: (1) agua destilada-desionizada y (2) una mezcla de agua destilada-desionizada con HCl ultrapuro.

El agua destilada-desionizada será obtenida de forma continua durante el día en el laboratorio de química, para lo cual se propone lo siguiente: (1) se tomarán 4 litros de agua durante 5 días consecutivos, para formar un total de 20 litros de agua

destilada-desionizada; (2) cada litro será tomado en un intervalo de tres horas (p.ej., 9:00, 12:00, 15:00 y 18:00 horas) durante un día. Las muestras así adquiridas serán guardadas en un recipiente de polietileno de 20 litros de capacidad.

4.3.2 Tratamiento de reactantes

4.3.2.1 Roca

Se deberá realizar un lavado de la roca después del muestreo para eliminar las posibles partículas adheridas de polvo, materia orgánica, etc. Posteriormente, la roca deberá ser secada a 110 °C por 20 min, para después realizar los procesos de trituración y cribado para obtener el tamaño de grano deseado.

4.3.2.1.1 Triturado y cribado

Se propone triturar la muestra de manera aleatoria en molinos de ágata. Este producto triturado se cribará en mallas de acero inoxidable en tres tamaños de malla: no. 18, 35 y 60. El material cribado se deberá someter a un lavado ultrasónico por 10 minutos utilizando agua destilada, con el cual se eliminarán las micropartículas de polvo que generan la disolución incongruente en la etapa inicial de la interacción fluido-roca (ver capítulo 3).

4.3.2.1.2 Análisis

Se propone analizar químicamente los productos obtenidos de las tres mallas utilizando la técnica de fluorescencia de rayos X (XRF). Con estos análisis se podrá determinar si entre las mallas 18-35, 35-60 y > 60, existe una acumulación selectiva de algunos elementos.

Para conocer la composición mineralógica y química de la roca, se propone realizar además:

1. Estudios petrográficos. Estos estudios permitirán conocer de manera cualitativa los minerales presentes en la roca y las relaciones texturales existentes entre ellos.

2. Difracción de rayos X (DRX). Estos estudios permitirán caracterizar de manera semicuantitativa los minerales presentes en la roca.
3. Fluorescencia de rayos X. Estos estudios permitirán conocer la composición química de la roca total.
4. Microsonda electrónica. Estos estudios permitirán conocer la composición química de los minerales que forman la roca.
5. Microscopia electrónica de barrido (SEM). Estos estudios permitirán conocer la estructura y relaciones texturales de los minerales presentes en la roca antes de iniciar los experimentos.
6. Espectrometría de plasma acoplado a un espectrómetro de masas (ICP-MS). Con estos análisis se estudiarán la composición química (elementos traza y de tierras raras) de la roca antes de los experimentos.
7. Espectrometría de masas (MS). Se propone realizar estudios de isótopos estables (O, C, H), así como de isótopos radiogénicos (Sr, Nd) para determinar la composición isotópica de la roca original.

4.3.2.2 Fluido

El agua destilada-desionizada generada en el laboratorio de química dentro del CIE-UNAM está debidamente procesada por un sistema de filtros utilizados para su producción. Debido a lo anterior, no es necesario un tratamiento adicional al fluido muestreado.

4.3.2.2.1 Análisis

En este trabajo de tesis, se propone realizar los siguientes análisis del fluido, previo a la experimentación. Durante los análisis químicos del fluido se propone aplicar las técnicas de aleatoriedad al calibrar los instrumentos de medición, así como al realizar las mediciones correspondientes en cada técnica analítica.

1. Medición de pH. Se trabajará con una sonda de pH, la cual será debidamente calibrada utilizando soluciones estándares de pH conocido y aplicando técnicas de aleatoriedad. Se tomarán 10 mediciones repetidas para cada solución estándar a 25 °C.
2. Medición de conductividad eléctrica (λ). Se trabajará con un conductímetro, el cual será debidamente calibrado utilizando soluciones estándares de conductividad eléctrica conocida y aplicando las técnicas de aleatoriedad. Se tomarán 10 mediciones para cada solución a 25 °C.
3. ICP-MS. Con estos análisis se conocerá la composición química (elementos mayores y trazas del fluido).
4. MS. Se propone realizar estudios de isótopos estables (O, C, H) e isótopos radiogénicos (Sr, Nd) en el fluido para conocer su composición isotópica original.

4.3.4 Diseño experimental utilizando basalto

El diseño experimental utilizando solamente basalto y agua destilada-desionizada, se muestra de manera general en la Figura 4.1. Se proponen dos tipos de experimentos: (1) en sistemas cerrados agitados y (2) en sistemas cerrados no agitados.

Los experimentos con agitación se llevarán a cabo en el reactor tipo *batch* automatizado. Las condiciones del experimento son las siguientes: (1) tamaño de grano 1000 μm ; (2) relación fluido/roca de 5; (3) temperatura de 150 °C; (4) presión de 200 psi; (5) 15 rpm de agitación; (6) tiempo de reacción 12 meses.

Los experimentos sin agitación se llevarán a cabo en frascos de teflón cerrados herméticamente y colocados en una estufa de temperatura controlada. Las condiciones de este sistema serán las siguientes: (1) tamaño de grano 1000 μm ; (2) relación fluido/roca de 5; (3) temperatura de 25, 50 y 150 °C; (4) presión de saturación; (5) tiempo de reacción máximo de 24 meses.

4.3.4.1 Lavado de material

Todo el material utilizado en el desarrollo de los experimentos deberá ser lavado con una solución 4% en volumen (v/v) de ácido clorhídrico (HCl). Este lavado consiste en dejar el material de teflón, polietileno y de vidrio por 1 día dentro de la solución ácida.

4.3.4.2 Reactor batch automatizado

En el capítulo 5 se describirá el funcionamiento del reactor *batch* automatizado con los valores de control determinados como óptimos para un proceso a 150 °C, 200 psi y 15 rpm de agitación y que fueron establecidos como parte de los trabajos realizados para el presente trabajo de tesis.

Para el montaje de los experimentos en el reactor *batch* automatizado se propone cuidar los siguientes aspectos para obtener un mejor control estadístico del peso de los reactantes (fluido y roca) y sus incertidumbres:

1. Pesar 10 veces el vaso de teflón del reactor.
2. Pesar 10 veces la roca con el vaso de teflón del reactor.
3. Pesar 10 veces el fluido con la roca y el vaso de teflón del reactor.
4. Pesar 10 veces el sistema completo (roca + fluido + vaso de teflón cerrado).

En todas las mediciones anteriores se propone utilizar una balanza analítica con la mayor precisión posible. Se propone trabajar con una relación fluido/roca de 5, pesando 900 g de fluido y 180 g de roca ($900/180 = 5$) dentro del vaso de teflón del reactor.

4.3.4.2.1 Tiempo de reacción

Se propone realizar cuatro experimentos en diferentes intervalos de tiempo de reacción que en total acumulan dos años de experimentación con el reactor *batch* automatizado (ver Tabla 4.2). Se propone realizar primero los experimentos más

largos para obtener los datos con mayor evolución química del fluido en la interacción fluido-roca.

Tabla 4.2. Tiempo de muestreo propuesto para el sistema cerrado con agitación.

No. de corrida	Tiempo (meses)
1	12
2	6
3	4
4	2
Total: 4 corridas	Total: 24 meses

4.3.4.2.2 Muestreo de fluido

Para poder realizar el muestreo del fluido en los experimentos en el reactor *batch* automatizado, se propone lo siguiente:

1. Utilizar la válvula de muestreo de fluido. Para esto se propone acoplar un serpentín de enfriamiento en la válvula de muestreo del reactor *batch* automatizado. Con este procedimiento se podrá tomar muestras de fluido a la temperatura de reacción.
2. Aplicar enfriamiento rápido. Se propone utilizar el recirculador de agua fría para someter el sistema experimental agitado a un enfriamiento rápido, para poder tomar cualquier remanente de fluido en el sistema utilizando pipetas debidamente lavadas.
3. El fluido muestreado se hará pasar por un filtro de 0.10 μm para separar los posibles geles formados de Al y Fe. Estos fluidos se acidificarán con soluciones de ácido nítrico para preservar la muestra.
4. Los fluidos tomados de los incisos anteriores serán analizados con las mismas técnicas de la sección 4.3.3.2.1.

4.3.4.2.3 Muestreo de roca

Una vez separada la fase líquida, se propone que la fase sólida sea sometida a un calentamiento de 110 °C por 20 min. Después del secado se propone dejar reposar la fase sólida dentro de un desecador por 30 min. Al término de estos 30 min se propone realizar los análisis descritos en la sección 4.3.3.1.2.

4.3.4.3 Reactores batch de teflón

Se propone armar un sistema experimental cerrado sin agitar usando 10 frascos herméticos de teflón. Las condiciones que se proponen para estos experimentos son las siguientes: (1) 25 y 50 °C de temperatura; (2) presiones de saturación; (3) sistemas no agitados.

En la elaboración del sistema experimental cerrado sin agitación utilizando los frascos de teflón se propone utilizar la misma metodología de pesado propuesta para los experimentos con el reactor *batch* automatizado:

1. Pesar 10 veces el frasco de teflón.
2. Pesar 10 veces la roca con el frasco de teflón.
3. Pesar 10 veces el fluido con la roca y el frasco de teflón.
4. Pesar 10 veces el sistema completo (roca + fluido + frasco de teflón cerrado).

En los cuatro puntos anteriores se propone utilizar una balanza analítica para determinar los pesos de cada uno de los reactantes con la mayor precisión posible. Los frascos de teflón tienen un volumen de 180 ml. Se propone utilizar la misma relación fluido/roca de 5 empleada en el reactor *batch* automatizado. Por lo anterior se propone pesar 90 g de fluido y 18 g de roca ($90/18 = 5$).

Una vez armado el sistema experimental sin agitación con los vasos de teflón, se propone utilizar la técnica de aleatoriedad para colocar los frascos de teflón dentro de una estufa a 50 °C y colocar otros frascos a temperatura de 25°C en el laboratorio.

4.3.4.3.1 Tiempo de reacción

El tiempo de reacción será de 24 meses máximo. La Tabla 4.3 muestra los diferentes tiempos de reacción propuestos para cada uno de los experimentos. Se propone utilizar dos frascos al término del primer mes y al término del mes 24 de interacción. Con esta repetición se verificará la reproducibilidad de los resultados obtenidos en los experimentos.

Tabla 4.3. Tiempo de reacción propuesto para los sistemas cerrados sin agitación.

Tiempo de reacción (meses)	No. Frascos
<i>0</i>	
<i>1</i>	2
<i>3</i>	1
<i>5</i>	1
<i>9</i>	1
<i>12</i>	1
<i>18</i>	1
<i>21</i>	1
<i>24</i>	2
Total: 24 meses	10 frascos por cada tipo de roca

Los frascos se sacarán de manera aleatoria de la estufa y posteriormente se someterán a un enfriamiento rápido para alcanzar la temperatura ambiente. Se propone utilizar un tiempo de enfriamiento de 10 min con agua a 10 °C.

4.3.4.3.2 Muestreo de fluido

Después de que los frascos hayan alcanzado la temperatura ambiente, se propone separar la fase líquida utilizando pipetas debidamente lavadas. La fase líquida separada se pondrá en frascos de polietileno lavados. Posteriormente, se tomarán las lecturas de pH y λ (cada una con 10 repeticiones) de la fase líquida a 25 °C.

El fluido muestreado se hará pasar por un filtro de 0.10 μm para separar los posibles geles formados de Al y Fe. Si existiera la presencia de material arcilloso en el filtro, se propone utilizar difracción de rayos X (XRD) para caracterizarlos, utilizando para ello las metodologías establecidas internacionalmente para preparar muestras de este tipo de minerales.

Se acidificará la fase líquida con una solución de ácido nítrico al 0.1 % en volumen (v/v) para conservar el fluido para su posterior análisis químico. Los análisis químicos serán los mismos a los propuestos en la sección 4.3.3.2.1 para todos los frascos.

4.3.4.3.3 Muestreo de roca

Una vez separada la fase líquida, se propone que la fase sólida sea sometida a un calentamiento de 110 °C por 20 min. Después del secado se propone dejar reposar la fase sólida dentro de un desecador por 30 min. Al término de estos 30 min se propone realizar los mismos análisis propuestos en la sección 4.3.3.1.2 para todos los frascos.

4.3.5 Diseño experimental utilizando dacita

El diseño experimental utilizando solamente dacita y agua destilizada-desionizada se muestra de manera general en la Figura 4.2.

Los experimentos utilizando dacita se llevarán a cabo utilizando las metodologías empleadas en los experimentos con basalto utilizando sistemas no agitados a temperaturas de 25 y 50 °C con presiones de saturación (ver sección 4.3.4.3).

Capítulo 5

Sistema Experimental

5.1 Introducción

Los estudios experimentales de interacción fluido-roca han utilizado diversos tipos de reactores químicos, los cuales controlan las principales variables de reacción (p. ej., temperatura, presión y agitación) durante los experimentos usando diversos instrumentos de monitoreo y medición. En el capítulo 3 se analizó el efecto de cada una de estas variables en el desarrollo de las reacciones entre la roca y el fluido, demostrando que estas variables deben ser controladas y medidas con exactitud y precisión óptimas. El desarrollo de la ingeniería de instrumentación y control ha permitido automatizar en gran medida el monitoreo de los instrumentos locales y remotos, así como las mediciones de las variables en estudio con exactitud y precisión.

Atendiendo los objetivos establecidos en este trabajo de tesis, en el presente capítulo se describe el sistema experimental (reactor tipo *batch*, su equipo periférico y software de control) que será usado en el CIE-UNAM para la realización de experimentos de interacción fluido-roca bajo condiciones controladas de temperatura, presión y agitación. Posteriormente, se describe la calibración de los sensores de temperatura, pH y conductividad eléctrica. Una parte importante de los trabajos de instalación del sistema experimental fue la realización de pruebas de funcionamiento con el fin de establecer los parámetros de control óptimos; los resultados de estas pruebas se describen igualmente en este capítulo. Finalmente, se reportan los primeros resultados de la caracterización química de los materiales (roca y fluido) que han sido seleccionados para la realización de los experimentos de interacción fluido-roca bajo condiciones de un sistema geotérmico.

5.2 Descripción del sistema experimental

El sistema experimental está conformado principalmente por un reactor tipo *batch*, un controlador digital electrónico y un recirculador acoplado de baja temperatura (Figura 5.1).

En el interior del reactor se encuentra las siguientes partes: (1) un vaso de teflón donde se lleva a cabo la interacción fluido-roca, (2) un eje equipado con dos propelas para la agitación, (3) un serpentín de enfriamiento, (4) un tubo de acero inoxidable donde se encuentra el termopar y finalmente, (5) un tubo de acero inoxidable que permite el muestreo del fluido. En la parte superior del reactor se encuentran las válvulas de muestreo de vapor y fluido, los sensores de temperatura, presión y agitación, los conductos para la circulación de agua fría en el reactor y finalmente, la alimentación del gas inerte presurizado (helio).

El controlador electrónico vigila y registra el funcionamiento de los sensores de temperatura, presión, agitación, así como también el trabajo de la bomba solenoide para el enfriamiento del equipo. Este controlador se comunica con una computadora personal (PC) por medio de un software especializado (*CalGrafix*[®]) y en donde se lleva el registro de los parámetros usados y medidos durante el experimento.

El enfriamiento del sistema experimental está integrado por dos componentes: un recirculador acoplado al reactor que proporciona un refrigerante a temperatura constante y la bomba solenoide que alimenta este refrigerante al sistema de enfriamiento del reactor (serpentín y sensores digitales).

