

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA ENERGÍA - FUENTES RENOVABLES

Evaluación geoquimométrica de la composición de fluidos (elementos mayores y traza) para la exploración de sistemas geotérmicos ocultos: el caso de Acoculco, Puebla (México)

tesis que para optar por el grado de: Maestro en Ingeniería en Energía

> PRESENTA: GUSTAVO SANTOS RAGA

> > TUTOR PRINCIPAL

Dr. Edgar Rolando Santoyo Gutiérrez Instituto de Energías Renovables

TEMIXCO, MORELOS, DICIEMBRE DEL 2019



Universidad Nacional Autónoma de México



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. Pandarinath Kailasa
Secretario:	Dr. Enrique Portugal Marín
1er. Vocal:	Dr. Edgar Rolando Santoyo Gutiérrez
2do. Vocal:	Dr. Daniel Pérez Zárate
3er. Vocal:	M.C. Mirna Guevara García

La tesis se realizó en el Instituto de Energías Renovables, UNAM campus Morelos.

TUTOR DE TESIS:

Dr. Edgar Rolando Santoyo Gutiérrez Instituto de Energías Renovables

A mis padres: Eudosia Raga Silva y Arturo Santos Mis hermanos: Gabriela y Arturo Santos Raga Mis sobrinas: Maria Guadalupe y Nadia de Jesus Ramos Santos Por que mi familia es el motor y el tesoro más grande de mi vida, por su comprensión, apoyo y amor incondicional. En verdad, gracias.

"The man who closes his door to errors also closes it to truth"

 $Rabindraneth \ Tagore$

Agradecimientos

Se agradece al CeMIE-Geo (Proyecto 207032 CONACyT/SENER) el financiamiento otorgado para la realización de la presente tesis, a través del proyecto P09 "Desarrollo y aplicación de nuevos métodos avanzados en geoquímica de fluidos y alteración hidrotermal para la exploración de recursos geotérmicos".

Al CONACyT-SENER por el apoyo económico a través de la beca de Sustentabilidad Energética.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y al Instituto de Energías Renovables por haberme recibido como estudiante y por brindarme la formación en Energías Renovables.

A mi director de tesis, Dr. Edgar Rolando Santoyo Gutiérrez, por aceptar dirigir este proyecto, por su asesoria, enseñanza, dedicación e infinita paciencia.

A la M.C. Mirna Guevara García, por seguir brindándome el apoyo de siempre, por los consejos, correcciones y por su disponibilidad de siempre apoyarme.

A mis sinodales, el Dr. Pandarinath Kailasa, Dr. Daniel Pérez Zárate y Dr. Enrique Portugal, por sus acertados comentarios. Sin duda ayudaron a mejorar de manera sustancial el presente trabajo de tesis.

A todos mis compañeros del laboratorio de Exploración Geotérmica (América, Héctor, David, Agustín, Sergio, Diana y Karina) por su amistad, ayuda, consejo y por hacer de mi maestría una etapa mucho más agradable.

A mis compañeros y amigos de generacion, los papus (Huesos, Nairo, Donaldo, Alberto, Diego, Jacke, Pacheco y Ricardo) y las maribis (Sony y Eli) por tantas pláticas, risas y alcohol. Gracias por su amistad.

A mis hermanos de otra familia, que apesar de la distancia siempre estuvieron conmigo, gracias Lalo, Josué (vaquero) y Giss. Los quiero.

Índice general

Índice de figuras	VII
Índice de tablas	IX
Resumen	XI
Abstract	XIII
Introducción	1
1. Generalidades de la energía geotérmica	5
 1.1. Geotermia	5 9 12 16 16 18 22 22 22 26
 2. Exploración de sistemas geotérmicos ocultos 2.1. Herramientas convencionales de exploración	29 30 33 34 35 36
3. Marco geológico estructural y geofísico: Estado del arte. 3.1. Localización del área de estudios	39 . 39

	3.2. 3.3. 3.4.	2. Marco geológico estructural403. Marco geofísico404. Proyecto P09-CeMIEGeo48		
4.	. Metodología			
	4.1.	Geoquimiometría	54	
	4.2.	Análisis geoquimiométrico de fluidos	54	
		4.2.1. Hidrogeoquímica	54	
		4.2.1.1. Evaluación de la calidad v corrección del balance		
		iónico	54	
		4.2.1.2. Clasificación de aguas	57	
		4.2.1.3. Isotopos estables	58	
		4.2.1.4. Análisis y modelación geoquímica de tierras raras	58	
		4.2.2. Gases geotérmicos	59	
		4.2.2.1. Origen	59	
		4.2.2.2. Geotermometría	60	
	4.3.	Análisis geoquimiométrico de rocas	61	
		4.3.1. Alteración hidrotermal	61	
		4.3.2. Análisis de tierras raras	62	
			-	
5.	6. Resultados y discusión65			
	5.1.	Hidrogeoquímica	65	
		5.1.1. Clasificación de aguas	66	
		5.1.2. Isotopos estables \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots	68	
		5.1.3. Elementos traza \ldots	69	
		5.1.3.1. Tierras raras	72	
	5.2.	Geoquímica de gases	86	
		5.2.1. Origen	87	
		5.2.2. Geotermometría	89	
	5.3.	Geoquímica de rocas	91	
		5.3.1. Alteración hidrotermal	91	
		5.3.2. Tierras raras	93	
6.	Con	clusiones	97	
А.	Para	metros físico-químicos de muestras de agua del CCA	L01	
В.	Quí	nica de elementos mayores de muestras de agua del CCA 1	103	
C.	C. Química de elementos mayores de muestras de gases del CCA 105			
D.	Quí	nica de elementos mayores de muestras de rocas del CCA 1	107	

E. Concentración de Tierras raras en muestras de roca del CCA	109
F. Fórmula química de los minerales analizados	113
Bibliografía	115

Índice de figuras

1.1.	Modelo conceptual de un reservorio convectivo	9
1.2.	Modelo esquemático de una planta de flasheo	11
1.3.	Modelo esquemático de una planta de ciclo binario	12
1.4.	Los 10 paises con mayor capacidad geotérmica instalada	16
1.5.	Porcentaje de crecimiento de la capacidad geotérmica instalada a	
	nivel mundial	18
1.6.	Diagrama de Lindal para uso en cascada de fluidos geotérmicos	
	residuales	19
1.7.	Usos directos: capacidad instalada y utilización anual	20
1.8.	Comparación mundial de los diversos usos directos de la energía	
	geotérmica	21
1.9.	Principales campos geotérmicos de México y zonas promisorias	23
9.1	Diagrama δD va $\delta^{18}O$ mostrando los diferentes tinos de esua	20
2.1.	Diagrama <i>ob</i> vs <i>o</i> O mostrando los diferences tipos de agua	32
3.1.	Mapa de localización del complejo volcánico de la caldera de Aco-	
	culco, Puebla	40
3.2.	Mapa geológico local del Complejo caldérico de Acoculco	42
3.3.	Columna litológica del pozo exploratorio EAC-1 del CCA	45
3.4.	Columna litológica del pozo exploratorio EAC-2 del CCA	46
3.5.	Mapa gravimétrico de anomalía de Bouguer del CCA	47
41	Metodología geoquímica integral de estudios relacionados con la in-	
1.1.	teracción fluido-roca	53
4.2.	Metodología utilizada para corrección del balance de cargas en mues-	00
1.2.	tras ácidas	56
4.3.	Corrección del balance de cargas en muestras ácidas.	57
5.1.	Diagramas de Shoeller modificados; muestra la concentración de	
	elementos mayores y traza	66
5.2.	Clasificación hidrogeoquímica con base en diagramas de Pipper	67

5.3.	Diagramas ternarios de cationes	68
5.4.	Diagrama bivariado de isótopos de δD vs $\delta^{18}O$ del complejo caldéri- co de Acoculco, Puebla.	69
5.5.	Diagramas ternarios de elementos conservativos	70
5.6.	Mapa geográfico de la caldera de Acoculco, con sus principales sis- temas de fallas, la localización de los sitios de muestreo y la concen-	
	tración de Rb en fluidos	71
5.7. 5.8.	Diagramas de concentración de REE normalizado a condrita Matrices de correlación para los elementos cuantificados en fluidos	73
	muestreados en el comlejo caldérico de Acoculco	74
5.9.	Variaciones de los índices de saturación mineral con respecto al con- tenido de REE a una temperatura de 25°C en las zonas promisorias	
	de Acoculco.	76
5.10.	Indices de saturación mineral de las zonas promisorias del CCA a	
	$25^{\circ}C$	77
5.11.	Especiación acuosa de los elementos de REE a 25°C en las zonas de estudio de la caldera de Acoculco, Pue	79
5.12.	Variaciones de los índices de saturación mineral con respecto al con-	
	tenido de REE a una temperatura de 50°C	80
5.13.	Indices de saturación mineral de las zonas promisorias del CCA a 50° C	81
5.14.	Especiación acuosa de los elementos de REE a 50°C en las zonas de estudio de la caldera de Acoculco, Pue	82
5.15.	Variaciones de los índices de saturación mineral con respecto al con-	
	tenido de REE a una temperatura de 100°C	83
5.16.	Indices de saturación mineral de las zonas promisorias del CCA a 100°C	84
5.17.	Especiación acuosa de los elementos de REE a 100°C	86
5.18.	Concentración de los gases mayores de muestras del CCA	87
5.19.	Diagrama ternario He , N_2 v Ar	88
5.20.	Temperaturas calculadas mediante geotermómetros de gases para	
	muestras recolectas en la CCA	89
5.21.	Mapa interpolado de valores de temperatura obtenidos con el geo-	
	termómetro propuesto por Acevedo-Anicasio et al. (2019)	90
5.22.	Indice de alteración químico para la evaluación del grado de altera-	
	ción hidrotermal.	91
5.23.	Probabilidad acomulada del parámetro LOI	92
5.24.	Diagramas de concentración de REE normalizados a condrita con	
	respecto a la composición de las rocas	94

Índice de tablas

1.1.	Clasificación de sistemas geotérmicos	6
1.2.	Capacidad instalada, generación eléctrica y predicción al 2025 y 2040 Capacidad efectiva y preducción anual reportada por el Balance	17
1.3.	Nacional de Energía	24
1.4.	Proyectos renovables de CFE en estudio	24
1.3.	México hasta 31 de Diciembre del 2013	27
2.1. 2.2.	Elementos mayores presentes en fluidos geotérmicos	31
	COS	33
3.1.	Formaciones geológicas del CCA.	43
3.2.	Formaciones geológicas del CCA (parte 2)	44
4.1.	Clasificación y número de muestras analizadas	52
4.2.	turas de reservorio en el área del CCA	61
5.1.	Lista de geotermómetros aplicados para estimar las temperaturas de reservorio en el CCA.	90
A.1.	Parámetros fisicoquímicos de muestras (compiladas de la biblio-	
	grafía) de solutos recolectadas dentro de la Caldera de Acoculco, Puebla, México	101
B.1.	Elementos mayores de muestras de solutos en mg/L	103
C.1.	Composición química de gases en $\%$ <i>mol.</i>	105
D.1.	Composición química de las rocas en %	107
D.1.	Continuación de tabla anterior	108

E.1.	Concentración de REE en ppm
E.1.	Continuación de tabla anterior
E.1.	Continuación de tabla anterior
F.1.	Tabla de con la fórmula química de los minerales presentes durante
	las especiaciones químicas a 25°, 50° y 100°. $\dots \dots \dots$

Resumen

Los sistemas geotérmicos ocultos se caracterizan principalmente por la ausencia de manifestaciones térmicas en superficie, derivada de la escasa o prácticamente nula permeabilidad de las rocas suprayacentes. En el presente trabajo se implementaron nuevos métodos geoquímicos de exploración para estos tipos de sistemas, basados en el análisis de la composición química de los elementos traza de fluidos geotérmicos y muestras de roca, recolectados dentro del sistema geotérmico promisorio de la caldera de Acoculco, con el objetivo de poder determinar las principales firmas geoquímicas y procesos de interacción fluido-roca característicos del sistema.

Se realizó el análisis de un total de 78 muestras de manantiales, 50 de emanaciones de gas frío y 110 muestras de rocas con diferente composición mineralógica. Los resultados de hidrogeoquímica indican la presencia de aguas de tipo cálcico sulfatadas y cálcico bicarbonatadas. En lo que respecta a la composición de elementos traza, las zonas con manantiales de pH más ácido mostraron una mayor concentración de Tierras Raras (REE; por su acrónimo en inglés) que las zonas con manantiales con pH más neutro. Con base en la modelación geoquímica, se determinaron los índices de saturación de las principales fases minerales (Al, Fe y F) que controlan la concentración de las tierras raras en los manantiales mas ácidos. La especiación de complejos de REE indica que la presencia de complejos de $LnSO_4^+$ y los iones libres (Ln^{3+}) son dominantes en la zona de Alcaparrosa (AP). Para la zona de Los Azufres (AZ) donde los fluidos son ligeramente menos ácidos (> 3.5) los complejos de fluoruros (LnF^-) alcanzan un porcentaje (> 10)considerable de complejación.

El análisis geoquímico de los gases determinó que el origen de algunas de las emanaciones de gas es cortical. En lo que respecta a la geotermometría de gases, los resultados obtenidos determinaron temperaturas de yacimiento de $\sim 300^{\circ}$ C.

Para el caso de las muestras de roca, se evaluó el grado de alteración hidrotermal y los procesos de fraccionamiento de las REE, determinando un mayor proceso de enriquecimiento de Tierras Raras Ligeras (LREE; por su acrónimo en inglés) con respecto a las Tierras Raras Pesadas (HREE; por su acrónimo en inglés).

Con base en los resultados obtenidos, se denota la importancia de aplicar una metodología geoquímica integral para comprender los procesos de interacción agua-roca que se desarrollan en un sistema geotérmico no convencional.

Abstract

The hidden geothermal systems are characterized mainly by the absence of thermal manifestations on the surface, derived from the scarce or practically zero permeability of the overlying rocks. In the present work, new geochemical exploration methods were implemented for these types of systems, based on the analysis of the chemical composition of the trace elements of geothermal fluids and rock samples, collected within the Acoculco geothermal system, with the objective of being able to determine the main geochemical signatures and fluid-rock interaction processes characteristic of the system.

A total of 78 spring samples, 50 cold gas emanations and 110 rock samples with different mineralogical compositions were performed. Hydrogeochemical results indicate the presence of calcium-sulfated and calcium-bicarbonate waters. Concerning the composition of trace elements, areas with more acidic pH springs showed a higher concentration of Rare Earths (REE) than areas with springs with more neutral pH. Based on geochemical modeling, saturation rates of the main mineral phases (Al, Fe, and F) that control the concentration of rare earths in the most acidic springs were determined. The speciation of REE complexes indicates that the presence of $LnSO_4^+$ complexes and free ions (Ln_3^+) are dominant in the Alcaparrosa (AP) area. For the area of Los Azufres (AZ) where the fluids are slightly less acidic (> 3.5) the fluoride complexes (LnF^-) reach a considerable percentage (> 10) of complexation.

