



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES**

**INSTITUTO DE INGENIERÍA**

**La geotermometría de solutos y su  
aplicación a campos geotérmicos de  
baja entalpía: evaluación mediante  
simulación numérica y análisis de base  
de datos.**

**TESIS**

Que para obtener el título de

**Ingeniero en Energías Renovables**

**P R E S E N T A**

Pablo Mauricio Álvarez Pérez

**DIRECTOR DE TESIS**

Dr. Loïc Marie Jean Claude Jose Ghislain Peiffer



**Temixco, Mor., a 26 de abril de 2016**



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.

## **Nota al lector**

El presente trabajo se publicará en una revista científica, por lo tanto, no se permite reproducir su contenido hasta que se haya publicado.

## Agradecimientos y dedicatoria.

Agradezco a todas las personas que me dieron más de lo necesario para estudiar mi carrera empezando por mis padres, a quienes les debo todo, seguido de toda mi familia dónde incluyo a mis amistades.

Agradezco a mi tutor Dr. Loïc Peiffer, por su modesta paciencia y su apoyo incondicional en este trabajo.

Agradezco al Dr. Miguel Robles por motivarme a lograr las cosas que a veces dudo lograr, y el apoyo que me dio para escribir los códigos usados en este trabajo.

Agradezco al Dr. Michael Kühn quién me facilitó el compendio de la información química de más de 1500 aguas de alrededor del mundo.

Agradezco al Dr. Nicolas Spycher del Lawrence Berkeley National Laboratory quién me proporciono el programa GeoT.

Agradezco el apoyo económico otorgado por el Programa de Becas para Titulación de Exalumnos de Alto Rendimiento del Programa de Vinculación con los Exalumnos y al programa Beca Salario del gobierno del Estado de Morelos

Este trabajo esta dedicado a todas las personas que estuvieron involucradas en la creación de esta licenciatura y a las que siguen participando para mejorarla, a quienes apuestan a la educación de los jóvenes mexicanos como el camino para transformar a México en el país que deseamos y merecemos pero especialmente esta dedicado al Dr. Ignacio Torres Alvarado cuyo último proyecto en vida fue la puesta en marcha de la licenciatura en ingeniería en energías renovables.

## Resumen

La evaluación de la temperatura de un reservorio geotérmico es de gran importancia para estimar su potencial térmico. Los geotermómetros de solutos tienden a estimar de manera indirecta la temperatura del reservorio basándose en las concentraciones de las especies químicas disueltas en el agua. Estas concentraciones están controladas por reacciones de disolución y precipitación de minerales primarios y secundarios. Dado que las constantes de equilibrio de esas reacciones dependen de la temperatura, se han desarrollado fórmulas para correlacionar la temperatura de reservorio con las concentraciones de especies específicas. Desde la década de los 60s se han usado estos geotermómetros con buenos resultados en sistemas de alta temperatura ( $>150$  °C). Sin embargo el mayor problema de estos geotermómetros es que tienden a estimar de manera incorrecta las temperaturas de reservorios de baja temperatura ( $<150$  °C).

En este estudio se busca caracterizar los mecanismos que afectan el comportamiento de los geotermómetros y evaluar la respuesta específica de distintos geotermómetros en condiciones de baja temperatura. En específico se realizan simulaciones numéricas de transporte reactivo con el programa TOUGHREACT para evaluar de manera teórica el impacto de los procesos cinéticos y de las reacciones de alteración mineral sobre la estimación de la temperatura en un reservorio geotérmico de baja temperatura. Adicionalmente se realiza una comparación del desempeño de distintos geotermómetros usando una base de datos de más de 300 aguas.

Mediante la simulación numérica se demostró que el método multicomponente ofrece estimaciones de temperatura correctas en condiciones de equilibrio parcial o cuasi-equilibrio, mientras que el geotermómetro Na/K falla en predecir la temperatura en condiciones de metasomatismo ácido. Bajo las condiciones del modelo el geotermómetro de calcedonia es el más adecuado. A través del análisis de la base de datos se demostró que el método multicomponente y el geotermómetro de calcedonia funcionan mejor que el geotermómetro de Na/K cuando se presentan condiciones de baja temperatura. Sin embargo la tasa de estimaciones correctas de estos geotermómetros es baja, con un máximo de 30% para el método multicomponente y geotermómetro de calcedonia, y apenas 5% para el geotermómetro de Na/K. Por lo tanto se recomienda interpretar las estimaciones de temperatura por parte de los geotermómetros de solutos en condiciones de baja temperatura con cautela.

# Índice general

<b>Agradecimientos y dedicatoria</b>	<b>III</b>
<b>Resumen</b>	<b>IV</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Sistemas Geotérmicos . . . . .	1
1.1.1. Sistemas hidrotermales convectivos . . . . .	2
1.1.2. Sistemas de roca seca caliente . . . . .	3
1.2. Composición química y origen de los fluidos geotérmicos . . . . .	4
1.2.1. Aguas neutro-cloruradas (NC) . . . . .	4
1.2.2. Aguas ácido-sulfatadas (AS) . . . . .	5
1.2.3. Aguas neutro-bicarbonatadas (NB) . . . . .	5
1.2.4. Aguas ácido-sulfato-cloruradas (ASC) . . . . .	6
1.3. Alteración hidrotermal . . . . .	6
1.3.1. Alteración propilítica y potásica . . . . .	7
1.3.2. Alteración argílica y fílica . . . . .	7
1.4. Geotermómetros . . . . .	9
1.4.1. Geotermómetros clásicos de solutos . . . . .	9
1.4.2. Geotermometría multicomponente . . . . .	11
1.5. Objetivos de la Tesis . . . . .	12
<b>2. Metodología</b>	<b>14</b>
2.1. Simulación numérica de transporte reactivo . . . . .	14
2.1.1. TOUGHREACT . . . . .	14
2.1.2. Características de la simulación . . . . .	16
2.2. GeoT . . . . .	18
2.3. Análisis de la base de datos . . . . .	20

<b>3. Resultados</b>	<b>23</b>
3.1. Simulación numérica de transporte reactivo . . . . .	23
3.2. Análisis de base de datos . . . . .	29
3.2.1. Aplicación de los geotermómetros clásicos . . . . .	29
3.2.2. Aplicación de geotermometría multicomponente . . . . .	32
<b>4. Discusión de resultados y conclusiones</b>	<b>38</b>
4.1. Impacto de la mineralogía y condiciones cinéticas . . . . .	38
4.2. Efectividad de los geotermómetros e importancia del aluminio . . . .	40
4.3. Conclusiones generales y recomendaciones . . . . .	41
<b>5. Bibliografía</b>	<b>43</b>

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Sistemas Geotérmicos

El flujo de calor liberado por la superficie de la Tierra está estimado en 47 Terawatts de los cuales 45 % provienen de la fisión de los elementos radioactivos (elementos) que se encuentran principalmente en la corteza y en el manto. El resto del calor proviene del enfriamiento de la Tierra, cuyo calor original se originó durante su acreción (Pollack et al., 1993).

En la corteza terrestre prevalece un gradiente promedio de temperatura de 20°C a 30°C por kilómetro de profundidad. Sin embargo existen regiones de la corteza cuyo gradiente puede ser mucho mayor, incluso mayor a 100°C por kilómetro, como es el caso particular de la caldera de Acoculco donde se midió una temperatura de 300°C a 2 kilómetros de profundidad (López-Hernández et al., 2009). Estas regiones de alto gradiente se encuentran en las fronteras de las placas tectónicas o en zonas donde la corteza está altamente fracturada, y se caracterizan por un vulcanismo reciente. Los sistemas geotérmicos de interés económico son aquellos que se encuentran en la parte superficial de la corteza a profundidades no mayores a 5 kilómetros.

Las condiciones que permiten el desarrollo de un sistema geotérmico son una fuente de calor, un medio poroso y permeable (roca), un fluido para extraer el calor, y generalmente una capa sello en la parte superior del sistema que confine al fluido dentro del reservorio (Nicholson, 1993).

Dependiendo de la permeabilidad del reservorio, se distinguen en sistemas hidrotermales convectivos y sistemas de roca seca caliente, que son los sistemas geotérmicos.



cos más comunes (Nicholson, 1993). A continuación se describen estos dos tipos de sistemas. Cabe mencionar que existen también sistemas llamados geopresurizados y magmáticos que por ser menos comunes no se detallan en este trabajo.

### 1.1.1. Sistemas hidrotermales convectivos

Los sistemas hidrotermales convectivos están constituidos de rocas con suficiente permeabilidad para permitir el movimiento convectivo del fluido a través del sistema, resultando en una transferencia de calor eficiente por convección (Figura 1.1). El origen del fluido dentro del reservorio se debe principalmente a la infiltración de aguas meteóricas aunque se han encontrado sistemas con aguas de origen marino, fósil, andesítico y magmático (Craig, 1961).

Dependiendo del contenido en líquido y vapor se pueden clasificar en sistemas de tipo líquido dominante y tipo vapor dominante. Se cree que los sistemas vapor dominante se originan de sistemas inicialmente de tipo líquido dominante en los cuales la recarga por aguas meteóricas es baja permitiendo el desarrollo de una capa de vapor más abundante. Por otro lado en los sistemas de tipo líquido dominante la recarga del sistema es tan significativa que el volumen de líquido dentro del reservorio supera el volumen de vapor (Nicholson, 1993). La mayoría de la electricidad producida por sistemas geotérmicos es generada por sistemas geotérmicos convectivos.

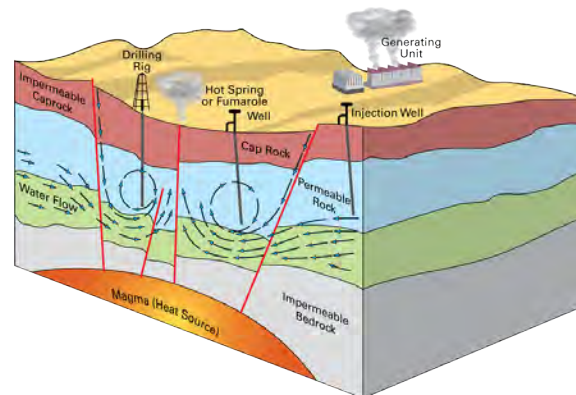


Figura 1.1: Diagrama simplificado de un sistema geotérmico hidrotermal convectivo (Figura tomada de BGS, 2016).

### 1.1.2. Sistemas de roca seca caliente

Los sistemas de roca seca caliente están constituidos por rocas de permeabilidad baja lo que impide la formación de celdas convectivas. En su estado natural estos sistemas no son productivos dado que la tasa de fluido que se puede extraer es casi nula. Por lo tanto es necesario aumentar la permeabilidad de la roca a través de técnicas de estimulación hidráulica, química y térmica. Un yacimiento cuya permeabilidad aumentó por estos procesos se llama yacimiento mejorado o en inglés, Enhanced Geothermal System (EGS, Figura 1.2).

A diferencia de los sistemas hidrotermales convectivos, los sistemas de roca seca caliente son muy abundantes ya que se encuentran teóricamente en cualquier parte del mundo si se perfora a la profundidad necesaria para alcanzar temperaturas elevadas. La desventaja que conlleva la explotación de estos sistemas, es su mayor costo generado por la estimulación del reservorio. Actualmente la explotación de estos sistemas se encuentra bajo investigación. Los sistemas más estudiados se encuentran en Francia (Soulitz), Suiza (Bassel), Estados Unidos de América (Newberry) y Australia (Cooper basin) (Tester et al., 2006).

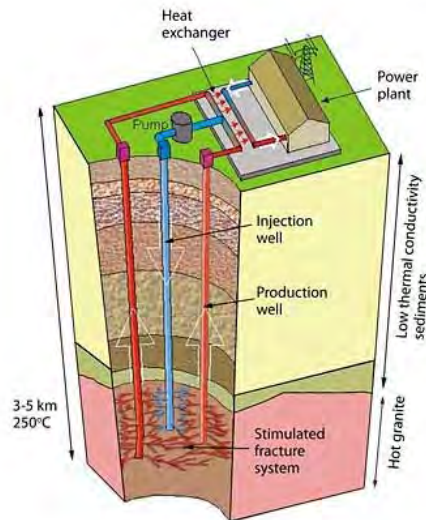


Figura 1.2: Esquema de un sistema geotérmico mejorado donde se aprecia el reservorio estimulado, un pozo de inyección y un pozo de producción (Tomado de GWW, 2016).

## 1.2. Composición química y origen de los fluidos geotérmicos

El estudio de la composición química de los fluidos muestreados en un campo geotérmico permite entender los fenómenos de interacción agua-gas-roca que ocurren en el subsuelo. La caracterización de tales procesos es una parte fundamental de la exploración geoquímica de un campo geotérmico.

Las aguas muestreadas en un sistema geotérmico, que sea en la descarga de un manantial o mediante pozos se pueden clasificar en cuatro categorías según su composición química de agua, y más específicamente según su pH y los aniones disueltos dominantes: neutro-clorurada (NC), ácido-sulfatada (AS), neutro-bicarbonatada (NB) y ácido-sulfatada-clorurada (ASC)(Giggenbach, 1988).

Cabe mencionar que los aniones como el cloruro, sulfato y bicarbonato tienen su origen principalmente de los gases desprendidos del magma y/o del sistema hidrotermal mientras que los cationes como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  provienen de la disolución de la roca. Sin embargo, dependiendo de la ubicación geográfica de la zona geotérmica y de su geología, los aniones se pueden originar de la infiltración de aguas marítimas y/o de la disolución de minerales provenientes de rocas sedimentarias evaporíticas tales como la halita y la anhidrita (Nicholson, 1993).