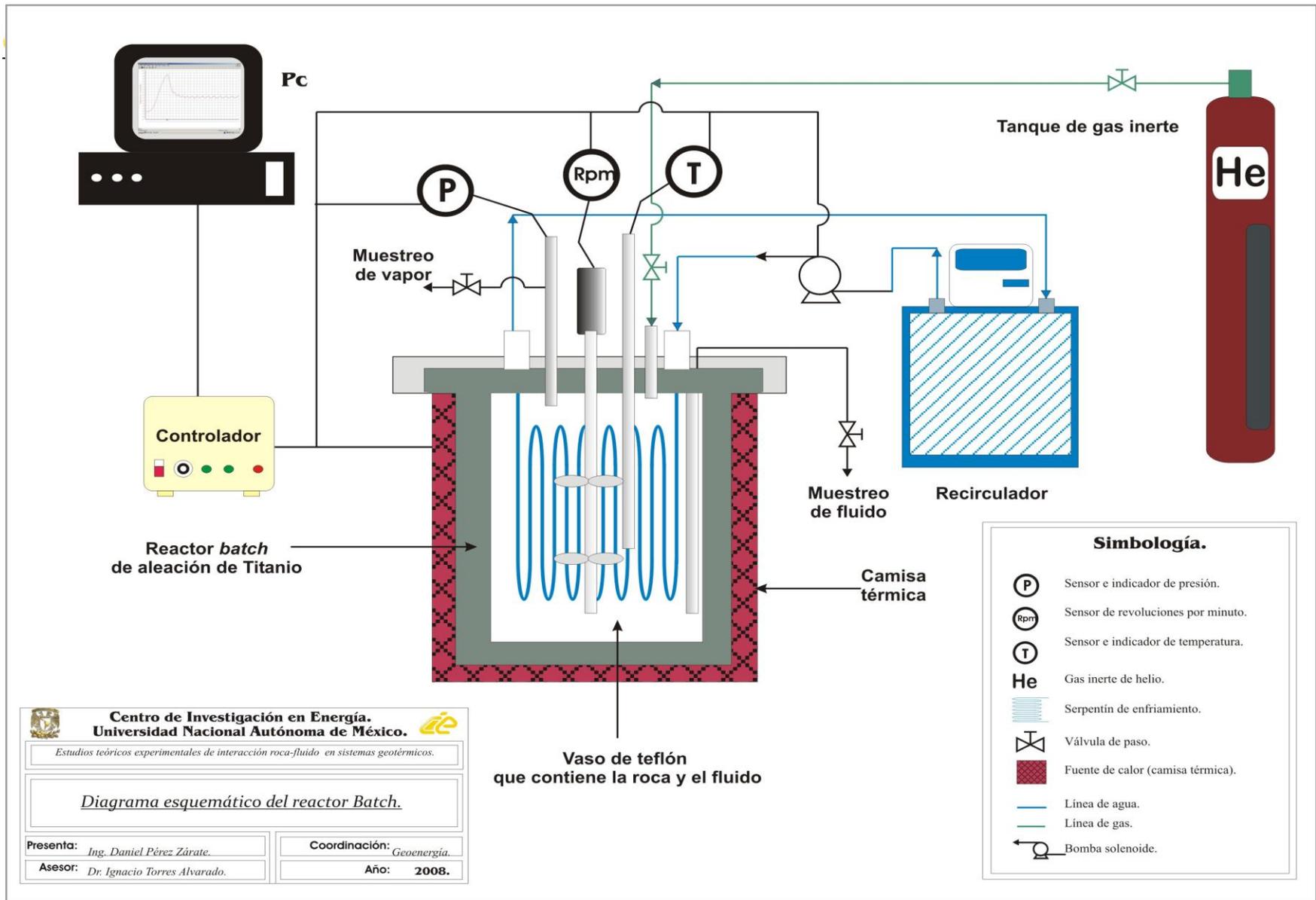


Figura 5.1. Diagrama general del sistema experimental.

5.3 Descripción del reactor

Una de las actividades más importantes realizadas para el presente trabajo de tesis fue la instalación y puesta en marcha del reactor tipo *batch* perteneciente al Laboratorio de Interacción Fluido-Roca del CIE-UNAM. Este reactor constituye la herramienta principal en la experimentación de interacción fluido-roca bajo condiciones controladas de temperatura, presión y agitación. Estos trabajos incluyeron también la instalación del software de control y la calibración de los instrumentos de medición de temperatura del reactor.

El reactor *batch* está conformado en general por cuatro módulos: (1) hidráulico, (2) cabezal, (3) de enfriamiento, (4) de calentamiento y (5) cámara de reacción (Figura 5.2).

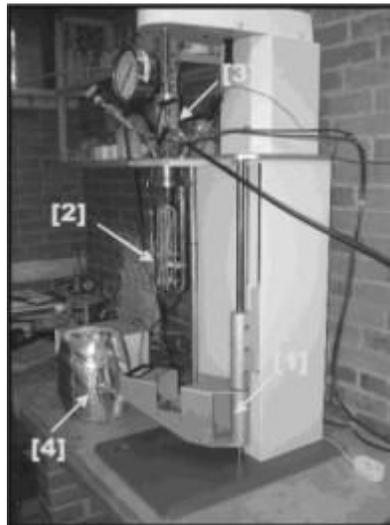


Figura 5.2. Módulos principales del reactor tipo *batch* instalado en el CIE-UNAM. [1] módulo hidráulico, [2] módulo de enfriamiento, [3] cabezal, [4] módulo de calentamiento, [5] cámara de reacción.

5.3.1 Módulo hidráulico

El módulo hidráulico permite el montaje de la cámara de reacción bajo el cabezal y alrededor del módulo de enfriamiento. Este módulo funciona por medio de un brazo hidráulico accionado por de aire comprimido y evita que el usuario tenga que cargar la pesada cámara de reacción.

5.3.2 Cabezal

El cabezal está conformado por un manómetro estilo Bourdon, un sensor electrónico de presión, un termopar, dos válvulas de muestreo, una válvula de paso para el gas inerte y una válvula de seguridad (Figura 5.3 y 5.4). Los sensores de presión y agitación tienen un sistema de enfriamiento para evitar su sobrecalentamiento durante el funcionamiento del reactor.

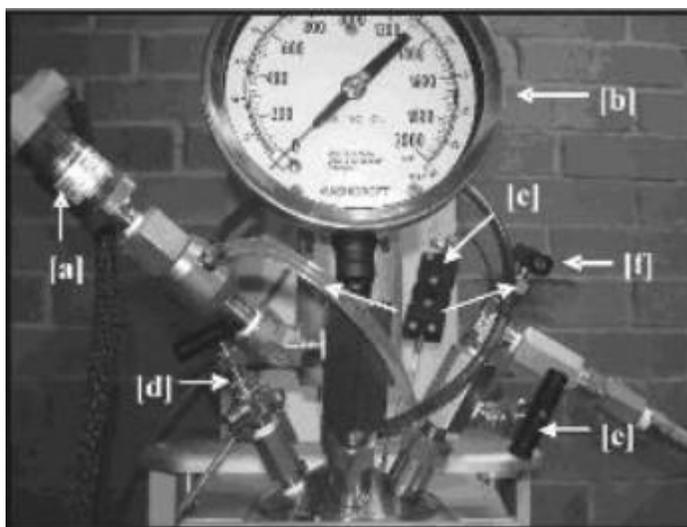


Figura 5.3. Componentes del cabezal (vista frontal). [a] Sensor de presión, [b] manómetro de Bourdon, [c] termopar [d] válvula de muestreo de gas, [e] válvula de muestreo del líquido, [f] válvula de paso para el gas inerte, [g] mangueras de enfriamiento.

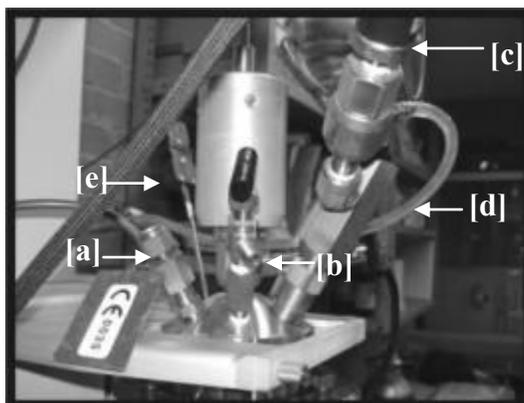


Figura 5.4. Componentes del cabezal (vista lateral). [a] Válvula de seguridad, [b] válvula de muestreo de gas, [c] sensor de presión, [d] manguera de enfriamiento, [e] termopar.

Los instrumentos que generan la agitación en el reactor están igualmente colocados sobre el cabezal (Figura 5.5). Esta parte del reactor está conformada por un motor eléctrico que trabaja en un intervalo de 0 a 9999 rpm, el cual mueve un eje con dos propelas (Figura 5.1). El módulo de enfriamiento de los sensores evita también el sobrecalentamiento del motor de agitación.

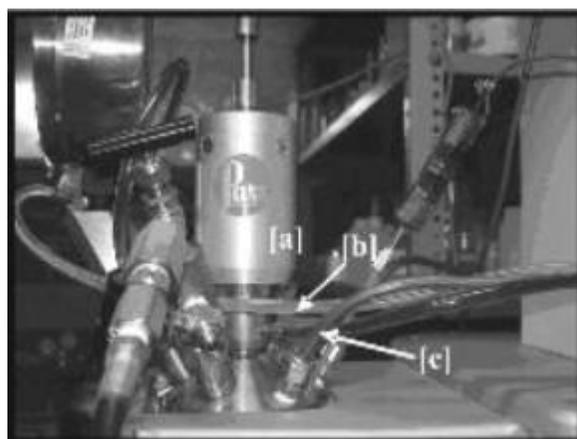


Figura 5.5. Componentes para la agitación en el reactor. [a] Motor de agitación, [b] tubería de enfriamiento para los sensores y del motor de agitación, [c] tubería de enfriamiento para el serpentín.

5.3.3 Módulo de enfriamiento

El enfriamiento del reactor se realiza por medio de la circulación de un refrigerante a través de un serpentín ubicado dentro de la cámara de reacción (Figuras 5.1 y 5.6). El flujo del refrigerante se efectúa utilizando una bomba solenoide conectada a un recirculador eléctrico que mantiene constante la temperatura del refrigerante en circulación.

Como parte de los trabajos de esta tesis, se instaló un recirculador modelo RTE/115/60/1, el cual provee temperaturas entre -25 y 150 °C para el líquido de enfriamiento. Este equipo evita el uso de agua potable en el proceso de enfriamiento del reactor. Esta unidad tiene un sistema de refrigeración por aire, el cual es tomado por la parte frontal del recirculador y se descarga en la parte posterior del mismo. Es importante no obstruir las regiones de entrada y salida de aire. El fluido refrigerante puede ser agua destilada, aunque se recomienda el uso de anticongelantes para evitar la corrosión del recirculador.

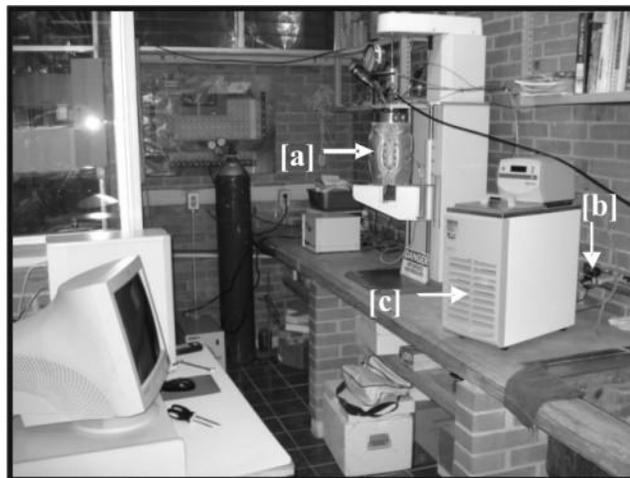


Figura 5.6. Sistema de enfriamiento. [a] cámara de reacción, [b] bomba solenoide, [c] recirculador.

5.3.4 Módulo de calentamiento

El módulo de calentamiento está conformado por una camisa térmica que cubre la cámara de reacción (Figura 5.7). Esta camisa está constituida por una red de resistencias eléctricas cuyo calor es transmitido por conducción a la cámara de

reacción. La camisa está cubierta de materiales aislantes para minimizar la pérdida de calor hacia el exterior.



Figura 5.7. Módulo de calentamiento. [a] Camisa térmica, [b] cabezal, [c] cinturón de seguridad para sujetar la cámara de reacción al cabezal.

5.3.5 Cámara de reacción

La cámara de reacción está conformada por tres componentes principales (Figura 5.8): (1) un contenedor metálico elaborado con acero inoxidable tipo T315, (2) un vaso de teflón con capacidad de 1900 ml, el cual es colocado dentro del contenedor y en donde se colocan los reactantes; (3) un cinturón metálico de seguridad que sujeta el contenedor al cabezal. El acero empleado para la realización del contenedor es seleccionado especialmente para cumplir con las especificaciones de seguridad para temperaturas máximas de 270 °C y 1900 psi. Es importante mencionar que el cinturón de seguridad está hecho de un acero diferente al del contenedor, el cual es más susceptible a la corrosión. Este cinturón se fija por medio de un seguro y seis tornillos montados alrededor del cinturón. Es importante apretar estos tonillos por pares y de manera transversal, para asegurar una presión homogénea alrededor del cinturón de seguridad.

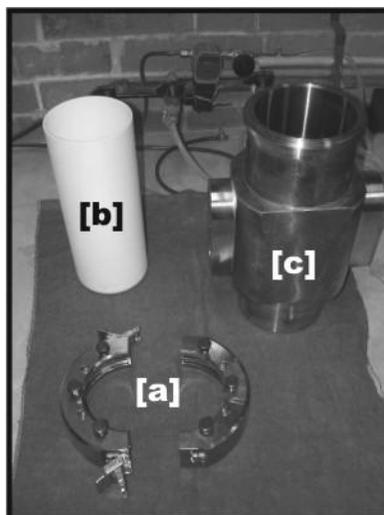


Figura 5.8. Componentes de la cámara de reacción. [a] Cinturón metálico de seguridad, [b] vaso de teflón, [c] contenedor de acero.

5.4 Descripción del controlador

Todos los sensores del reactor *batch* están conectados a un controlador o unidad de mando que funciona mediante una red de circuitos electrónicos y procesos digitales asistidos por computadora. En la parte frontal del controlador electrónico se encuentran dos interruptores para el motor de agitación y los indicadores de calentamiento y de enfriamiento (Figura 5.9).



Figura 5.9. Controlador electrónico (parte frontal). [a] Botón de apagado-encendido del motor de agitación, [b] modo de operación de la agitación (manual o automática), [c] regulador manual de las rpm del motor, [d] indicador del sistema de calentamiento, [e] indicador del sistema de enfriamiento, [f] indicador de seguridad, [g] botón para reiniciar el controlador en caso de una falla.

En la parte posterior del controlador electrónico se encuentra la alimentación eléctrica del controlador mismo, de la bomba solenoide y del motor de agitación. En esta parte se localizan también las conexiones para los sensores de presión, temperatura y agitación, así como fusibles de seguridad para la protección del motor de agitación y para la camisa térmica.

La comunicación del controlador con el reactor se establece por medio del software *CalGrafix*[®] con el cual se definen la totalidad de las variables de control para un funcionamiento óptimo del reactor. Como parte del trabajo desarrollado para esta tesis, se instaló este programa de cómputo y se realizó una serie de pruebas de funcionamiento del sistema experimental a 150 °C, 200 psi y 15 rpm. La sección 5.6.2 detalla los resultados obtenidos con estas actividades.

5.5 Calibración del equipo

Una de las actividades más importantes de este trabajo de tesis fue la instalación y puesta en marcha del reactor *batch* del CIE-UNAM. Algunos de los instrumentos de medición que forman parte de este equipo fueron calibrados para cuantificar la exactitud y precisión de los datos que con ellos se obtengan. Por otro lado, se realizaron diferentes series de pruebas de funcionamiento del reactor, con el objetivo de establecer los mejores valores para las variables de control para la operación óptima del reactor. A continuación se describen los resultados de dichas calibraciones, así como las pruebas de funcionamiento del reactor para experimentos a 150 °C, 200 psi y 15 rpm.