The geochemical analysis of gases determined that the origin of some of the gas emissions is cortical. With regard to gas geothermometry, the results obtained determined reservoir temperatures of $\sim 300^{\circ}$. In the case of rock samples, the degree of hydrothermal alteration and the fractionation processes of the REE were evaluated, determining a greater enrichment processes for Light Rare Earths (LREE) than for Heavy Rare Earths (HREE).

Based on the results obtained, the importance of applying an integral geochemical methodology to understand the water-rock interaction processes that are developed in an unconventional geothermal system is denoted.

Introducción

Actualmente, México ocupa el sexto lugar a nivel mundial en producción de energía eléctrica a través de energía geotérmica con una capacidad eléctrica instalada de ~ 956 MW, (Gutiérrez-Negrin, 2019). Repartido entre los campos hidrotermales de Cerro prieto (570 MW) y las Tres Vírgenes (10 MW) en Baja California, Los Azufres en Michoacán (247 MW), Humeros (94 MW) en Puebla y Domo de San Pedro (35 MW) en Nayarit.

La presente investigación hace referencia al estudio de un sistema geotérmico no convencional como es el caso del Complejo Caldérico de Acoculco (CCA), Pue., localizado en la sección oriental del Cinturón Volcánico Trans-Mexicano (CVTM), a 85 km de la ciudad de Puebla y a 130 km al NE de la Ciudad de México, muy cerca del límite con la Sierra Madre Oriental (Viggiano-Guerra et al., 2009). Esta sección oriental del CVTM está caracterizada por la presencia de estratovolcanes andesíticos-dacíticos, conos de escoria, volcanes tipo escudo y algunos domos de composición calco-alcalina (López-Hernández et al., 2009).

Dentro de los primeros estudios realizados para determinar el potencial geotérmico del CCA, se realizó la perforación de los pozos exploratorios EAC-1 y EAC-2 en 1995 y 2008 respectivamente, por parte del Departamento de Exploración Geotérmica de Comisión Federal de Electricidad (CFE). Por medio de información obtenida de los registros geofísicos de pozos y núcleos de perforación, se estimaron temperaturas por encima de los 300°C y se detectaron zonas de intenso fracturamiento a distintas profundidades, parcialmente selladas por minerales hidrotermales como la pirita, cuarzo y calcita (Gamma et al., 1995; Pulido et al., 2011). De acuerdo con los datos obtenidos (altas temperaturas y escasa o casi nula permeabilidad), se clasificó la zona geotérmica de Acoculco como un Sistema Geotérmico de Roca Seca Caliente (*Hot Dry Rock*, HDR por sus siglas en inglés), sistemas donde es necesario aplicar técnicas no convencionales para su estudio y explotación (Lorenzo Pulido et al., 2011). Actualmente, el CCA sigue representando una zona de alto interés energético, susceptible a ser explotado mediante la instalación de una planta geotermoeléctrica. Esto sigue motivando al desarrollo estudios de diversas disciplinas: (i) geológicos; como el propuesto por Avellán et al. (2018), en el cual expone la caracterización geológica, geocronológica y mineralógica de las formaciones rocosas que integran al CCA, (ii) geoquímicos; relacionados al análisis de composición química de muestras de roca y fluidos, evolución magmática, procesos de fraccionamiento y alteración hidrotermal (Quinto et al., 1995; Avellán et al., 2018; Sánchez-Córdova et al., 2019).

Con base en lo anteriormente expuesto, el presente trabajo de investigación fue realizado con el objetivo de implementar una metodología geoquímica integral, necesaria en el estudio de este tipo de sistemas geotérmicos no convencionales, aplicando la propuesta de Libbey y Williams-Jones (2016); metodología que propone una serie de estudios integrales, considerando a los principales actores que intervienen en los diferentes procesos de interacción agua-roca.

Objetivo general

Integrar y analizar la química de solutos, gases y rocas por medio de una metodología geoquimiométrica, para evaluar y determinar procesos de interacción fluido-roca en el sistema geotérmico promisorio de la caldera de Acoculco, Puebla.

Objetivos específicos

- Recopilar información previa reportada en la literatura, relacionada con la química de solutos, gases y rocas del sistema geotérmico de Acoculco.
- Integrar la información obtenida durante la recopilación bibliográfica con los resultados de los análisis químicos de muestras de fluidos y rocas adquiridos durante las campañas de muestreo en la zona de Acoculco dentro del marco del proyecto CeMIEGeo P09.
- Realizar corrección del balance de cargas en aguas sulfatadas ácidas a través del uso de modelado geoquímico.
- Caracterizar y clasificar geoquímicamente los fluidos geotérmicos con base en la isotopía y el análisis de los componentes mayoritarios.
- Estimar la temperatura de reservorio mediante el uso de geotermómetros de gases.
- Realizar modelación geoquímica para evaluar los procesos de fraccionamiento de las tierras raras en fluidos ácidos sulfatados.

- Determinar los procesos de fraccionamiento de tierras raras en muestras de roca.
- Tipificar la existencia de firmas geoquímicas correlacionadas entre las zonas promisorias estudiadas.

Justificación

Actualmente, la energía geotérmica representa una opción de alto potencial para la producción de energía eléctrica de forma limpia y sustentable, trayendo consigo grandes beneficios como reemplazo de energéticos fósiles, desarrollo tecnológico, menor impacto ambiental y la diversificación de las fuentes productoras de energía en el país. Actualmente, Hasta julio del 2019 la capacidad instalada de generación de energía eléctrica a través de plantas geotérmicas en todo el mundo, se reportó con un valor de 14,900 MW (ThinkGeoenergy, 2019). Esta cifra representa alrededor del 0.4% del total de energía eléctrica generada en el mundo, sólo con la explotación de sistemas geotérmicos hidrotermales los cuales se caracterizan por la presencia de un reservorio hidrotermal, altas temperaturas y alta permeabilidad. Este tipo de sistemas representan solo una pequeña fracción de toda la energía térmica disponible en la Tierra (Santoyo-Gutiérrez y Torres-Alvarado, 2010). Una fuente de energía geotérmica con gran potencial son los Sistemas Geotérmicos de Roca Seca Caliente los cuales son mucho más abundantes que los hidrotermales (Brown et al., 1966). Estos sistemas se caracterizan por presentar muy altas temperaturas a unos pocos kilómetros de profundidad, aunque en ambientes geológicos con baja porosidad y nula permeabilidad, impidiendo así que existan condiciones favorables para la realización de una explotación convencional. Cabe mencionar que con la ayuda de técnicas no convencionales estos sistemas representarían una fuente prácticamente inagotable de energía (MIT, 2006).

Entre las técnicas no convencionales de exploración, se encuentra el estudio del fraccionamiento de los elementos traza (conservativos, Tierras raras, etc.), los cuales han sido utilizados en el análisis de procesos de alteración hidrotermal en sistemas geotérmicos de alta temperatura (Torres-Alvarado et al., 2007; Pandarinath et al., 2008). Dentro de los elementos traza, el grupo de las Tierras raras es el que más ha sido utilizado como trazadores geoquímicos naturales. Debido principalmente a la semejanza de los elementos constituyentes de este grupo, por ejemplo, radios iónicos y estados de valencia (Monecke et al., 2011). Con base en estas características únicas de las REE, es que se puede obtener información valio-sa para el entendimiento de los procesos de interacción agua-roca dominantes en los sistemas geotérmicos, reconstruyendo así la historia geoquímica de las rutas de flujo de fluidos en el subsuelo (Fowler et al., 2019).

Dentro de este contexto, y debido a que las metodologías geoquímicas convencionales están dirigidas a sistemas hidrotermales, es que la aplicación de una nueva metodología geoquímica integral, que incluya estudios no convencionales como el análisis de la composición de elementos traza en aguas geotérmicas, se vuelve relevante en el entendimiento de sistemas geotérmicos ocultos.

Estructura de las tesis

En el Capítulo 1 se esboza de manera general los conceptos relacionados con la energía geotérmica, clasificación de sistemas geotérmicos convencionales y no convencionales además de un breve resumen sobre la situación actual de la geotermia en México y el mundo tanto para la generación de energía eléctrica como en usos directos, incluyendo una descripción general de los campos geotérmicos en operación.

En el capítulo 2 se describen las herramientas convencionales y no convencionales para la exploración geoquímica de sistemas geotérmicos.

En el capítulo 3 se describe a detalle la ubicación del Complejo Caldérico de Acoculco y se presentan los antecedentes geológicos y geofísicos más relevantes. Se presenta la primera base de datos geoquímicos recolectados de la bibliografía.

En el capítulo 4 se describe la metodología utilizada para el análisis de las muestras y obtención de resultados.

En el capítulo 5 se exponen y discuten los principales resultados obtenidos, realizando comparaciones con estudios previos relacionados a la geoquímica de área de estudio.

En el capítulo 6 se exponen los resultados exitosamente obtenidos y las principales conclusiones de este proyecto de tesis.

Finalmente, en la sección de anexos se muestra la tabla de composiciones químicas de los minerales analizados durante la etapa de modelado geoquímico y las tablas de datos composicionales recolectados de la bibliografía.

Capítulo 1

Generalidades de la energía geotérmica

1.1. Geotermia

La palabra *Geo-termia* tiene su origen en los vocablos griegos y su significado es calor de la Tierra o calor interno de la Tierra. La energía geotérmica puede ser definida como una serie de procesos internos de nuestro planeta generadores de energía en forma de calor, así como a los procesos industriales que explotan ese calor para la generación de energía eléctrica, o algún uso directo con aportaciones benéficas para los seres humanos (Trillo y Angullo, 2008). Esta energía calorífica originada en el interior de la corteza terrestre se deriva de tres componentes principales: (i) el calor generado durante la formación de la Tierra, (ii) el calor generado de manera constante por el decaimiento de isotopos radioactivos, principalmente los que cuentan con una vida media larga, como: ${}^{40}K$, ${}^{238}U$, ${}^{235}U$ y ${}^{232}Th$, y (iii) el movimiento diferencial existente entre las distintas placas tectónicas que conforman la Tierra, los cuales dan origen a los sistemas geotérmicos (Gupta y Roy, 2007).

La energía geotérmica es muy atractiva en la industria energética debido a que no es intermitente, es decir, una planta geotermoeléctrica puede estar en funcionamiento por 24 horas al día y 7 días a la semana, produciendo de manera constante. Respecto a este proceso de generación de electricidad a través del recurso geotérmico, de manera general, se puede describir como energía en forma de calor conducido por un fluido de transporte (vapor y/o agua) a la superficie terrestre con una muy alta temperatura.

Debido a este proceso de aprovechamiento del calor producido de manera natural en la corteza terrestre, es que se considera a la energía geotérmica como una alternativa de energía limpia para la generación de electricidad, o mediante su uso directo para cualquier otra aplicación industrial, agrícola o doméstica (DiPippo, 2012).

Clasificación de sistemas geotermicos

La definición Sistema Geotérmico de un sistema geotérmico puede resultar un poco problemática, debido a que la geotermia es de un área multidisciplinaria, es decir, puede ser definida desde el punto de vista que se le analice, ya sea termodinámica, geológica o físicamente. Para el presente trabajo y con base en Axelsson (2016), se define como sistema geotérmico a regiones sobre la superficie terrestre donde el flujo y almacenamiento de energía asociado, son anormalmente grandes con respecto a la profundidad a la que se encuentran, usualmente pueden estar presentes a pocos kilómetros de profundidad.

De igual forma, pueden ser clasificados con respecto a diferentes aspectos, como lo son, la temperatura de reservorio, entalpía, el estado físico del fluido de transporte (líquido, vapor o mixto) y las características geológicas del sistema. A continuación, en la tabla(1.1) se muestra la clasificación de los sistemas geotérmicos respecto a la temperatura, entalpía y estado físico.

Temperatura	Entalpía	Estado físico
Baja temperatura	Baja entalpía; Siste-	Líquido domi-
(LT); sistemas con	mas geotérmicos con	nante; reservorios
una temperatura de	una entalpa de re-	geotérmicos con la
reservorio menor a	servorio menor a 800	temperatura del
$150~^{\circ}\mathrm{C}$ a 1 km de	$\frac{kJ}{ka}$, a temperaturas	agua por debajo del
profundidad, ca-	menores de 190 °C	punto de ebullición,
racterizados por la		con respecto a las
presencia de aguas		condiciones de pre-
termales.		sión existente en el
		reservorio. Un poco
		de vapor puede estar
		presente.
Sistemas geotérmi-		Mixtos; reservorios
cos de temperatura		geotérmicos donde el
media (MT)		vapor y el agua co-
		existen.
Alta temperatura	Alta entalpía; siste-	Vapor dominante;
(HT); sistemas con	mas geotérmicos con	reservorio geotérmi-
una temperatura	una entalpía de re-	co donde la tempe-
de reservorio ma-	servorio mayor a 800	ratura se encuentra
yor a 200 °C a	$\frac{kJ}{kg}$.	por encima del
un kilómetro de	•	punto de ebullición.
profundidad.		

Tabla 1.1: Clasificación de sistemas geotérmicos (modificada de Axelsson, 2016).

De la misma manera, otra forma en la que se pueden clasificar los sistemas geotérmicos, es con respecto a su naturaleza geológica de formación (Axelsson,

2016). A continuación, se realiza una breve descripción de esta clasificación. Cabe mencionar que los sistemas hidrotermales son los más explotados de manera comercial en el mundo, por tal motivo es que se presenta un análisis más profundo de las características de estos sistemas en la sección 1.2 y no se menciona en la lista que a continuación se presenta.

Sistemas geotérmicos magmáticos

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

Sistemas geotérmicos sedimentarios

Estos sistemas se presentan en muchas de las principales cuencas sedimentarias del mundo, y su existencia se debe a la formación de capas sedimentarias a varios kilómetros de profundidad, con un gradiente geotérmico por encima del promedio $(> 30 \ ^{\circ}C/km)$, relacionado a fuentes de calor radiogénicas. La naturaleza de estos sistemas es conductiva, aun cuando los sistemas de fallas y fracturas de la cuenca en algunas ocasiones juegan un papel relevante (Saemundsson, 2013).

Aunque en algunas ocasiones el gradiente geotérmico no es lo suficientemente elevado para su uso en la producción de energía eléctrica, su interés comercial radica en los usos directos, ya que a una profundidad de 2 km existe una temperatura mínima de 60 °C, temperatura suficiente para usos industriales y de calefacción (Martín, 2011).

Sistemas geotérmicos geopresurizados

Muchas cuencas sedimentarias contienen formaciones con presiones de poro entre 40 y 90 % superiores a la presión hidrostática correspondiente a la profundidad a la que se encuentran (con gradientes verticales de fluido-presión mayores a 10.5 kpa/m^2), estos sistemas son los llamados sistemas geotérmicos geopresurizados. Se caracterizan por encontrarse a grandes profundidades (6000 m o más) a temperaturas por encima de los 150°C y por la presencia de fluido geotérmico saturado con metano. La presión anormal que presentan estos sistemas puede ser referida a diversas causas, por ejemplo, la presión generada por la columna de roca suprayacente que compacta al sistema. Debido a estas características es que se les asocia a tres tipos de energía: (i) la energía geotérmica por altas temperaturas, (ii) la energía hidráulica debido a la presión anormalmente alta, y (iii) la energía química inherente a la saturación de gas metano que comúnmente presentan estos sistemas (Martín, 2011).