### 1.2.1. Aguas neutro-cloruradas (NC)

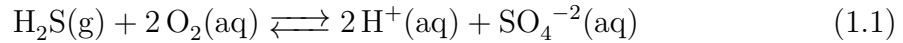
Las aguas neutro-cloruradas están caracterizadas por un pH cercano a la neutralidad y altas concentraciones de cloro (cientos a miles de ppm). Estas altas concentraciones de cloruro están principalmente en balance de carga con los cationes más abundantes que son los de sodio y potasio ( $[\text{Cl}^-] = [\text{Na}^+] + [\text{K}^+]$  en meq/l). Estas aguas contienen también altas concentraciones de sílice y boro. Las concentraciones de sulfato y bicarbonato son variables, pero por lo general tienen concentraciones de varios órdenes de magnitud menores a la del cloro.

Se considera que las aguas NC representan el fluido del reservorio geotérmico profundo. Estas aguas son consideradas como maduras por haber alcanzado el (casi)-equilibrio químico con los minerales del reservorio debido al gran tiempo de residencia en el sistema; es por esta razón que se puede aplicar con confianza el uso de la geotermometría de solutos, metodología que será descrita a continuación. La presencia en la superficie de las aguas NC provenientes de manantiales atestigua la existencia

de una conexión entre el reservorio y la superficie mediante rocas permeables y/o sistema de fallas (Nicholson, 1993).

### 1.2.2. Aguas ácido-sulfatadas (AS)

Las aguas ácido-sulfatadas tienen como anión principal el sulfato, y pH ácidos. Los sulfatos se forman por la oxidación del sulfuro de hidrógeno en acuíferos someros según la reacción siguiente:



La reacción 1.1 llega al equilibrio a temperaturas inferiores a los 100 °C y predomina a valores de pH cercanos a 2.8, esto a su vez impide la formación de bicarbonatos.

Estas aguas pueden estar caracterizadas por las altas concentraciones de cationes (Na, K, Mg, Ca, Al, Fe) y sílice debido a su interacción con las rocas encajonantes. El sulfuro de hidrógeno proviene de la separación de fases (ebullición) del reservorio geotérmico profundo. El H<sub>2</sub>S junto con otros gases (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>) se encuentran inicialmente disueltos en el reservorio profundo. Esos gases junto con el vapor de agua se separan del fluido profundo debido a la ebullición del mismo y se pueden encontrar con acuíferos someros en su camino a la superficie, en los cuales se disuelven. El contenido de cloruro de estas aguas es muy bajo debido a que el cloro no se fracciona al evaporarse el agua. Ya que la naturaleza de estas aguas es meteórica y por su alta acidez que evita que las reacciones con las que son calibrados los geotermómetros de solutos lleguen al equilibrio, no es plausible determinar la temperatura de estas aguas en profundidad con el uso de geotermómetros de solutos (Nicholson, 1993).

### 1.2.3. Aguas neutro-bicarbonatadas (NB)

Las aguas de tipo neutro-bicarbonatadas tienen como principal anión el bicarbonato, y un pH cercano a neutralidad. Su contenido en cloruro es bajo. Las aguas NB son aguas superficiales de origen meteórico.

Los bicarbonatos se forman por la disolución de CO<sub>2</sub> de origen hidrotermal permitiéndole migrar mayores distancias. Por lo tanto estas aguas se encuentran generalmente en las periferias del sistema geotérmico. Por las altas concentraciones de bicarbonato estas aguas pueden precipitar depósitos carbonatados (calcita, dolomita). Por la misma razón que las aguas AS estas aguas no son propicias para el uso de geotermómetros de soluto (Nicholson, 1993).

#### 1.2.4. Aguas ácido-sulfato-cloruradas (ASC)

Estas aguas tienen generalmente un pH de 2 a 5, en algunos casos incluso menor (cerca de 0) y contienen como aniones principales al sulfato y al cloro. Usualmente tienen también altas concentraciones de flúor.

Estas aguas se pueden formar por distintos procesos como son la mezcla de aguas sulfatadas con cloradas, descargas de ácido sulfhídrico en aguas cloruradas, condensación de gases magmáticos en reservorios profundos o someros, o cuando aguas cloruradas están en contacto con minerales que contengan sulfatos.

En condiciones de acidez alta ( $\text{pH} < 2$ ) la disolución de los minerales de la roca puede llegar a ser congruente por lo cual los cocientes de compuestos disueltos en el agua son similares a los cocientes de la roca (p.ej.  $Na/K_{\text{agua}} = Na/K_{\text{roca}}$ ) (Nicholson, 1993). Al aplicar geotermómetros a estas aguas no se obtienen resultados certeros de temperatura por la razón arriba mencionada.

### 1.3. Alteración hidrotermal

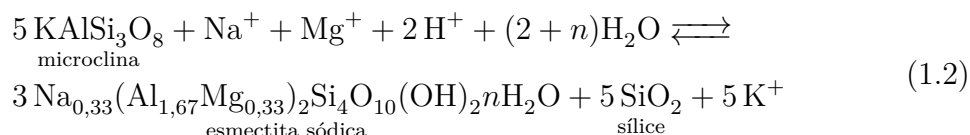
Se define a la alteración mineral como el proceso en el que los minerales primarios de una roca son transformados. Esta sección tiene gran relevancia para este trabajo, pues son estas alteraciones las que pueden afectar las estimaciones de temperatura por parte de los geotermómetros.

Los minerales primarios son aquellos que se encuentran inicialmente presentes en las rocas previo a cualquier proceso de alteración. Cuando los minerales primarios están expuestos con algún agua de las mencionadas anteriormente se dan diversas reacciones químicas que alteran las rocas según la composición del agua y de los minerales de la roca. En el momento que un mineral generado por esta alteración reemplaza a uno que existía previamente, se le llama mineral secundario.

Las reacciones de alteración ocurren vía procesos de disolución y precipitación de minerales, lo que se conoce también como metasomatismo. El metasomatismo es un tipo de metamorfismo dado que la roca se mantiene en estado sólido. A continuación se describen los metasomatismos más comunes que tienen lugar en los sistemas geotérmicos, con un enfoque especial a las reacciones de alteración que afectan los feldespatos alcalinos, dado su implicación en la formulación del geotermómetro Na-K.

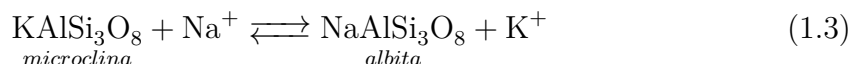
### 1.3.1. Alteración propilítica y potásica

La alteración propilítica, o también llamada metasomatismo Na-Mg-Ca, ocurre debido a la infiltración de aguas meteóricas dentro del sistema a través, por ejemplo de un sistema de fallas. Al infiltrarse, el agua se calienta y tiende a alterar los minerales potásicos primarios como la microclina en zeolitas y esmectitas. Este tipo de alteración ocurre generalmente a temperaturas superiores a 200°C en la periferia del sistema donde se da la recarga meteórica, y con condiciones del cociente agua-roca bajo, o sea bajo condiciones de baja porosidad. A temperaturas inferiores a 200°C, minerales tales como zeolitas y esmectitas se forman en lugar de la albita, clorita y epidotita (Reed, 1997). Un caso particular es la transformación de microclina en esmectita sódica y un poliformo de sílice:



Si el fluido que se infiltra presenta un enriquecimiento en bicarbonatos (fluido de tipo NB) se pueda formar también calcita y/o dolomita. El fluido que provoca este tipo de alteración tiene pH cerca de la neutralidad (Reed, 1997).

Los aluminosilicatos de K son generalmente más solubles a altas temperaturas que los aluminosilicatos de Na-K-Ca (Giggenbach, 1997). Por lo tanto, un fluido geotérmico que se desplaza hacia zonas de menor temperatura (p.ej. del reservorio hacia la superficie) tenderá a precipitar minerales de K. Esta precipitación genera una alteración de tipo potásica, conocida también como metasomatismo K, la cual se caracteriza por la formación de feldespatos potásicos, biotita, micas y arcillas potásicas. La reacción siguiente es un ejemplo del metasomatismo potásico.

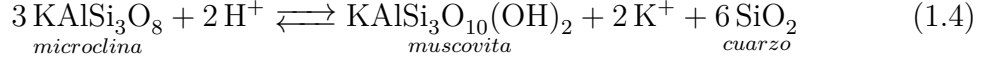


### 1.3.2. Alteración argílica y fílica

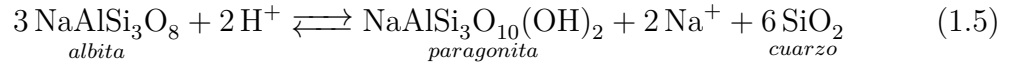
La alteración argílica, o metasomatismo H (ácido), ocurre cuando las aguas subterráneas absorben gases ácidos como CO<sub>2</sub>, HCl, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S y HF emanados del magma y/o del sistema hidrotermal. Esta absorción genera un pH ácido (< 2) y provoca una alteración intensa de la roca en minerales secundarios de tipo micas y arcillas, además de liberar en solución K, Mg, Na y Ca.

Esta alteración puede ocurrir en profundidad a la vertical del magma, zona llamada zona de neutralización primaria, o de manera adyacente a la zona principal de ascenso de los fluidos (“upflow area”). Esta segunda zona corresponde a la zona de neutralización secundaria.

Un ejemplo de metasomatismo ácido es la transformación de microclina en muscovita y cuarzo.



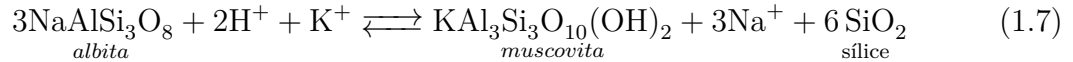
Una reacción similar ocurre para la albita que se transforma en paragonita:



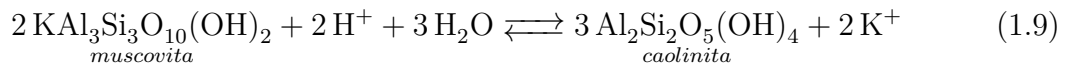
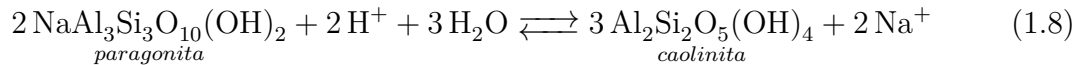
Se observa a través de esas reacciones como el agua ácida tiende a neutralizarse y aumenta su concentración en potasio y sodio. El metasomatismo ácido puede ser acompañado de metasomatismo potásico y da lugar a lo que se llama el metasomatismo filico, un metasomatismo K y H. Es el caso de la reacción de transformación de la andesina a muscovita:



La combinación de metasomatismo H y K transforma de manera similar la albita en muscovita:

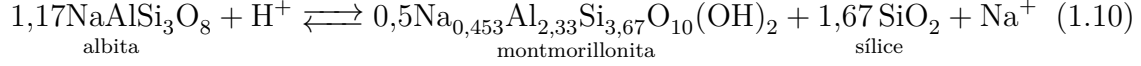


Si la acidez del fluido sigue siendo alta, la muscovita y paragonita se pueden alterar en caolinita o pirofilita. La caolinita es especialmente estable bajo condiciones de baja temperatura:

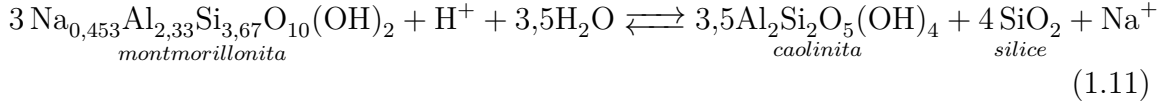


Estas dos reacciones son las que se simulan en TOUGHREACT.

Dentro del metasomatismo ácido se observa también la transformación de los feldespatos alcalinos en arcillas de tipo montmorillonitas, como lo demuestra la reacción siguiente:



La montmorillonita se puede a su turno transformar en caolinita:



## 1.4. Geotermómetros

Es conveniente conocer la temperatura de un sistema geotérmico antes de ser explotado para determinar su posible uso y estimar su potencial térmico. Medir la temperatura de un reservorio profundo tiene un costo elevado por la perforación del mismo. En este ámbito se han desarrollado desde los años sesentas métodos más económicos para estimar la temperatura llamados geotermómetros de solutos. Se basan en la información química de un agua termal muestreada en la superficie, es decir en la descarga de un manantial u obtenida de un pozo.

La hipótesis en la que están basados los geotermómetros de solutos es que exista dentro del reservorio geotérmico un equilibrio químico entre los elementos disueltos en el agua y ciertos minerales de la roca, y que este equilibrio no sea alterado en el ascenso del fluido hacia la superficie. Dado que la constante de equilibrio de reacciones de disolución y precipitación mineral depende directamente de la temperatura, se pueden relacionar las concentraciones químicas del fluido con la temperatura.

### 1.4.1. Geotermómetros clásicos de solutos

#### El geotermómetro Na/K

El geotermómetro de sodio-potasio (Na/K) está basado en el equilibrio de los minerales albita y microclina con los iones de Na/K en el fluido de acuerdo a la reacción de metasomatismo potásico descrita en la ecuación 1.3. Existen un gran número de ecuaciones derivadas de manera termodinámica, empírica y estadística



de este geotermómetro. A continuación se presentan las que se usan en este trabajo según Fournier (1979) y Giggenbach (1988) respectivamente.

$$T(^{\circ}C) = \frac{1217}{\log(Na/K) + 1,483} - 273 \quad (1.12)$$

$$T(^{\circ}C) = \frac{1390}{\log(Na/K) + 1,75} - 273 \quad (1.13)$$

Con las concentraciones de Na/K en mg/kg.