5.6.1 Calibración del termopar

Para asegurar la exactitud y precisión en las mediciones de temperatura, se realizó un trabajo de calibración del termopar del reactor, usando un calibrador de termopares JOFRA[®] MODELO D55SE 3/4" (Figura 5.10). Las temperaturas de 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 y 90 °C fueron generadas por este calibrador por periodos de 30

minutos, implicando 900 mediciones para cada temperatura. La Figura 5.11 da un ejemplo del comportamiento de las temperaturas medidas por el termopar durante la calibración a 90 °C.



Figura 5.10. Calibrador de termopares utilizado para la calibración del termopar del reactor.

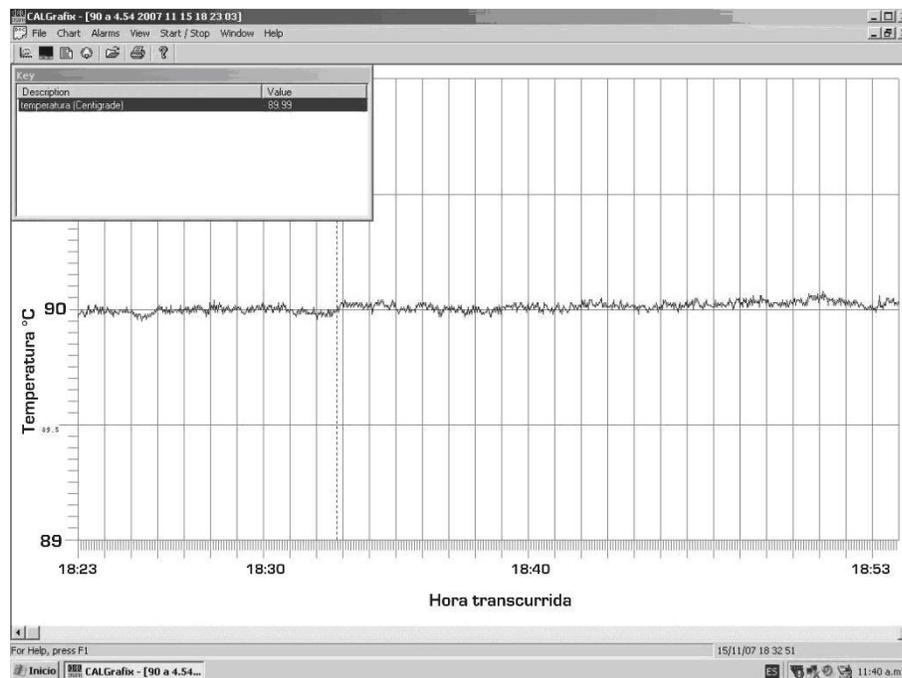


Figura 5.11. Valores de temperatura generados por el termopar durante el ejercicio de calibración a 90 °C. El eje X presenta los 30 minutos durante los cuales se tomaron datos para la calibración.

En la Tabla 5.1 se muestran los resultados del ejercicio de calibración del termopar del reactor *batch* del CIE-UNAM.

Tabla 5.1. Media y desviación estándar de las temperaturas medidas con el termopar a diferentes temperaturas generadas por un calibrador. Cada temperatura contó con 900 mediciones.

Temperatura calibrador (°C)	Media \pm desviación estándar (°C)
20	20.051 \pm 0.028
30	29.977 \pm 0.016
40	40.023 \pm 0.019
50	50.015 \pm 0.018
60	60.086 \pm 0.019
70	70.027 \pm 0.017
80	79.878 \pm 0.023
90	90.012 \pm 0.020

La desviación estándar promedio del termopar es 0.020 °C. De la Tabla 5.1. se observa que los errores son muy cercanos al 0.02 °C para las diferentes temperaturas medidas, lo que indica que el termopar tiene errores homocedásticos en el intervalo de temperatura estudiado.

Este ejercicio de calibración indica que las mediciones realizadas con este dispositivo son exactas y precisas para el intervalo de temperatura estudiado. El error calculado de apenas dos centésimas de grado se considera aceptable para realizar mediciones de temperatura con este sistema experimental.

5.6.2 Optimización del sistema experimental

Una de las ventajas de los sistemas de control automatizados es que permiten al usuario programar la forma en que el reactor aumenta o disminuye variables como la temperatura, presión o agitación en el sistema experimental. Por ejemplo, el usuario puede programar el aumento paulatino y lento de la temperatura (y por ende, el tiempo de enfriamiento) para alcanzar el valor deseado de forma estable y relajada.

Este proceso automatizado depende de ciertas variables de control que deben ser conocidas para permitir el funcionamiento óptimo del reactor y obtener el mejor tiempo de respuesta del controlador.

Con el fin de encontrar las condiciones óptimas del funcionamiento del reactor *batch* del CIE-UNAM, se realizaron diferentes series de pruebas de operación para evaluar el efecto de las variables de control sobre la temperatura, la presión y la agitación. La meta de estas pruebas fue el establecer las variables de control óptimas para un trabajo del reactor a 150 °C, 200 psi y 15 rpm, condiciones sugeridas para el desarrollo de los experimentos de interacción fluido-roca propuestos en el capítulo 4.

5.6.2.1 Optimización del ancho de banda

Al tratar de alcanzar la temperatura experimental deseada (T_s , *set temperature*), el controlador envía la señal al módulo de calentamiento el cual continuará funcionando mientras $T_i < T_s$, donde T_i representa la temperatura en el tiempo i . Al ser $T_i > T_s$, el módulo de enfriamiento recibe la señal de iniciar su funcionamiento, hasta que de nueva cuenta $T_i < T_s$ (Figura 5.12). Con el transcurso del proceso, la diferencia entre T_i y T_s va disminuyendo al ser cada vez más cortos los tiempos para iniciar el enfriamiento o el calentamiento. De manera ideal, el proceso de control trata de minimizar la diferencia entre T_i y T_s durante el primer momento en que $T_i > T_s$ (rebase u *overshoot*) en un intento de mantener T_i lo más cercano posible a T_s .

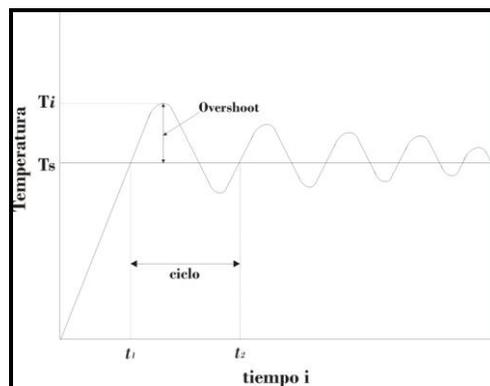


Figura 5.12. Proceso de calentamiento/enfriamiento con *overshoot* elevado durante el acercamiento a la temperatura experimental deseada. T_i = temperatura en el tiempo i , T_s = temperatura deseada, t_1 y t_2 representan un la duración de un ciclo.

De manera general, en teoría de control, el periodo es la variación de un proceso referido al valor deseado (*setpoint*) dentro del tiempo que dura un ciclo (Figura 5.12). Las tres variables más importantes en un controlador PID, como el que se encuentra instalado en el reactor *batch*, son el ancho de banda, el tiempo integral (t_i) y el tiempo diferencial (t_d). Estos parámetros permiten minimizar los tiempos de *overshoot* del proceso calentamiento/enfriamiento. El valor de banda, el t_i y el t_d se calcularon de la siguiente manera de acuerdo con el procedimiento de Ziegler & Nichols (1942):

$$\text{Banda} = 0.6 \times \text{ciclo} [\text{min}]$$

$$t_i = 0.5 \times \text{ciclo} [\text{min}]$$

$$t_d = 0.125 \times \text{ciclo} [\text{seg}]$$

Para determinar los valores óptimos de las variables de control de banda, t_i y t_d sobre el *overshoot* se realizó una corrida con el reactor. Para esto se trabajó con un volumen de agua destilada de 900 ml, la temperatura del fluido de enfriamiento se fijó en 15 °C, 15 rpm de agitación y 120 psi. La temperatura fue incrementada de 50 a 150 °C en intervalos de 20 °C, en donde para cada intervalo se determinó el valor de *overshoot* del primer ciclo. Después de alcanzar la temperatura deseada, se permitió la estabilización del reactor por 30 min para observar si existían cambios del ciclo. La disminución del *overshoot* en función al ciclo observado se muestra en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2 Decremento del *overshoot* en función del ciclo.

<i>Temperatura [°C]</i>	<i>Ciclo [min]</i>	<i>Ancho de Banda</i>	<i>Tiempo integral</i>	<i>Tiempo diferencial</i>	<i>Overshoot [°C]</i>
50	3	2	1.5	23	9
70	4	2.4	2	30	3
90	4	2.4	2	30	1
110	3	2	1.5	45	8
130	2	1.2	5	38	0.85
150	2	1	0.5	8	0.80

Como se observa en la Tabla 5.2, utilizar valores de banda mayores a 2 provoca un incremento del ciclo generando un *overshoot* de 9 °C. Con la disminución del ancho de banda se llega a valores de *overshoot* cercanos a la unidad. Los valores óptimos alcanzados para 150 °C son ciclos de dos minutos con un ancho de banda 1,

lo cual permitió un valor de *overshoot* de 0.8 °C. Los valores óptimos del tiempo integral y del diferencial son 0.5 y 8 respectivamente.

5.6.2.2 Optimización del sistema de enfriamiento

Una vez determinados los parámetros ancho de banda, tiempo integral y tiempo diferencial se procedió a identificar las condiciones óptimas de trabajo del reactor. Las variables que se estudiaron fueron los tiempos de respuesta del calentamiento/enfriamiento en función de la temperatura del fluido de enfriamiento proveniente del recirculador. Con estos fines se realizaron diferentes corridas a 150 °C, 200 psi y 15 rpm durante tres días. La influencia de la temperatura del fluido de enfriamiento fue estudiada observando el funcionamiento del reactor a tres temperaturas del recirculador diferentes (15, 17 y 19 °C). Corridas similares con temperaturas menores del fluido de circulación (< 10 °C) mostraron una disminución de la temperatura del reactor, por lo que se decidió experimentar con temperaturas del recirculador entre 15 y 20 °C.

Para 17 y 19 °C se observó un tiempo de respuesta adecuado para realizar el enfriamiento, pero se notó igualmente un trabajo mayor de la bomba solenoide. Por su parte, temperaturas de enfriamiento de 15 °C hicieron menos frecuente el trabajo de la bomba solenoide, por lo que se propone utilizar una temperatura de enfriamiento de 15 °C para el fluido de enfriamiento.

5.6.2.3 Comportamiento de la agitación

En un tiempo de monitoreo de tres días en donde se programó el sistema de control para tomar mediciones de la agitación cada 5 segundos. La media de la agitación alcanzó un valor de 15.00 ± 0.18 rpm ($n= 18001$ mediciones). La Figura 5.13 muestra una porción del diagrama generado por el sistema de control para monitorear la evolución de este parámetro con respecto al tiempo. Esta figura muestra que el controlador automatizado mantiene la agitación constante de manera confiable en el sistema experimental.

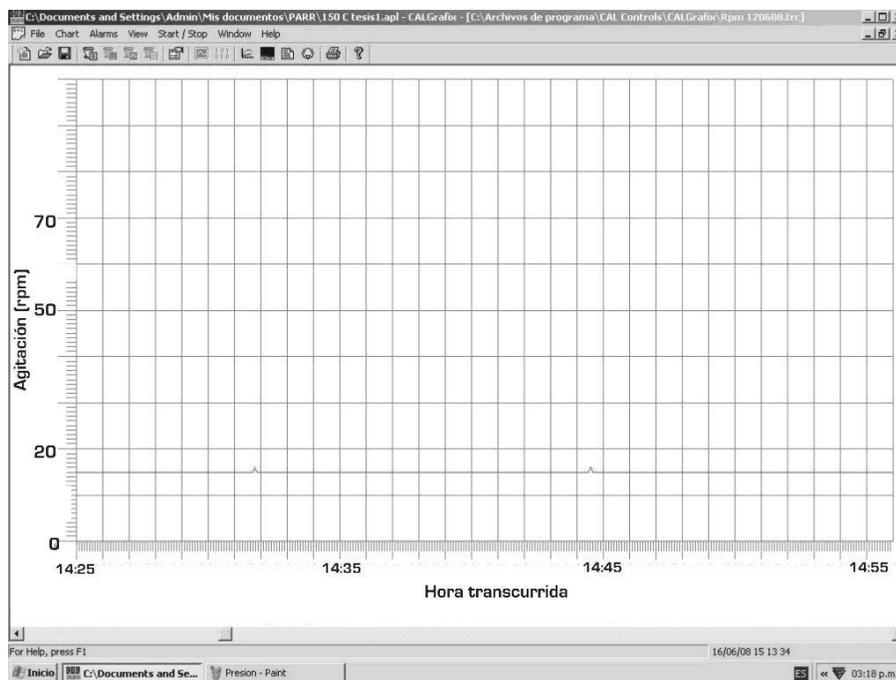


Figura 5.13. Ejemplo del comportamiento de la agitación (15 rpm). El eje X abarca un intervalo de 30 minutos.

5.6.2.4 Comportamiento de la temperatura

Para conocer el comportamiento de la temperatura en el sistema experimental durante tres días, se realizó una corrida de trabajo a 150 °C, 15 rpm y una presión de 200 psi. El sistema de control fue programado para tomar mediciones de temperatura cada 5 segundos. La media de la temperatura tuvo un valor de 149.77 ± 0.64 °C, con un total de 18001 mediciones.

La Figura 5.14 muestra que las mediciones de temperatura oscilaron alrededor del los 150 °C debido al efecto de calentamiento/enfriamiento característico de estos sistemas de control automatizados. Sin embargo un histograma de los 18001 datos registrados muestra que estos datos siguen una distribución normal con un pequeño sesgo hacia la derecha (Figura 5.15).

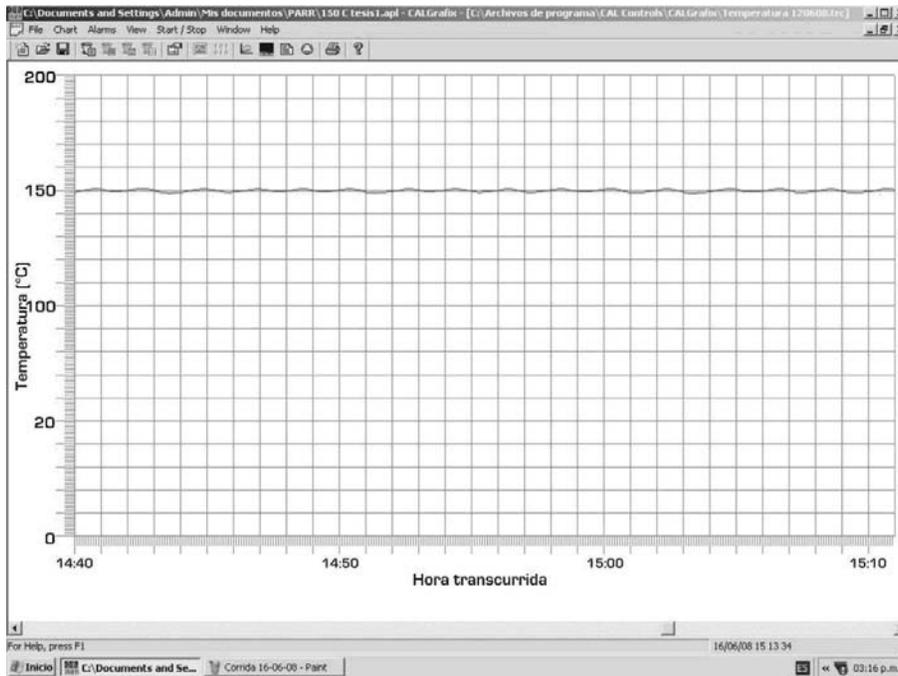


Figura 5.14. Comportamiento de la temperatura durante la corrida de tres días del sistema experimental. El eje X representa 30 minutos.