Sistemas geotérmicos marinos

Son recursos geotérmicos de alta entalpia existentes en el fondo marino, manifestados como descargas hidrotermales en forma de chimeneas o fumarolas (Santoyo-Gutiérrez y Torres-Alvarado, 2010).

Existen dos tipos de sistemas geotérmicos submarinos, el primero son los recursos profundos, localizados a lo largo de zonas de extensión entre placas tectónicas (dorsales oceánicas), generalmente a una profundidad aproximada de 1000 a 4000 m debajo del nivel del mar, y los recursos superficiales, localizados cerca de la línea de costa a profundidades entre 1-50 m, ambos sistemas pueden coexistir como es en el caso de Golfo de California en México (Suárez-Arriaga et al., 2014).

Sistemas geotérmicos radiogénicos

Estos sistemas presentan gradientes geotérmicos anormales debido a los isotopos radioactivos, los cuales al desintegrarse producen energía y una parte importante de esta energía se convierte en calor. Todos los isótopos radiactivos naturales generan calor en cierta medida, pero sólo las contribuciones de las series de desintegración del ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th y ^{40}K son geológicamente significativas. Normalmente se asocia a estos sistemas con intrusiones graníticas.

Se han documentado en la literatura recursos de este tipo al este de E.U.A. y Francia, aunque aún no han sido explotados comercialmente (Lund et al., 2011).

Sistemas geotérmicos supercríticos

Son sistemas asociados con temperaturas de hasta 600 °C localizados a grandes profundidades, su principal característica (por la que se les clasifica con ese nombre) es por presentar fluidos geotérmicos en estado supercrítico. El fluido supercrítico puede proporcionar hasta 10 veces más energía que un sistema geotérmico convencional (Santoyo-Gutiérrez y Torres-Alvarado, 2010).

1.2. Sistemas geotérmicos hidrotermales

De acuerdo con Toth et al. (2017), un sistema geotérmico hidrotermal es una formación extensa, porosa y permeable saturada con agua (líquido dominante) o vapor (vapor dominante) a altas temperaturas, contando de igual forma con un una fuente de calor y un mecanismo de recarga lo suficientemente grande.

Los sistemas geotérmicos hidrotermales con mayor potencial cuentan con una matriz de roca fracturada con alta permeabilidad, dejando una trayectoria vertical relativamente libre para la convección térmica, haciendo mucho más eficiente la transferencia de calor. En la Figura 1.1, se muestra el modelo conceptual de un sistema geotérmico hidrotermal convectivo, en donde los procesos de transferencia de calor se dan primero de la fuente de calor al reservorio fracturado de manera conductiva, hasta que entra en contacto con el fluido almacenado, donde el fluido presenta diferencias de densidades ocasionadas por el aumento de la temperatura, dando origen a corrientes de convección en el reservorio.



Figura 1.1: Modelo conceptual de un reservorio convectivo (modificado de Toth et al., 2017).

Debido a la presencia de fluidos con altas temperaturas y a una columna litológica porosa, es que la existencia de estos yacimientos puede ser determinada a través de las manifestaciones térmicas presentes en superficie como, géisers, manantiales termales, suelos calientes o zonas de alteración hidrotermal.

Cabe destacar, que actualmente toda la producción geotérmica comercial se encuentra restringida a este tipo de sistemas, debido a su recarga natural y a las condiciones geológicas favorables que presentan, lo cual facilita su explotación.

Plantas geotérmicas en sistemas hidrotermales

Como se mencionó anteriormente, en los sistemas geotérmicos hidrotermales pueden estar presente tanto la fase gaseosa como la fase líquida, por lo que la selección del tipo de planta más adecuado se basa en el fluido de trabajo, con el fin de aprovechar de la manera más eficiente el potencial del sistema. A continuación, se discutirá un poco acerca de los principales tipos de plantas utilizadas en sistemas geotérmicos hidrotermales. Actualmente, existe un gran variedad de pllantas geotérmicas, se hará énfasis únicamente en las plantas de vapor, flasheo y ciclo binario.

De acuerdo con DiPippo y Renner (2014), las turbinas de las plantas requieren, por lo general vapor seco o sobrecalentado para evitar daños de corrosión. Para cumplir con esta condición, las **plantas de Flasheo** (Figura 1.2), tienen un separador de fases entre los pozos y la planta de energía, el vapor proveniente del efecto de flasheo¹ entra en la turbina para impulsar el generador, y el agua se reinyecta al reservorio. Dentro de las principales caracteristicas de estas plantas, está el hecho de que no requieren un suministro de agua refrigerante para el condensador, lo cual permite que puedan ser utilizadas en sistemas geotérmicos donde el agua superficial es ausente o escasa.

En la Figura 1.2, se muestra el esquema conceptual de una planta de flasheo, y se pueden observar las partes que la componen y el proceso de funcionamiento. Cabe destacar que en la presente sección solo se hizo referencia a las plantas que llevan solo un proceso de flasheo, aunque en la actualidad, para poder obtener un mejor aprovechamiento del potencial energético, existen plantas de flasheo doble y triple.

Para el caso especial de los sistemas de vapor-dominante, la instrumentación para la separación de fases descrita anteriormente se vuelve irrelevante, lo que hace a estas plantas mucho más sencillas, eficientes y económicas, aunque de igual forma este tipo de sistemas es muy raro, algunos ejemplos son, Larderello en Italia y *The Geysers* en Norte América, comúnmente a estas plantas se les conoce como **plantas de vapor**.

 $^{^1\}mathrm{Aparición}$ de la primera burbuja de vapor ocasionado por la descompresión de un fluido en ascenso.



Figura 1.2: Modelo esquemático de una planta de flasheo (fuente original: DiPippo y Renner, 2014).

En sistemas geotérmicos hidrotermales de baja temperatura donde realizar el proceso de flasheo no es viable, suele utilizarse **plantas de ciclo binario**, cuyo fundamento de funcionamiento se basa en transferir la energía calorífica del fluido proveniente del reservorio a un fluido secundario con punto de ebullición bajo, que se evapora fácilmente y acciona la turbina para la generación de energía eléctrica.

En cuestiones medio ambientales, al tratarse de un ciclo cerrado en que el fluido extraído es completamente reinyectado de vuelta al sistema, no existen emanaciones de gases a la atmósfera durante el proceso de generación de energía. Teniendo en cuenta que la reinyección de los fluidos es un proceso de gran importancia para mantener la producción, una planta de ciclo binario tiene la gran ventaja de mantener el suministro de fluidos de reinyección constante, haciendo más eficiente este proceso.

En la Figura 1.3, se muestra el esquema conceptual de una planta de ciclo binario, con sus principales componentes y modo de operación.



Figura 1.3: Modelo esquemático de una planta de ciclo binario (fuente original: DiPippo y Renner, 2014).

Otros tipos de sistemas geotérmicos a demás de los ya mencionados en la sección anterior, son los sistemas geotérmicos no convencionales, como los Sistemas de *Roca Seca Caliente* (HDR; por su acrónimo en inglés), los cuales representan un potencial energético enorme y aparecen como una forma más de aprovechar el recurso térmico del planeta, en la siguiente sección se abordará un poco más a fondo las principales características de este tipo de sistemas.

1.3. Sistemas geotérmicos no convencionales

Los Sistemas geotérmicos de roca seca caliente, tienen como principal característica el disponer de una fuente de calor en rocas poco permeables a escasa profundidad dentro de la corteza terrestre, y sin ningún tipo de disponibilidad de fluido para almacenar o transportar el calor a la superficie.

De acuerdo con U.S. Energy Research and Development Administration se define a los HDR como: "calor almacenado dentro de las rocas a menos de 10 km de la superficie terrestre, a partir del cual la energía no puede ser producida económicamente por ausencia de un fluido conductor en el sistema". Actualmente, sabemos que esta definición no es acertada, debido a que los sistemas HDR si pueden ser aprovechados económicamente (MIT, 2006). Dependiendo de la causa de la fuente de calor, los HDR pueden ser clasificados de la siguiente manera: (i) ígneo relacionado: el calor es transferido a partir del magma o en rocas calientes rodeadas por cuerpos magmáticos, (ii) Manto superior relacionado: el calor es conducido a la corteza terrestre a través de un manto superior inusualmente caliente, causando la anomalía, y (iii) local: se refiere al calor almacenado localmente, ya sea por una alta concentración de minerales radioactivos o por sistemas de fallas y/o fracturas a gran escala (Gupta y Roy, 2007).

La idea de poder extraer la energía térmica de sistemas geotérmicos que no cuentan con un reservorio hidrotermal, fue presentado por primera vez hace más de 40 años, por los investigadores de *Los Alamos Scientific Laboratory* (Nuevo México), debido a la primera crisis petrolera, con el objetivo de utilizar la energía inagotable y prácticamente disponible en todo el mundo de los sistemas llamados por primera vez, como: *Man-Made-Geothermal Systems* (Tenzer, 2001).

Este concepto fue evolucionado, actualmente a los HDR también se les conoce de manera convencional como Sistemas Geotérmicos Mejorados (EGS; por su acrónimo en inglés), aunque cabe destacar que existen diferencias importantes en su definición. Un EGS, es un sistema geotérmico en cual se han realizado actividades ingenieriles como el fracturamiento hidraúlico para aumentar la permeabilidad, aunque el sistema geotérmico en origen, no necesariamente debe de ser un sistema HDR. Un sistema en cuyo reservorio se almacene un volumen importante de fluidos, pero en donde la columna de roca suprayacente sellada por minerales hidrotermales impidan el proceso de recarga natural, podría ser susceptible a convertirse en un EGS. Aunque cabe mencionar que en un HDR, la estimulación del sistema por medio de fracturamiento hidráulico con la finalidad de crear un reservorio productivo, es inherente, lo que lo convertiría en un EGS.

De igual forma, en los últimos años se acuñó el término de Sistemas Geotermicos Ocultos (HGS; por su acrónimo en inglés). Este concepto hace referencias a los sistemas geotérmicos que no presentan manifestaciones superficiales (geysers, manantiales termales, etc.), los cuales son consecuencia de su litología impermeable, que no permite el ascenso de los fluidos. Esta falta de expresiones en superficie, dificulta aún más la localización y caracterización del recurso geotérmico (Hanson et al., 2014).

Proyectos piloto y plantas

A continuación, se presentan detalles de algunos proyectos y plantas piloto a nivel mundial.

Fenton Hill (New Mexico, EUA; 1972-1996). Este proyecto fue financiado por el departamento de energía de los Estados Unidos, en la zona este de la caldera de Valles cerca de Los Alamos y fue el primer proyecto de su tipo, en cual se realizaron pruebas que demostraron que era posible extraer calor de los reservorios HDR a tasas razonables, y sentar las bases para el interés mundial en la tecnología HDR (Brown y Duchane, 1999). De a cuerdo con DiPippo (2012), este proyecto fue dividido en dos grandes etapas:

i) Primera etapa (1973-1979); durante este periodo se perforaron dos pozos a una profundidad de 2,600 m, en los cuales fue posible producir fluido con una temperatura de 135-140°C a una taza promedio de 7-16 kg/s, esto debido a que los pozos fueron interconectados por medio de un reservorio fracturado creado artificialmente.

ii) Segunda etapa (1979-1996); en esta segunda etapa, la mayoría de los experimentos se realizaron con el objetivo de determinar las principales fuentes de pérdidas de fluidos, ya que para una generación constante de energía, se requerían volúmenes de agua bastante grandes. Con base en los resultados obtenidos llegaron a la conclusión de que el término de "pérdida" puede ser muy ambiguo, debido a que el fluido puede quedarse atrapado en el reservorio o en fallas aledañas, con base en que observaron que algunas ocasiones la taza de producción era mayor que la taza de reinyección y esto se encontraba relacionado con la presión.

Este fue el primer proyecto en su tipo, y sirvió como base para el desarrollo de otros como, *Rosemanowes* (Inglaterra), *Hijiori* (Japón), *Ogachi* (Japón), *Basel* (Alemania), entre otros (DiPippo, 2012).

Soultz-sous-Forêts (Francia; 1987-presente); Fue la primera planta puesta en operación a escala comercial en el mundo (Lu, 2018), convirtiendo así en uno de los proyectos más importante para la explotación de recursos EGS. El proyecto fue financiado y desarrollado por la Unión Europea, en la región de Soultz-sous-Forêst en Francia, cerca de la frontera con Alemania., en el cual se realizaron estudios multidisciplinarios (geológicos, geofísicos y geoquímicos) para determinar y evaluar el potencial térmico del sistema (Ledésert et al., 2010).

Geológicamente el sistema geotérmico de Soultz-sous-Forêts se encuentra localizado dentro de la parte alta del Graben de Rhine, sobre una anomalía térmica con una temperatura de 200°C a 5 km de profundidad. La parte más superficial está compuesta por una capa sedimentaria(principalmente carbonatos y arenas) de origen Mesozoico-Cenozoico con un grosor de 1,400 m y la zona del basamento está constituida principalmente por granito monzonítico y granito, en donde se localizaron dos diferente tipos de alteración hidrotermal, descritas a continuación: i) alteración propilítica, la cual tuvo lugar al finalizar la cristalización del intrusivo y está caracterizada por el reemplazamiento parcial de la biotita y hornblenda por clorita, plagioclasas por illita y por una nueva formación de epidota (Genter y Tenzer, 1995; Ledésert et al., 2009), y ii) alteración formada por la interacción entre los fluidos naturales del sistema y la roca circundante, dando lugar a vetas de alteración a lo largo de las fracturas (Hébert et al., 2010).

De manera general, la planta de producción se encuentra constituida por tres pozos profundos de alrededor de 5000 m de profundidad: GPK2, GPK3 y GPK4;

teniendo al GPK2 y GPK3 como pozos productores y el GPK4 como pozo inyector, obteniendo producción de energía eléctrica a partir del 2008 de 1.5 MWe (DiPippo y Renner, 2014).

Habenero (Innamincka, Australia; 2000-2014); Esta fue la primera planta EGS creada con fondos privados para la generación de energía a gran escala, se localiza en la parte sureste de Australia que, a pesar de no contar con manifestaciones superficiales de actividad geotérmica, se sabía por medio de perforaciones de agua saturada que contaba con rocas a altas temperaturas y presiones. El primer pozo perforado (Hab-1) en el 2003, alcanzo una profundidad de 4421 m, llegando a reportar una temperatura de hasta 250°C, además de mostrar la presencia de agua en el basamento granítico fracturado, con presiones superiores a los 700 bares. Posteriormente, fueron perforados los pozos Hab-2 y Hab-3, en el 2005 y 2007 respectivamente; el primero fue abandonado debido a los múltiples problemas relacionados con la obstrucción en la zona profunda de fallas; mientras que el Hab-3 perforado dentro de la zona de fracturas previamente estimuladas por el Hab-1 mostró una inmediata comunicación con el mismo. Una prueba de circulación entre el Hab-1 y 3 mostró un flujo másico de 27 kg/s, el mínimo requerido para la instalación de una planta experimental (Lu, 2018).