Este tipo de geotermómetro ofrece generalmente estimaciones de temperatura confiables en sistemas de alta temperatura ( $> 150^{\circ}C$ ) dado que los minerales albita y microclina son estables bajo tales condiciones de temperatura. Además, sus resultados no se ven afectados por mecanismos como la dilución con aguas meteóricas y la evaporación dado a que se basa en un cociente de elementos.

Las estimaciones de temperatura de estos geotermómetros son generalmente erróneas en sistemas de baja temperatura ( $<150^{\circ}C$ ) debido a las reacciones de metasomatismo que se dan a estas temperaturas. Además a baja temperatura las reacciones de disolución y precipitación de minerales no alcanzan el equilibrio debido a la cinética más lenta de estas (Ellis, 1979).

### Los geotermómetros de Sílice

Los geotermómetros de sílice ( $SiO_2$ ) se basan en la solubilidad de sílice y su dependencia con la temperatura. Dependiendo del tipo de mineral de sílice (calcedonia, cuarzo, amorfa), existen distintas formulas del geotermómetro. Ya que se basa en una concentración absoluta, este geotermómetro está muy afectado por fenómenos que alteran la concentración como por ejemplo la dilución o ebullición/evaporación. Al igual que para el geotermómetro Na/K, existen variadas ecuaciones para calcular la temperatura. En este trabajo se usan las siguientes relaciones que relacionan la concentración en mg/kg de  $SiO_2$  con la temperatura :

Sílice Amorfa (Fournier, 1977):

$$T(^{\circ}C) = \frac{731}{4,52 - \log SiO_2} - 273 \quad (1.14)$$

Calcedonia (Fournier, 1977):

$$T(^{\circ}C) = \frac{1032}{4,69 - \log SiO_2} - 273 \quad (1.15)$$

Cuarzo (Fournier y Potter, 1982):

$$T(^{\circ}C) = -k1 + k2 * SiO_2 - k3 * SiO_2^2 + k4 * SiO_2^3 + k5 * \log SiO_2 \quad (1.16)$$

Con  $k1 = 4,2198 * 10^1$ ,  $k2 = 2,8831 * 10^{-1}$ ,  $k3 = 3,668 * 10^{-4}$ ,  $k4 = 3,1665 * 10^{-7}$  y  $k5 = 7,7034 * 10^1$ .

### Otros geotermómetros

Existen también otros geotermómetros con el Na-K-Ca y el de Na-K-Mg que no se consideran en este trabajo por las siguientes razones. El geotermómetro de Na-K-Ca fue derivado de manera empírica y se aplica cuando las aguas geotérmicas tienen alto contenido en Ca. Sin embargo, es altamente sensible a la precipitación de calcita y a las pérdidas de  $CO_2$  (Fournier y Truesdell, 1973). En cuanto al geotermómetro de K-Mg, se basa en el equilibrio con los minerales muscovita, clinocloro y microclina, y suele ser más sensible a procesos de re-equilibrio mineral (Giggenbach, 1988).

### 1.4.2. Geotermometría multicomponente

El método de geotermometría multicomponente se basa en el cálculo de los índices de saturación de una lista de minerales potencialmente existentes en el reservorio (Arnórsson et al., 1982; Reed, 1982). El índice de saturación (IS) de un mineral específico se calcula de la siguiente manera:

$$SI = \log\left(\frac{PAI}{K}\right) \quad (1.17)$$

Donde  $PAI$  es el producto de las actividades de los iones involucrados en la composición del mineral y  $K$  la constante de equilibrio del mismo mineral.

Si el índice de saturación de un cierto mineral es igual a 0, se entiende que existe un equilibrio químico entre el agua y este mineral. Si es negativo el agua está subsaturada en ese mineral, entonces si este mismo mineral está inicialmente presente en la roca se disolverá. Si es positivo el agua está sobresaturada en el mineral, el cual se precipitará. Los índices de saturación de los minerales considerados se tienen que calcular en un rango de temperatura suficientemente amplio para abarcar la temperatura del reservorio (p. ej. 25 a  $300^{\circ}C$ ). Se obtiene para cada mineral una curva de índices de saturación como se muestra en la Figura 1.3.

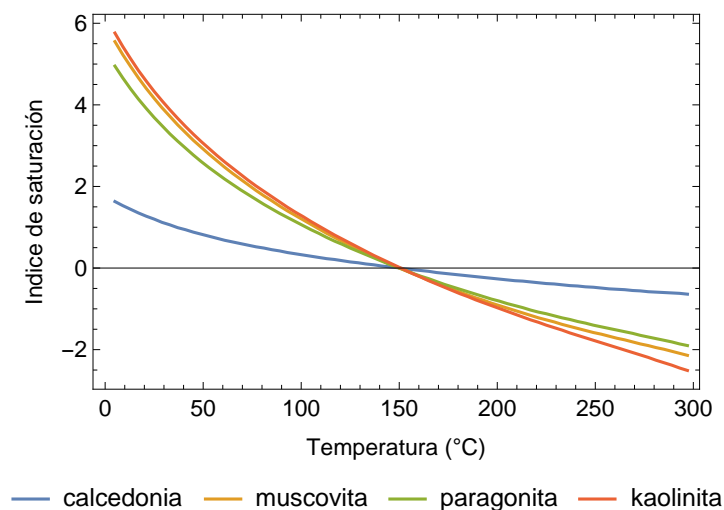


Figura 1.3: Índices de saturación para cuatro minerales obtenidos con un agua sintética. La temperatura estimada con el método multicomponente es de 150°C.

Se considera que la temperatura del reservorio se encuentra donde las curvas de índice de saturación se agrupan cerca del 0 (equilibrio). Si se trazan las curvas para un número grande de minerales se puede obtener un rango grande de temperaturas de equilibrio, indicando que ciertos minerales pueden no haber llegado al equilibrio o no estar presentes en el reservorio, este rango se puede reducir si se conocen los minerales más probables de hallarse al equilibrio en el reservorio.

Cabe mencionar que este tipo de geotermómetro a diferencia de los tradicionales requiere de un análisis químico completo del agua incluyendo algunas especies que tienden a ser difíciles de medir como el aluminio.

## 1.5. Objetivos de la Tesis

En este estudio se busca caracterizar los mecanismos que afectan el comportamiento de los geotermómetros y evaluar la respuesta específica de distintos geotermómetros en condiciones de baja temperatura. En específico se investigará mediante simulaciones numéricas de transporte reactivo el impacto de reacciones de metasomatismo ácido sobre la estimación de temperatura proporcionada con los geotermómetros de Na/K, de sílice y multicomponente en un reservorio geotérmico de baja temperatura. Se evaluará también la eficacia de cada geotermómetro mediante

el análisis de una base de datos de más de 300 aguas de baja temperatura. Adicionalmente se analizará la sensibilidad del método geotermométrico multicomponente a la concentración de aluminio disuelto, y se propondrán metodologías para la aplicación del mismo método multicomponente.

# Capítulo 2

## Metodología

### 2.1. Simulación numérica de transporte reactivo

#### 2.1.1. TOUGHREACT

El simulador que se utiliza para la primera parte de este trabajo es TOUGH-REACT el cual combina las capacidades de transporte de masa y calor del simulador TOUGH2 (Pruess et al., 1999) con modelos químicos (Xu et al., 2011). A continuación se detallan las ecuaciones que resuelven ambos simuladores.

TOUGH2 es un simulador numérico para la modelación no isotérmica de flujos de fluidos multicomponentes, multifásicos en medios porosos o fracturados de una, dos o tres dimensiones. Entre las variadas aplicaciones en las que se usa este simulador se encuentra la ingeniería de reservorios geotérmicos. TOUGH2 resuelve las ecuaciones de conservación de masa y energía con el método integral de diferencias finitas en mallas:

$$\frac{d}{dt} \int_{V_n} M^K dV_n = \int_{\Gamma_n} F^K \cdot \vec{n} d\Gamma_n + \int_{V_n} q^K dV_n \quad (2.1)$$

Estas integrales se resuelven sobre cada uno de los bloques de volumen  $V_n$  de la malla, los cuales están conectados entre ellos por la superficie  $\Gamma_n$ .  $K = 1, \dots, NK$  representa los componentes másicos ( $H_2O$ ,  $CO_2$ , aire, ...) mientras que  $K = NK + 1$  representa el término de balance de calor. El término  $M$  representa el término de acumulación de masa o calor mientras que el término  $F$  es el flujo de calor o masa que atraviesa el bloque y  $q$  es un término fuga o fuente de masa o calor. Finalmente,  $\vec{n}$  es un vector

normal a la superficie  $\Gamma_n$ .

Cuando se presentan condiciones multifásicas, el término acumulación másica de cualquier componente  $K$  se calcula considerando cada una de las fases:

$$M^K = \phi \sum_{\beta} S_{\beta} \rho_{\beta} X_{\beta}^K \quad (2.2)$$

En la ecuación 2.2,  $\phi$  representa la porosidad del medio, el subíndice  $\beta$  indica cada una de las fases,  $\rho$  representa la densidad,  $S$  la saturación y  $X$  la fracción másica del componente  $K$ .

Para calcular el término acumulación de calor ( $M^{NK+1}$ ) en condiciones multifásicas, se considera el contenido calórico en la roca y en el fluido:

$$M^{NK+1} = (1 - \phi) \rho_R C_R T + \sum_{\beta} S_{\beta} \rho_{\beta} u_{\beta} \quad (2.3)$$

Donde  $\rho_R$  es la densidad de la roca, y  $C_R$  su capacidad calorífica específica,  $T$  la temperatura y  $u_{\beta}$  la energía interna de cada fase  $\beta$ .

TOUGH2 calcula el flujo másico de cada componente por advección y por difusión. La advección se resuelve con la siguiente ecuación:

$$F_{adv}^K = \sum_{\beta} X_{\beta}^K F_{\beta} \quad (2.4)$$

donde  $F_{\beta}$  representa el flujo másico considerado Darciano:

$$F_{\beta} = -k \frac{k_{r\beta} \rho_{\beta}}{\mu_{\beta}} (\nabla P - \rho_{\beta} g) \quad (2.5)$$

En esta ecuación  $\mu$  es la viscosidad del fluido,  $k$  la permeabilidad de la roca,  $k_{r\beta}$  indica la permeabilidad relativa de cada fase,  $\nabla P$  es el gradiente de presión de cada fase y  $g$  es la aceleración de la gravedad.

Para resolver el cálculo del flujo másico por difusión se aplica la ley de Fick:

$$F_{dif}^K = - \sum_{\beta} \rho_{\beta} D_{\beta}^K \nabla X_{\beta}^K \quad (2.6)$$

$D_\beta^K$  indica el coeficiente de difusión del componente K en la fase  $\beta$ .

Para obtener el flujo de calor  $F^{NK+1}$  se incluyen los términos conductivos y convectivos:

$$F^{NK+1} = -\lambda \nabla T + \sum_{\beta} h_{\beta} F_{\beta} \quad (2.7)$$

donde  $\lambda$  representa la conductividad térmica,  $\nabla T$  el gradiente de temperatura y  $h_{\beta}$  la entalpía específica de cada fase  $\beta$ .

Las propiedades físicas de cada fase ( $\rho_{\beta}, u_{\beta}, \mu_{\beta}, h_{\beta}$ ) están incorporadas en módulos llamados ecuaciones de estado que utiliza el programa dependiendo del tipo de fases y componentes que se desean modelar.

Además de contar con las capacidades de TOUGH2, TOUGHREACT permite simular la especiación acuosa, las reacciones de disolución y precipitación de minerales entre otras posibilidades con menor relevancia para este trabajo. En este trabajo se simulará la disolución y precipitación de minerales bajo condiciones cinéticas, calculando la velocidad de reacción de ciertos minerales  $r_n$  (Steeffel y Lasaga1994):

$$r_n = \pm k_n A_n \left(1 - \frac{Q}{K}\right) \quad (2.8)$$

donde  $r_n$  es la velocidad de reacción de un mineral,  $k_n$  es la constante cinética a una temperatura dada,  $A_n$  la superficie reactiva del ,  $Q$  el producto de actividades de los componentes en consideración y  $K$  la constante de equilibrio.

### 2.1.2. Características de la simulación

El modelo conceptual empleado para simulación consiste en un acuífero horizontal de un kilómetro de longitud (Figura 2.1) en el cual se infiltra un fluido ácido que al interactuar con la roca causa un metasomatismo ácido. A continuación se enlistan las características empleadas para la simulación:

1. Una malla horizontal constituida de mil bloques de  $1 \text{ m}^3$  de volumen.
2. Condiciones iniciales de presión y temperatura de 10 bares y  $150^{\circ}\text{C}$  respectivamente.

3. Valores de porosidad de 10 % y permeabilidad de  $6,5 \times 10^{12} m^2$ .
4. Un tiempo de residencia del fluido en el sistema de 550 años.
5. Un tiempo simulado de 1000 años para alcanzar condiciones estables.
6. El agua que circula a través de la malla tiene un pH inicial de 2 y concentraciones de 0.01 mol/l de sodio y cloro. El sodio y cloro sirven como trazadores para visualizar el avance del fluido dentro del acuífero.