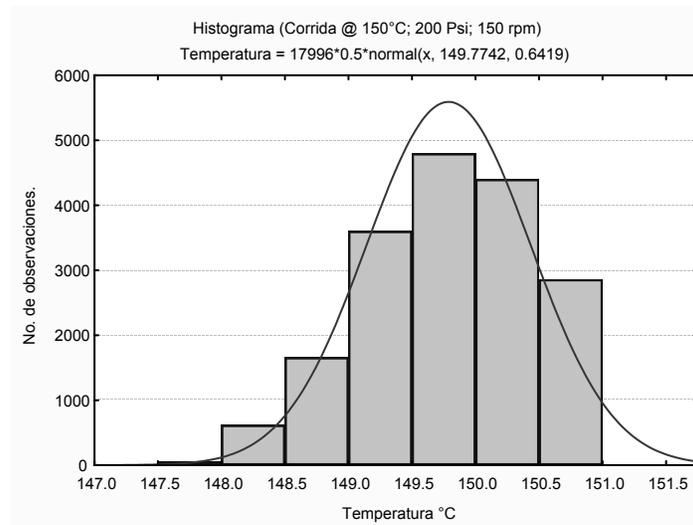


Figura 5.15. Distribución de los datos registrados de temperatura en la corrida hecha por tres días en el sistema experimental.

5.6.2.5 Comportamiento de la presión

Para evaluar el comportamiento de la presión se realizó el registro de esta variable durante la corrida experimental de tres días a 150 °C, 15 rpm y 200 psi. Los datos de presión fueron registrado automáticamente cada 5 segundos. La media de la presión alcanzó un valor de 196.8 ± 8.1 psi, $n= 18001$.

La Figura 5.16 presenta el comportamiento de la presión durante la corrida experimental en un intervalo de tiempo de 30 minutos. En esta figura se aprecia que aunque la presión se encuentra ya estabilizada alrededor de 200 psi, se registran incrementos y decrementos relativamente constantes y alternados, reflejo del proceso de enfriamiento/calentamiento necesario para mantener la temperatura a 150 °C. La influencia de este proceso en la presión es considerable ya que alcanza valores cercanos a los 20 psi (Figura 5.16). Cabe aclarar que esto se debe a que la presión se ve afectada por la temperatura en el sistema, debido a la falta de un dispositivo electrónico especial para controlar de manera automática la presión. Un dispositivo de estas características haría la precisión de las mediciones de presión comparable a la precisión alcanzada para la agitación o la temperatura en este sistema experimental.

La Figura 5.17 muestra el histograma de todos los datos registrados durante tres días de la corrida experimental. Este histograma indica que los datos siguen una distribución muy cercana a la normal.

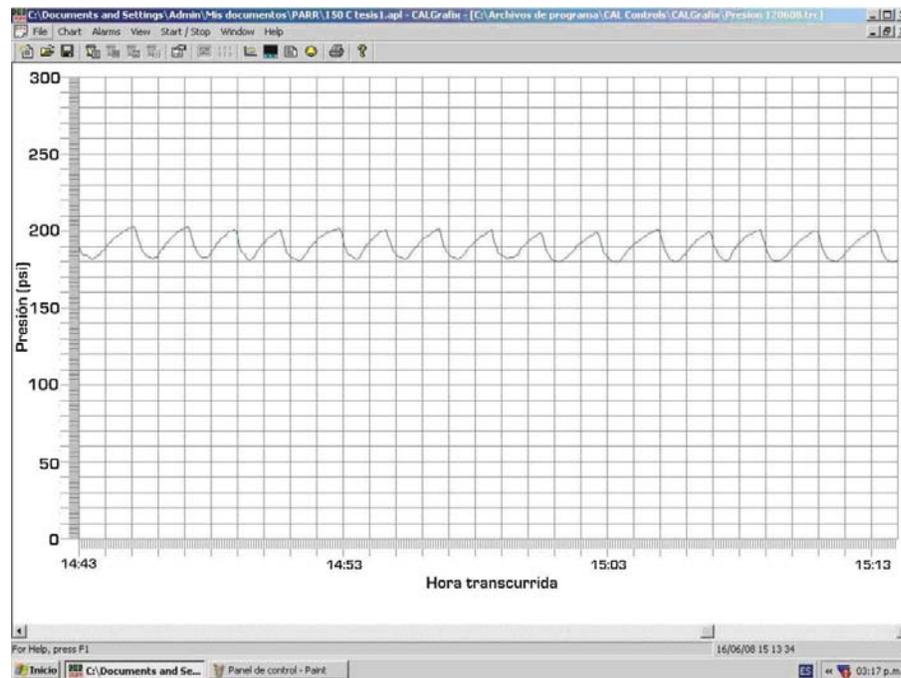


Figura 5.16. Comportamiento de la presión durante la corrida experimental de tres días. El eje X representa 30 minutos del experimento.

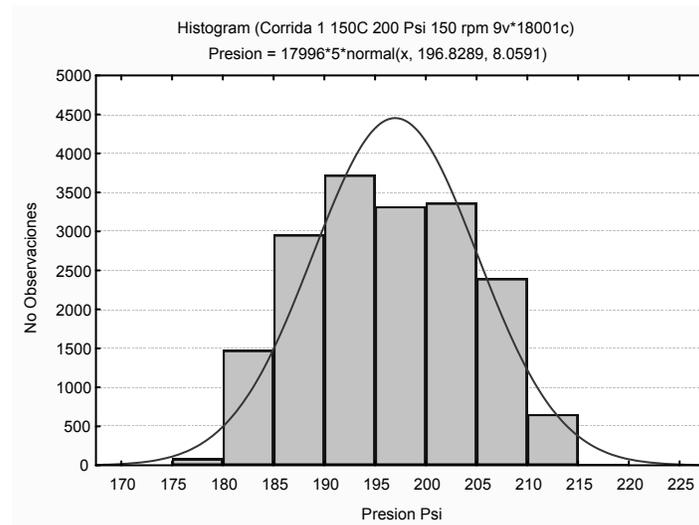


Figura 5.17. Distribución de los datos registrados de presión durante la corrida hecha por tres días en el sistema experimental

La experiencia adquirida durante la realización de estos trabajos experimentales, así como el trabajo de calibración del sistema experimental permitieron definir los valores más adecuados para las variables de control que permitirán realizar un control óptimo del reactor. Los valores propuestos para estas variables de control se enlistan en la Tabla C.1 del Apéndice C.

5.7 Preparación de reactantes

Como parte del trabajo de esta tesis y siguiendo el diseño de experimentos propuesto en el capítulo 4, se inició la preparación de los materiales que serán usados como reactantes en los experimentos de interacción fluido-roca propuestos. Estos trabajos incluyeron (1) la selección y preparación (trituration, cribado y lavado) de las rocas volcánicas, (2) el análisis químico (elementos mayores) de roca total para cada uno de los diferentes tamaños de grano separados durante el cribado y utilizando la técnica de fluorescencia de rayos X, así como (3) la caracterización inicial del fluido de interacción (agua desionizada-destilada) por medio de la medición del pH y la conductividad eléctrica (λ) a 25°C. Los resultados de estos trabajos se describen en las secciones siguientes.

5.7.1 Rocas

Se seleccionaron dos tipos de roca volcánica, basalto (Figura 5.18) y dacita (Figura 5.19) para ser utilizadas como reactantes en los experimentos de interacción fluido-roca propuestos (ver capítulo 4).



Figura 5.18. Roca basáltica que será empleada en los experimentos de interacción fluido-roca.



Figura 5.19. Roca dacítica que será empleada en los experimentos de interacción fluido-roca.

El basalto seleccionado (BCU-CIE) proviene del campus de la Universidad Autónoma Nacional de México (UNAM), tomadas en las cercanías del Espacio Escultórico (19°19'03''N, 99°11'01''W). La dacita seleccionada (DCC-CIE) fue muestreada en el km 24 de la carretera federal DF-Cuernavaca (19°13'12''N, 99°08'57''W). Estas rocas fueron seleccionadas por tratarse de rocas volcánicas libres de alteraciones, por provenir de un afloramiento extenso que permitirá el

muestreo recurrente durante el tiempo de la experimentación, así como por el hecho de que estas rocas han sido estudiadas previamente (Pérez et al., 1979).

5.7.1.1 Triturado y tamizado

Para poder estar seguros del tamaño de grano de los materiales puestos a reaccionar, las rocas seleccionadas fueron trituradas manualmente en morteros de hierro colado y de ágata y posteriormente cribadas. En el tamizado se utilizaron los tres tamaños de malla siguientes (Figura 5.20):

1. Malla no. 18 (~ 1 mm)
2. Malla no. 35 (~ 500 μm)
3. Malla no. 60 (~ 250 μm)



Figura 5.20. Mallas utilizadas para la separación de los fragmentos de roca por tamaño de grano. De izquierda a derecha: malla 18, 35 y 60.

5.7.1.2 Caracterización química

La caracterización química de las rocas seleccionadas incluyó el análisis químico de elementos mayores, así como el cálculo de la pérdida por ignición (LOI) de las rocas seleccionadas.

Para los análisis de composición química de roca total, las muestras fueron molidas en un molino de ágata y después fundidas en un equipo Fluxi Claisse[®] automatizado usando una dilución de tetraborato de litio (LiBO_4) en una proporción 8:1. Los vidrios así formados fueron analizados en el equipo de XRF del CIE-UNAM por duplicado para efectos de evaluación de repetitividad. El cálculo de la pérdida por ignición (LOI) se realizó por duplicado e incluyó el siguiente procedimiento: (1) en

un crisol llevado a peso constante se pesó cuatro veces la muestra de roca, (2) el crisol con la muestra debidamente pesado se llevó a calcinación por 60 minutos a 1050 ± 1 °C, (3) transcurridos los 60 minutos, el crisol con la muestra se colocó dentro de un desecador para su enfriamiento por 24 horas, (4) pasadas las 24 horas de enfriamiento se pesó el crisol con la muestra cuatro veces, (5) finalmente, se calculó el LOI por la siguiente fórmula:

$$LOI = \frac{peso_2 \times 100}{peso_1}$$

donde:

$peso_1 =$ peso de la muestra

$peso_2 =$ $peso_1 -$ peso de la muestra calcinada

Posteriormente, para pesar los gramos de muestra utilizados en la elaboración de los vidrios, el peso corregido por la pérdida de ignición (LOI) se calculó de la siguiente manera:

$$peso\ corregido = \frac{1.2 \times (100 + LOI)}{100}$$

donde 1.2 representa el 100% de muestra requerido, pero debe ser corregido por la pérdida o ganancia mostrada por fundición del vidrio, es por eso que se debe de conocer el LOI y corregir este peso para que sea realmente el 100% de muestra en el vidrio para su análisis en XRF.

En el caso del LOI, este parámetro fue medido para cada uno de los tamaños de grano, para examinar las diferencias de pérdida por ignición debidas al tipo de roca y al tamaño de grano.

Las composiciones químicas de roca total obtenidas en este trabajo de tesis se muestran en la Tabla 5.4 y se comparan con los resultados obtenidos inicialmente por Pérez et al. (1979) presentados en la Tabla 5.3. Los resultados de los cálculos de LOI se muestran en la Tabla 5.5.

Tabla 5.3. Composición química (elementos mayores) del basalto BCU y la dacita DCC tomada de Pérez et al. (1979). Unidades en % peso. Fe₂O₃* = Fe total.

Roca	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ *	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅
BCU	49.25	14.44	8.57	0.15	9.14	9.98	2.90	1.46	1.67	0.50
DCC	66.90	17.08	3.83	0.07	1.17	3.59	4.21	2.00	0.50	0.13

Tabla 5.4. Composición química (elementos mayores) del basalto (BCU-CIE) y la dacita (DCC-CIE) propuestas como reactantes para los experimentos de interacción fluido-roca analizadas en este trabajo de tesis. Unidades en % peso. Fe₂O₃* = Fe total.

Roca	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ *	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅
BCU-CIE	51.06	15.90	9.80	0.15	8.47	8.20	3.77	1.17	1.82	0.52
DCC-CIE	66.34	16.88	4.30	0.07	0.41	3.73	4.73	2.01	0.64	0.16

Tabla 5.5. Cálculo de pérdida por ignición (LOI, unidades en % peso) para cada tipo de roca seleccionada y para cada uno de los tres tamaños de grano obtenidos por cribado. LOI fue calculado por duplicado. El tratamiento (a) implicó un lavado de la roca antes del cribado, mientras que la roca fue lavada después del cribado en el tratamiento (b). Los números de malla se presentan junto a cada nombre de la muestra entre paréntesis.

Tratamiento (a)	LOI (a)	Desv. Est.	Tratamiento (b)	LOI (b)	Desv. Est.
BCU-CIE(18)	-0.2337	0.0002	BCU-CIE(18)	0.1272	0.0001
	-0.2644	0.0002		0.1260	0.0001
BCU-CIE(35)	-0.2922	0.0004	BCU-CIE(35)	-0.1325	0.0002
	-0.2744	0.0004		-0.1395	0.0002
BCU-CIE(60)	-0.4924	0.0006	BCU-CIE(60)	0.0490	6.4 E ⁻⁵
	-0.4832	0.0007		0.0550	2.8 E ⁻⁵
DCC-CIE(18)	0.8638	0.0009	DCC-CIE(18)	0.8679	0.0011
	0.8828	0.0010		0.8734	0.0012
DCC-CIE(35)	0.8570	0.0010	DCC-CIE(35)	0.6759	0.0008
	0.8590	0.0010		0.6764	0.0009
DCC-CIE(60)	0.8339	0.0010	DCC-CIE(60)	0.7460	0.0009
	0.8370	0.0010		0.7415	0.0008

La comparación de las composiciones de las rocas presentes en las Tablas 5.3 y 5.4 no pudo ser realizada usando metodologías estadísticas (pruebas t y F), debido a la falta de incertidumbres analíticas en los datos reportados por Pérez et al. (1979). Sin embargo, una comparación subjetiva de ambos análisis, considerando incertidumbres del 5% (típicas para este tipo de análisis), muestra diferencias para el Fe₂O₃, el MgO, el Na₂O y el TiO₂ para ambos tipos de rocas, y diferencias importantes para el CaO y el K₂O solamente para la dacita.

El cálculo de LOI fue realizado con dos muestras diferentes para estudiar el efecto del lavado sobre el valor de LOI. En el tratamiento (a) las muestras fueron lavadas con agua destilada y desionizada antes del cribado, mientras que el tratamiento (b) implicó el lavado después del proceso de cribado. Los resultados del cálculo de LOI se presentan en el Table 5.5, en donde se aprecia que el LOI calculado en los materiales lavados después del cribado (tratamiento b) presenta una mejor repetitividad. En general, el LOI presenta valores más grandes para las muestras del tratamiento (a), mismos que parecen disminuir con el tamaño de grano. Este efecto no se muestra en las rocas lavadas después del cribado (tratamiento b). Finalmente, el basalto lavado con el tratamiento (a) presenta valores de LOI negativos para los tres tamaños de grano, a diferencia de las muestras preparadas con el tratamiento (b), en las que solamente el basalto separado con la malla 35 presenta valores negativos de LOI.