En el 2009, a poco tiempo de la puesta en marcha de la planta experimental de un MW, el pozo Hab-3 presento un descontrol (explosión) que tardo 28 días en poder ser controlado con tapones de cemento y llevo a un retraso inminente de la puesta en marcha de la planta (Geodynamics Ltd., 2009). Fue hasta mayo del 2013 y después de la perforación del pozo Hab-4, cuando se produjo por primera vez en Australia energía eléctrica por medio de una planta EGS. Posteriormente en el 2014, la planta fue puesta en espera indefinida.

De a cuerdo con Reber et al. (2014); Olasolo et al. (2015), en términos para el uso de producción de energía eléctrica, los EGS son mucho más eficientes que cualquier otro sistema geotérmico. Actualmente representa un muy bajo porcentaje de los sistemas en explotación, pero su potencial energético es sin duda enorme.
1.4. Panorama actual de la energía geotérmica en el mundo

1.4.1. Generación de energía eléctrica

De acuerdo con el World Energy Outlook (2018), la generación de electricidad a través de energías renovables ha mostrado un gran incremento, destacando la energía eólica, solar y la energía geotérmica. Para el caso particular de la geotermia, con base en el último reporte publicado por ThinkGeoenergy (2019) con información actualizada hasta julio del 2019, se contaba con un capacidad instala de 14,900 MW a nivel mundial. Teniendo como principal productor de energía eléctrica a través del aprovechamiento del recuso geotérmico a Estados Unidos, con una capacidad instalada de 3,653 MW. A continuación (Figura 1.4), se muestra los 10 países con mayor capacidad instalada, de acuerdo con ThinkGeoenergy (2019).



Figura 1.4: Los 10 paises con mayor capacidad geotérmica instalada (fuente original: ThinkGeoenergy, 2019)

Otra fuente de información muy confiable que reporta la evolución de la energía geotérmica, tanto en relación a capacidad instalada, la energía geotérmica produci-

da, y el uso del calor geotérmico para usos directos en todo el mundo, es reportado por el *World Geothermal Congress* (WGC) en periodos de cinco años. En el reporte correspondiente al 2010-2015 publicado por Bertani (2015), esboza que la capacidad instalada de plantas geotérmicas en todo el mundo hasta el 2015, fue de 12,729 MW, y que la energía producida fue de 73,689 GWh. A continuación, en la tabla 1.2 se muestra la capacidad total instalada, y la producción de energía total producida en el periodo de tiempo correspondiente del 2005 al 2015 reportado por Bertani (2015), así como la producción en 2017 y su proyección para el 2025 y 2040 (World Energy Outlook, 2018).

Tabla 1.2: Capacidad instalada, generación eléctrica y predicción al 2025 y 2040 (modificada de Bertani, 2015; World Energy Outlook, 2018)

	Capacidad	Energía	Capacidad	Energía	Capacidad	Energía	Energía	Predicción	Predicción
Continente	instalada 2005	en 2005	instalada 2010	en 2010	instalada 2015	en 2015	en 2017	a 2025	a 2040
	(MW)	(GWh)	(MW)	(GWh)	(MW)	(GWh)	(GWh)	(GWh)	(GWh)
Europa	1,124	7,209	1,642	11,327	2,143	14,941			
África	136	1,088	209	1,440	643	2,878	_		
América	3,911	25,717	4,565	26,803	5,130	26,353			
Asia	3,290	18,903	3,661	23,127	3757	22,084			
Oceania	441	2,792	818	4,506	1,056	7,433			
Total	8,903	55,709	10,895	67,202	12,729	73689	87,000	$125,\!000$	277,000

Cabe destacar que las predicciones fueron realizadas con base en las políticas energéticas actuales. Debido a que las perspectivas de crecimiento varían considerablemente dependiendo de las políticas vigentes, para el *Escenario de Desarrollo Sostenible* (World Energy Outlook, 2018), se esperaría contar con una producción eléctrica de 162,000 y 555,000 GWh para el 2025 y 2040 respectivamente.

La capacidad instalada actualmente supera los 12,000 MW que se reportaron en el 2015. En la Figura 1.5 se muestra el porcentaje de incremento de la capacidad instalada entre 1995 y el 2015, así como la predicción para el 2020 (Bertani, 2015).



Figura 1.5: Porcentaje de crecimiento de la capacidad instalada a nivel mundial por periodos de 5 años y el esperado para el 2020, con base en lo reportado por Bertani (2015).

Se observa que el aumento en la capacidad instalada de 1995 al 2015 en promedio es del 16%, pero el crecimiento esperado durante el periodo de 2015-2020 es superior al 70%, esto posiblemente relacionado a los acuerdos internacionales donde se establecieron medidas para la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero a través de la disminución del uso de combustibles fósiles contaminantes, apostando por las energías renovables como una posible solución. Bertani (2015) comentó que para alcanzar el pronóstico del 2020, debería ser necesario un cambio claro en la tendencia actual de crecimiento lineal.

1.4.2. Usos directos

Las primeras formas de aprovechamiento del recurso geotérmico en el mundo se realizaron a través de los usos directos, lo cual hace referencia al uso inmediato de la energía térmica en lugar de su conversión a energía eléctrica (Chandra, 2019), dentro de las principales formas de aprovechamiento directo, se encuentra la balneología, natación, deshidratación de alimentos, secado de madera, calefacción de espacios y el uso industrial y agrícola.

Líndal (1992), propuso un diagrama en el que clasifica los diferentes usos de la energía geotérmica con respecto a la temperatura y presión del fluido, a éste se le conoce como diagrama en cascada de Lindal (figura 1.6); analizando este diagrama, se puede observar que la acuicultura y agricultura requieren de bajas temperaturas (de 25 a 90°), mientras que el secado de madera y carne requiere de temperaturas superiores a los 160°, con lo cual se hace referencia que al hablar de un uso en **cascada**, significa aprovechar de la manera más eficiente la energía, primero a temperaturas más altas y posterior pasar el fluido a otros procesos que requieran de temperaturas menores.



Figura 1.6: Diagrama de Lindal para uso en cascada de fluidos geotérmicos residuales.

Con base en ésta información, es que desde hace ya varios años el mundo le a dado una mayor relevancia al uso directo de la energía geotérmica, así como a

los retos tecnológicos y de investigación que representan; la capacidad instalada mundial ha tenido un aumento de 500,000 a 700,000 MWt en 5 años (figura 1.7), lo cual en términos de porcentaje representa un incremento del 46.2 %. El uso total de la energía tuvo un aumento del 39.8 % del 2010 al 2015, llegando a 592,000 TJ (164,635 GWh). A demás de las comparaciones realizadas durante el periódo del 2010 al 2015, en la figura 1.7 se puede observar el análisis comparativo de los datos de utilización y capacidad instalada a nivel mundial de los últimos 20 años.



Figura 1.7: Usos directos: capacidad instalada y utilización anual (modificado de Lund y Boyd, 2016).

Ahora bien, se a podido observar que la utilización y la capacidad instalada de tecnologías que aprovechan de manera directa la energía geotérmica ha tenido un gran crecimiento mundial, pero algunos usos han tenido mayor popularidad que otros, debido a diversos factores socio-económicos y a las diferentes necesidades de cada región. De acuerdo con Lund y Boyd (2016), se pueden dividir a los usos directos en las siguientes categorías: i) bombas de calor geotérmicas, ii) calefacción de espacios, iii) calefacción de invernaderos, iv) acuicultura, v) secado agricola, vi) uso industrial, vii) balneología, viii) enfriamiento y ix) otros.

A continuación, en la Figura 1.8 se muestra la utilización anual de los principales usos directos en el mundo, pudiendo observar que la popularidad de las bombas de calor han tenido el impacto más significativo, creciendo el 10.3 % del 2010 al 2015, ésto debido principalmente a que el número de países con instalaciones de bombas de calor aumentó de 26 en el 2000 a 48 en el 2015, siendo América del Norte, Europa y China los lugares con mayor número de instalaciones (Lund y Boyd, 2016). Por el contrario, el uso de la energía geotérmica para el secado agrícola presenta un avance muy poco significativo durante los últimos 20 años, siendo solo 15 países entre los que se encuentran Islandia, EE. UU., Nueva Zelanda, y México los que reportaron el uso de la energía geotérmica para el secado de algunos granos y verduras.



Figura 1.8: Comparación mundial de los diversos usos directos de la energía geotérmica (modificado de Lund y Boyd, 2016).

Países como China, Japón, Islandia, Estados Unidos y Alemania, son los que actualmente destacan como lideres en el uso de tecnologías geotérmicas de uso directo. Sin embargo, aun existe un largo camino que recorrer, ya que los combustibles fósiles son un importante competidor, así como los altos costos de inversión iniciales de los proyectos geotérmicos, los cuales con ayuda de la investigación e innovación tecnológica se vuelven cada día más competitivos en el mercado energético actual.

1.5. Panorama actual de la energía geotérmica en México

1.5.1. Generación de energía eléctrica

Dentro de la República Mexicana se han detectado más de 400 áreas con indicios favorables para la prospección geotérmica, lo cual convierte a México en un área privilegiada en el mundo por su alto potencial geotérmico, en términos de flujo de calor se estiman valores que fluctúan desde 4 a 1,263 MW/m^2 (Espinoza-Ojeda et al., 2017).

De acuerdo a varios estudios encaminados a la evaluación de los recursos térmicos del país, se ha dividido a México en dos grandes regiones. La primera es la región de Mexicali, en donde se ubica el campo geotérmico de Cerro Prieto, el cual es el más grande del país y uno de los más grandes del mundo. Esta región presenta un muy alto potencial debido al fenómeno de separación de placas que se ha formado a lo largo de todo el sistema de fallas secundarias de la gran falla de San Andrés, formando zonas de debilidad en donde el magma se acerca a la superficie, aumentado el gradiente geotérmico considerablemente. La segunda región es el Cinturón Volcánico Trans-Mexicano (CVTM) con una mayor extensión territorial que la anterior, su formación está atribuida a la subducción de la placa de cocos bajo de la placa Norteamericana, dando origen a varios eventos volcánicos desde Jalisco hasta Veracruz. Como se mencionó anteriormente, esta área cuenta con las condiciones geológicas estructurales necesarias para la formación de zonas con gradientes geotérmicos anómalos, (Mercado, Arellano and Villaseñor, 1985). Con base en ésta información, es que se desarrollaron diversos proyectos encaminados a la exploración de las áreas con posible potencial geotérmico, uno de éstos proyectos fue el del Centro Mexicano de Innovación en Energía Geotérmica (CeMIEGeo; 2014-2019), cuyos objetivos principales eran los de la innovación tecnológica y el desarrollo de proyectos de exploración y explotación de sistemas geotérmicos. A continuación, en la Figura 1.9 se puede observar la localización de los campos geotérmicos de México activos actualmente.



Figura 1.9: Principales campos geotérmicos de México y zonas promisorias.

Hasta el último reporte de la Secretaría de Energía (SENER), a través del *Balance Nacional de Energía 2017*, México contaba con una capacidad efectiva de 876.3 MWe y una producción anual de energía eléctrica de 127.4 PJ (Tabla 1.3), distribuida en cinco campos geotérmicos que se describen más adelante.

Año	Capacidad efectiva	Producción anual
	(MW)	(PJ)
2010	964.5	149.9
2011	886.6	149.3
2012	811.6	133.1
2013	823.4	131.3
2014	813.4	129.9
2015	873.6	134.5
2016	873.6	132.6
2017	873.6	127.4

Tabla 1.3: Capacidad efectiva y producción anual reportada por el Balance Nacional de Energía (SENER, 2017).

En lo que respecta a los proyectos futuros, de acuerdo con SENER (2019), a través del *Programa de Desarrollo del Sistema Eléctrico Nacional 2019-2033* (PRODESEN), menciona que existe un total de ocho proyectos geotermoeléctricos (Tabla 1.4) que aún se encuentran en estudio, éstos proyectos se encuentran bajo supervisión de la Subgerencia de Proyectos Geotermoeléctricos de la Comisión Federal de Electricidad, con un un estimado total de 117 MW.

Tabla 1.4: Proyectos renovables de CFE en estudio	(Fuente original SENER,	2019).
---	-------------------------	--------

Norshun del museu et e	2022	2023	Total
Nombre del proyecto	(MW)	(MW)	(MW)
CG Cerritos Colorados Fase I		25	
CG Acoculco Fase I		10	
CG Cerro Prieto Sustitución US		40	
CG Chichonal Fase I		10	
CG Los Negritos Fase I		10	
CG San Marcos Fase I		10	
Ciclo Binario Santa Rosalia	1.7		
CG Azufre IV		10	
Total	1.7	115	116.7

Cerro Prieto

Cerro Prieto es conocido como el campo geotérmico más antiguo y en funcionamiento del país. Se localiza en la zona norte en el estado de Baja California Norte a 30 km al sureste de Mexicali, situado sobre una cuenca tipo pull-apart formada por el sistema de fallas activas Cerro-Prieto-Imperial, pertenecientes al sistema de fallas de San Andrés. Este campo cuenta con un área aproximada de 20 km^2 más 18 km^2 asociados con las emanaciones de vapor.

Durante los últimos 50 años se han perforado alrededor de 429 pozos geotérmicos, con un promedio de profundidades de 2430 m y una profundidad máxima de 4400 m. Actualmente cuenta con una capacidad instalada de 570 MW y una generación de 3,554 GWh (Gutiérrez-Negrin, 2019).

Las Tres Vírgenes

El campo geotérmico de Las Tres Vírgenes, es uno de los campos más recientes y el más pequeño de los que operan en el país. Se localiza en la parte central de la península de Baja California Sur, dentro de un complejo de tres volcanes de edades cuaternarias con tendencia de ubicación N-S. Los fluidos geotérmicos del área se almacenan en rocas volcánicas intrusivas (granodioritas) las cuales no afloran en superficie, pero han sido interceptadas por todos los pozos geotérmicos a una profundidad aproximada de 1,000 m (Verma et al., 2006).

La fuente de calor del sistema está asociada con la cámara magmática del volcán más reciente, llamado La Virgen. Actualmente cuenta con una capacidad instalada de 10 MWe distribuida en dos unidades de condensación de 5 MW cada una, y una generación anual de energía eléctrica de 47 MWh (Gutiérrez-Negrin, 2019).

Los Azufres

Los azufres se localizan en la zona centro del país a 250 km al oeste de la Ciudad de México en el estado de Michoacán, dentro de la provincia fisiográfica del Cinturón Volcánico Trans-Mexicano, la cual es una zona con vulcanismo activo y de gran potencial geotérmico.