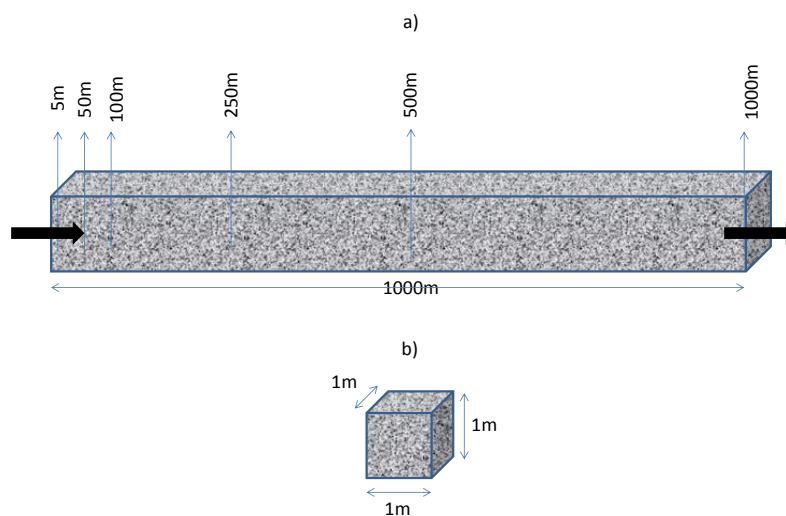


Figura 2.1: Esquema de la malla de modelación. a) Visualización del dominio completo de modelación donde las flechas delgadas azules representan los puntos de muestreo y las flechas gruesas negras simbolizan la circulación del fluido dentro del reservorio. b) Visualización de un bloque de la malla.

Se simulan las dos reacciones de metasomatismo 1.8 y 1.9 en las cuales los minerales albita y microclina no están involucrados con el objetivo de evaluar la respuesta de los geotermómetros de solutos. En específico se trata de la transformación de la paragonita y muscovita en caolinita. Para realizar la simulación se asignan los siguientes valores de fracción volumétrica: 25 % de paragonita, 25 % de muscovita y 50 % de calcedonia, siendo la calcedonia la fase comúnmente estable de sílice a la temperatura considerada (150 °C). La caolinita se considera inicialmente ausente en el sistema,



con una fracción volumétrica inicial de 0%. Se consideran condiciones cinéticas para los 4 minerales involucrados, a los cuales se les asigna un área superficial de  $6 \text{ cm}^2/g$ , este valor de área superficial fue elegido a través de un estudio de sensibilidad con el objetivo de observar una evolución progresiva de la composición química dentro del acuífero. Las constantes cinéticas  $k_n$  se obtuvieron de Palandri y Karakha (2004).

GeoT define la temperatura de equilibrio como la temperatura para la cual la mediana tiene un valor mínimo. El uso de la mediana, reduce la importancia a los valores discordantes y define la temperatura en la que el mayor número de minerales se encuentren en equilibrio con el agua o cerca del equilibrio. El programa también permite fijar el número de minerales con el que calcula la media, de esta forma el programa solo utiliza los minerales con los que el cálculo estadístico tiene los mejores resultados.

A las aguas sintéticas generadas por el modelo en varios puntos de la malla, se les aplicarán la geotermometría clásica y la geotermometría multicomponente mediante el programa GeoT que se describe a continuación. Estos puntos de “muestreo” sintético permiten simular el muestro vía pozos que interceptarían el acuífero en distintos puntos.

## 2.2. GeoT

GeoT es un programa desarrollado por Spycher et al. (2014) que permite automatizar el método geotermómetro multicomponente. GeoT requiere como información de entrada datos de concentraciones en elementos disueltos y una lista de minerales potencialmente presentes en el reservorio geotérmico. Se puede agregar información adicional, si se conoce, para reconstituir la composición del fluido profundo como la fracción del vapor perdida, el porcentaje de dilución y mezcla con aguas someras.

El programa calcula los índices de saturación de los minerales considerados a lo largo de un rango de temperatura definido por el usuario. En cada intervalo de temperatura GeoT realiza un análisis estadístico, en específico calcula la media, la mediana, la desviación estándar y la media cuadrática de los índices de saturación. Se presentan las gráficas con los índices de saturación para cuatro minerales y sus respectivo análisis estadístico en la Figura 2.2.

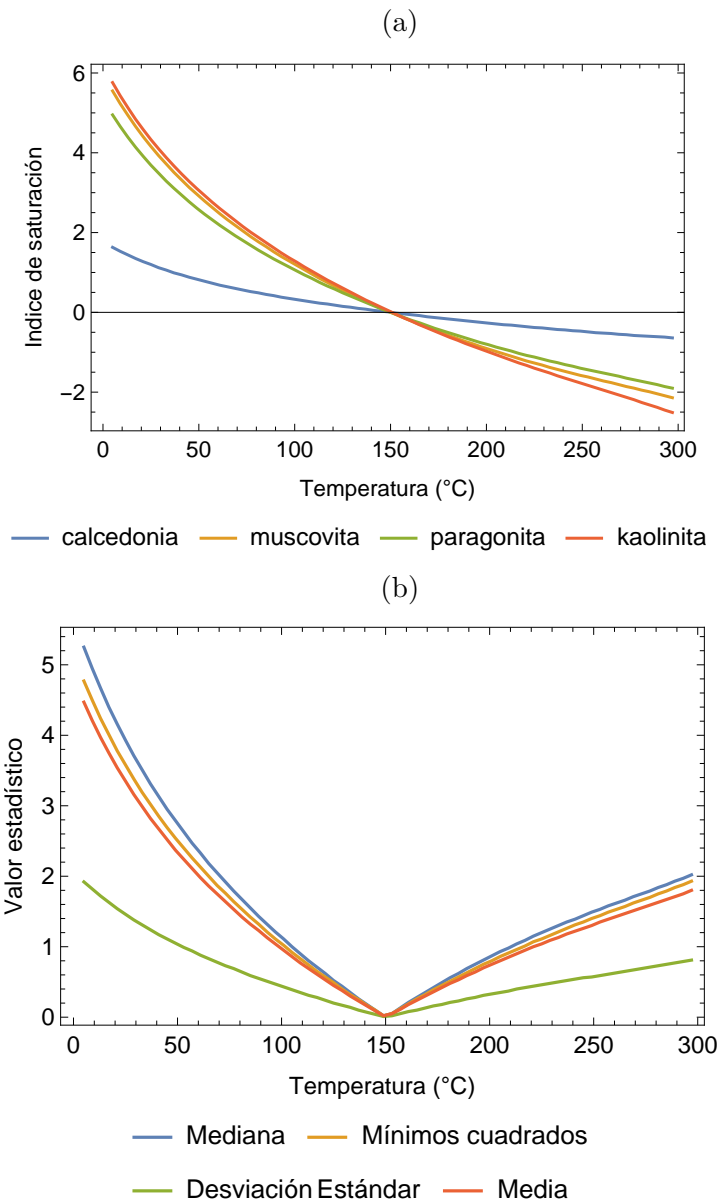


Figura 2.2: a) Índices de saturación para cuatro minerales. b) Valores estadísticos para los índices de saturación de los minerales. La temperatura estimada es par a la cual se presente la mediana mínima, en este caso GeoT estima 150 °C.

GeoT se aplicará a las aguas sintéticas generadas por la simulación numérica y a la base de datos que a continuación se presenta.

## 2.3. Análisis de la base de datos

Además de la aplicación de los geotermómetros a las aguas sintéticas generadas por el modelo numérico, se aplica también la geotermometría clásica y multicomponente a una base de datos de aguas termales provenientes de pozos de todo el mundo, con un balance iónico de  $\pm 5\%$  realizada por Kühn (2004). De esta base de datos, donde se consideran únicamente las aguas para las cuales la temperatura en el fondo del pozo fue medida y es inferior a  $150^{\circ}\text{C}$ , esta última restricción se debe a que el objetivo de este trabajo es el estudio geotermométrico de aguas de baja entalpía. Después de aplicar estos filtros, el número de aguas se redujo a 332. Se considera en este trabajo que la temperatura medida en el fondo del pozo corresponde a la temperatura del reservorio. Es con esta temperatura que se evaluará la eficacia de los resultados de los geotermómetros. En la Figura 2.3 se presenta una gráfica de tipo Piper en donde se visualizan las composiciones químicas de las aguas de la base de datos de Kühn (2004) a manera de demostrar la diversidad de composición química de la base de datos.

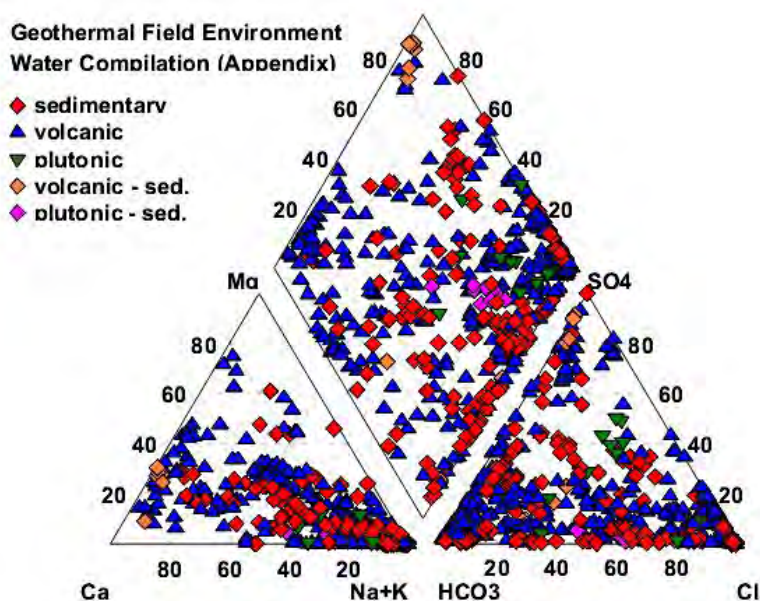


Figura 2.3: Diagrama Piper obtenido a partir de la composiciones químicas de las aguas reportadas en la base de datos (Figura tomada de Kühn, 2004).

Se escribió un código en lenguaje Wolfram para automatizar la aplicación de

GeoT a la base de datos y graficar los datos lo que disminuyó significativamente el tiempo de procesamiento. El código escrito genera un archivo de entrada para GeoT con el análisis químico de cada agua de la base de datos, ejecuta el programa GeoT, obtiene la información del archivo de salida y la anexa a una segunda base de datos con la temperatura calculada.

La lista de minerales que se usó para ejecutar GeoT contiene minerales estables en condiciones de baja temperatura, y esta basada en el trabajo de Palmer et al. (2014) quienes realizaron un listado de los minerales más comunes en función de la temperatura de los reservorios geotérmicos. Cabe mencionar que se omitieron los minerales cuyos componentes químicos no están reportados en la base de datos de Kühn (2004). La lista resultante es: sílice amorfa, calcedonia, albita, microclina, montmorillonita sódica, montmorillonita potásica, montmorillonita cálcica, caolinita, cliptonilolita sódica, cliptonilolita potásica, heulandita, laumontita y estilbita. Al programa se le indica que debe usar los cinco minerales con los cuales se obtengan los mejores valores estadísticos, indicando los minerales con mayores posibilidades de existir en el reservorio.

En la base de datos de Kühn (2004) no se reportan las concentraciones de aluminio y considerando que la mayoría de los minerales seleccionados para aplicar el geotermómetro multicomponente son aluminosilicatos es necesario conocer la concentración de aluminio. En este trabajo se utilizan dos métodos para evaluarla.

El primer método es el llamado “FIXAL” de Pang y Reed (1998). El método consiste en forzar el equilibrio ( $SI = 0$ ) de un mineral (p. ej. microclina) con el agua en el rango considerado de temperaturas. De esta manera el producto de actividades ( $PAI$ ) de los iones constituyendo el mineral se vuelve igual a la constante de equilibrio de solubilidad ( $K$ ) del mismo mineral y se puede deducir la concentración de aluminio necesaria para cumplir esta condición.

El segundo método consiste en procesar cada agua de la base de datos con varias concentraciones en aluminio. En específico se usan concentraciones en aluminio en el intervalo  $10^{-10}$  a  $10^{-6}$  en mol/L. Estas concentraciones son típicamente encontradas en aguas geotérmicas con temperaturas similares a las analizadas (Peiffer et al., 2014).

En este trabajo se considera que un geotermómetro es efectivo si el valor de  $T_{medida} - T_{calculada}$  se encuentra en un rango de temperatura de  $\pm 20^\circ\text{C}$ . Se decidió usar este valor de error absoluto en lugar del error porcentual, debido a que el error

porcentual correspondiente a un error absoluto fijo describe una función hiperbólica como se muestra en la Figura 2.4.

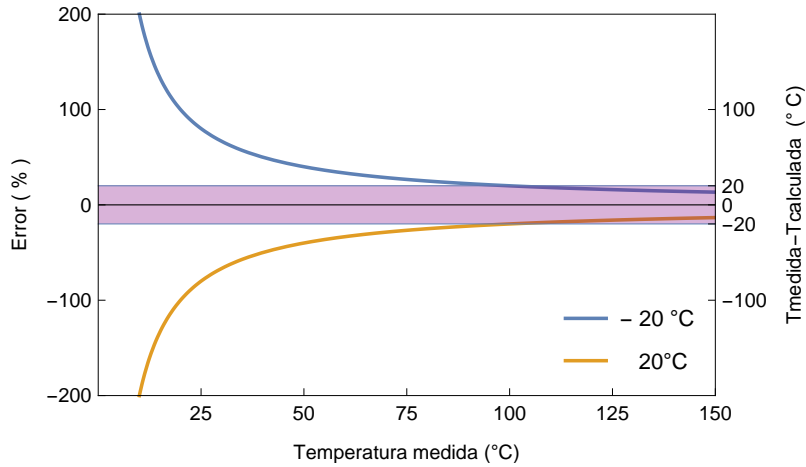


Figura 2.4: Temperatura medida contra error porcentual (eje y izquierdo) y error absoluto (eje y derecho). Se observa que a un error absoluto de 20 °C causa errores porcentuales variables en función de la temperatura.

# Capítulo 3

## Resultados

### 3.1. Simulación numérica de transporte reactivo

Al simular las reacciones de metasomatismo ácido 1.8 y 1.9, se espera que el fluido ácido al reaccionar con la paragonita y la muscovita se neutralice progresivamente y forme el mineral caolinita. En la Figura 3.1a se visualiza la evolución del pH dentro del reservorio a los 1000 años de simulación. Se observa un aumento del pH de manera escalonada. Esos escalones se pueden relacionar con los índices de saturación mineral representados en la Figura 3.1b. El pH empieza a estabilizarse a un valor cercano de 7 a partir de los 500 m cuando los cuatro minerales considerados alcanzan condiciones de equilibrio.