Estas diferencias en los valores de LOI resaltan la importancia del lavado después de cribar los fragmentos de roca, con lo cual se eliminan las partículas adheridas a la superficie de los granos y que, probablemente provocan un mayor contenido de agua en estas rocas. Estas partículas son igualmente importantes en los procesos de interacción fluido-roca, ya que diversos autores han observado que pueden provocar una disolución incongruente de los minerales (ver capítulo3). Por otro lado, no es posible descartar un efecto de separación selectiva de ciertos minerales producida por el cribado. Esta hipótesis podrá ser estudiada al analizar la composición química (elementos mayores por XRF) de los materiales separados por tamaños de grano.

En base a estos resultados, se propone lavar los materiales después del proceso de cribado antes de realizar los experimentos de interacción fluido-roca. Será importante analizar la composición de los materiales en los diferentes tamaños de grano para investigar si se realiza una separación selectiva de ciertos minerales por el cribado.

5.8 Fluido

El fluido seleccionado fue agua destilada-desionizada la cual es producida por el laboratorio de química del Centro de Investigaciones en Energía (CIE).

4.5.2.1 Medición de pH y conductividad eléctrica.

Para caracterizar en una primera instancia el fluido de reacción, se determinó medir el pH y la conductividad eléctrica (λ) del fluido, en concordancia con el diseño de experimentos propuesto en el capítulo 4. Para asegurar la exactitud y la precisión del valor de pH medido, se calibró un potenciómetro-conductímetro (Figura 5.23) utilizando soluciones *buffers* de pH certificado con valores de 7.0 y 10.0, así como soluciones certificadas con $\lambda=10, 100$ y $1000 \mu\text{S}$. Una vez calibrado el instrumento se determinó la conductividad eléctrica (λ) y el pH del agua destilada-desionizada a una temperatura constante de $27 \text{ }^\circ\text{C}$ para la medición del pH y de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ para λ . Esta temperatura fue mantenida constante usando un baño de agua con un regulador de temperatura electrónico, en el que fueron introducidos vasos de teflón con 100 ml de agua. Los resultados de estas mediciones se muestran en la Tabla 5.6.



Figura 5.21. Dispositivo para la medición del pH y λ utilizado para la caracterización inicial del agua destilada y desionizada usada como reactante en los experimentos de interacción fluido-roca.

Tabla 5.6 Caracterización inicial del fluido reactante (pH y λ). Se presentan las diez mediciones hechas para cada variable, así como la temperatura registrada al momento de la medición.

pH	Temperatura durante la medición del pH [°C]	Λ [μ S]	Temperatura durante la medición de λ [°C]
6.00	27.6	1.6	24.8
5.99	27.6	1.6	24.8
6.00	27.7	1.7	24.8
6.01	27.7	1.6	24.9
6.00	27.7	1.7	24.9
6.01	27.7	1.6	24.8
5.99	27.7	1.7	24.8
5.99	27.7	1.7	24.8
5.98	27.7	1.6	24.8
6.01	27.6	1.7	24.8
$\bar{X} \pm s$ 6.000 \pm 0.010	$\bar{X} \pm s$ 27.67 \pm 0.05	$\bar{X} \pm s$ 1.65 \pm 0.05	$\bar{X} \pm s$ 24.820 \pm 0.042

Los valores de pH y conductividad eléctrica del agua destilada-desionizada que será usada en los experimentos de interacción fluido-roca son 6.000 ± 0.010 y 1.65 ± 0.05 , respectivamente. Cabe aclarar que estas incertidumbres son producto del procedimiento matemático usado para su cálculo y no reflejo de la sensibilidad analítica del equipo de medición. Por otro lado, es importante destacar la necesidad de realizar este tipo de mediciones antes de iniciar cualquier trabajo de experimentación, para tener un conocimiento de las características del fluido en la reacción. Finalmente, valores similares de pH fueron reportados por Robert & Goffé (1993) para agua destilada-desionizada.

Capítulo 6

Conclusiones

El presente trabajo de tesis incluyó tres grandes aspectos. Una revisión bibliográfica exhaustiva de los trabajos experimentales de interacción fluido-roca en condiciones de temperatura y presión cercanas a los yacimientos geotérmicos, la propuesta de un diseño de experimentos a ser realizados en un futuro próximo en el CIE-UNAM, así como la instalación y puesta en marcha de un reactor tipo *batch* y la caracterización inicial de los materiales a ser usados en estos experimentos. Las principales conclusiones fruto de estos trabajos se exponen a continuación para cada tipo de actividad.

El análisis de la literatura internacional de trabajos experimentales de interacción fluido-roca mostró que:

- 1) Las variables más importantes que influyen en los experimentos de interacción fluido-roca son: el tipo de reactor empleado, la temperatura, la composición inicial del fluido y la roca, el tratamiento tanto de reactantes como de productos, el tiempo de reacción y el tipo de muestreo realizado.
- 2) El tiempo de reacción y la temperatura parecen ser los parámetros más importantes en este tipo de experimentos, al existir en la mayoría de los trabajos analizados una relación directa entre estas variables y el aumento de la concentración química en el fluido.
- 3) El reactor tipo *batch* ha sido el dispositivo más utilizado en este tipo de trabajos experimentales ya que al tratarse de un sistema cerrado, permite un mejor control del balance de masa en la reacción y provee un acercamiento al estado estable de manera relajada.
- 4) El tipo de fluido es una variable compleja. Diversos trabajos han mostrado que los iones disueltos favorecen la disolución mineral, mientras que el uso de agua destilada o desionizada requiere de tiempos mayores de reacción

- 5) La caracterización de los reactantes debe ser lo más completa posible previa a la experimentación. Las rocas y minerales deben ser detalladamente estudiados desde el punto de vista mineralógico y químico, para conocer los posibles efectos del tamaño de minerales y su composición química sobre la composición del fluido final. Es necesario realizar un lavado ultrasónico de los fragmentos de roca o mineral obtenidos por los procesos de triturado-cribado para evitar la adherencia de micropartículas que pudieran generar una disolución incongruente de las fases minerales.
- 6) La agitación es factor poco estudiado en este tipo de experimentos. Sin embargo, diversos autores coinciden en que ésta debe ser empleada con precaución, de forma controlada y con un objetivo experimental concreto.
- 7) El tipo de muestreo influye directamente en la composición final del fluido. Ya sea por la adición de fluido en reactores con flujo constante (y la consecuente necesidad de re-calcular el balance de masa), o por la necesidad de un enfriamiento para poder tomar la muestra al final del experimento. Algunos autores reportan un incremento en las concentraciones de Na y K en el fluido resultante por un enfriamiento rápido (*quench*).
- 8) Para la realización de estudios experimentales de interacción fluido-roca a $T < 200$ °C son necesarios tiempos de reacción mayores a 4000 horas.

El ejercicio de diseño de experimentos que aquí se propone permitió concluir lo siguiente:

- 9) El diseño de experimentos propuesto plantea las metodologías de las etapas experimentales, desde la toma y preparación de reactantes, hasta las metodologías analíticas para caracterizar los resultados.
- 10) Las técnicas de aleatoriedad propuestas en el diseño de experimentos permitirán reducir los efectos de los factores no controlables durante los experimentos.
- 11) Se propone el estudio de interacción entre agua destilada y desionizada con rocas de composición basáltica y dacítica en sistemas cerrados con y sin agitación, a temperaturas de 25, 50 y 150 °C, a presiones de saturación y 200 bar y tiempos de reacción máximos de 2 años.

La instalación, calibración e implementación del sistema experimental del Laboratorio de Interacción fluido/roca del CIE-UNAM permitió concluir lo siguiente:

- 12) La instalación del reactor tipo *batch*, la implementación de su unidad de control electrónico y el acoplamiento de un recirculador de agua fría permitirán el correcto funcionamiento del reactor, cumpliendo especificaciones estrictas.
- 13) Se calibró el termopar del reactor usando metodologías estadísticas estrictas, lo que permitirá tener mediciones exactas y precisas con este instrumento.
- 14) Se realizaron diversas pruebas de funcionamiento del reactor. Lo cual permitió establecer las variables de control necesarias para optimizar el trabajo con el reactor. En este sentido, se identificaron los valores óptimos de las variables de control que permitieron reducir el rebase inicial (*overshoot*) y mejorar el tiempo de respuesta para el control de la temperatura, la presión y la agitación para el funcionamiento del reactor a 150°C, 200 psi y 15 rpm.
- 15) Como el primer paso hacia la realización de experimentos fluido-roca, se seleccionaron y se hizo una caracterización preliminar de los reactantes (roca y fluido). En este sentido, se seleccionó un basalto y una dacita libres de alteraciones como reactantes. Las rocas seleccionadas fueron trituradas y separadas en tres tamaños de grano. La composición química de elementos mayores para cada tipo de roca fue analizada. Finalmente, el pH y la conductividad eléctrica del fluido fueron medidas, arrojando un valor de $\text{pH} = 6.00 \pm 0.01$ y una conductividad eléctrica $\lambda = 1.65 \pm 0.05 \mu\text{S/cm}$.

Con la culminación de estos trabajos, en el CIE-UNAM se está ya en condiciones óptimas para realizar experimentos de interacción fluido-roca bajo condiciones de un sistema geotérmico.

6.1 Recomendaciones

Con el objetivo de realizar los experimentos aquí propuestos y basado en la experiencia adquirida en el presente trabajo de tesis, se sugieren las siguientes recomendaciones:

1. Adquirir el equipo de control automatizado para medir la presión y evitar con esto, la influencia de la temperatura sobre la presión por el proceso de enfriamiento/calentamiento en el reactor.
2. Construir un serpentín de enfriamiento y acoplarlo a la válvula de muestreo, para permitir la toma de muestras de fluido a la temperatura del experimento.
3. Dado que los resultados esperados en este tipo de experimentos implican la medición de diferencias (generalmente pequeñas) de composición, será importante evitar fuentes de contaminación. Se deberá tener especial cuidado en el lavado de instrumentos, materiales, etc.
4. Por los tiempos largos de reacción propuestos, se deberá llevar una bitácora estricta y detallada.
5. Tomar todas las precauciones posibles para evitar al máximo fallas en los equipos, fallas en el suministro eléctrico, falta de reactivos o materiales, etc., que pudieran provocar la pérdida total de los resultados de un experimento, en especial cuando éste tenga ya un tiempo considerable de desarrollo.

Apéndice A

A.1 Principios geoquímicos y termodinámicos del geotermómetro de Na/K

La relación Na/K en aguas geotérmicas ha mostrado una fuerte relación con la temperatura de fondo de los sistemas que almacenan estos fluidos. Desde las primeras observaciones, se concluyó que a valores bajos de las relaciones Na/K son indicativos de zonas geotérmicas profundas caracterizadas por una alta temperatura (White, 1957; Ellis and Wilson, 1960; Ellis and Mahon, 1964; White, 1965). En tanto que los valores altos de Na/K, son referidos a sistemas geotérmicos de baja o mediana temperatura (Nicholson, 1993; Pang and Reed, 1998).

Estas observaciones tienen su origen a partir del estudio geoquímico/termodinámico del proceso de interacción fluido-roca que existe entre los minerales albita-sódica (plagioclasa-Na) y feldespato- potásico, el cual ha sido reportado extensamente por Giggenbach (1988). Asumiendo este proceso, el desarrollo del geotermómetro de Na/K se fundamenta en la siguiente reacción de intercambio iónico:



Cuya constante de equilibrio está dada por:

$$K_{eq} = \frac{[\text{KAlSi}_3\text{O}_8][\text{Na}]}{[\text{NaAlSi}_3\text{O}_8][\text{K}]} \quad (2)$$

Los corchetes indican las actividades iónicas de las especies relacionadas con la reacción. Se tiene conocimiento que para este tipo de reacciones, el valor correcto de la constante de equilibrio no puede ser fácilmente evaluado en sistemas naturales debido a que no se conocen con buena precisión las actividades reales de las fases sólidas y los coeficientes de actividad de las especies acuosas (Garrels and Christ, 1965; Pope et al., 1987). Sin embargo, una salida a este problema sugiere la consideración de que las fases son aproximadamente puras y que equivalen a la unidad, de tal modo que la ecuación 2 se puede reducir a una expresión más simple dada por la siguiente ecuación:

$$K_{eq} = \frac{[Na^+]}{[K^+]} \quad (3)$$

Desde el punto de vista termodinámico, la constante de equilibrio (K_{eq}) de una reacción química puede ser relacionada con la energía libre de Gibbs (ΔG°) a través de la siguiente ecuación:

$$-\Delta G^\circ = RT \ln K_{eq} \quad (4)$$

Donde R y T representan la constante universal de los gases ideales y la temperatura absoluta (en grados Kelvin), respectivamente.

Por otra parte, el logaritmo natural de la constante de equilibrio también puede ser estimado a partir de la siguiente relación:

$$\ln(K_{eq}) = \alpha \ln \left\{ \frac{[Na^+]}{[K^+]} \right\} \quad (5)$$

Donde $\alpha = -1$

Despejando K_{eq} , en la ecuación (4), se obtiene que:

$$\ln(K_{eq}) = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} \quad (6)$$

Partiendo de la definición termodinámica de la ΔG° ($\Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S$), la ecuación 6 puede ser expresada como una función de los cambios de entalpía (ΔH) y entropía (ΔS) mediante la siguiente expresión:

$$\ln(K_{eq}) = \left(\frac{\Delta S}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H}{R} \right) \left(\frac{10^3}{T} \right) \quad (7)$$

Desde un punto de vista estadístico, se observa que la relación entre el logaritmo natural de la constante de equilibrio y el recíproco de la temperatura absoluta muestra una tendencia lineal, donde la ordenada y la pendiente están dadas por los valores de $(\Delta S/R)$ y $(\Delta H/R)$, respectivamente.

Considerando que el logaritmo natural de la constante de equilibrio puede ser convertido a su forma logarítmica base 10:

$$\ln(K_{eq}) = 2.3 \cdot \log(K_{eq}) \quad (8)$$

Sustituyendo la ecuación 8 en 7, tenemos:

$$\log(K_{eq}) = \left(\frac{\Delta S}{2.3R} \right) - \left(\frac{\Delta H}{2.3R} \right) \left[\frac{10^3}{T} \right] \quad (9)$$

Replanteando el problema de la reacción entre albita-sódica y feldespatopotásico y asumiendo que la constante de equilibrio para esta reacción está dada por las ecuaciones 3 y 9 se obtiene:

$$K_{eq} = \frac{[Na^+]}{[K^+]}$$
$$\log(K_{eq}) = \left(\frac{\Delta S}{2.3R} \right) - \left(\frac{\Delta H}{2.3R} \right) \left[\frac{10^3}{T} \right] \quad (10)$$
$$\log\left(\frac{Na^+}{K^+}\right) = A + B \cdot \left[\frac{10^3}{T} \right]$$

Donde la ordena y pendiente de la recta adopta los valores de $\frac{\Delta S^\circ}{2.3R}$ y $-\frac{\Delta H^\circ}{2.3R}$, respectivamente.

La gráfica del $\log(Na/K)$ contra $[10^3/T]$ muestra una tendencia lineal con sus valores respectivos de la ordenada (A) y la pendiente (B) (ecuación 10). El tratamiento de regresión lineal aplicado al proceso termodinámico de la ecuación 1, permite la representación matemática del geotermómetro de Na/K dada por:

$$\log\left(\frac{Na}{K}\right) = A + B \cdot \left[\frac{10^3}{T_K}\right] \quad (11)$$

Despejando la temperatura T_K y arreglando términos, la ecuación 10 adopta la forma geotermométrica:

$$T_K = \frac{B}{A + \log\left(\frac{Na}{K}\right)} \quad (12)$$

Sí la temperatura absoluta $T_K = T_C + 273.15$, la ecuación clásica del geotermómetro es finalmente representada por la siguiente ecuación:

$$T_K = \frac{B}{A + \log\left(\frac{Na}{K}\right)} - 273.15 \quad (13)$$

Apéndice B

Trabajos experimentales de interacción fluido-roca en condiciones de sistemas geotérmicos.