En el aspecto geológico, el campo geotérmico de Los Azufres, está definido por un periodo de actividad volcánica en el Neógeno, con lavas de tipo basálticas y andesíticas (Torres-Alvarado, 2002). Los minerales con mayor presencia son: olivino, biotita, feldespatos y piroxenos/anfíboles.

Los fluidos volcánicos en la zona son almacenados en rocas andesíticas con permeabilidad secundaria, ocasionadas por tres sistemas de fallas, el más importante con una tendencia E-W y dominio sobre el movimiento de los fluidos subcorticales. Actualmente cuenta con una capacidad instalada de 246 MW y una generación anual de energía eléctrica de 1,767 GWh (Gutiérrez-Negrin, 2019).

Los Humeros

El campo geotérmico de los Humeros se encuentra ubicado dentro de una caldera volcánica cuaternaria (Caldera de los Humeros), en el extremo oriental del CVTM, justo en los límites de los estados de Puebla y Veracruz. La geología de este campo se caracteriza por la presencia de rocas andesíticas superpuestas sobre un basamento de rocas metamórficas, sedimentarias e ígneas intrusivas.

Los fluidos presentes en este campo geotérmico son principalmente vapor de alta entalpia y bajo volumen de agua, los cuales forman una mezcla de tipo sódicaclorurada y sulfatada-bicarbonatada, de igual forma cuenta con alto contenido de boro, amoniaco y arsénico (Izquierdo et al., 2012).

La capacidad instalada de Los Humeros es de 93.9 MWe con dos unidades de flasheo de 26.7 MWe cada una, y ocho unidades turbogeneradoras a contrapresión de 5 MWe cada una. Sin embargo, cinco de estas se mantienen inactivas para ser utilizadas sólo cuando las unidades de flasheo estén fuera de servicio, lo que deja una capacidad operativa de 68.4 MW y una producción anual de energía eléctrica de 416 GWh (Gutiérrez-Negrin, 2019).

Domo de San Pedro

Este campo geotérmico se encuentra de la zona occidental del país, en el suroeste del estado de Nayarit. La planta geotérmica del Domo de San Pedro es la primera planta creada con inversión privada (Grupo Dragón), de acuerdo con lo publicado por Gutiérrez-Negrin (2019), cuenta con una capacidad instalada de 35.5 MW y una generación eléctrica de 153 GWh.

1.5.2. Usos directos

El uso y aprovechamiento de los recursos geotérmicos de manera directa ha tenido un desarrollo muy lento en México, debido a que la mayoría de los esfuerzos son dirigidos a la generación de energía eléctrica. De cuerdo con Gutiérrez-Negrín et al. (2015), los usos directos de la geotermia en México se tratan principalmente de instalaciones de balneología y natación con fines recreativos y, en algunos casos, terapéuticos.

A continuación, en la tabla 1.5, se muestra la clasificación de los usos directos y su capacidad instalada en en México, ésta información es con respecto a los recabados hasta diciembre del 2013.

	Capacidad instalada	Utilización anual	Fastan da samasidad
USO	(MWt)	(TJ/año)	Factor de capacidad
Calefacción de espacios ¹	0.460	4.397	0.303
Calefacción urbana	ND^1	ND	ND
Aire acondicionado	ND	ND	ND
Calefacción de invernaderos	0.004	0.028	0.210
Piscicultura	ND	ND	ND
Cría de animales	ND	ND	ND
Secado agrícola	0.007	0.067	0.300
Calor de procesos industriales	0.028	ND	ND
Derretimiento de nieve	ND	ND	ND
Balneología y nado	155.347	4166.512	0.850
Bombas de calor	ND	ND	ND
Otros usos	ND	ND	ND
Total	0.067	4174.004	0.849

Tabla 1.5: Resumen de los usos directos de la geotermia y su panorama en México hasta 31 de Diciembre del 2013. (Gutiérrez-Negrín et al., 2015, Modificada de).

No Disponible

De igual forma, en la tabla 1.5 se puede observar que existen algunos proyectos distintos a los de balneología y natación, que aunque tienen una capacidad mucho menor, representan avances importantes en ésta área. Los proyectos están relacionados con la calefacción de espacios, calefacción de invernaderos y secado agrícola; fueron desarrollados por la CFE en el campo geotérmico de Los Azufres.

Capítulo 2

Exploración de sistemas geotérmicos

ocultos

En la sección 1.3 se discutió acerca de los sistemas geotérmicos no convencionales, como los HDR, los EGS y los HGS, así como las principales diferencias que existen en sus definiciones. Uno de los reportes más detallados acerca de los HDR fue publicado en el 2006 por el *Massachusetts Institute of Technology*, en el cual concluyen que los sistemas de roca seca caliente podrían llegar a producir alrededor de 100 GW de energía para el 2050 tan solo en los Estados Unidos (MIT, 2006). Pero aún existen varios retos tecnológicos, tanto para la etapa de exploración, como en la etapa de estimulación y producción, retos que se deben de superar para poder aprovechar al máximo el gran potencial de estos sistemas. El presente trabajo de tesis se centra principalmente en la etapa de exploración.

A continuación, se abordaran temas relacionados con las principales metodologías geoquímicas de exploración para la evaluación del potencial térmico de los sistemas geotérmicos HGS. Se comentará acerca de las herramientas convencionales, las cuales se basan en el análisis de la composición química (elementos mayores) e isotópica de los fluidos; y sobre metodologías no convencionales, como el análisis de los elementos traza, dentro de las que destacan los elementos conservativos (Li, Cs y Rb), las tierras raras (REE; por su acrónimo en inglés) y metales (Al, Fe).

2.1. Herramientas convencionales de exploración

De acuerdo con Sadiq y McLean (2019), los sistemas geotérmicos "convencionales" son aquellos explotados de manera comercial desde hace ya varios años y que además de ser muy comunes en todo el mundo cumple con los siguientes tres parámetros: i) altas temperaturas, ii) presencia de un reservorio hidrotermal, iii) alta permeabilidad natural. Ésta misma definición podría extrapolarse para definir metodologías geoquímicas convencionales, debido a que existen técnicas que se han aplicado desde hace ya varios años p. ej. Giggenbach (1991), que se basan en la composición química e isotópica y en la presencia de manifestaciones de calor geotérmico superficiales (manantiales termales, volcanes de lodo, fumarolas, alteración hidrotermal de rocas, etc.); por lo que su aplicación en sistemas no convencionales como los HGS, podría no ser lo más adecuado. A continuación, se comentará acerca de éstas metodologías convencionales.

2.1.1. Solutos

Elementos mayores

Se consideran como componentes mayores a los elementos que se encuentran en mayor concentración dentro de las muestras y que además dan carga a los fluidos, elementos con carga positiva (cationes) como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{+2} y elementos con carga negativa (aniones) como Cl^- , SO_4^{-2} , HCO_3^- y F^- ; frecuentemente, la concentración de éstos elementos se encuentra por encima de las 1,000 mg/l (Brimhall y Crerar, 1987).

De acuerdo con Giggenbach (1991), los elementos mayores son también los elementos más reactivos, debido a que responden a los cambios dentro de su ambiente de una manera controlada y conocida, haciéndolos muy útiles como geoindicadores.

Una de sus aplicaciones más conocidas es la del **geotermómetro de** Na^+/K^+ , la relación de estos cationes se encuentra controlada por el equilibrio fluido-mineral y es dependiente de la temperatura. Las relaciones de Na^+/K^+ más bajas (<15) se detectan en aguas que han alcanzado la superficie rápidamente, y por lo tanto están asociadas con estructuras de flujo ascendente o zonas más permeables. Las relaciones más altas, son indicativas de flujo lateral, reacciones cercanas a la superficie y enfriamiento conductivo (Nicholson, 1993).

A continuación, se muestras una tabla con los demás elementos que constituyen el grupo de los mayores, con sus respectivas características (Nicholson, 1993):

Elemento	Características
Cationes	
Ca^{+2}	Su concentración está controlada por minerales con solubilidad retrograda (p. ej. la calcita). La concentración de calcio generalmente está en niveles bajos en líquidos de alta temperatura ($\approx 50 \frac{mg}{K_a}$), pero aumentan con la acidez y la salinidad.
Mg^{+2}	Es un elemento muy reactivo que tiende a incorporarse fácilmente a minerales secundarios (monmorillonita, illita, etc.) a altas temperaturas, por lo que bajas concentraciones de Mg es indicador de altas temperaturas.
Aniones	
F^{-}	La concentración de este elemento se encuentra limitada a la solubilidad de la fluorita. Ade- más, tiende a formar complejos con tierras raras.
Cl^-	Es uno de los principales indicadores de fluidos geotérmicos de altas temperaturas. Altas con- centraciones pueden asociarse a un flujo ascendente directo del reservorio.
$SO4^{-2}$	Su concentración comunmente es baja en sistemas geotérmicos, altas concentraciones se aso- cian al proceso de oxidación del H2S.
$\rm HCO3^{-2}$	Su concentración está determinada por la presión parcial del dióxido de carbono en el fluido profundo y el pH de la solución, en pH de 6 a 10 es mucho más abundante.

Tabla 2.1: Elementos mayores presentes en fluidos geotérmicos.

Otras de las aplicaciones de los elementos mayores en la geoquímica convencional de solutos son los diagramas hidrogeoquímicos, como los diagramas de *Stiff*, *Shoeller* y los diagramas *ternarios*. Mediante estas herramientas se obtiene una primera interpretación del posible origen, procesos de dilución y mezclado entre otros posibles procesos.

Dentro de los diagramas ternarios más conocidos se encuentra el de Na^+ , K^+ , Mg^{2+} y Cl^- , SO_4^{2-} Y HCO_3^- . El primero justifica el uso de geotermómetros de solutos al clasificar las muestras como aguas inmaduras, parcialmente en equilibrio y totalmente en equilibrio y el segundo diagrama determina el origen de las muestras, clasificándolas como aguas magmáticas, calentadas por vapor y periféricas (Giggenbach, 1991). Una de las principales desventajas de éstos diagramas es que al ser ternarios, se trata de sistemas cerrados limitados a la composición de solo tres elementos, motivo por el cual se vuelven estadísticamente inadecuados (Verma, 2012).

Isótopos estables

Güleç (2013) y Aggarwal et al. (2005), mencionan que la isotopia es una herramienta indispensable en la exploración geoquímica, debido a que los isótopos estables son altamente sensitivos a la temperatura y a los procesos físico-químicos, permitiendo inferir el origen, distribución, naturaleza e interacción de los fluidos dentro del sistema geotérmico.

Como su nombre lo indica, un isótopo estable es aquel que no experimenta decaimiento radiactivo. Los más comúnmente utilizados en la química de solutos, son los isotopos de oxigeno $({}^{18}O/{}^{16}O)$ e hidrógeno $(D/H, {}^{3}H)$. Los isótopos de gases se analizaran en la sección 2.1.2.

La composición de los isotopos de H y O se expresan en términos de la variación entre sus isótopos *pesado/ligero* con respecto a un estándar de referencia, que para estos elementos es el *Standard Mean Ocean Water* (SMOW) (Güleç, 2013) y se les denomina como δD y $\delta^{18}O$ respectivamente. La relación de estos elementos es característica de estos isótopos característica de los fluidos meteóricos de todo el mundo se encuentra linealmente correlacionada a través de la *Global Meteoric Water Line* (GMWL) propuesta por Craig (1961) a través de una función lineal que se puede observar en la ecuación 2.1. Esta metodología tiene la intención de poder dilucidar el origen de los fluidos y procesos de mezcla, evaporación o condensación.

$$\delta D = 8\delta^{18}O + 10 \tag{2.1}$$

A continuación, en la Figura 2.1 se muestra la GMWL y los diferentes tipos de agua con respecto a la composición isotópica de δD y $\delta^{18}O$. Las áreas que delimitan los tipos de fluidos fueron propuestas por Sheppard (1981) y Taylor (1974).



Figura 2.1: Diagrama δD vs $\delta^{18}O$ mostrando los diferentes tipos de agua (modificado de Güleç, 2013)

Con base en lo anteriormente expuesto y en la Figura 2.1, Güleç (2013) define 5 fuentes posibles para las aguas geotérmicas: (i) Aguas meteóricas (alineadas con la GMWL); (ii) aguas de formación (aguas fósiles); (iii) aguas metamórficas, y (iv) aguas magmáticas.

2.1.2. Gases

La geoquímica de gases convencional, consiste en la determinación de la composición de la fase gaseosa presente en las emanaciones superficiales de sistemas geotérmicos. Los principales gases presentes son CO_2 , H_2S , NH_3 , N_2 , H_2 y CH_4 (gases condensables) y Ar, He, Rn e hidrocarburos (gases inertes).

Cabe destacar que la composición de la fase vapor puede ser afectada por diversos factores, algunos de ellos se enlistan a continuación: (i) presión y temperatura del reservorio; (ii) la solubilidad de los gases; (iii) el coeficiente de distribución de masa entre el gas y el líquido; (iv) presión y temperatura de separación; (v) ebullición de la fase líquida, etc., (Nicholson, 1993).

A continuación, en la tabla 2.2 se muestran algunas características de los principales componentes de la fase gaseosa, mencionados anteriormente (Nicholson, 1993; Arnórsson y Gunnlaugsson, 1985).

 Tabla 2.2: Características de los gases mayoritarios presentes en sistemas geotérmicos.

Elemento	Características
CO_2	Es el gas más abundante en sistemas geotérmicos ($\approx 90\%$) y se asocia con diversos procesos como, la variación en la química,
	densidad y pH de los liquídos; en la alteración hidrotermal y el aumento en profundidad del punto de ebullución, entre otros.
HS	Se trata de un gas dos o tres veces más soluble que el CO_2 , por lo cual tiende a reaccionar con los fluidos y la roca circundan-
$11_{2}S$	te provocando acidificación y formando minerales de sulfuro de hierro.
NII	Altas concentraciones de NH_3 pueden ser el resultado de la alteración de materia orgánica en rocas sedimentarias. De igual
11113	forma cabe destacar que este gas es el más soluble de la fase gaseosa.
Н	Se trata de un gas altamente reactivo, por lo que su concentración y la relación de H_2/CO_2 se utilizan para reconocer las direc-
112	ciones de flujo y las zonas de flujo ascendente.
CH	Altas concentraciones de CH_4 son típicas de sistemas sedimentarios ricos en materia orgánica. Su formación se atribuye princi-
CII_4	palmente a reacción Fischer-Tropsch $CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O$.
N_2	Se considera que la mayor parte de este gas es de origen atmósférico, por lo que su presencia en sistemas geotérmicos se atribu-
	ye a procesos de mezclado con aguas meteóricas.

Además de poder dilucidar diversos procesos solo con la química de la fase gaseosa, el cálculo de las temperaturas de reservorio es otro de los principales usos para esta información. D'Amore y Panichi (1985) mencionan que la geotermometría de gases no es tan popular como la geotermometría de líquidos, debido principalmente a la variabilidad en la composición de los gases en fluidos de una misma área y por que sus cálculos presentan una mayor dificultad. Pero a pesar de ésto la geotermometría de gases es una herramienta confiable en el cálculo de temperaturas de formación.