Para calcular las estimaciones geotermométricas, se extraen las concentraciones químicas del agua del reservorio en distintos puntos (5m, 50m, 100m, 250m, 500m, 990m) a los 1000 años de simulación y se les aplican los geotermómetros mencionados en la introducción. En la Figura 3.2 se muestran los resultados obtenidos con GeoT, es decir las curvas de índice de saturación de los minerales considerados en la simulación numérica (calcedonia, muscovita, paragonita, caolinita) en un rango de temperatura de 5 °C a 300 °C, así como las estimaciones de temperatura obtenidas por los distintos geotermómetros. Estas gráficas van acompañadas de las curvas de los parámetros estadísticos que calcula GeoT para cada punto de temperatura.

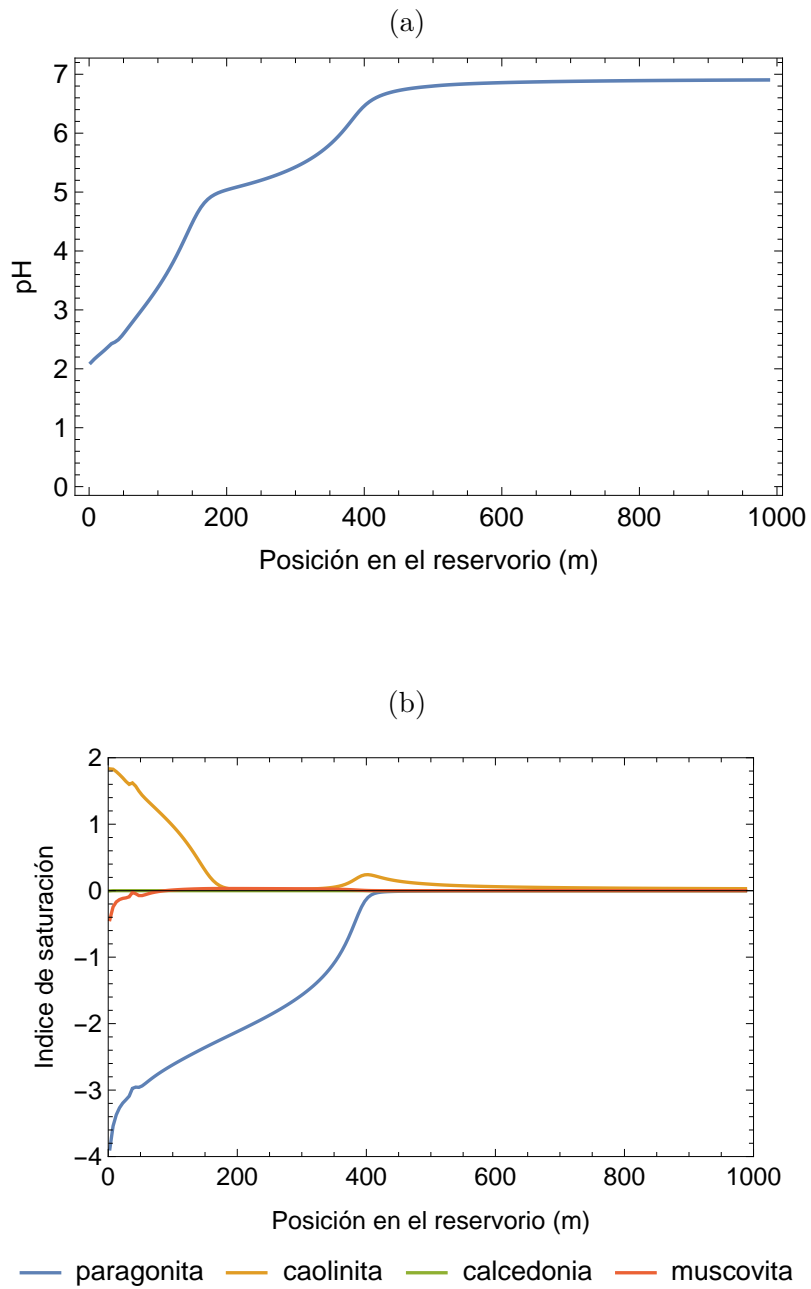


Figura 3.1: Evolución de a) pH y b) índices de saturación a 1000 años de simulación dentro del reservorio

A medida que se acerca el equilibrio químico entre el agua y los minerales, se observa una mejora en el agrupamiento de las curvas de índices de saturación alrededor de una temperatura, lo que se traduce en índices estadísticos con valores mínimos en la misma. En particular, a partir de los 250 m (Figura 3.2d), las curvas de parámetros estadísticos presentan mínimos únicos y la temperatura estimada por GeoT de 150 °C es idéntica a la temperatura simulada.

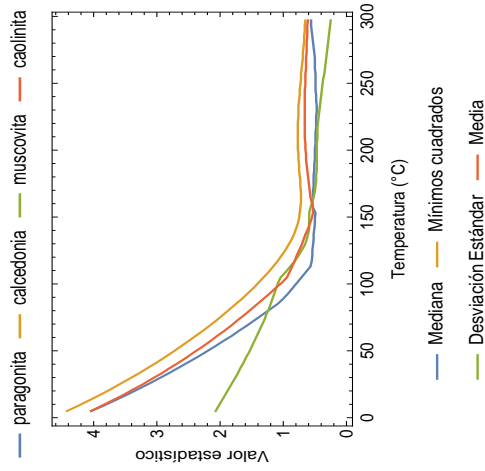
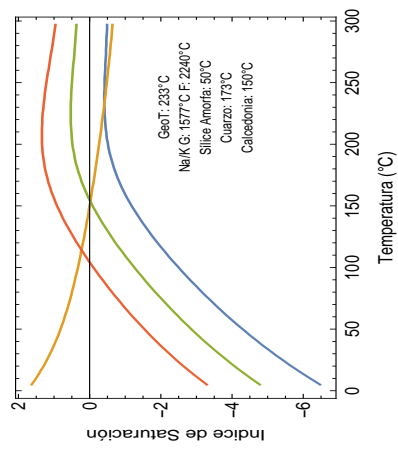
En cuanto a los geotermómetros de SiO<sub>2</sub>, sus estimaciones de temperatura no varían a lo largo del reservorio. El geotermómetro de calcedonia estima correctamente la temperatura de la simulación mientras que el de sílice amorfa da una temperatura subestimada de 50 °C y el de cuarzo una sobrestimación de 173 °C.

Los geotermómetros de Na/K sobrestiman la temperatura para las aguas muestreadas en los primeros 250 m del modelo (370°C a 2240°C) y la subestiman en el resto del modelo (70°C a 91°C).

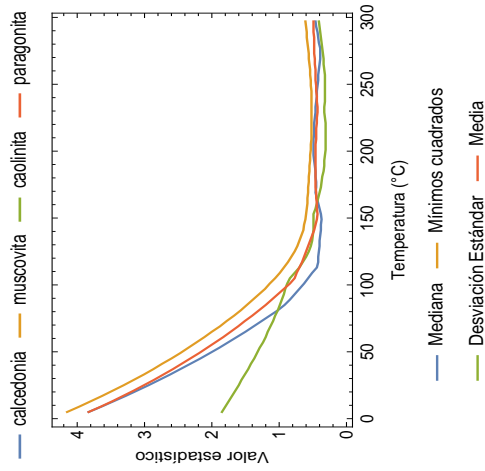
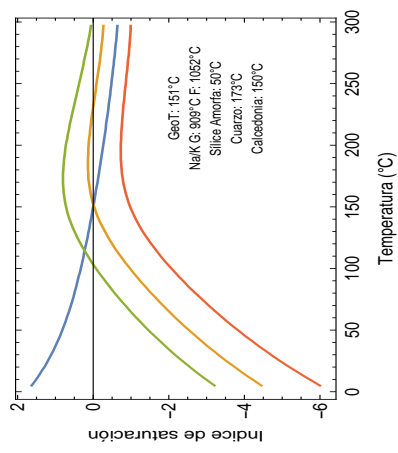
Las estimaciones de temperatura proporcionadas por GeoT fueron obtenidas utilizando únicamente los 4 minerales considerados en la simulación. Si se toma en cuenta una lista con un número mayor de minerales (18) incluyendo minerales típicos de baja y alta temperaturas, la temperatura estimada por GeoT puede verse afectada como es el caso de los resultados de la Figura 3.3, que se obtuvieron aplicando GeoT al agua muestreada a una distancia de 990 m a 1000 años, con esta lista de 18 minerales. Sin embargo la estimación en este caso es de 138 °C y sigue siendo aceptable. Además, GeoT puede automáticamente elegir una lista reducida de minerales buscando los minerales que minimizan la curva estadística correspondiente a la mediana, como se menciona en la metodología. Usando esta opción y solicitando a GeoT que use solamente los 4 mejores minerales de la lista especificada en la Figura 3.3a, GeoT identifica automáticamente los 4 minerales usados en el modelo y se obtienen los mismos resultados que en la Figura 3.2f.



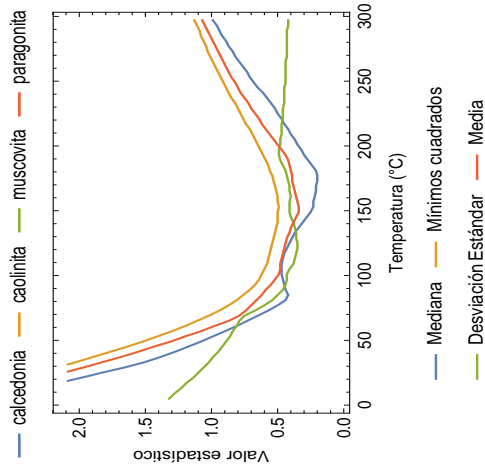
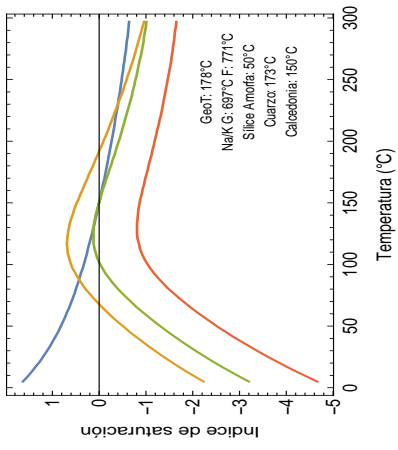
(a) 5 metros



(b) 50 metros



(c) 100 metros



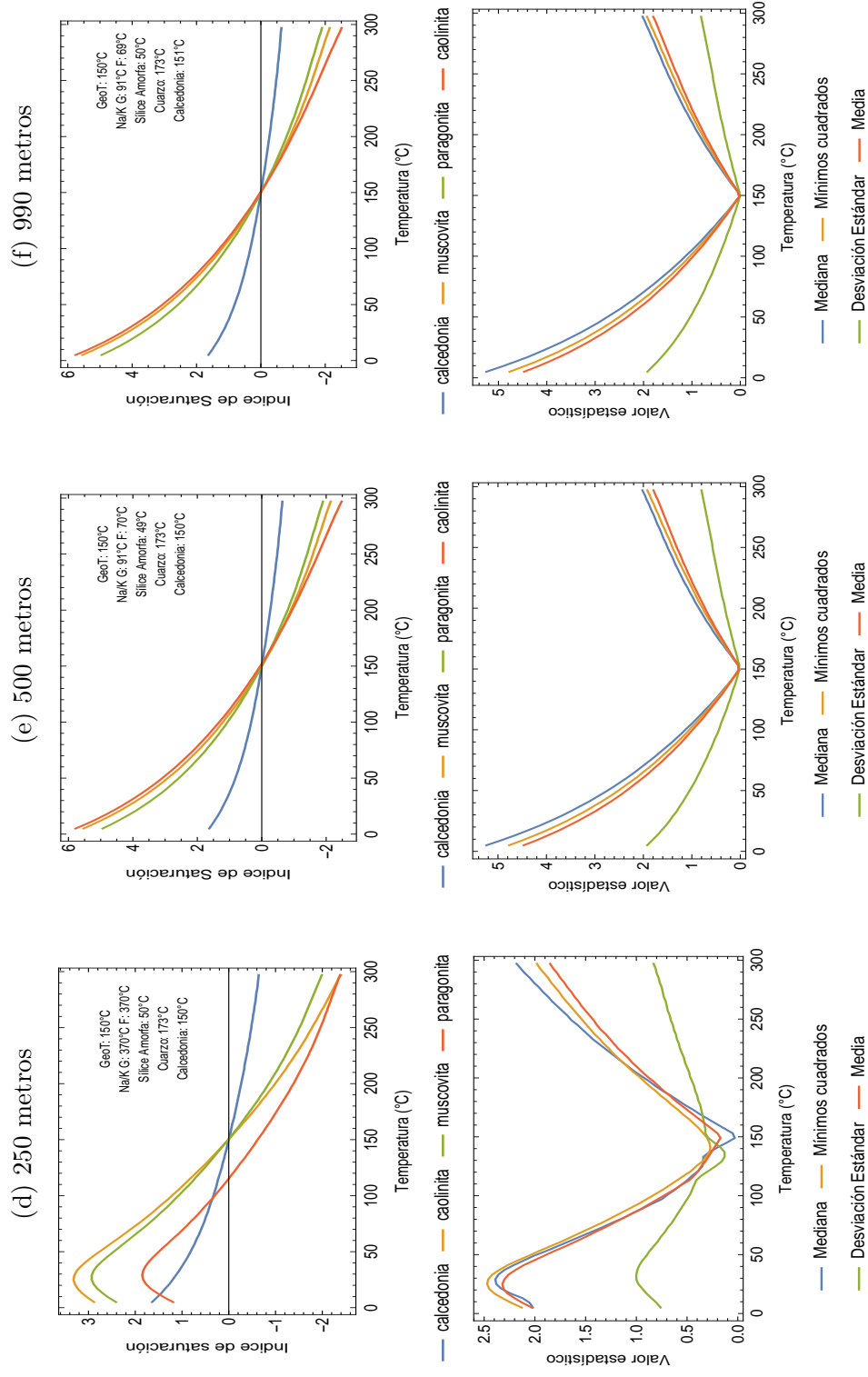


Figura 3.2: Estimaciones de índice de saturación y valores estadísticos de estos en diferentes puntos del reservorio. Índices de saturación, índices estadísticos y estimaciones geotermométricas en varios puntos del reservorio : (a) 5 m, (b) 50 m,(c) 100 m,(d) 250 m,(e) 500m, (f) 990 m.