Tabla A: Trabajos experimentales utilizando reactores tipo *batch*.

Referencia	Roca o mineral	Tamaño de grano	Fluido	fluido/roca (ml/mg)	Temperatura (°C)	Presión (bar)	Agitación (rpm)	Tiempo (horas)
Alekseyev et al. (2008)	Cuarzo	20-50	Agua destilada.	0.1	300±2	88	0	72
Seyfried et al. (2007)	Peridotita	297-150	Agua mar sintética	1.1	200	500	0	8000
Ogawa et al. (2005)	Riolita Dacita Perlita	no indica	Agua mar sintética	3 5 10	300	1000	0	216
Hara & Tsuchya (2005)	Roca piroclástica Na-montmorillonita	250-0.500	Agua pura	8	150-260	5 a 41	300	624
Liu eta al. (2003)	Granito Arenisca	Prismas	Agua destilada Agua con CO ₂	No reporta	de 100 a 350	No reporta	No reporta	168
Murakami et al. (2003)	Biotita proveniente de un granito	No indica	Agua desionizada	2	150 ± 2.5	No reporta	0	1344
Chen et al. (2000)	Albita	150-75	Solución de HCl en agua destilada-desionizada ph 2.9	No manejaron	90	No indica	No reporta	336-1008
Wilkin & Barnes (1999)	Clinoptilolita	10-100	Agua desionizada	No manejaron	300	30	0	2.5
Alekseyev et al. (1997)	1.- Sanidina 2.- Albita	50-100	1.-NaCO _{3,2} - KCO ₃ (0.1m y pH 8.8.)	400	300±2	88	0	1848
Ghiara & Petti (1996)	1.- Escoria shoshonitica 2.-Pómez traquíitica 3.-Obsidiana alcalina 4.-Pómez fonolítica 5.- Obsidiana basáltica 6.-Leucita de Roca monfina 7.-Leucita de Somma Vesuvio	35, 53, 75, 150, 250	1.- Agua desionizada 2.-Agua desionizada 3.-Agua desionizada 4.-Agua desionizada 5.-Agua desionizada, Agua de mar 6.-Agua desionizada 7.-Agua desionizada	25	200	16.2	No reporta	1176
Chandrasekharam & Antu (1995)	1.- Gneiss 2.- Pegmatita 3.- Metalvolcanica	Chips	Agua meteórica	10	100	1	0	168
Chandrasekharam et al. (1992)	Granito	Chips	Agua meteórica.	10	80	1	0	720

Tabla A: continuación...

Referencia	Roca o mineral	Tamaño de grano (µm)	Fluido	fluido/roca (ml/mg)	Temperatura (°C)	Presión (bar)	Agitación (rpm)	Tiempo (horas)
Crovisier et al. (1987)	Basalto	Prismas	Agua mar sintética	no indica	60	350	0	288
Pope et al. (1987)	Riolita peralcalina.	< 105	a). 0.1M NaCl; b). 0.01M NaHCO ₃	5	de 100 a 300	1000	0	336
Crovisier et al. (1983)	Basalto	Prismas	Agua mar sintética	14	50	1	0	14289
Hajash & Chandler. (1981)	1.-Riolita 2.-Andesita 3.-Basalto 4.-Peridotita	< 125 Chps de 2000-5000	Agua de mar	5 y 50	200,300,400 y 500	1000	0	336
Hajash & Archer (1980)	Basalto	< 125 Chps de 2000-5000	Agua de mar	5 y 50	500,400,300,200, 100, 25	1000	0	336
Seyfried & Bischoff (1979)	1) Vidrio basáltico 2) Diabasa	43-74	Agua marina	10	a) 70 b) 150	a) 1 b) 500	a) 30 b) ninguna	a) 3600 b) 3564 basalto, 11058 diabase
Ellis (1968)	Andesita Esquistos	297-150	Soluciones de 2m y 4m NaCl	1	300-500	1500	No hubo	384 y 1200
Ellis & Mahon (1964)	1.- Pomex 2.- Obsidiana. 3.- Ignimbrita. 4.- Riolita. 5.- Dacita 6.- Andesita 7.-Basalto. 8.- Arenisca (greywacke)	1000-5000	Agua destilada.	1 y 2	a) 150 b) 200 c) 250 d) 300 e) 350	345	0	300

Tabla B: Trabajos experimentales utilizando reactores tipo flujo mezclado.

Referencia	Roca o mineral	Tamaño de grano (µm)	Fluido	fluido/roca (ml/mg)	Temperatura (°C)	Presión (bar)	Agitación (rpm)	Tiempo (horas)
Daux et al. (1997)	Basalto	100-250	Agua desionizada	109	90	1	No reporta	150
Dixit & Carroll (2007)	Diopsido	150-240	Solución 0.1M de NaCl	velocidades	de 125 a 175	No indica	No reporta	1
Harouiya & Oelkers (2004).	Albita, K-Feldespató y Cuarzo.	50-100	Agua desmineralizada con HCl para dar pH 2.	No reporta	50- 100	No reporta	No reporta	83
Metz & Ganor (2001)	Dos tipos de Kaolinita	5	Soluciones de 10^{-4} a 10^{-2} M de HClO_4 ;	No manejaron	25.0, 50.0 y 70.0	No reporta	0, 650 y 1000	240
Chen et al. (2000)	Albita	150-75	Solución de HCl en agua destilada-desionizada ph 2.9	No manejaron	5 y 50	No indica	No reporta	1008
Chen & Brantley (1997)	Albita	150-75	Soluciones de HCl con agua destilada y desionizada.	No manejaron	5 y 50	No reporta	No reporta	6300
Dove & Crerar (1990)	Cuarzo	250-150	Agua desionizada	153	200 y 300	116 y 124	0	840

Tabla C: Trabajos experimentales utilizando reactores tipo flujo pistón y lecho fluidizado.

Referencia	Roca o mineral	Tamaño de grano (μm)	Fluido	fluido/roca (ml/mg)	Temperatura (°C)	Presión (bar)	Agitación (rpm)	Tiempo (horas)
Bertier et al. (2006)	5 areniscas	Forma de núcleo	Na(CaMgK)Cl	No manejaron	80	150	0	5760
Zeng et al. (2006)	3 rocas plutónicas	150	Agua	2.5	120	300	0	168
Azaroual & Fouillac (1997)	Granito	1000-2000	Agua destilada	0.37	180	14	0	912
Bertrand et al. (1994)	Arenisca	Forma de núcleo	Agua desionizada	No indica	180	175	0	264
Savage et al. (1992)	Granito	2000	1.- Fluido proveniente de la superficie cerca del reservorio. 2.- Soluciones buffer de pH. 3.- Soluciones sintéticas de fluidos de inyección.	No manejaron	60-100	300	0	400
Benjamin et al. (1983)	1. Granodiorita 2. Basalto	Prismas y discos	Agua	No manejaron	En 1: 200 y 300 con biotita En 2: 72-119, 119-209 y 209-310	333	0	1440-6579
Savage & Chapman (1982)	Granodiorita	30-20	Agua destilada	1 a 6.1	100 150 200	500 bar	0	2131

Tabla C: Trabajos experimentales utilizando reactores tipo Dickson.

Referencia	Roca o mineral	Tamaño de grano (µm)	Fluido	fluido/roca (ml/mg)	Temperatura (°C)	Presión (bar)	Agitación (rpm)	Tiempo (horas)
Freyer & Voigt (2004)	Anidrita	No indica	Soluciones de NaCl	variable	100,150 y 200	no indica	3000 rpm	168
Gislason et al. (1993)	Basalto	125-250	Solución de NaCl	100	25, 45, 65	no indica	No reporta	336
Robert & Goffé (1993)	1.- Filipsita + kaolinita 2.- Basalto alcalino 3). Obsidiana	No reporta	Agua desionizada	10	160-200	200	0	3360
Kacandes & Grandstaff (1989)	1).Basalto	125- 250	Fluido de baja salinidad	10	300	300	0	3600
Savage et al. (1987)	Granito	(abstract)	Na-HCO ₃ -Cl	10	80,150 y 250	500	(abstract)	4800
Savage (1986)	Granito	20-30	Agua desionizada	10	100	500	0	4872
Moore & Grandstaff (1985)	Basalto	250-130	Agua sintetizada pH 9	5,10,20 y 50	300 200 100	300	0	3000
Potter et al. (1982)	1).Oligoclase 2).-microclina 3). Analcima 4).Phillipsite	1 y 2) 150-75 3) < 150 4) 5	Solución de 100 ppm de NaCl	10	150	No reporta	No reporta	2160
Seyfried & Mottl (1982)	Basalto	43-63	Agua de mar	50, 62 y 125	a) 150 b) 200 c) 300	500	0	a) 2976 b) 1632 c) 5208
Seyfried & Bischoff (1981)	1) Basalto vítreo 2) Diabasa	43-74	1). Agua marina. 1.1). NaCl 2). Agua marina	10	300	500	0	1). 2208 1.1). 600 2) 1968

Apéndice C

El software *CalGrafix*[®] permite la comunicación con el controlador del reactor por medio de una interface gráfica (Figura C.1), la cual está dividida en tres módulos. El módulo 1 contiene los parámetros que determinan el control de la temperatura. El módulo 2 contiene los parámetros que controlan la presión. El módulo 3 controla la agitación.

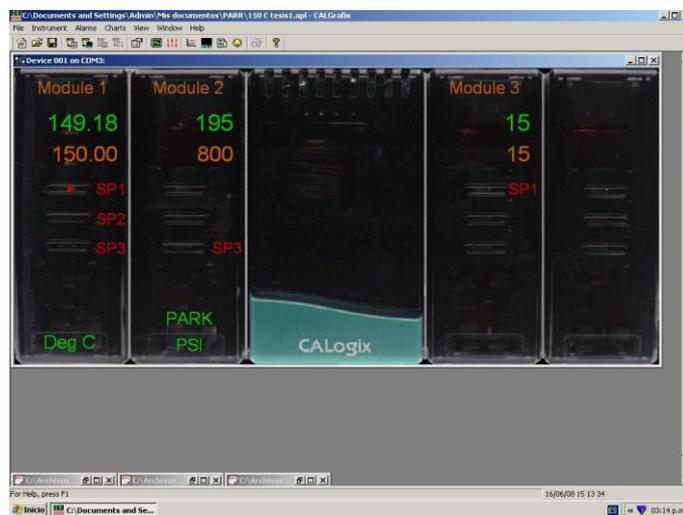


Figura C.1. Interface de usuario para visualizar las variables de control del reactor.

Cada módulo se controla por medio de diversas variables de control, las cuales pueden ser visualizadas y modificadas por medio de una ventana de diálogo que surge al presionar con la tecla derecha del ratón sobre cualquiera de los módulos. Esta ventana de diálogo presenta todas las variables del control agrupadas en seis secciones:

1. Datos de entrada (*input settings*). En esta sección se determina el tipo de sensor utilizado así como sus valores límites de operación. Existe un parámetro llamado *Zero offset* que permite escribir un factor numérico para determinar la correcta calibración de temperatura, presión y rpm en el reactor utilizando una unidad de referencia.
2. Datos de salida (*output settings*), En esta sección se determina los parámetros de salida del equipo como lo son: el estado de calentamiento de la camisa térmica y los valores deseados (*setpoint*) vistos en pantalla.

3. Valor deseado (*setpoint*). En esta sección se determina el modo de operación que puede ser proporcional (P), proporcional-integral (PI), proporcional-diferencial (PD) o proporcional-integral-diferencial (PID). Se determina el ancho de banda para reducir el rebase al valor deseado (*overshoot*). Se determina el tiempo integral (Ti) que determina el ajuste al valor deseado. Se determina el tiempo diferencial (Td) que determina el tiempo de respuesta ante una falla eléctrica.
4. Programa estándar (*auto tune setting*). En esta sección se pone en marcha un programa estándar que sirve para verificar el funcionamiento del equipo.
5. Valor deseado 2 (*setpoint 2*). En esta sección se cambian las variables para el funcionamiento de la bomba solenoide.
6. Programador (*programer*). En esta sección se ponen en marcha los programas elaborados por el usuario para procesos especiales.

Como parte del trabajo desarrollado para esta tesis, se realizó una serie de pruebas de funcionamiento del sistema experimental que permitieron establecer las variables de control para un funcionamiento óptimo del reactor para realizar experimentos a 150 °C, 200 psi y 15 rpm. Los valores finales recomendados para estas variables se presentan en la Tabla C.1 de este apéndice.

Tabla C.1. Valores estándares y finales de la unidad de mando del reactor.

MÓDULO 1	Valores estándares	Valores finales
Input settings		<i>@150°, 200 Psi, 15 rpm</i>
Sensor	Type j	Type j
Display Resolution	0.01	0.01
<i>Setpoint</i> Upper Limit	800	800
<i>Setpoint</i> Lower Limit	0	0
Span Offset	0.1	0.1
Zero Offset	4.64	4.64
Linear High	50	50
Linear Low	10	10
Linear High scale	1000	1000
Linear Low Scale	0	0
Output Settings		
<i>Setpoint</i> 1 Output	output 1	output 1
<i>Setpoint</i> 2 Output	output 2	output 2
<i>Setpoint</i> 3 Output	output 3	output 3
Output 1 Burn out State	De-Energised	De-Energised
Output 2 Burn out State	De-Energised	De-Energised
Output 3 Burn out State	De-Energised	De-Energised
Outout 1 Inversion	False	False
Outout 2 Inversion	False	False
Outout 3 Inversion	True	True
Output 1 Inhibit	None	None
Output 1 Cycle Count	45066	45066
Output 2 Cycle Count	9146	9146
Output 3 Cycle Count	0	0
Set point 1 control		
<i>Setpoint</i>	50	150
Mode	PID	PID
Band	25	0.5
Integral Time	5	0.5
Deriv. Time	25	8
DAC	2	4
Deriv. Sensitivity	0.5	0.2
Cycle Time	2	10
Control Offset	-12.4	-0.23
Maximum Power	100	100
Minimum Power	0	0
Output Power	0	100
Manual Power	off	off
Auto tune Setting		
Mode	Off	Off
Use cycle time	No	No
Band	0	0
Integral time	off	off
Deriv. Time	off	off
DAC	0.5	0.5



Cycle Time	On-Off	On-Off
CTA	0	0
CTB	0	0
CT1	0	0
CT2	0	0
CT3	0	0
CT4	0	0
OS1	0	0
OS2	0	0
US	0	0
Set Point 2 Control		
Operating Mode	Cool	Cool
Mode	PI	PID
Subsidiary Mode	None	None
Setpoint 2	0	0
Banda	2	2
Integral Time	5	5
Deriv Time	25	25
DAC	2	1
Deriv.Sensitivity	0.5	0.5
Cycle time	6.6	4
Maximum power	100	100
Minimum Power	0	0
Output Power	0	0
Manual Power	off	off
Display Alarm	No	No
Reset Latched Alarm	No	No
Set Point 3 Control		
Operating Mode	DVHI	DVHI
Mode	On-Off	On-Off
Subsidiary Mode	None	None
Stpont 3	200	200
Band	2	2
Cycle Time	6.6	6.6
Maximum Power	100	100
Minimum Power	0	0
Output Power	0	0
manual Power	Off	Off
Display Alarm	No	No
Reset Latched Alarm	No	No
Programer		
Program Number	1	1
Run Mode	off	off

Tabla C.1. continuación...