Isotopos estables

Los isotopos de carbón $({}^{13}C/{}^{12}C)$ y helio $({}^{3}He/{}^{4}He)$ son muy utilizados dentro de la geoquímica de gases, debido a que aportan información sobre el origen de los

componentes disueltos en los fluidos y de los posibles procesos a los que pudieron haber estado sometidos (Güleç, 2013).

En lo que respecta a isotopos de carbono, el estándar de referencia utilizado en relación $\binom{13}{C} \binom{12}{C}$ es el *Pee Dee Belemnites* (PDB). Sharp (2007) menciona que las principales fuentes que establecen el contenido de carbono disuelto en aguas naturales son: (i) carbono orgánico sedimentario ($\delta^{13}C \sim -10$ a $-40\%_0$); (ii) carbonatos marinos ($\delta^{13}C \sim 0\%_0$); (iii) CO_2 proveniente del manto ($\delta^{13}C \sim 6.5\%_0$), y (iv) CO_2 atmosférico ($\delta^{13}C \sim 7$ a $8\%_0$). De igual forma, el autor explica que los bajos valores relacionados al manto pueden ser explicados por la subducción del carbono orgánico y a los procesos de desgasificación.

Como se comentó anteriormente el He cuenta con dos isotopos estables (³He y ⁴He) y su estudio es muy utilizado en la exploración geotérmica debido a que es extremadamente sensitivo a los procesos relacionados a su origen. Los gases derivados del manto se caracterizan por relaciones de ³ $He/^{4}He$ entre 8 y 30 veces mayores que el valor atmosférico (valor atmosférico: ~ 1.4 - 10.6), mientras que el helio producido en la corteza tiene una relación entre 0.01 y 0.1 (Hilton, 1996). La presencia de altos valores de la relación ³ $He/^{4}He$ puede indicar la presencia de una fuente de calor joven (Güleç, 2013).

2.2. Herramientas no convencionales de explora-

ción

Como se mencionó anteriormente, existen sistemas geotérmicos en donde el uso de algunas de de las herramientas convencionales mencionadas en este capítulo no suficiente. Por lo cual la aplicación de nuevas metodologías geoquímicas mejoradas, confiables y precisas son altamente necesarias.

En México, la propuesta de proponer e investigar metodologías geoquímicas no convencionales es del Centro Mexicano de Innovación en Energía Geotérmica (CeMIEGeo) a través del proyecto P09 "Desarrollo y aplicación de nuevos métodos avanzados en geoquímica de fluidos y alteración hidrotermal para la exploración de sistemas geotérmicos", se comentará más afondo de este proyecto en la sección 3.4. A continuación, se analizarán y comentará acerca de algunas de éstas metodologías propuestas, dando principal énfasis a las utilizadas en el presente trabajo de tesis.

2.2.1. Solutos

Elementos traza

A diferencia de los elementos mayores, el fraccionamiento de los elementos traza en aguas geotérmicas se encuentra muy relacionado con los minerales secundarios y productos de la alteración hidrotermal, aunque como su nombre lo indica se encuentran en concentraciones mucho menores que las de los elementos mayores.

El incremento de la sensibilidad de detección de los instrumentos analíticos actuales (p. ej. ICP-OES y el ICP-MS), cuyo límite de detección se encuentra en el orden de partes por billon (ppb), permite cuantificar la concentración de elementos como las tierras raras (La, Ce, Pr,..., Lu), elementos conservativos (Li, Cs, Rb, B), entre otros elementos traza (Al, Fe, Fe, As, etc.) con mayor exactitud y precisión.

Elementos conservativos

Los elementos conservativos son aquellos cuya actividad no se ve limitada debido a procesos de dilución o precipitación, se incluyen elementos como el Li, Cs, Rb, B, Br y Cl. Se consideran poco reactivos debido a que una vez que se hayan agregado a solución, sus concentraciones a lo largo de la trayectoria de flujo ascendente varían solo por procesos de mezcla, pérdida de vapor (Marini, 2000) y reacciones cercanas a la superficie, especialmente con minerales de arcilla (Nicholson, 1993). Algunos ejemplos de estos procesos incluyen el comportamiento del Rbque a temperaturas superiores a los 300°C tiende a incorporarse a minerales con contenido de K como la illita, el Cs se vuelve un elemento móvil a temperaturas superiores a los 250 °C y a temperaturas muy bajas se adhiere a zeolitas como la wairakita (Marini, 2000) y el Li se incorpora a la clorita y el cuarzo (Goguel, 1983).

De igual forma, Nicholson (1993) menciona que éstos elementos se encuentran en mayor concentración (1-10 mg/kg) en fluidos cuya roca huésped sea de composición de intermedia a ácida y en menor concentración ($\approx <0.1 \text{ mg/kg}$) en fluidos cuya composición sea heredada de rocas de composición básica.

Tierras raras

Dentro de los primeros esfuerzos a nivel mundial para determinar la concentración de REE en fluidos hidrotermales se encuentran los trabajos publicados por Michard et al. (1983) y Mittlefehldt y Miller (1983). En estos trabajos se reporta la movilidad de algunas tierras raras ($Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er \in Yb$) durante la alteración hidrotermal de rocas de diferente composición (ácida y básica), así como la huella geoquímica que dejan en los fluidos. Estos trabajos fueron un hito en lo que se refiere a estudios de REE en fluidos hidrotermales.

El interés en el estudio de este grupo de elementos surgió debido a la información que pueden proporcionar, como por ejemplo, el origen de los fluidos, el estado de equilibrio en la interacción agua-roca y cambios en la composición del fluido tanto por procesos de precipitación como por disolución de partículas durante el muestreo de líquidos y gases (Gurav et al., 2015). De acuerdo con Möller et al. (2002), existen dos objetivos principales para realizar el estudio geoquímico de las REE, los cuales se plantean a continuación: (i) el entendimiento teórico de los cambios sistemáticos dentro un set de elementos que comparten propiedades químicas similares como el hecho de que sean principalmente trivalentes y (ii) aplicación de su fraccionamiento como una herramienta geoquímica que aporte información acerca de la interacción agua-roca en la corteza terrestre.

Varios procesos son los que controlan el fraccionamiento de la tierras raras en aguas geotérmicas, como por ejemplo la formación de complejos con ligandos con HCO_3^- , $H_2PO_4^-$, OH^- , F^- (Möller et al., 2002). Aunque algunos otros estudios, reportan la influencia del pH y de algunos elementos como el Al y el F como los principales factores que intervienen en la concentración de REE en fluidos geotérmicos (Lewis et al., 1997, 1998; Kirk Nordstrom et al., 2009).

Con base en lo anteriormente mencionado, es que el estudio de las REE representan una herramienta de gran utilidad en la caracterización de sistemas geotérmicos, ya sea tipo hidrotermal o de roca seca caliente.

2.2.2. Gases

En lo que respecta al análisis de gases, algunas de las metodologías no convencionales propuestas para la exploración de sistemas geotérmicos es el monitoreo de flujo de gases mayoritarios es suelos (p ej., CO_2 , CH_4 , H_2S y ^{222}Rn). Santoyo (2014a), menciona que las concentraciones y el flujo de éstos gases pueden ser utilizados con diferentes objetivos, como: (i) delimitar áreas superficiales con alta permeabilidad asociadas a sistemas geotérmicos, (ii) localizar zonas geotérmicas promisorias e (iii) identificar y localizar posibles sistemas geotérmicos ocultos.

A continuación, se expondrán de manera breve dos diferentes metodologías para la medición de flujo de gases en suelos con analizadores de gases por infrarrojo (IRGA): (i) *Cámara de Acumulación* (CA) y (ii) *Eddy Covariance* (EC).

Cámara de acumulación

La medición de flujo de gases a través del MCA es un método directo, el cual

consiste en colocar la cámara de acomulación directamente en la superficie del suelo y hacer circular los gases de la corteza a través de los sensores. Debido a que el tiempo de medición requerido por muestra es de solo algunos minutos y solo requiere de una persona para su operación, es que el MCA permite realizar muestreos extensos, lo cual la hace una metodología bastante eficiente y económica (Lewicki y Oldenburg, 2004).

En lo que se refiere a su uso en la exploración de sistemas geotérmicos, Lewicki et al. (2003) utilizó esta metodología para la medición del flujo de CO_2 y medición de temperaturas de suelo en un sistema volcánico, pudiendo caracterizar áreas de flujo de calor advectivo y de vapor con CO_2 a lo largo de zonas de fallas con alta permeabilidad. Otros autores como Klusman et al. (2000), mencionan que además de dióxido de carbono, otras especies de gases como el CH_4 , H_2S y Hg son muy comunes en sistemas geotérmicos activos y su análisis puede ser utilizado para localizar áreas con alto grado de permeabilidad.

Eddy Covariance

El Eddy covariance es una estación micro-meteorológica, equipada con sensores IRGA para medición de CO_2 atmosférico, además de instrumentación para mediciones de la velocidad del viento, humedad relativa y temperatura, entre otros parámetros. La Metodología Eddy Covariance (MEC) de acuerdo con Lewicki y Oldenburg (2004), consiste esencialmente en promediar el producto de las series temporales de la concentración de CO_2 [c(x,y,z)] y de las series de tiempo de las velocidades verticales del viento [v(x,y,z)]. Una desventaja es que asume una superficie horizontal y homogénea.

Entre sus aplicaciones en ciencias de la tierra Werner et al. (2000, 2006) utilizó la metodología MEC para el monitoreo de emisiones volcánicas, hidrotermales y metamórficas de CO_2 , para la evaluación de riesgos volcánicos y para cuantificar el ciclo del carbono en periodos de tiempo largos.

Capítulo 3

Marco geológico estructural y geofísico: Estado del arte.

A continuación, en el presente capítulo se analizará, comentará y se recopilará información a cerca de los diversos estudios realizados en la caldera de Acoculco. Estos estudios son geológicos, geofísicos y geoquímicos y permiten conocer el área de estudio desde distintos enfoques, y aportan un panorama global del sitio.

3.1. Localización del área de estudios

El complejo caldérico de Acoculco, Pue., se ubica dentro del Cinturón Volcánico Trans-Mexicano (CVTM), el cual geológicamente es considerado un arco magmático que se extiende desde el oeste hasta el este del país, y cuyo origen es producto de la subducción de la placa de cocos y Rivera bajo la placa Norteamericana a lo largo de la trinchera Mesoamericana, cuenta con una extensión aproximada de 1000 km de longitud y una amplitud de entre 80 y 230 km (Gómez-Tuena et al., 2017). La caldera de Acoculco se encuentra georreferenciada entre las coordenadas 19° 50' y 20° 0' de latitud norte y 98° 4' y 98° 15' de longitud (figura 3.1), al oeste la sección oriental del CVTM a 85 km de la ciudad de Puebla y a 130 km al NE de la Ciudad de México, muy cerca del límite con la Sierra Madre Oriental (Viggiano-Guerra et al., 2011).

3. MARCO GEOLÓGICO ESTRUCTURAL Y GEOFÍSICO: ESTADO DEL ARTE.



Figura 3.1: Mapa de localización del complejo volcánico de la caldera de Acoculco, Puebla.

3.2. Marco geológico estructural

Geología regional

El Complejo Caldérico de Acoculco forma parte de un arco volcánico de composición calco-alcalino (CVTM), zona donde el espesor de la corteza terrestre es de 45 a 60 km (Urrutia-Fucugauchi y Flores-Ruiz, 1996; Ferrari et al., 2012), y la placa tectónica de Cocos está a una profundidad entre 260 - 320 km (Pérez-Campos et al., 2008; Ferrari et al., 2012). Con respecto a sus principales características volcánicas, estructurales y petrológicas, el CVTM ha sido subdividido en tres regiones principales: i) zona occidental, entre las costas del Golfo de California y la junta triple de los rifts de Zacoalco, Chapala y Colima (Allan, 1986); ii) zona central, entre todas las estructuras mencionadas en la región occidental, además del sistema de fallas Taxco-San Miguel de Allende (Alaniz-Álvarez et al., 2002) y iii) zona oriental, ubicada entre las fallas mencionadas en la región central y entre las costas del golfo de México.

La parte este (zona de interés) del CVTM está formado por un conjunto de horst y graben con tendencia NW-SE que controlan la morfología de la Cuenca de México (De Cserna et al., 1998), hospeda estratovolcanes andesíticos-dacíticos, estructuras volcánicas monogenéticas, conos de escoria, domo, etc. El CCA está localizado en la zona norte del horst Rosario – Acoculco que a su vez limita al oeste con el semi-graben Apan y al este con el graben Tlaxco – Chignahuapan (García-Palomo et al., 2018).

Geología local

López Hernández (2009), con base en estudios geofísicos (métodos potenciales y de resistividad) concluyó que el sistema geotérmico de Acoculco se encuentra localizado dentro de una estructura caldérica de mayor tamaño. la estructura más antigua corresponde al Complejo Volcánico Tulancingo - Acoculco (CVTA) de \approx 32 km de diámetro que se originó en el Plioceno (3.0 – 2.7 Ma) y la más reciente el Complejo Calderico de Acoculco de \sim 18 km de diámetro de edad Pleistocénica (activa entre 1.7 a 0.24 Ma). Sin embargo, estudios recientes (Avellán et al., 2018; Sosa-Ceballos et al., 2018), descartan la existencia del CVTA y sitúan el inicio de la actividad del Complejo Calderico de Acoculco en el Plioceno (2.73 ± 0.184 Ma).

Avellán et al. (2018) divide al CCA en 5 unidades diferentes (figura 3.2): (i) unidades previas a la formación de la caldera (pre-caldera), (ii) unidades formadas durante la formación de la caldera (syn-caldera), (iii) las unidades formadas tempranamente posterior a la formación de la caldera (tempranas-post-caldera), (iv) unidades formadas tardíamente posterior a la formación de la caldera (tardías-post-caldera) y finalmente (v) las unidades formadas independientemente de la formación de la caldera (extra-caldera).



Figura 3.2: Mapa geológico local. Se muestran las unidades volcánicas formadas antes, durante y posterior al Complejo Calderico de Acoculco (Modificado de Avellán et al., 2018).

Con base en lo publicado por Avellán et al. (2018), en las siguientes tablas (3.1 y 3.2), se describen las unidades mencionadas y sus respectivas formaciones geológicas.