(a) Con 18 minerales

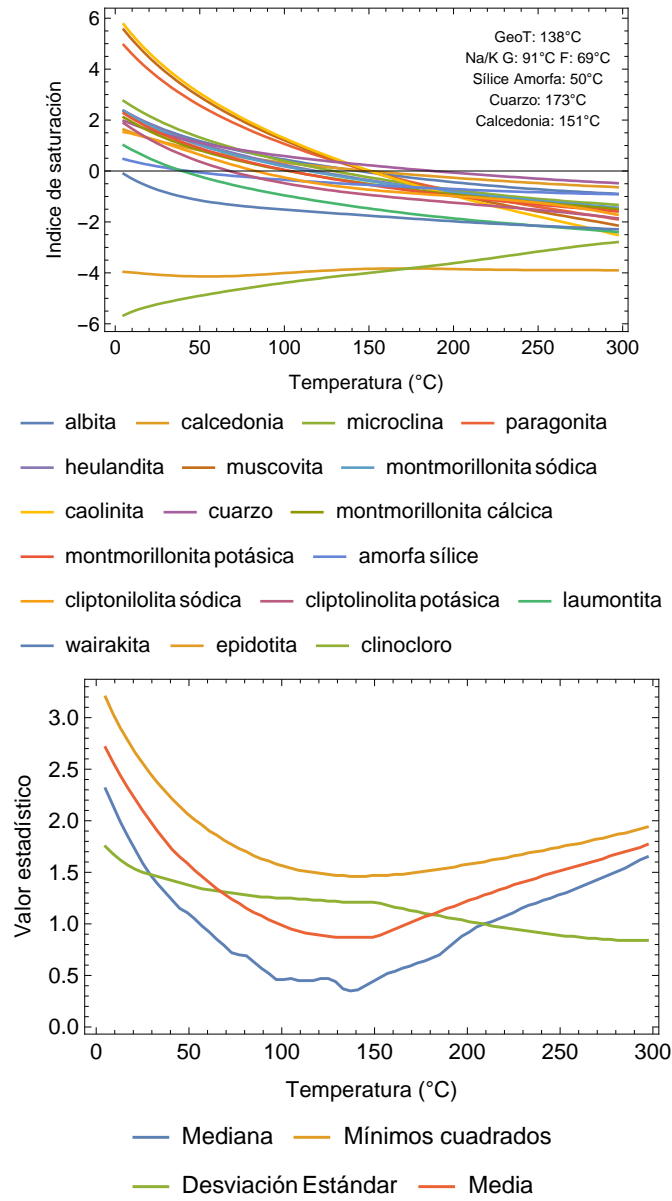


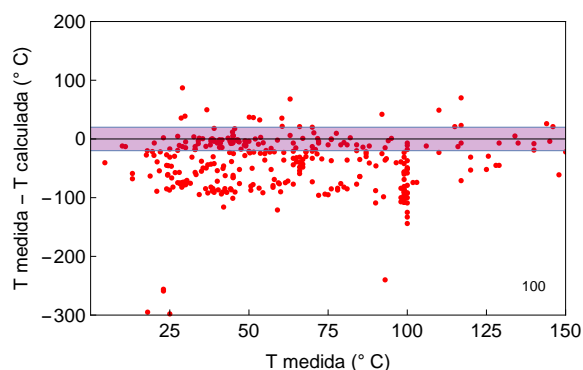
Figura 3.3: Índices de saturación, valores estadísticos y estimaciones de temperatura usando (a) una lista de minerales de baja y alta temperatura.

## 3.2. Análisis de base de datos

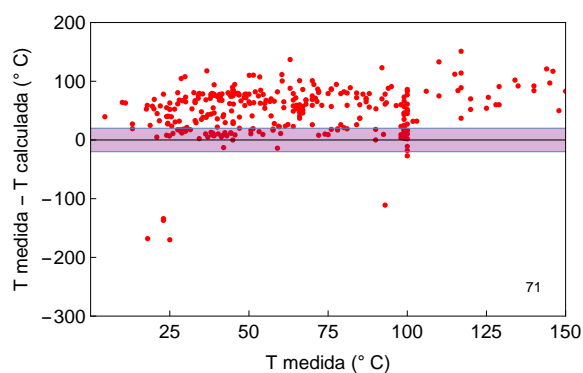
### 3.2.1. Aplicación de los geotermómetros clásicos

En esta sección se presentan los resultados obtenidos al aplicar los geotermómetros descritos en la sección 1.4 a la base de datos de Kühn (2004). En la Figura 3.4 se observa como el geotermómetro de calcedonia y de cuarzo tienden en la mayoría de los casos a sobrestimar la temperatura mientras que el geotermómetro de sílice amorfa tiende a subestimar. El geotermómetro de calcedonia proporciona el mayor número de estimaciones de temperatura con un error respecto a la temperatura medida inferior o igual a  $\pm 20^{\circ}\text{C}$ . En específico se contabilizan 100 aguas sobre un total de 332 aguas, mientras que el geotermómetro de sílice amorfa registra 71 aguas y el de cuarzo 17.

(a) Calcedonia



(b) Sílice Amorfa



(c) Cuarzo

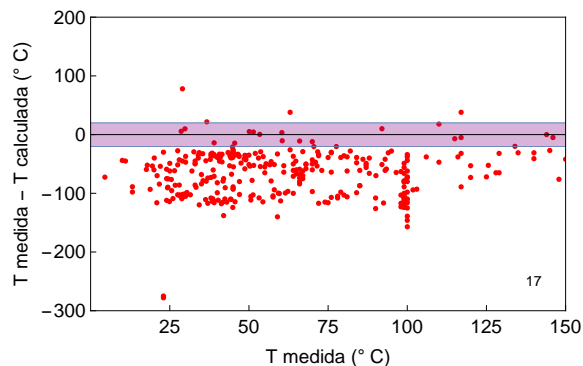
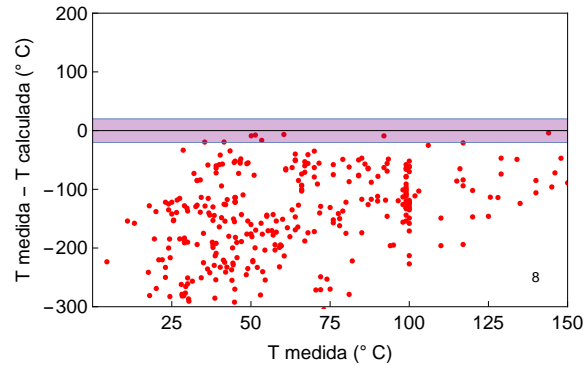


Figura 3.4: Diagramas de dispersión con los resultados obtenidos mediante los geotermómetros basados en la concentración de sílice según las ecuaciones 1.15, 1.14 y 1.16. La temperatura medida en pozo se representa en el eje x, y la diferencia  $T_{medida} - T_{calculada}$  ( $\Delta T$ ) en el eje y. El área sombreada representa un  $\Delta T$  de  $\pm 20$  grados y el número de aguas cuya estimación geotermométrica esta en este rango se encuentra en la esquina inferior derecha. Las figuras siguientes tienen el mismo formato.

Los resultados obtenidos con los geotermómetros Na/K de Giggenbach (1988) y de Fournier (1977) se visualizan de manera similar en la Figura 3.5. El número de aguas que caen dentro del rango  $\pm 20^{\circ}\text{C}$  es de 8 con el geotermómetro de Giggenbach (1988) y 15 para el de Fournier (1997), lo que es significativamente inferior al número proporcionado por los geotermómetros de sílica amorfa (71) y calcedonia (100), e incluso menor al de cuarzo (17). Estos geotermómetros de Na-K sobrestiman la temperatura del reservorio, y aún más cuando son aplicados a aguas con temperaturas inferiores a los  $100^{\circ}\text{C}$ : conforme las temperaturas medidos decrecen, se presenta un mayor número de aguas con una sobrestimación  $\gg 100^{\circ}\text{C}$ .

(a) Na/K Giggenbach



(b) Na/K Fournier

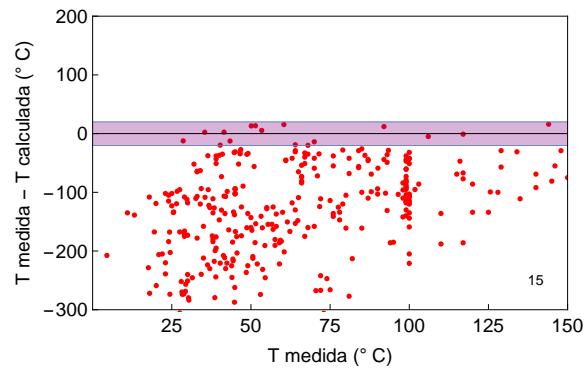


Figura 3.5: Diagramas de dispersión con los resultados obtenidos mediante la aplicación de los geotermómetros de Na/K.

### 3.2.2. Aplicación de geotermometría multicomponente

Se presentan de manera similar a la sección anterior, los diagramas de dispersión obtenidos al aplicar a la base de datos el método geotermómetro multicomponente con el programa GeoT. Se muestra en la Figura 3.6 los diagramas obtenidos al procesar la base de datos con GeoT fijando la concentración de aluminio con el método FIXAL utilizando los minerales caolinita, microclina, montmorillonita sódica y albita.

El mayor número de aguas cuya estimación de temperatura cae dentro del rango  $\pm 20^{\circ}\text{C}$  se obtiene con la albita y es de 100, mientras que los resultados que se obtienen con los minerales microclina, caolinita y montmorillonita sódica son 86, 20 y 58 respectivamente. Por lo tanto el mejor resultado obtenido con GeoT es idéntico al obtenido con el geotermómetro de calcedonia. En los cuatro casos casos, la mayoría de las aguas cuya estimación de temperatura esta fuera del rango aceptado, tienen temperaturas sobrestimadas.

Como se menciona en la metodología la temperatura de equilibrio obtenida por GeoT para cada agua se obtuvo considerando 5 de los minerales de la lista completa cuyas curvas de índice de saturación presenten el mejor agrupamiento, es decir los minerales para los cuales los valores estadísticos son mínimos en la temperatura calculada por GeoT. En la Figura 3.6 se presenta el conteo de veces en las que GeoT considera cada mineral de la lista para la simulación que considera el método FIXAL con la albita.

El mineral montmorillonita sódica, un tipo de arcilla, presenta el mayor conteo (229), seguido por la zeolita cálcica laumontita (213), las arcillas montmorillonitas potásica(194) y cálcica (181) y el feldespato potásico microclina (166). La calcedonia aparece 137 veces, mientras su polimorfo la sílice amorfa tiene el menor conteo de la lista de minerales con 48. Las zeolitas clinoptinolita sódica y potásica, estilbita y heulandita tienen contenidos intermedios de 110, 111, 104 y 99 respectivamente. Y finalmente la arcilla caolinita tiene un conteo bajo similar a la sílice amorfa de 63.