MÓDULO 2	Valores estándares	Valores finales
Input settings		<i>@150°, 200 Psi, 15 rpm</i>
Sensor	Linear	Linear
Display Resolution	1	1
<i>Setpoint</i> Upper Limit	2500	2500
<i>Setpoint</i> Lower Limit	0	0
Span Offset	0	0
Zero Offset	0	-1
Linear High	50	50
Linear Low	0	0
Linear High scale	2000	2000
Linear Low Scale	0	0
Output Settings		
<i>Setpoint</i> 1 Output	None	None
<i>Setpoint</i> 2 Output	None	None
<i>Setpoint</i> 3 Output	output 3	output 3
Output 1 Burn out State	De-Energised	De-Energised
Output 2 Burn out State	De-Energised	De-Energised
Output 3 Burn out State	De-Energised	De-Energised
Outout 1 Inversion	False	False
Outout 2 Inversion	False	False
Outout 3 Inversion	True	True
Output 1 Inhibit	None	None
Output 1 Cycle Count	0	0
Output 2 Cycle Count	181	181
Output 3 Cycle Count	1	1
Set point 1 control		
<i>Setpoint</i>	800	800
Mode	PARK	PARK
Band	10	10
Integral Time	5	5
Deriv. Time	25	25
DAC	2	2
Deriv. Sensitivity	0.5	0.5
Cycle Time	10	10
Control Offset	0	0
Maximum Power	100	100
Minimum Power	0	0
Output Power	0	0
Manual Power	off	off
Auto tune Setting		
Mode	Off	Off
Use cycle time	No	No
Band	0	0
Integral time	off	off
Deriv. Time	off	off
DAC	0.5	0.5
Cycle Time	On-Off	On-Off
CTA	0	0



CTB	0	0
CT1	0	0
CT2	0	0
CT3	0	0
CT4	0	0
OS1	0	0
OS2	0	0
US	0	0
Set Point 2 Control		
Operating Mode	None	None
Mode	PARK	PARK
Subsidiary Mode	None	None
<i>Setpoint 2</i>	0	0
Banda	2	2
Integral Time	5	5
Deriv Time	25	25
DAC	2	2
Deriv.Sensitivity	0.5	0.5
Cycle time	10	10
Maximum power	100	100
Minimum Power	0	0
Output Power	0	0
Manual Power	off	off
Display Alarm	No	No
Reset Latched Alarm	No	No
Set Point 3 Control		
Operating Mode	DVHI	DVHI
Mode	On-Off	On-Off
Subsidiary Mode	None	None
Stpont 3	0	0
Band	2	2
Cycle Time	10	10
Maximum Power	100	100
Minimum Power	0	0
Output	0	0
Power	Off	Off
manual Power	No	No
Display Alarm	No	No
Reset Latched Alarm		
Programer		
Program Number	1	1
Run Mode	off	off

Tabla C.1. continuación...

MÓDULO 3	Valores estándares	Valores finales
Input settings		<i>@150°, 200 Psi, 15 rpm</i>
Sensor	Linear	Linear
Display Resolution	1	1
<i>Setpoint</i> Upper Limit	9999	9999
<i>Setpoint</i> Lower Limit	0	0
Span Offset	0	0
Zero Offset	0	-1
Linear High	50	50
Linear Low	0	0
Linear High scale	2200	2200
Linear Low Scale	0	0
Output Settings		
<i>Setpoint</i> 1 Output	output 1	output 1
<i>Setpoint</i> 2 Output	None	None
<i>Setpoint</i> 3 Output	None	None
Output 1 Burn out State	De-Energised	De-Energised
Output 2 Burn out State	De-Energised	De-Energised
Output 3 Burn out State	De-Energised	De-Energised
Outout 1 Inversion	False	False
Outout 2 Inversion	False	False
Outout 3 Inversion	True	True
Output 1 Inhibit	None	None
Output 1 Cycle Count	0	0
Output 2 Cycle Count	0	0
Output 3 Cycle Count	0	0
Set point 1 control		
<i>Setpoint</i>	300	15
Mode	PARK	PI
Band	1000	1000
Integral Time	0.1	0.1
Deriv. Time	25	25
DAC	2	2
Deriv. Sensitivity	0.5	0.5
Cycle Time	10	10
Control Offset	-453.79	-453.79
Maximum Power	100	100
Minimum Power	0	0
Output Power	5	5
Manual Power	off	off
Auto tune Setting		
Mode	Off	Off
Use cycle time	No	No
Band	0	0
Integral time	off	off
Deriv. Time	off	off
DAC	0.5	0.5
Cycle Time	On-Off	On-Off
CTA	0	0



CTB	0	0
CT1	0	0
CT2	0	0
CT3	0	0
CT4	0	0
OS1	0	0
OS2	0	0
US	0	0
Set Point 2 Control		
Operating Mode	None	None
Mode	PARK	PARK
Subsidiary Mode	None	None
<i>Setpoint 2</i>	0	0
Banda	2	2
Integral Time	5	5
Deriv Time	25	25
DAC	2	2
Deriv.Sensitivity	0.5	0.5
Cycle time	10	10
Maximum power	100	100
Minimum Power	0	0
Output Power	0	0
Manual Power	off	off
Display Alarm	No	No
Reset Latched Alarm	No	No
Set Point 3 Control		
Operating Mode	None	None
Mode	PARK	PARK
Subsidiary Mode	None	None
Stpont 3	0	0
Band	2	2
Cycle Time	10	10
Maximum Power	100	100
Minimum Power	0	0
Output	0	0
Power	Off	Off
manual Power	No	No
Display Alarm	No	No
Reset Latched Alarm		
Programer		
Program Number	1	1
Run Mode	off	off

Bibliografía

- Alekseyev V.A., (1997). Kinetic characteristics of the Na/K geothermometer operation. *Geochemistry International* **55**[11], 997-1006.
- Alekseyev V.A., Medvedeva L.S., and Starshinova N.P., (2008). Kinetics of silica precipitation on quartz seed crystals at 200°C. *Geochemistry International* **46**[2], 203-209.
- Alekseyev V.A., Medvedeva L.S., Prisyagina N.I., Meshalkin S.S., and Balabin A.I., (1997). Change in the dissolution rates of alkali feldspars as a result of secondary mineral precipitation and approach to equilibrium. *Geochimica Cosmochimica Acta* **61**[6], 1125-1142.
- Arnórsson S., and Gunnlaugsson E., (1983). The chemistry geothermal waters in Iceland. II. Mineral equilibria and independent variables controlling water compositions. *Geochimica Cosmochimica Acta* **47**, 547-566.
- Arnórsson S., Bjarnason J.Ö., Giroud N., Gunnarsson I., and Stefánsson A., (2006). Sampling and analysis of geothermal fluids. *Geofluids* **6**, 203-216.
- Ávila M.E.G., Morales L.F.B., Gallegos J.C.P., Diéguez E.T., and Rubio A.O., (2006). Evaluación de impacto ambiental del sector eléctrico en el norte de México: Evolución histórica e implicaciones para la sostenibilidad. *Economía, Sociedad y Territorio* **6**[21], 219-263.
- Azaroual M., and Fouillac C., (1997). Experimental study and modelling of granite-distilled water interactions at 180 °C and 14 bars. *Applied Geochemistry* **12**, 55-73.
- Balitsky V.S., Balitskaya L.V., Lu T., and Shigley J.E., (2002). Experimental study of the simultaneous dissolution and growth of quartz and topaz. *Journal of Crystal Growth* **237-239**, 833-836.
- Barbier E., (1997). Nature and technology of geothermal energy: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **1**[1/2], 1-69.
- Barbier E., (2002). Geothermal energy technology and current status: an overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **6**, 3-65.
- Barfield A., (2006). Hybrid geothermal heat pumps for Beachfront hotel. *ASHRAE Transactions*, 49-55.
- Bayram A.F., (2001). Application of an artificial neural network model to a Na-K geothermometer. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 75-81.
- Benjamin T., Charles R., and Vidale R., (1983). Thermodynamic parameters and experimental data for the Na-K-Geothermometer. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **15**, 167-186.
- Berger G., Cadore E., Schott J., and Dove P.M., (1994). Dissolution rate of quartz in lead and sodium electrolyte solutions between 25 and 300 °C. Effect of the nature of surface complexes and reaction affinity. *Geochimica Cosmochimica Acta* **58**[2541-551].
- Bertani R., (2005). World geothermal power generation in the period 2001–2005. *Geothermics* **34**, 651–690.
- Bertani R., (2007). World geothermal generation in 2007. *Proceedings European Geothermal Congress*, 1-11.
- Bertier P., Swennen R., B.Laenen, Lagrou D., and R.Dreesen, (2006). Experimental identification of CO₂-water-rock interactions caused by sequestration of CO₂ in Westphalian and Buntsandstein sandstones of the Campine Basin (NE-Belgium). *Journal of Geochemical Exploration* **89**, 10-14.

- Bertrand C., Fritz B., and Sureau J.F., (1994). Hydrothermal experiments and thermokinetic modelling of water-sandstone interactions. *Chemical Geology* **116**, 189-202.
- Blackwell D.D., Negraru P.T., and Rechards M.C., (2006). Assessment of the enhanced geothermal system resource base of the United States. *Natural Resources Research* **15**[4], 283-308.
- Brantley S.L., and Chen Y., (1995). Chemical weathering rates of pyroxenes and amphiboles. *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy* **31**, 119-168.
- C.F.E. [En línea]: Generación de electricidad en México. Capacidad efectiva instalada. Estados Unidos Mexicanos; [Consulta: 19 agosto 2008], <http://www.cfe.gob.mx/es/LaEmpresa/generacionelectricidad>.
- Can I., (2002). A new improved Na/K geothermometer by artificial neural networks. *Geothermics* **31**, 751-760.
- Chandrasekharam D., and Antu M., (1995). Geochemistry of tattapani thermal springs, Madhya Pradesh, India-field and experimental investigations. *Geothermics* **24**[4], 553-559.
- Chandrasekharam D., Ramanathan A., and Selvakumar R.L., (1992). Thermal springs in the Precambrian crystallines of the western continental margin of India: Fiels and experimental results. *Water-Rock interactions, Khara & Maest (eds)*.
- Chen Y., and Brantley S.L., (1997). Temperature-and pH- dependence of albite dissolution rate at acid pH. *Chemical Geology* **135**, 275-290.
- Chen Y., Brantley S.L., and Ilton E.S., (2000). X-ray photoelectron spectroscopic measurement of the temperature dependence of leaching of cations from the albite surface. *Chemical Geology* **163**, 115-128.
- Christopher H., and Armstead H. 1989. ENERGÍA GEOTÉRMICA. LIMUSA, México
- Crovisier J.L., Honnorez J., and Eberhart P., (1987). Dissolution of basaltic glass in seawater: mechanism and rate. *Geochimica Cosmochimica Acta* **51**, 2977-2990.
- Crovisier J.L., Thomassin J.H., Juteau T., Eberhart J.P., Touray J.C., and Baillif P., (1983). Experimental seawater-basaltic glass interaction at 59°C. Study of early developed phases by electron microscopy and X-ray photoelectron spectrometry. *Geochimica Cosmochimica Acta* **47**, 377-387.
- D'Amore F., and Panichi C., (1980). Evaluation of deep temperaures by hidrothermal systems by a new gas geothermometer. *Geochimica Cosmochimica Acta* **44**, 549-556.
- Daux V., Guy C., Advocat T., Crovisier J.-L., and Stille P., (1997). Kinetic aspects of basaltic glass dissolution at 90°C: role of aqueous silicon and aluminium. *Chemical Geology* **142**, 109-126.
- Díaz-González L. 2008. Calibración del geotermómetro de Na/K usando una base de datos geoquímicos mundial más representativa, técnicas geoquimiométricas mejoradas y herramientas computacionales. Tesis de Doctorado, Posgrado en Ingeniería, UNAM, Temixco, Morelos.
- Dickson F.W., Blount C.W., and Tunell G., (1963). Use of hydrothermal solution equipment to determine the solubility of anhydrite in water from 100° to 275°C and from 1 bar to 1000 bars pressure. *American Journal of Science* **261**, 61-78.
- Dixit S., and Carroll S.A., (2007). Effect of solution saturation state and temperature on diopside dissolution. *Geochemical Transactions* **8**[3], 1-14.

- Dobson P.F., Kneafsey T.J., Sonnenthal E.L., Spycher N., and Apps J.A., (2003). Experimental and numerical simulation of dissolution and precipitation: implications for fracture sealing at Yucca Mountain, Nevada. *Journal of Contaminant Hydrology* **62-63**, 459-476.
- Dove P.M., and Crerar D.A., (1990). Kinetics of quartz dissolution in electrolyte solutions using a hydrothermal mixed flow reactor. *Geochimica Cosmochimica Acta* **54**, 955-969.
- Ellis A.J., (1968). Natural hydrothermal system and experimental hot-water/rock interaction: reactions with NaCl solutions and trace metal extraction. *Geochimica Cosmochimica Acta* **32**, 1356-1363.
- Ellis A.J., and Mahon W.A.J., (1964). Natural hydrothermal systems and experimental hot-water/rock interactions. *Geochimica Cosmochimica Acta* **28**, 1323-1357.
- Finger J., Mansure A., and Blankenship D., (2007). Drilling and completions technology for geothermal wells. *Geothermal Resources Council Annual Meeting*.
- Fournier R.O., (1977). Chemical geothermometers and mixing models for geothermas systems. *Geothermics* **5**, 41-50.
- Fournier R.O., and Truesdell A.H., (1973). An empirical Na-K-Ca geothermometer for natural waters. *Geochimica Cosmochimica Acta* **37**, 1255-1276.
- Fournier R.O., and Potter R.W., (1982). A revised and expanded silica (quartz) geothermometer. *Geothermal Resources Council*, 3-12.
- Freyer D., and Voigt W., (2004). The measurement of sulfate mineral solubilities in the Na-K-Ca-Cl-SO₄-H₂O system at temperatures of 100, 150 and 200°C. *Geochimica Cosmochimica Acta* **68**[2], 307-318.
- Fridleifsson G.O., and Elders W.A., (2005). The Iceland deep drilling project: a search for deep unconventional geothermal resources. *Geothermics* **34**, 269-285.
- Gautelier M., Oelkers E.H., and Schott J., (1999). An experimental study of dolomite dissolution rates as a function of pH from -0.5 to 5 temperature from 25 to 80 °C. *Chemical Geology* **157**, 13-26.
- Ghiara M.R., and Petti C., (1996). Chemical alteration of volcanic glasses and related control by secondary minerals: experimental studies. *Aquatic Geochemistry* **1**, 329-354.
- Giggenbach W.F. (1988). Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geothermometers. *Geochimica Cosmochimica Acta*. **52**, 2749-2765.
- Gislason S.R., and Eugster H.P., (1987). Meteoric water-basalt interactions. I: a laboratory study. *Geochimica Cosmochimica Acta* **51**, 2827-2840.
- Gislason S.R., Veblen D.R., and Livi K.J.T., (1993). Experimental meteoric-basalt interactions: characterization and interpretation of alteration products. *Geochimica Cosmochimica Acta* **57**[7], 1459-1470.
- González R.M., and Gutiérrez-Negrín, (2007). Recursos geotérmicos para generar electricidad en México. *Revista digital universitaria UNAM* **8**[12], 3-13.
- González-Partida E., Carrillo-Chávez A., Levresse G., Tello-Hinojosa E., Venegas-Salgado S., Ramirez-Silva G., Pal-Verma M., Tritlla J., and Camprubi A., (2005). Hydro-geochemical and isotopic fluid evolution of the Los Azufres geothermal field, Central Mexico. *Applied Geochemistry* **20**, 23-39.
- Gutiérrez-Negrín, (2007). 1997-2006: A decade of geothermal power generation in Mexico. *Geothermal Resources Council*.
- Gutiérrez-Negrín, and Quijano-León J.L., (2005). Update on Geothermics in Mexico. *Revista Mexicana de Geoenergía (Geotermia)* **17**[2], 21-30.
- Hajash A., and Archer P., (1980). Experimental seawater/basalt interactions: effects of cooling. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **75**, 1-13.