Unidad	Formación	Edad [ka]	Litología
וו ת	Peñuela		Dacitas
Pre-caldera	Puente		Andesita
	Terrererillos	3000 ± 400	Dacita
Syn-caldera	Acoculco	2731 ± 184	Ignimbrita andesítica
	Huistongo	—	Lava basáltica
	Sayula	$2553{\pm}110$	Flujos de lava
Post-caldera	Aguila	2441 ± 234	Flujos de lava
	Amanalco	2408 ± 58	Escoria basáltica
	Del viejo	2323 ± 48	Lavas basálticas
	Manzanito	2199 ± 24	Traquiandesitas
	Ajolotla	$2179{\pm}26$	Domo tranquiandesítico
	Camelia	2030 ± 84	Lava andesítíca
	Tecoloquillo	611 ± 72	Traquiandesita
Extra-caldera	Tetilla	—	Domo riolítico
	Moxhuite	239 ± 34	Andesita
	La Paila	71 ± 17	Traquiandesita
	Tuliman	63 ± 9	Lava basáltica

Tabla 3.1: Formaciones geológicas del CCA.

Unidad	Formación	Edad [ka]	Litología
	La Colorada Altamira Terrerillos Lobera Terrerillos-sc Cuautelolulco Pedernal	[ka] 2027 ± 40 1870 ± 36 1708 ± 54 1700 ± 400 1645 ± 29 1600 ± 200 1600 ± 100 1600 ± 100	Lava andesítica Domo riolítico Lava andesítica Domo riolítico Cono de escoria Traquiandesita lava riolítica
Tardias Post-caldera	La colorada-d Amolo Pintada La Chica Ahuacatla Togo Canoas Arco	1600 ± 35 1438 ± 24 1400 ± 200 1397 ± 8 1360 ± 15 1300 ± 600 1283 ± 88	Dique basáltico Domo coulée Lava riolítica Domo coulée Domo coulée Domo coulée Domo riolítico
	Encimadas Cabezas Blanco Tejaquete Ailitla Maguey Minilla Tetelas	1278 ± 14 1274 ± 0.03 127 ± 72 1235 ± 62 1145 ± 14 1084 ± 22 1066 ± 42 1060 ± 8	Ignimbrita Lava riolítica Cono de escoria Cono de escoria Domo coulée Piroclastos Domo coulée Tranquiandesita

Tabla 3.2: Formaciones geológicas del CCA (parte 2).

Columna litológica

En lo que respecta a la geología del subsuelo, en 1995 y 2008 se realizó la perforación de dos pozos exploratorios EAC-1 y EAC-2 respectivamente, por parte del Departamento de Exploración Geotérmica de Comisión Federal de Electricidad (CFE), con el objetivo de comprobar el potencial geotérmico de la zona. Por medio de información obtenida de registros geofísicos de los pozos y núcleos de perforación, se detectaron temperaturas por encima de los 300°C y zonas de intenso fracturamiento a distintas profundidades, parcialmente selladas por minerales hidrotermales como la pirita, cuarzo y calcita (Pulido et al., 2011). En las Figuras 3.3y3.4,se presentan las columnas litólogicas de ambos pozos y su principales características, con base en lo reportado por López Hernández (2009).

				Pozo EAC-1 d	el Campo Geoté	rmico de Acoculco		
Litologia		Profundidad (m)	Textura	Litología	Facies Mineralógias	Mineralogía	Origen	Alteración
Ignimbrita Acoculco		0-130	Piroclástico	Toba Vítrea Dacita alterada		Vidrio, Feldespato potásico, lítico de dacita	Freatomagmatico, Explosivo Freático	Arcillas, calcita, cuarzo y pirita
Dacita Cruz Colorada		140-200	Holocristalina microporfídicas	Dacita microporfídicas matriz microlítica		Fenocristales de oligoclasa en matriz microlítica, feldespato, plagioclasas y cuarzo	Vulcanismo efusivo	Arcillas, calcita, cuarzo, pirita y
		210-230	Piroclástico	Ignimbrita Dacíticas		Vidrio, fragmentos de cristales y rocas	Base de formación	Oxidación rojiza
Ignimbrita		240-390	Porfídica	Riodacita porfídica γ microporfídicas		Cuarzo, feldespato potásico y plagioclasas holocristalina	Volcánico a sub-volcanico, explosivo	Cuarzo, calcita, arcillas, pirita y hematita
203 7241103				Pórfido Riodacitico de grano fino (nosiblemente mal			Subvolcanico, domo nórfido	D ism inuye alteración a
Riodacita Las Minas		້ພິບັນນີ້ (400-790 F ເປັນນີ້ (200-790 F ເປັນນີ້ (200-790 F ເປັນນີ້ (200-790 F		clasificado). A 740 m metamorfismo incipiente		Oligoclasa andesina, ortoclasa y cuarzo	riodacitico	partir de los 580 m óxidos
				•				
Dique andesitico Skarn Calcáreo				Skarn calcáreo, mezcla	Facies calcáreas (790-900 m) Facies de granate (910- 1010 m) Facies			
Mármol		790-1660		de calcita, micrita, micro-esparita, esparita y fragmento de pórfido riodacíticas y cuarzo. Aplitas	de diópsida y epidota (1300- 1560 m) Facies de adularia, cuarzo y	FACIES calcáre as: 790-900 m; calcita, cuarzo, m kroesparita, micrita. Granate: 910-1010 m Diópsida - Epidota: 1010-1200m Mármol: 1210- 1290 m Diópsida-epidota	Metamorfismo de contacto (termal) de carácter local	Sobre posicion de eventos metasom ático, wollastonita
Skarn Calcáreo					epidota (1560- 1600 m) Facies			
Dique de aplita	1-2 ei				(1610 16E0)			
Mármol					(1610-1650 m)			
Granito		1660 - 2000	Holocristalina	Granito de Hornblenda		Ortosa (50-60%), cuarzo (18-27%), hornblenda, biotita primaria		

Figura 3.3: Columna litológica del pozo exploratorio EAC-1 del CCA (modificado de López Hernández, 2009; Viggiano-Guerra et al., 2011).

	Pozo EAC-2 del Campo Geotérmico de Acoculco									
Litol	ogia	Profundidad (m)	Textura	Litología	Mineralogía	Origen	Alteración			
Ígnimbrita vítrea Andesita Dacita		2-340		Ignimbritas, dacitas y andesitas de rasgos primarios por exceso de alteración (inferida)		Vulcanismo Terciario-Cuaternario e hidrotermalismo reciente	Cuarzo, pirita, arcillas del tipo caolinitico, calcita a partir de los 200 m			
Andesita Caliza		350-450		Calizas lutitico-limoliticas metamorfizadas y alteradas		Borde del cuerpo metamórfico de contacto Cretácico sin intrusiones	calcita, anhidrita, pirita			
Horfels		450-1580	Granoblástica	Homfels de calcita- wollastonita-granate y diópsida intrusionado por cuerpos cuarzo monzoníticos (sills o diques) y micro graníticos		Metamorfismo de calizas silícicas del Cretácico producido por el intrusivo subyacente y por abundante s cue rpos diaquisticos cuarzo-monzoníticos y por microgranitos	calcita, anhidrita hasta los 520 m, wairakita 640-650 y 990 m, el cuarzo hojoso a 670-710, 1160-1210 m asociado a fallas, pirita, granate 960- 1020 m, e pidota			
Granito de Horblenda		1580-1900	Granular alotriomorfica, mirmequitica, micropegmatitica	Granito de Homblenda intrusionado a calizas. Con fragmentos de hornfels derivados de calizas asimiladas	Feldespato potásico, hornblenda y	Granito post-Cretácico o Cretácico	calcita, pirita, e pidota			

Figura 3.4: Columna litológica del pozo exploratorio EAC-2 del CCA (modificado de López Hernández, 2009; Viggiano-Guerra et al., 2011).

3.3. Marco geofísico

Gravimetría

De acuerdo con el mapa gravimétrico de anomalía de Bouguer (figura 3.5) publicado por García-Palomo et al. (2018), en al área de estudios se pueden observar dos anomalía principales con valores negativos; la primera situada en la zona este, con valores entre -185 y -196 mGal, asociada con los volcanes tipo escudo de *Huintetépetl* y *Las Tablas*. En lo que respecta a la segunda anomalía, ésta se encuentra localizada en la zona central, presentando valores entre los -190 y -200 mGal y se asocia con el graben de Apan el cual se encuentra unido por las fallas de Apan-Tlaloc y Texcoco.



Figura 3.5: Mapa gravimétrico de anomalía de Bouguer (Modificado de García-Palomo et al., 2018).

De manera más local, López Hernández (2009) utilizó la gravimetría para identificar el colapso asociado a la caldera debido a los materiales de baja densidad presentes en el subsuelo, lo que dio lugar a contornos con alineamientos cuasicurvilíneos, concluyendo que el CCA corresponde a un alto gravimétrico compuesto de anomalías positivas separadas, dentro del mínimo de gravedad de la caldera de Tulancingo. Un cuerpo similar, pero de dimensiones menores, se encuentra en la zona NW de Tenancingo y se asocia a una zona denominada Cuadro de Fierro correspondiente a una manifestación termal fósil, donde se observa una importante depositación superficial de material ferroso.

Magnetometría

La estructura caldérica de Acoculco coincide con un alto magnético semicircular, el cual se atribuye a un intrusivo con tendencia NE-SW que presenta una susceptibilidad magnética de 9.3910^{-3} S.I., López Hernández (2009) concluye que las anomalías con intensa susceptibilidad magnética y alta densidad gravimétrica son causadas por diques andesíticos cortados por el pozo EAC-1 (figura 3.3) y conductos volcánicos que constituyen intrusiones someras, aparentemente asociadas al magmatismo más reciente, las cuales actúan como fuente de calor para el sistema hidrotermal actual, una segunda anomalía regional se hace presente entre Zacatlán y Piedras Encimadas relacionada a la zona de alimentación de un cono monogenético emplazado en la zona de emisión.

Sondeos Eléctricos Verticales

El estudio de resistividad eléctrica consistió en 61 sondeos eléctricos con una densidad de 2 VES/ km^2 (Palma, 1987,1995). Se detectó una anomalía de baja resistividad (10 Ωm) cerca de la zona promisoria de Los Azufres que esta relaciona con la presencia de rocas argilitizadas las cuales se encuentran tanto en la superficie como en el pozo EAC-1 (figura 3.3), la anomalía se extiende desde Acoculco hasta Cruz Colorada. Los contornos de resistividad aparente tienen una tendencia dominante NW-SE, con rasgos locales NE-SW (López Hernández, 2009).

De igual forma, López Hernández (2009) mencionó con base en estudios magnetotelúricos que se pueden correlacionar las zonas de alta resistividad eléctrica (< 100 Ωm) medidas en el pozo EAC-1 con depositación de minerales hidrotermales (alteración silícica) o al levantamiento tectónico del basamento granítico dentro del CCA.

3.4. Proyecto P09-CeMIEGeo

El Centro Mexicano de Innovación en Energía Geotérmica fue creado en el 2014 y concluyó en el 2019 y fue financiado por la Secretaría de Energía (SENER) y el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) a través del fondo de sustentabilidad energética. Se creación formó parte de las políticas mexicanas para fomentar el uso de la energía geotérmica (Romo-Jones, 2015) y sus vertientes de investigación se dividen en 4 áreas: (i) evaluación de recursos geotérmicos nacionales, (ii) desarrollo e innovación de técnicas de exploración, (iii) desarrollos tecnológicos para explotación y, (iv) usos directos del calor geotérmico. En la vertiente número dos (ii), se desarrollaron 9 proyectos, dentro de los cuales se encuentra el proyecto P09, que lleva por nombre: "Desarrollo y aplicación de nuevos métodos avanzados en geoquímica de fluidos y alteración hidrotermal para la exploración de sistemas geotérmicos" y tuvo como coordinador técnico al Dr. Edgar Rolando Santoyo, investigador del Instituto de Energías Renovables de la UNAM. El objetivo principal de dicho proyecto es "Desarrollar y aplicar nuevos métodos geoquímicos de fluidos y de alteración hidrotermal (susceptibilidad magnética de rocas y otras propiedades roca-magnéticas) para la prospección de sistemas geotérmicos promisorios (hidrotermales y de roca seca caliente) y contribuir a la creación del Mapa Nacional de Recursos Geotérmicos de México" (Santoyo, 2014b). En el marco del mencionado proyecto P09 se desarrolló el presente trabajo de tesis, con el objetivo de aplicar metodologías no convencionales de geoquímica de fluidos.

Como parte del proyecto P09 se desarrollaron 12 campañas de muestreo en la zona geotérmica de la caldera de Acoculco, en el municipio de Chignahuapan, Puebla. Éstas consistieron en un muestreo regional de rocas superficiales (frescas y alteradas) dentro y fuera de la caldera; monitoreo temporal de las emisiones de gases, como: CO_2 , H_2S , CH_4 y ²²²Rn en suelos; muestreo de fluidos (aguas y gases) en las zonas promisorias de Los Azufres y Alcaparrosa, y en los manantiales hidrotermales de Jicolapa, Tuliman y Chignahuapan y la medición del intercambio de CO_2 entre el suelo y la atmósfera con ayuda de una estación micrometeorológica (Eddy Covariance). Los datos de química de aguas, gases y rocas recolectados durante el proyecto se añadieron a los compilados de la bibliografía y fueron parte de los insumos del presente trabajo.

Capítulo 4

Metodología

La metodología general del presente trabajo de tesis se basa en el diagrama propuesto por Libbey y Williams-Jones (2016) y modificado por Almirudis et al. (2018). En este diagrama se propone una evaluación integral para abordar los estudios relacionados con los procesos de interacción agua-roca en sistemas geotérmicos.

Las rutas seleccionadas se muestran en la Figura 4.1, con una línea continua; A-A1-A2-A3-A4-A5-A6-A7-A8 para el caso de los estudios relacionados a los fluidos geotérmicos y B-B3-B5 para el caso de fase sólida. Cabe destacar que de la sección B4 (recuadro azul) solo se realizaron los estudios relacionados a la determinación del grado de alteración hidrotermal (resaltado en letras negritas). Las rutas de los procesos que no estuvieron al alcance de este estudio se pueden distinguir debido a que están conectados con una línea discontinua y señalados dentro de un recuadro blanco.

En lo que respecta a los datos utilizados, se compiló de la bibliografía una base de datos geoquímicos y se integró a los análisis realizados durante las campañas de muestreo del proyecto P09 mencionadas en la sección 3.4. Los trabajos revisados durante la compilación de la base de datos fueron publicados por: Tello-Hinojosa (1986), Tello-Hinojosa (1994), Quinto et al. (1995), Peiffer et al. (2014), Hernández-Hernández et al. (2017), Sosa-Ceballos et al. (2018) y Verma (2001).

En la tabla 4.1 se muestran los diferentes tipos de datos composicionales utilizados, además se especifíca si se trata de datos compilados de la bibliografía o muestras recolectadas dentro del marco del proyecto P09 del CeMIEGeo. El total de muestras estudiadas fue de 78 para los líquidos, divididos en elementos mayores $(Na, K, Cl, HSO_4, \text{ etc})$, elementos traza (Li, Cs, Rb, etc) e isotopos estables $(\delta D$ y $\delta^{18}O)$; un total de 54 muestras para el caso de los gases, en las que se realizó el análisis de los componentes mayores $(CO_2, H_2S, H_2, CH_4, \text{ etc})$; en lo que respecta a la química de rocas (110 muestras), se trabajó principalmente con los elementos del grupo de las tierras raras (La, Ce, Pr, Nd, etc) y en menor medida con los
elementos mayores $(SiO_2, Na_2O, Ca_2O, K_2O, Al_2O_3, \text{etc})$.