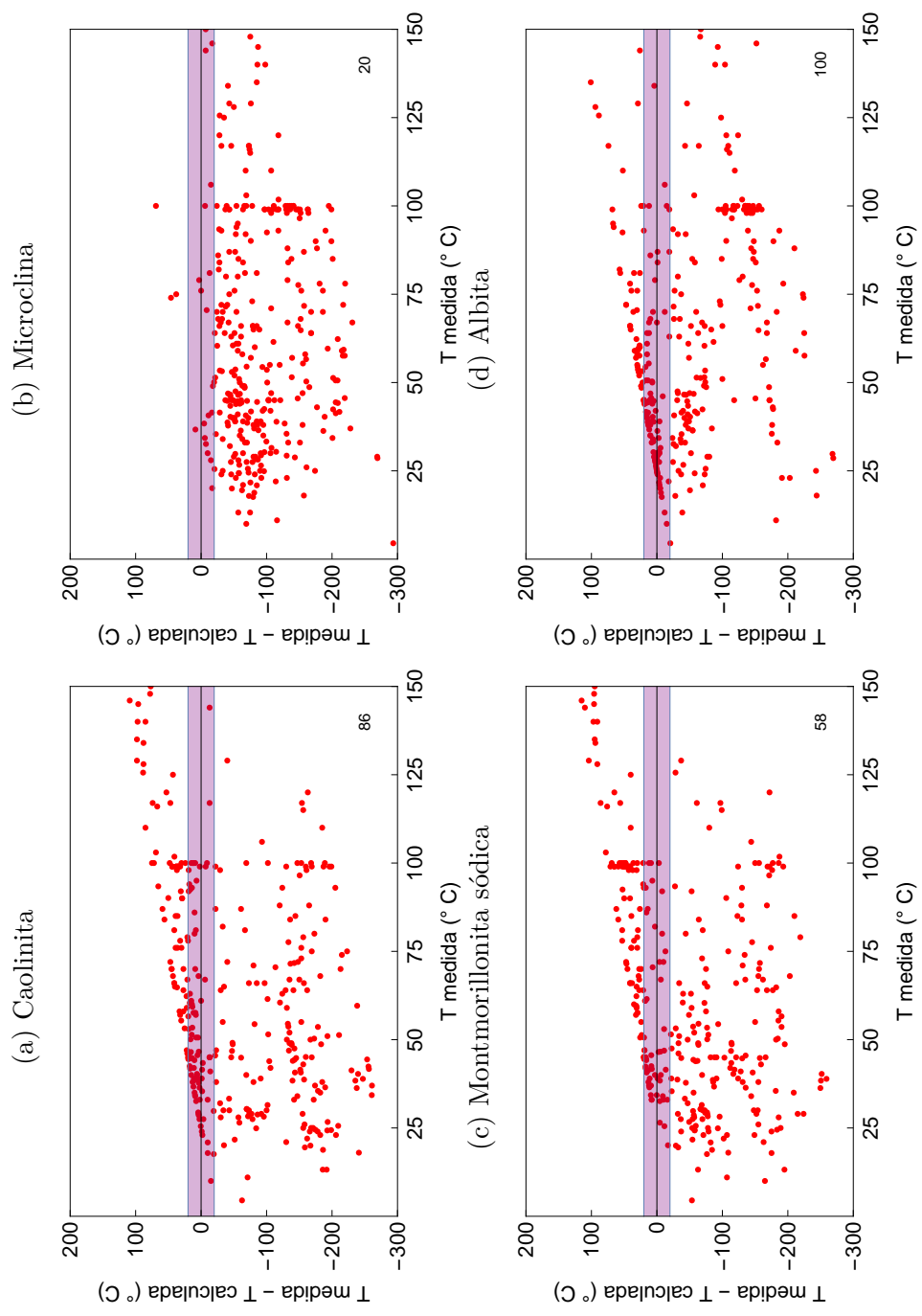


Figura 3.6: Diagramas de dispersión con los resultados obtenidos mediante la aplicación de GeoT y el método de fijación de aluminio FIXAL con distintos minerales.



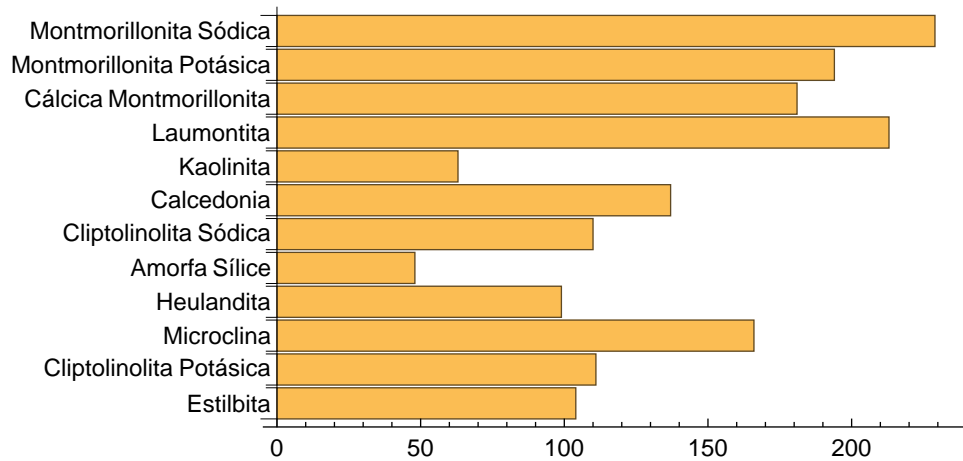


Figura 3.7: Histograma con el conteo de minerales usados por GeoT considerando el método FIXAL con el mineral albita.

En la gráfica 3.8 se presentan los resultados obtenidos con simulaciones donde la concentración de aluminio es fija, de  $10^{-10}$  a  $10^{-6}$  en mol/L, con incrementos logarítmicos. Se observa que a medida que aumenta la concentración de aluminio, el rango de temperatura en el que un mayor número de aguas caen dentro del  $\pm 20^\circ\text{C}$  se desplaza hacia temperaturas más altas. En el Figura 3.8f se presentan los resultados de las diferentes concentraciones de aluminio y se observa de manera evidente este desfasamiento de la estimación de la temperatura.

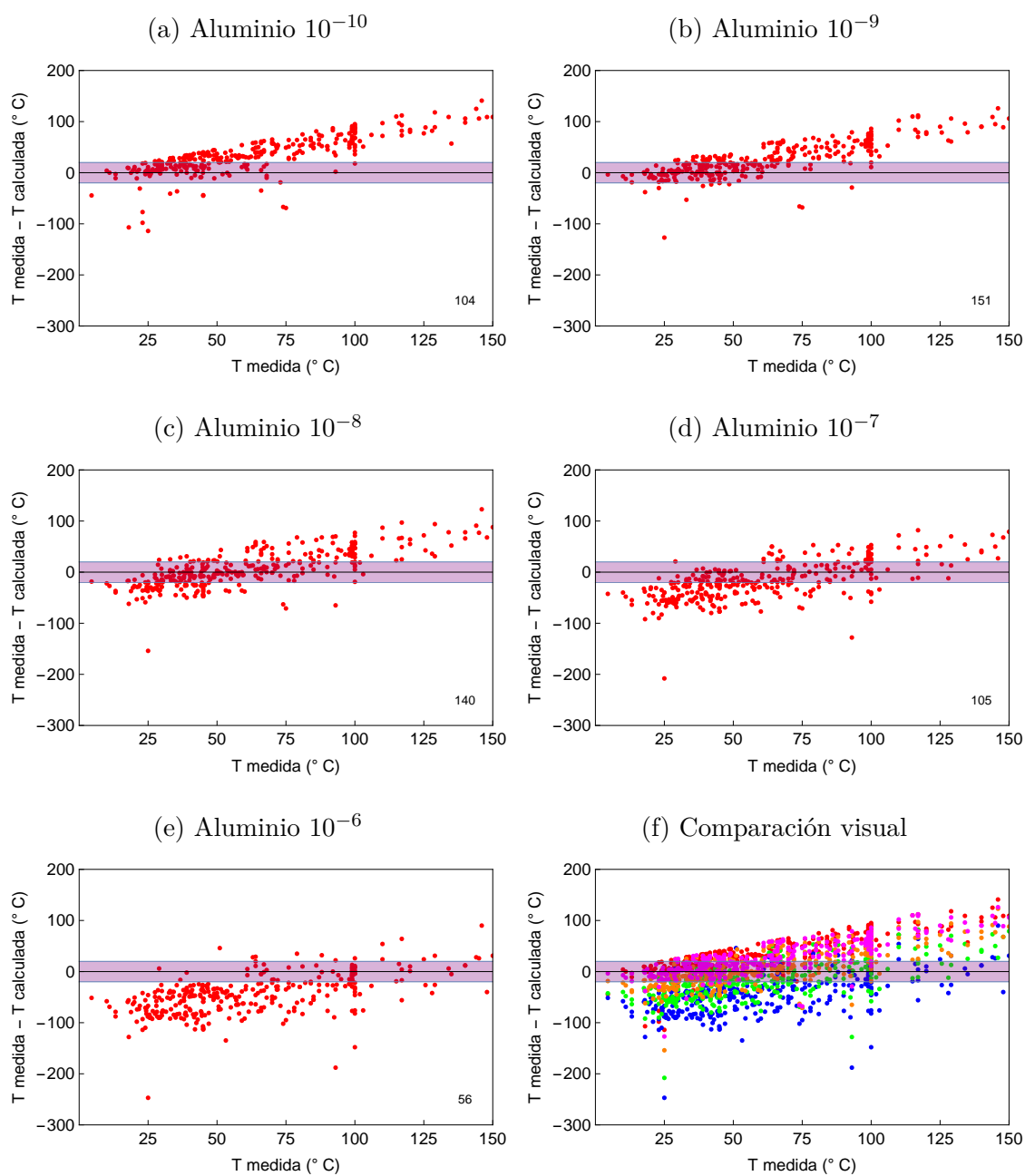


Figura 3.8: Diagramas de dispersión con los resultados obtenidos mediante la aplicación de GeoT fijando la concentración de aluminio en mol/L con intervalos logarítmicos. La gráfica f concentra los resultados de las gráficas anteriores.

Tomando en cuenta la sensibilidad de la temperatura estimada en función de la concentración del aluminio, como se demostró anteriormente se investigaron métodos de optimización de la concentración del aluminio.

En una primera etapa, para demostrar que una estimación correcta de las concentraciones en aluminio es vital para un buen funcionamiento de GeoT, se realizó una optimización considerando la temperatura medida del reservorio como un valor conocido. Se creó un algoritmo que selecciona la concentración en aluminio que minimice la diferencia entre la temperatura medida y la calculada con GeoT, usando los mismos intervalos de concentración de aluminio presentados en la gráfica 3.8. En la gráfica 3.9 se presenta este escenario. Se observa que más del 90 % de las aguas la estimación de temperatura presenta un error dentro del rango aceptado. Sin embargo este método de optimización no es válido dado que se toma por conocida la temperatura del reservorio.

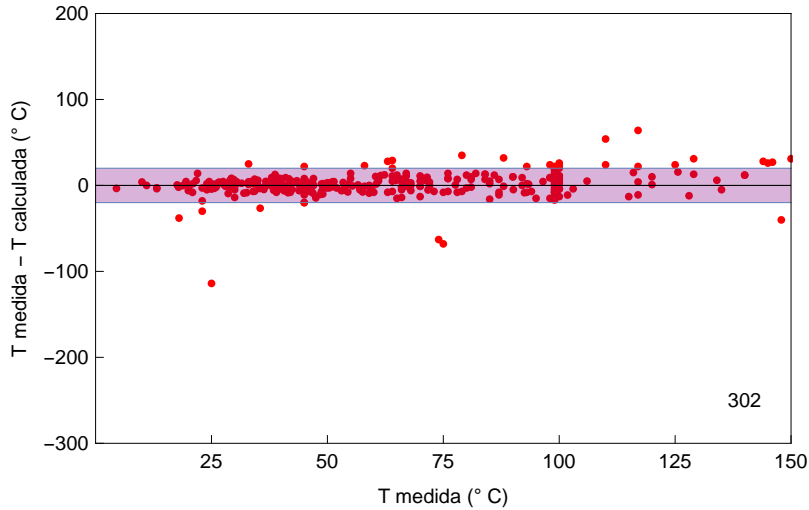


Figura 3.9: Diagrama de dispersión de los resultados obtenidos mediante la aplicación de GeoT y un método de optimización que se basa en la minimización de la diferencia entre la temperatura medida y la temperatura calculada.

En la segunda etapa, se realizó una optimización basada en el método de Spycher et al. (2014) que consiste en minimizar la mediana de los índices de saturación de los minerales al variar el valor de algún parámetro que en este caso es la concentración de aluminio. En la gráfica 3.10 se presentan los resultados obtenidos con esta optimización variando la concentración de aluminio en un rango de  $10^{-10}$  a  $10^{-6}$  con 9 intervalos logarítmicos. Sin embargo el método no permite aumentar el número

de resultados certeros, al otorgar 91 estimaciones dentro del rango de temperatura aceptado.

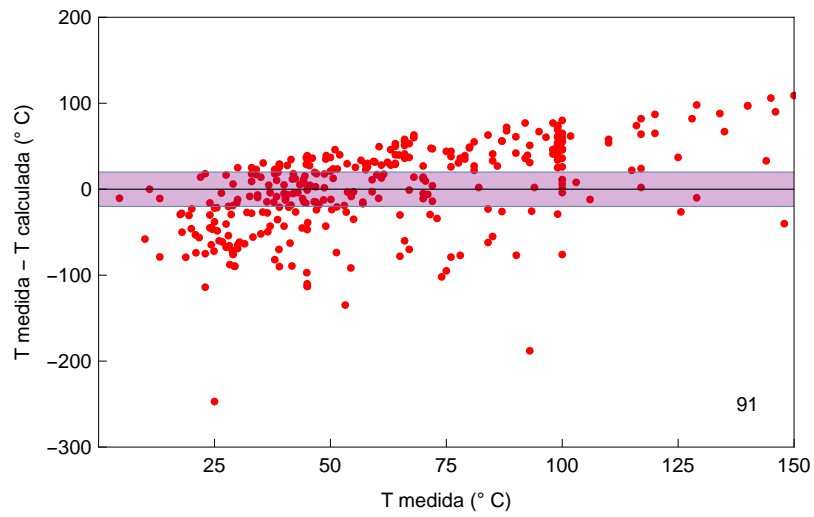


Figura 3.10: Diagrama de dispersión de aguas analizadas optimizando la concentración de aluminio para reducir la media. Diagrama de dispersión de los resultados obtenidos mediante la aplicación de GeoT y el método de optimización del aluminio basado en la minimización de mediana de los índices de saturación.

# Capítulo 4

## Discusión de resultados y conclusiones

### 4.1. Impacto de la mineralogía y condiciones cinéticas

Con el programa TOUGHREACT se simularon reacciones de metasomatismo ácido involucrando los minerales paragonita, muscovita y caolinita para simular concentraciones disueltas en Na y K controladas por minerales distintos a la albita y microclina, y evaluar la respuesta de los geotermómetros.