- Hajash A., and Chandler G.W., (1981). An experimental investigation of high-temperature interactions between seawater and rhyolite, andesite, basalt and peridotite. *Contribution to Mineralogy and Petrology* **78**, 240-254.
- Hammons T.J., (2007). Geothermal power generation: global perspectives; U.S.A. and Iceland; technology, direct uses, plants, and drilling. *International Journal of Power and Energy Systems* **27**[2], 157-172.
- Hara J., and Tsuchiya N., (2005). An experimental and modeling study of Na-rich hydrothermal alteration. *Geofluids* **5**, 251-263.
- Harouiya N., and Oelkers E.H., (2004). An experimental study of the effect of aqueous fluoride on quartz and alkali-feldspar dissolution rates. *Chemical Geology* **205**, 155-167.
- Hellmann R., and Tisserand D., (2006). Dissolution kinetics as a function of the Gibbs free energy of reaction: an experimental study based on albite feldspar. *Geochimica Cosmochimica Acta* **70**, 364-383.
- Hettiarachchi H.D.M., Golubovic M., Worek W.M., and Ikegami Y., (2007). Optimum design criteria for an organic rankine cycle using low-temperature geothermal heat sources. *Energy* **32**, 1698-1706.
- Hoareau J.-L., Nicolini E., Fritz B., and Delcher E., (2003). Signatures géochimiques des eaux souterraines en milieu basaltique tropical (ile de la Réunion). Approche expérimentale. *Bulletin de la Society Geologique de France* **176**[3], 257-267.
- Holdren G.R., and Berner R.A., (1979). Mechanism of feldspar weathering- I. Experimental studies. *Geochimica Cosmochimica Acta* **43**, 1161-1171.
- Hu G., and Calyton R.N., (2003). Oxygen isotope salt effects at high pressure and high temperature and the calibration of oxygen isotope geothermometers. *Geochimica Cosmochimica Acta* **67**[15], 3227-3246.
- Huttrer G.W., (2001). The status of world geothermal power generation 1995-2000. *Geothermics* **30**, 1-27.
- Kacandes G.H., and Grandstaff D.E., (1989). Differences between geothermal and experimentally derived fluids: How well do hydrothermal experiments model the composition of geothermal reservoir fluids? *Geochimica Cosmochimica Acta* **53**, 343-358.
- Kagel A., Bates D., and Gawell K. 2007. A guide to geothermal energy and the environment. Geothermal Energy Association, Washington D.C.
- Kanoglu M., Dincer I., and Rosen M.A., (2007). Geothermal energy use in hydrogen liquefaction. *International Journal of Hydrogen Energy* **32**, 4250-4257.
- Koroneos C.J., and Rovas D.C., (2007). Electricity from geothermal energy with the kalina cycle. An exergy approach. *International Conference on Clean Electrical Power, ICCEP 2007*, 423-428.
- Lasaga A.C., (1984). Chemical Kinetics of Water-Rock Interactions. *Journal of Geophysical Research* **89**, 4009-4025.
- Levenspiel O. 1987. INGENIERÍA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS. Replas S. A., México. pp. 119-128.
- Liu J., Polak A., Elsworth D., and Grader A., (2005). Dissolution-induced preferential flow in a limestone fracture. *Journal of Contaminant Hydrology* **78**, 53-70.
- Liu L., Suto Y., Bignall G., Yamasaki N., and Hashida T., (2003). CO₂ injection to granite and sandstone in experimental rock/hot water systems. *Energy Conversion and Management* **44**, 1399-1410.
- Lubis R.F., and Sakura Y., (2008). Groundwater recharge and discharge processes in the Jakarta groundwater basin, Indonesia. *Hydrogeology Journal* [en prensa].

- Lund J.W. 2008. Utilization of geothermal resources. *In* World Future Energy Summit, 2009. Abu Dhabi. Resumen para el congreso.
- Lund J.W., Freeston D.H., and Boyd T.L., (2005). Direct application of geothermal energy: 2005 Worldwide review. *Geothermics* **34**, 691-727.
- Manologlou E., Tsartas P., and Markou A., (2004). Geothermal energy sources for water production—socio-economic effects and people’s wishes on Milos island: a case study. *Energy policy* **32**, 623-633.
- Martínez-Serrano R.G., (2002). Chemical variations in hydrothermal minerals of the Los Humeros geothermal system, Mexico. *Geothermics* **31**, 579–612.
- Metz V., and Ganor J., (2001). Stirring effect on kaolinite dissolution rate. *Geochimica Cosmochimica Acta* **65**[20], 3475-3490.
- Miller J.N., and Miller J.C. 2000. STATISTICS AND CHEMOMETRICS FOR ANALYTICAL CHEMISTRY. Prentice-Hall, Pearson Education, Harlow, England, p. 271.
- Missen R.W., Mims C.A., and Saville B.A. 1999. INTRODUCTION TO CHEMICAL REACTION ENGINEERING AND KINETICS. John Wiley & Sons, Inc., United States of America. pp. 25-40.
- Mock J.E., Tester J.W., and Wright P.M., (1997). Geothermal energy from the earth: Its potential impact as an environmentally sustainable resource. *Annual Reviews Energy Environment* **22**, 305-356.
- Möler P., (2002). The distribution of rare earth elements and yttrium in water-rock interactions: field observations and experiments. *Kluwer Academic Publishers, Water-Rock interaction*, 97-123.
- Moore E.L., Ulmer G.C., and Grandstaff D.E., (1985). Hydrothermal interaction of Columbia Plateau basalt from the Umtanum flow (Washington, U.S.A.) with its coexisting groundwater. *Chemical Geology* **49**, 53-71.
- Muffler L.J.P., and Cataldi R., (1978). Methods for regional assessment of geothermal resources. *Geothermics* **7**.
- Murakami T., Utsunomiya S., Yokoyama T., and Kasama T., (2003). Biotite dissolution processes and mechanisms in the laboratory and in nature: Early stage weathering environment and vermiculitization. *American Mineralogist* **88**, 377-386.
- Nicholson K. 1993. Geothermal fluids chemistry and exploration techniques. Springer, Berling
- Ogawa Y., Shikazono N., Ishiyama D., Sato H., and Mizuta T., (2005). An experimental study on felsic rock–artificial seawater interaction: implications for hydrothermal alteration and sulfate formation in the Kuroko mining area of Japan. *Mineralium Deposita* **39**, 813–821.
- Ozgener L., Hepbasli A., and Dincer I., (2005). Energy and exergy analysis of geothermal district heating systems: an application. *Building and Environment* **40**, 1309-1322.
- Pandarinath K., Dulski P., Torres-Alvarado I.S., and Verma S.P., (2008). Element mobility during the hydrothermal alteration of rhyolitic rocks of the Los Azufres geothermal field, Mexico. *Geothermics* **37**, 53-72.
- Pang Z., and Reed M., (1998). Theoretical chemical thermometry on geothermal water: problems and methods. *Geochimica Cosmochimica Acta* **68**[6], 1083-1091.
- Panichi C., (2004). Geochemical impact of re-injecting geothermal waste waters: example, Larderello, Italy. *Geological Society Special Publications*[236], 337-354.

- Pérez J.R., Pal S., Terrell D.J., Urrutia F.J., and López M.M., (1979). Preliminary report on the analysis of some "in-house" geochemical reference samples from Mexico. *Geofísica Internacional* **18**[2], 197-209.
- Pope L.A., Hajash A., and Popp R.K., (1987). An experimental investigation of the Quartz, Na-K, Na-K-Ca geothermometers and the effects of fluid composition. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **31**, 151-161.
- Portugal E., Barragán R.M., and León J.d., (2006). Effects of artificial and natural recharge on chemical equilibrium in the Cerro Prieto reservoirs, Baja California, México. *Journal of Geochemical Exploration* **89**, 339-343.
- Potter J., Dibble W., Parks G., and Nur A. 1982. IMPROVEMENTS IN GEOTHERMOMETRY, Report DOE/ID/12147-T1-Rev DE83 012181, Stanford University, CA.
- Rimstidt J.D., and Dove P.M., (1986). Mineral/solution rates in a mixed flow reactor: wollastonite hydrolysis. *Geochimica Cosmochimica Acta* **50**, 2509-2516.
- Robert C., and Goffé B., (1993). Zeolitization of basalts in subaqueous freshwater settings: Field observations and experimental study. *Geochimica Cosmochimica Acta* **57**, 3597-3612.
- Romero Ó.L., (2006). Actualización del modelo geoquímico de Los Humeros, Pue., México. *Revista Mexicana de Geoenergía (Geotermia)* **19**[1], 23-32.
- Rybach L., (2003). Geothermal energy: sustainability and the environment. *Geothermics* **32**, 463-470.
- Salaires E., García A., Martínez J.I., Ovando R., Ceceñas M., Hernández A.F., Canchola I., Mora O., Miranda C., Hernández M., López S., and Murillo I., (2007). Hydraulic model of the steam-lines network of the Cerro Prieto B.C., geothermal field. *Revista Mexicana de Geoenergía* **20**[1], 2-10.
- Santoyo E., and Verma S.P., (1993). Evaluación de errores en el uso de los geotermómetros de SiO₂ y Na/K para la determinación de temperaturas en sistemas geotérmicos. *Geofísica internacional* **32**[2], 287-298.
- Santoyo-Gutiérrez S., Barragán-Reyes R.M., and Holland F.A., (2007). Bomba de calor para purificación de salmuera geotérmica. *Revista Mexicana de Geoenergía (Geotermia)* **20**[1], 41-52.
- Savage D., (1986). Granite-water interactions at 100°C, 50 MPa: an experimental study. *Chemical Geology* **54**, 81-95.
- Savage D., and Chapman N.A., (1982). Hydrothermal behaviour of simulated waste glass- and waste-rock interactions under repository conditions. *Chemical Geology* **36**, 59-86.
- Savage D., Bateman K., and Richards H.G., (1992). Granite-water interactions in a flow-through experimental system with applications to the Hot Dry Rock geothermal system at Rosemanowes, Cornwall, U.K. *Applied Geochemistry* **7**, 223-241.
- Savage D., Cave M.R., Milodowski A.E., and George I., (1987). Hydrothermal alteration of granite by meteoric fluid: an example from the Carnmenellis Granite United Kingdom (abstract). *Contribution to Mineralogy and Petrology* **96**[3], 391-405.
- Saxena V.K., and Ahmed S., (2001). Dissolution of fluoride in groundwater: a water-rock interaction study. *Environmental Geology* **40**, 1084-1087.
- Seyfried W.E., and Bischoff J.L., (1979). Low temperature basalt alteration by seawater: an experimental study at 70° and 150°C. *Geochimica Cosmochimica Acta* **43**, 1937-1947.

- Seyfried W.E., and Bischoff J.L., (1981). Experimental seawater-basalt interaction at 300°C, 500 bars, chemical exchange, secondary mineral formation and implications for the transport of heavy metals. *Geochimica Cosmochimica Acta* **45**, 135-147.
- Seyfried W.E., and Mottl M.J., (1982). Hydrothermal alteration of basalt by seawater under seawater-dominated conditions. *Geochimica Cosmochimica Acta* **46**, 985-1002.
- Seyfried W.E., Foustoukos D.I., and Fu Q., (2007). Redox evolution and mass transfer during serpentinization at 300°C, 500 bars with implications for ultramafic-hosted hydrothermal systems at Mid-Ocean Ridges. *Geochimica Cosmochimica Acta* **71**, 3872-3886.
- Statistical Review of World Energy, (2007).[en línea] Renewables section 2007.[Consulta: diciembre 2007] <http://www.bp.com/statisticalreview>
- Stefánsson A., and Arnórsson S., (2000). Feldspar saturation state in natural waters. *Geochimica Cosmochimica Acta* **64**[15], 2567-2584.
- Strömberg B., and Banwart S.A., (1999). Experimental study of acidity-consuming processes in mining waste rock: some influences of mineralogy and particle size. *Applied Geochemistry* **14**, 1-16.
- Takaya Y., Hatta T., and Matsukura Y., (2006). Temperature dependence of reaction rate at the initial stage of water-rock interaction in a closed system experiment (abstract). *Chikai/Transactions, Japanese Geomorphological Union* **27**[2], 245-258.
- Tenna N., Yamaguchi T., and Zyvoloski G., (2008). The Hijiori hot dry rock test site, Japan evaluation and optimization of heat extraction from a two-layered reservoir. *Geothermics* **37**, 19-52.
- Torres-Alvarado I.S., Pandarinath K., Verma S.P., and Dulski P., (2007). Mineralogical and geochemical effects due to hydrothermal alteration in the Los Azufres geothermal field, Mexico. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* **24**[1], 15-24.
- Valsami-Jones E., Baltatzis E., Bailey E.H., Boyce A.J., Alexander J.L., Magganas A., Anderson L., Waldron S., and Ragnarsdottir K.V., (2005). The geochemistry of fluids from an active shallow submarine hydrothermal system: Milos island, Hellenic Volcanic Arc. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **148**, 130-151.
- Varnavas S.P., and Cronan D.S., (2005). Submarine hydrothermal activity off Santorini and Milos in the Central Hellenic Volcanic Arc: A synthesis. *Chemical Geology* **224**, 40-54.
- Verma M.P., (2000). Chemical thermodynamics of silica: a critique on its geothermometer. *Geothermics* **29**, 323-346.
- Verma S.P., (2002). Optimisation of the exploration and evaluation of geothermal resources. *Geothermal Energy Resources for Developing Countries*, 195-224.
- Verma S.P. 2005. ESTADÍSTICA BÁSICA PARA EL MANEJO DE DATOS EXPERIMENTALES: APLICACIÓN EN LA GEOQUÍMICA (GEOQUIMIOMETRÍA). Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F. pp. 131-154.
- Verma S.P., and Santoyo E., (1997). New improved equations for Na/K, Na/Li and SiO₂ geothermometers by outlier detection and rejection. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **79**, 9-23.

- Verma S.P., and Rodríguez-González U., (1997). Temperature field distribution from cooling of a magma chamber in La Primavera caldera, Jalisco, Mexico. *Geothermics* **26**[1], 25-42.
- Verma S.P., Pandarinath K., Santoyo E., Gonzalez-Partida E., Torres-Alvarado I.S., and Tello-Hinojosa E., (2006). Fluid chemistry and temperatures prior to exploitation at the Las Tres Vírgenes geothermal field, Mexico. *Geothermics* **35**, 156-180.
- White A.F., and Brantley S.L., (1995). Chemical weathering rates of silicate minerals an overview. *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy* **31**, 1-6.
- White A.F., Blum A.E., Bullen T.D., Vivit D.V., Schulz M., and Fitzpatrick J., (1999). The effect of temperature on experimental and natural chemical weathering rates of granitoid rocks. *Geochimica Cosmochimica Acta* **63**[19/20], 3277-3291.
- White D.E., (1965). Saline waters of sedimentary rocks. In fluids in subsurface environments- a symposium. *American Association of Petrology and Geology* **4**, 342-366.
- Wilkin R.T., and Barnes H.L., (1999). Thermodynamics of hydration of Na- and K-clinoptilolite to 300 °C. *Phys Chem Minerals* **26**, 468-477.
- Wykes J.L., Newton R.C., and Manning C.E., (2008). Solubility of andradite, $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, in a 10 mol% NaCl solution at 800 °C and 10 kbar: Implications for the metasomatic origin of grandite garnet in calc-silicate granulites. *American Mineralogist* **93**, 886-892.
- Yinian Z., Stober I., and Bucher K., (2003). Gneiss-water interaction and water evolution during the early stages of dissolution experiments at room temperature. *Chinese Journal of Geochemistry* **22**[4], 302-312.
- Zeng J., Bai G., and Peng J., (2006). Possible effects of carbonate content in source rocks on fluid composition and chemical reaction — A preliminary result of simulation. *Journal of Geochemical Exploration* **89**, 450–454.
- Zhang X., Zhu Y., Stober I., and Bucher K., (2006). The influence of impurities on the dissolution of Ca- and Sr- bearing barite at room temperature. *Chinese Journal of Geochemistry* **25**[1], 71-84.