A lo largo del recorrido la acidez del fluido se neutraliza progresivamente de acuerdo a las reacciones 1.8 y 1.9. El fluido alcanza el equilibrio químico con los 3 minerales involucrados en las reacciones de metasomatismo y con la calcedonia a partir de 500 m de distancia. Por lo tanto las temperaturas estimadas por GeoT con las composiciones químicas de aguas muestreadas a partir de ese punto y hasta el final del reservorio son de 150 °C lo que corresponde exactamente a la temperatura de la simulación. A los 250 m el fluido solo ha alcanzado el equilibrio con 3 de los 4 minerales (calcedonia, muscovita y caolinita). A esta distancia GeoT logra estimar de manera certera la temperatura del reservorio (150 °C), lo que indica que GeoT tiene la capacidad de estimar correctamente la temperatura en condiciones de equilibrio parcial o cuasi-equilibrio. Sin embargo en los 100 primeros metros del reservorio la temperatura estimada por GeoT oscila entre 151 °C y 233 °C, dado que los minerales no han alcanzado el equilibrio con el fluido a excepción de la calcedonia. Esta observación demuestra la limitación de cualquier método geotermométrico, pues si

no hay equilibrio entre el fluido y los minerales no se puede estimar la temperatura de equilibrio.

La calcedonia se mantiene al equilibrio en todo el reservorio debido a que su solubilidad no se ve afectada por los cambios de pH. Se sabe que en un rango de pH 0 a 8 la solubilidad de los polimorfos de sílice no son sensibles a la acidez del agua (Alexander et al., 1954; Rimstidt y Barnes, 1980, Rimstidt, 1997). Por esta misma razón el geotermómetro de calcedonia ofrece una estimación exacta de temperatura cuando se aplica a cualquier agua del reservorio. Los geotermómetros de cuarzo y sílice amorfa sobrestiman y subestiman la temperatura respectivamente dado que el cuarzo y la sílice amorfa están fuera de equilibrio en el sistema pues no fueron considerados en la simulación.

Cuando se aplican los geotermómetros de Na/K los resultados sobrestiman significativamente la temperatura en los primeros 500 m y la subestiman en el resto del reservorio. En este caso, estos geotermómetros son poco certeros pues están basados en los minerales albita y microclina que no fueron considerados en la simulación. Esta observación confirma la poca confiabilidad de los geotermómetros Na/K en sistemas de baja temperatura dado que el cociente de Na/K puede ser controlado por minerales distintos.

Es importante notar que a pesar de ofrecer estimaciones certeras en esta simulación, el geotermómetro de calcedonia debe ser utilizado cautelosamente al igual que los otros geotermómetros basados en la concentración de sílice, ya que sin conocimiento previo de las condiciones de temperatura no se puede saber cual polimorfo de sílice controla la concentración en sílice disuelta.

GeoT tiene la capacidad de lidiar con ese problema mediante el análisis estadístico de las curvas de índices de saturación. En el caso de no conocer los minerales presentes en el sistema y por lo tanto especificar una lista de minerales de baja y alta temperatura, GeoT puede buscar automáticamente una lista reducida de minerales que presenten el mejor agrupamiento de sus curvas de índices de saturación en una cierta temperatura. Este escenario se demostró en la Figura 3.3.

## 4.2. Efectividad de los geotermómetros e importancia del aluminio

Del análisis de la base de datos de Kühn (2004) se discuten la efectividad de cada tipo de geotermómetro y la importancia del aluminio para el método multicomponente.

El geotermómetro de cuarzo ofrece un número bajo de estimaciones dentro del rango de temperatura definido ( $\pm 20^\circ\text{C}$ ) de 5%. Esto se debe a que el cuarzo suele ser estable en condiciones de alta temperatura. En temperaturas menores a  $140^\circ\text{C}$  la calcedonia tiene la mayor estabilidad de los tres minerales de sílice y controla la concentración de sílice disuelto (Fournier, 1985), esto se refleja por un porcentaje mayor de aciertos (30%) por parte del geotermómetro de calcedonia. La sílice amorfa es un polimorfo de sílice estable en temperaturas aun más bajas, lo que se traduce en el porcentaje intermedio de aciertos (21%) del geotermómetro de sílice (Alexander et al., 1954; Rimstidt y Barnes, 1980; Rimstidt, 1997).

La aplicación de los geotermómetros de Na/K de Giggenbach (1988) y de Fournier (1979) presenta los resultados más bajos con porcentajes de efectividad con 2.5% y 4.5% respectivamente. Esto se debe a que los minerales considerados para la formulación de estos geotermómetros, es decir albita y microclina, tienden a ser alterados en minerales secundarios debido a reacciones de metasomatismo (véase 1.3) como se demostró en la simulación numérica. Otra razón es que debido a cinéticas de reacciones más lentas en condiciones de baja temperatura es probable que los minerales albita y microclina, en caso de estar presentes, no hayan alcanzado el equilibrio químico.

Los resultados obtenidos con la geotermometría multicomponente usando GeoT son altamente dependientes de la concentración de aluminio disuelto. Debido a que la base de datos de Kühn (2004) no contiene esta información, se implementaron varias metodologías para obtenerla.

En una primera etapa, se fijó la concentración de aluminio con el método FIXAL de Pang and Reed (1998) y se obtuvo el mayor porcentaje de éxito (30%) cuando se usa el mineral albita y el menor usando el mineral microclina (6%). Estos resultados refuerzan la importancia de la elección del mineral para este método.

Al usar varias concentraciones fijas de aluminio se observó que las estimaciones de temperatura se desplazaban (Figura 3.8): a mayor concentración de aluminio,

mayor temperatura estimada. Este desplazamiento es similar al desplazamiento que ocurre cuando se reconstituye la química de un agua afectada por cierto factor de dilución (Reed and Spycher, 1984). Cabe mencionar que en este trabajo no se ha considerado la reconstitución química del fluido cuya composición química pudo verse afectada por la dilución o la ebullición. Por lo tanto, al optimizar el aluminio también se puede estar, de manera indirecta, compensando estos parámetros.

En la Figura 3.9 se presentaron resultados obtenidos con un método que optimiza la concentración de aluminio mediante la minimización de la diferencia entre la temperatura medida y la obtenida por GeoT. Aunque este resultado no es muy significativo dado que requiere de conocer la temperatura del reservorio, realza la importancia de la concentración de aluminio sobre la estimación de temperatura mediante el método multicomponente.

Otro método considerado para definir la concentración de aluminio fue usando varias concentraciones fijas en aluminio y el método de minimización de la mediana de las curvas de índices de saturación (Figura 3.10). Sin embargo, se obtuvieron un número menor de resultados acertados que en los análisis anteriores (27%).

### 4.3. Conclusiones generales y recomendaciones

Se demostró a través de este estudio que los geotermómetros más adecuados para estimar la temperatura de reservorios geotérmicos de baja temperatura son la calcedonia y el método multicomponente. Sin embargo, estos geotermómetros alcanzaron solamente un 30% de eficacia. A pesar de que estas eficacias sean bajas, son significativamente superiores a la eficacia de los geotermómetros de Na/K que es de 5%. A través de este trabajo se hizo evidente que ningún método ofrece una tasa de estimaciones correctas alta, y por lo tanto se recomienda interpretar las estimaciones de temperatura por parte de los geotermómetros de solutos en condiciones de baja temperatura con cautela.

La baja eficacia de los geotermómetros en condiciones de baja temperatura se puede deber a las siguientes razones.

1. Si el fluido geotérmico no está en condiciones de equilibrio o cuasi-equilibrio con los minerales ningún método geotermométrico es capaz de estimar la temperatura.



2. Durante el análisis de la base de Kühn (2004) no se aplicaron métodos de reconstrucción química, es decir que no se tomaron en cuenta posibles factores de dilución, mezcla y pérdida de vapor. Un análisis más detallado que considere estos parámetros permitiría probablemente una mejora de las estimaciones geotermométricas por parte del método multicomponente y el geotermómetro de calcedonia.
3. Es posible que en ciertos casos la temperatura medida en el pozo sea inferior a la temperatura real del reservorio debido a que la temperatura medida generalmente no corresponde a la temperatura estabilizada del pozo (Wong-Loya et al., 2012).

Se demostró que el método multicomponente presenta como ventaja sobre el geotermómetro de calcedonia es que a través de su método de minimización no requiere un conocimiento previo de las condiciones de temperatura del reservorio. Para estimar la concentración en aluminio disuelto, parámetro de gran importancia para el método multicomponente, se recomienda aplicar el método FIXAL con el mineral albita dado que presenta los mejores resultados. Finalmente es importante mencionar que los geotermómetros de Na/K tienden a sobrestimar la estimación de temperatura del reservorio, lo que puede llevar a conclusiones equivocadas en cuanto a la presencia de un reservorio de alta temperatura y a una toma de decisiones erróneas.

# Capítulo 5

## Bibliografía

- Alexander, G. B., Heston, W., and Iler, R. K. (1954). The solubility of amorphous silica in water. *The Journal of Physical Chemistry*, 58(6):453–455.
- Arnórsson, S., Sigurdsson, S., and Svavarsson, H. (1982). The chemistry of geothermal waters in iceland. i. calculation of aqueous speciation from 0 to 370 c. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(9):1513–1532.
- BGS (2016). British geological survey. <http://www.bgs.ac.uk/research/energy/geothermal/home.html>.
- Craig, H. (1961). Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 133(3465):1702–1703.
- Ellis, A. (1979). Chemical geothermometry in geothermal systems. *Chemical geology*, 25(3):219–226.
- Fournier, R. (1977). Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems. *Geothermics*, 5(1-4):41–50.
- Fournier, R. (1979). A revised equation for the na/k geothermometer. *Geothermal Resources Council Transactions*, 3:221–224.
- Fournier, R. (1985). The behavior of silica in hydrothermal solutions. *Reviews in Econ. Geol.*, 2:45–61.
- Fournier, R. and Potter, R. (1982). Revised and expanded silica (quartz) geothermometer. *Bull., Geotherm. Resour. Counc.(Davis, Calif.);(United States)*, 11(10).

- Fournier, R. and Truesdell, A. (1973). An empirical natural geothermometer for natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37(5):1255–1275.
- Giggenbach, W. (1997). The origin and evolution of fluids in magmatic-hydrothermal systems. *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, 3:737–796.
- Giggenbach, W. F. (1988). Geothermal solute equilibria. derivation of na-k-mg-ca geothermometers. *Geochimica et cosmochimica acta*, 52(12):2749–2765.
- GWW (2016). Geothermal worldwide inc. <http://www.geothermalworldwide.com/egs.html>.
- Kühn, M. (2004). *Reactive Flow Modeling of Hydrothermal Systems*. Springer Berlin Heidelberg.
- López-Hernández, A., García-Estrada, G., Aguirre-Díaz, G., González-Partida, E., Palma-Guzmán, H., and Quijano-León, J. L. (2009). Hydrothermal activity in the tulancingo–acoculco caldera complex, central mexico: exploratory studies. *Geothermics*, 38(3):279–293.
- Nicholson, K. (1993). *Geothermal Fluids, 263 pp.* Springer New York.
- Palandri, J. L. and Kharaka, Y. K. (2004). A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling. Technical report, DTIC Document.
- Palmer, C., Ohly, S., Smith, R., Neupane, G., McLing, T., and Mattson, E. (2014). Mineral selection for multicomponent equilibrium geothermometry. *GRC Transactions*, 38:453–459.
- Pang, Z.-H. and Reed, M. (1998). Theoretical chemical thermometry on geothermal waters: problems and methods. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(6):1083–1091.
- Peiffer, L., Wanner, C., Spycher, N., Sonnenthal, E., Kennedy, B., and Iovenitti, J. (2014). Optimized multicomponent vs. classical geothermometry: Insights from modeling studies at the dixie valley geothermal area. *Geothermics*, 51:154–169.
- Pollack, H. N., Hurter, S. J., and Johnson, J. R. (1993). Heat flow from the earth’s interior: analysis of the global data set. *Reviews of Geophysics*, 31(3):267–280.
- Pruess, K., Oldenburg, C., and Moridis, G. (1999). Tough2 user’s guide version 2. *Lawrence Berkeley National Laboratory*.

- Reed, M. and Spycher, N. (1984). Calculation of pH and mineral equilibria in hydrothermal waters with application to geothermometry and studies of boiling and dilution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(7):1479–1492.
- Reed, M. H. (1982). Calculation of multicomponent chemical equilibria and reaction processes in systems involving minerals, gases and an aqueous phase. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(4):513–528.
- Reed, M. H. (1997). Hydrothermal alteration and its relationship to ore fluid composition. *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, 3:303–365.
- Rimstidt, J. D. (1997). Quartz solubility at low temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(13):2553–2558.
- Rimstidt, J. D. and Barnes, H. (1980). The kinetics of silica-water reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(11):1683–1699.
- Spycher, N., Peiffer, L., Sonnenthal, E., Saldi, G., Reed, M., and Kennedy, B. (2014). Integrated multicomponent solute geothermometry. *Geothermics*, 51:113–123.
- Steeffel, C. I. and Lasaga, A. C. (1994). A coupled model for transport of multiple chemical species and kinetic precipitation/dissolution reactions with application to reactive flow in single phase hydrothermal systems. *American Journal of science*, 294(5):529–592.
- Tester, J. W., Anderson, B. J., Batchelor, A., Blackwell, D., DiPippo, R., Drake, E., Garnish, J., Livesay, B., Moore, M., Nichols, K., et al. (2006). The future of geothermal energy. *Impact of Enhanced Geothermal Systems (EGS) on the United States in the 21st Century*, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, page 372.
- Wong-Loya, J., Andaverde, J., and Santoyo, E. (2012). A new practical method for the determination of static formation temperatures in geothermal and petroleum wells using a numerical method based on rational polynomial functions. *Journal of Geophysics and Engineering*, 9(6):711.
- Xu, T., Spycher, N., Sonnenthal, E., Zhang, G., Zheng, L., and Pruess, K. (2011). Toughreact version 2.0: A simulator for subsurface reactive transport under non-isothermal multiphase flow conditions. *Computers & Geosciences*, 37(6):763–774.