Tipo de muestra/elementos		Fuente bibliográfica (n)	Proyecto P09	Total
		(Apendices A-E)	(n)	
Manantiales	Mayores	24	54	78
	Traza	0	54	54
	REE	0	54	54
Gases	Mayores	12	38	50
	Mayores	45	65	110
Rocas	Traza	45	65	110
	REE	45	65	110

Tabla 4.1: Clasificación y número de muestras analizadas.

En las siguientes subsecciones se describen de manera detallada las metodologías aplicadas de manera individual a cada uno de los principales actores dentro del proceso de interacción agua-roca.





 \ddot{c}

4.1. Geoquimiometría

Cuando se realizan trabajos que involucran el análisis de datos composicionales, es necesario utilizar de manera rigurosa metodologías estadísticas que permitan tener un mejor control de las fuentes de incertidumbre. De manera general, la **Geoquimiometría** se define como la ciencia resultante de la combinación de la estadística, las matemáticas y la computación con la geoquímica (Verma, 2012). Con base en esto, los datos obtenidos requirieron de un análisis estadístico previo, algunas de las metodologías aplicadas fueron: (i) estadística descriptiva, como cálculo de valores de tendecia central y de dispersión; (ii) detección de valores discordantes, con el software UDASYS propuesto por Verma et al. (2017); y (iii) Regresiones lineales, para la elaboración de matrices de correlación.

4.2. Análisis geoquimiométrico de fluidos

4.2.1. Hidrogeoquímica

4.2.1.1. Evaluación de la calidad y corrección del balance iónico

Se realizó el cálculo del balance de cargas (BC, ecuación 4.1), el cual permite verificar la integridad y calidad del análisis de un fluido geotérmico con base en las principales especies con carga $(Na^+, K^+, Cl^-, SO_4^2 - y HCO_3^-)$ (Nicholson, 1993). Cabe mencionar que para realizar este cálculo, primero se debe realizar el cambio de unidades de las muestras a mili equivalentes sobre litro (meq/L), considerando el peso atómico y la valencia de los elementos.

$$BC = \frac{\sum_{i}^{n} C_{i}^{+} - \sum_{i}^{n} C_{i}^{-}}{\sum_{i}^{n} C_{i}^{+} + \sum_{i}^{n} C_{i}^{-}} \times 100$$
(4.1)

De acuerdo con Nicholson (1993), el resultado del balance de cargas no debe de superar el 5% en muestras para análisis geoquímicos. Para el caso de las muestras recolectadas en la caldera de Acoculco (principalmente en los Azufres y la Alcaparrosa) los balances de carga se encuentran muy por encima del 5% recomendado, esto provocado por el pH ácido de los fluidos. Para corregir el efecto del pH ácido se decidió aplicar la metodología propuesta por Kirk Nordstrom et al. (2009), que consiste en una serie de procesos para la corrección del balance de cargas en fluidos sulfatados ácidos (pH<3.5) basado en el modelado geoquímico. Este método consiste en considerar la contribución de las diversas especies químicas a la acidez de los fluidos, Kirk Nordstrom et al. (2009) menciona que aunque el H^+ es el mayor constituyente en la disminución del pH, para fluidos geotérmicos deben de considerarse las especies del As y el F, debido a que sus concentraciones a veces exceden las concentraciones del Fe o al Al en condiciones ligeramente ácidas. Con base en la especie con mayor contribución, para fluidos geotérmicos es que el autor propone un sistema de ecuaciones para obtener la $acidez_H$ recalculada (A_R) de la muestra, la solución general se puede observar en la ecuación (4.2).

$$Acidez_{H^+} = Acidez_{Total} - Acidez_{SO_4} - Acidez_{Fe} - Acidez_{Al} - Acidez_{As} - Acidez_F$$

$$(4.2)$$

Cabe destacar que el término $acidez_{total}$ (A_T) de la ecuación 4.2 hace referencia a una variable medida experimentalmente y el resultado se considera como la suma de la acidez fuerte y débil que proporcionan todas las especies químicas disueltas en el fluido (Barringer y Johnsson, 1996). Debido a que a las muestras analizadas en el presente trabajo no se les realizó el cálculo de esta variable, se tomó como referencia valores reportados por Kirk Nordstrom et al. (2009) para muestras con mismos valores de pH. Los datos de entrada (especies químicas) de las demás variables, se obtuvieron realizando especiaciones químicas en *PHREEQC*. A continuación, en la figura 4.2, se muestra el proceso seguido para la corrección del balance de cargas.



Figura 4.2: Diagrama de la metodología utilizada para corrección del balance de cargas en muestras ácidas (modificado de Kirk Nordstrom et al., 2009).

Después de realizar pruebas con 1,000 y 10,000 iteraciones, se observó que el valor de BC se mantenía constante a partir de las primeras repeticiones, por esta razón se decidió hacer únicamente 100 iteraciones para cada muestra. Por lo que si ambas condiciones (pH calculado= pH de entrada y BC<= ± 5) no se cumplían en el número de iteraciones indicado, se incrementaba el valor de A_T a una variación de 0.001 (Δ_{AT} =0.001).

El total de muestras procesadas fue de 31: 24 procedentes de la zona de la Alcaparrosa y 7 provenientes de la zona de Los Azufres. Del total de muestras procesadas (muestras ácidas) sólo el 74% cumplió con ambas condiciones. Los resultados de ésta metodología, la cual es un paso necesario para el posterior análisis geoquímico de muestras sulfatadas ácidas se muestra en la figura 4.3.



Figura 4.3: Corrección del balance de cargas en muestras ácidas.

4.2.1.2. Clasificación de aguas

Para realizar la clasificación geoquímica de los fluidos se hizo uso de los diagramas hidrogeoquímicos convencionales (Pipper, diagramas ternarios de cationes y aniones), los cuales requieren de la normalización al 100 % de los principales iones constituyentes.

En lo que respecta a los elementos traza, se analizaron con mayor detenimiento los elementos pertenecientes al grupo de los metales alcalinos (Li, Cs, Rb) debido principalmente a que son considerados como elementos conservativos (Nicholson, 1993; Marini, 2000; Goguel, 1983), su análisis geoquímico se realizó a través del uso de diagramas ternarios, con la finalidad de determinar los procesos de precipitación mineral típicos de altas temperaturas o fuentes comunes a las que se les puede atribuir la composición de las aguas termales.

4.2.1.3. Isotopos estables

Una de las metodologías más utilizadas para determinar el origen de los fluidos es el análisis de los isotopos estables, debido a que se encuentra muy bien tipificada la relación D/H y ${}^{18}O/{}^{16}O$ para los fluidos de diferentes orígenes: (i) meteóricos, (ii) oceánicos, (iii) geotérmicos y (iv) magmáticos (Güleç, 2013; Aggarwal et al., 2005; Sheppard, 1981; Taylor, 1974). Los datos isotópicos, se representaron en función de sus respectivos estándares, por lo que se representan como δD y $\delta^{18}O$ en un diagrama bivariado, en donde se compara el patrón de comportamiento de las muestras con respecto a la línea meteórica mundial propuesta por Craig (1961).

4.2.1.4. Análisis y modelación geoquímica de tierras raras

En lo que respecta a las tierras raras, se realizó un análisis estadístico (matrices de correlación) para determinar la correlación lineal existente entre las REE con respecto a los elementos traza (Li, Al, etc) y elementos mayores (SO_4 , HCO_3 , etc), con la finalidad de observar posibles sinergias geoquímicas en las muestras de fluidos. Con base en ésta herramienta estadística, se realizaron mapas de localización geográficos de los elementos con mayor correlación directa e inversa a demás con parámetros físico-químicos como el pH, con la finalidad de describir los patrones de distribución en la zona de estudio. Se hizo uso de diagramas multielementos normalizados a condrita (McDonough y Sun, 1995), para determinar posibles procesos de fraccionamiento (disolución o precipitación) de las tierras raras, así como la influencia de los parámetros físico-químicos en su concentración, además de la identificación de firmas geoquímicas únicas del sitio de estudio.

El uso de la modelación geoquímica es una herramienta muy poderosa en la interpretación de los procesos de interacción agua-roca, fue requerido para determinar la concentración de las diversas especies químicas presentes en las muestras, así como para tipificar los principales complejos químicos formados entre los diversos elementos y las REE. Se utilizaron herramientas de cómputo especializadas para modelado geoquímico (*Phreeqc* y *Geochemist's Workbeanch*) y la base de datos termodinámica MINTEQ, la cual contiene todas las variables termodinámicas de los elementos de las tierras raras (coeficientes de actividad, constantes de equilibrios, etc). Se realizaron especiaciones químicas (teniendo como insumos los elementos mayores, algunos elementos traza y las tierras raras) a tres temperaturas diferentes, 25, 50 y 100°C. La limitante principal fue la base de datos, la cual

se encuentra referida a una temperatura máxima de 100°C, por lo que se optó por realizar los cálculos a las temperaturas antes mencionadas, con la finalidad de observar su comportamiento y sensibilidad con respecto al incremento de la temperatura. En lo que respecta al fraccionamiento mineral, para cada uno de los tres escenarios propuestos (25, 50 y 100°C) se realizó el cálculo de índices de saturación mineral, graficando aquellos que muestran alguna correlación de sobresaturación o subsaturación con respecto a la concentración de tierras raras.

4.2.2. Gases geotérmicos

4.2.2.1. Origen

Con respecto a la geoquímica de gases, la metodología para la interpretación de los componentes mayoritarios, incluyó el diagrama ternario de N_2 , He y Ar, para determinar el posible origen asociado a las emanaciones anómalas de gases presentes en el área de estudio. De a cuerdo con Giggenbach y Glover (1992), una evaluación inicial del origen de los gases geotérmicos, se realiza fácilmente con base en la concentración de éstos gases, considerando que He es un gas muy común en sistemas geotérmicos, y que la relación de N_2/Ar puede ser un buen indicativo del ambiente tectónico de formación. Para poder observar los patrones de comportamiento de la concentración de la fase gaseosa, se realizaron diagramas de cajas y bigotes (boxplot), presentando variables estadísticas como primer y segundo percentil, la mediana, el valor mínimo y máximo analizado en las muestras estudiadas.

Relación gas-agua

Una de las variables importantes para el cálculo de las temperaturas a través de la geotermometría de gases es la relación gas-agua (X_g) , debido principalmente, a que los geotermómetros de gases en su mayoría están propuestos para muestras controladas, tomadas desde el cabezal de los pozos de producción o exploración. Además permite estimar los flujos de gas y caudales de agua de los manantiales termales (Taran, 2005; Nicholson, 1993). Con base en ésto se realizó la metodología propuesta por Taran (2005), para la determinación del contenido relativo de gas en manantiales termales, variable que se encuentra en función de la siguiente ecuación:

$$X = X_g + W_w \tag{4.3}$$

donde X_g es la concentración de la fase de gas libre y X_w es la concentración de gas disuelto, la suma de ambas representa la descarga total de gas (Brombach et al., 2003). Taran (2005), menciona que para realizar los cálculos pertinentes a esta

relación, es necesario conocer la concentración de por lo menos uno de los componentes atmosféricos $(N_2, Ar \ y \ Ne)$ en unidades de moles/Kg. Las suposiciones principales del método son: (i) existe un equilibrio de fases entre las descargas de burbujas de gas y el agua; (ii) no existe un exceso de aire en el manantial termal; (iii) el fluido no sufrió una desgasificación previa y, (iv) todos los gases de la mezcla son ideales. Posterior a considerar todas las suposiciones del método, se prosigue a realizar los cálculos de la relación gas-agua, aplicando alguna de las siguientes ecuaciones:

$$X_g = \frac{0.056}{C_{N2} - 0.00055p_t} \tag{4.4}$$

$$X_g = \frac{0.0015}{C_{Ar} - 0.0011 p_t} \tag{4.5}$$

$$X_g = \frac{8X10^{-7}}{C_{Ne} - 0.00048p_t} \tag{4.6}$$

En el presente trabajo se utilizó la ecuación 4.5, debido a que el autor recomienda utilizar al Ar o al Ne cuando existen altas concentraciones de N_2 , debido a que es un gas bastante común en sistemas geotérmicos. Posterior ha obtener X_g , es posible calcular el contenido total de gases específicos (tanto en la fase gas como disuelto en el fluido). Un ejemplo sería el CO_2 , el cual es uno de los gases más utilizados en geotermometría (también utilizado en esta tesis), la ecuación para este cálculo se muestra en la ecuación 4.7.

$$X_{i} = x_{i} \left\{ X_{g} + 55.51(1 + \frac{K_{i}}{H^{+}}) \frac{P_{t}}{Kh_{i}} \right\}$$
(4.7)

donde x_i es la concentración analítica (en fracción mol) del gas i; K_i es la constante de disociación, la cual para este caso es de cero; P_t es la presión a la que se recolectó la muestra y Kh_i es la constante de la *Ley de Henry*.

4.2.2.2. Geotermometría

Geotermómetros

Para el cálculo de temperaturas de reservorio del presente trabajo, se seleccionaron un total de cinco geotermómetros (tabla 4.2): Acevedo-Anicasio et al. (2019); Taran (2005); Arnórsson y Gunnlaugsson (1985) y Giggenbach (1991). De los cuales, los geotermómetros ANN-1 y ANN-2 propuestos por Acevedo-Anicasio et al. (2019), se basan en redes neuronales artificiales, fundamentados en un análisis multivariado entre datos de composición de fase gaseosa y mediciones de temperatura de fondo de pozo (BHT) compiladas en una base de datos geoquímica mundial (Pérez-Zárate et al., 2019). Todas las temperaturas calculadas con los geotermómetros de gases, se compararon con temperaturas de fondo de pozo y de formación (inclusiones fluidas) obtenidas durante la perforación de los pozos exploratorios EAC-1 y EAC-2 dentro del CCA.

De igual forma se utilizó el diagrama ternario de CH_4 , CO_2 y H_2S propuesto por Giggenbach y Glover (1992), que incluye a un geotermómetro basado en la relación CH_4/CO_2 .

Tabla 4.2: Lista de geotermómetros de gases aplicados para estimar temperaturas de reservorio en el área del CCA.

ID	Nomenclatura	Fórmula	Unidades	Referencia
1	ANN-1	Ecuación basada en la concentración de CO_2	mmol/mol	1
2	ANN-2	Ecuación basada en la concentración de ${\cal H}_2 S$	$\mathrm{mmol/mol}$	1
3	TN88	$t = \frac{4036}{5.94 - \log X_{CO_2}} - 273$	$\mathrm{mmol/kg}$	2
4	AG85	$t = 27.2 + 20.99[logH_2]$	$\mathrm{mmol/kg}$	3
5	Gg91	$t = \frac{4625}{10.4 + \log[CH_4/CO_2]} - 273.15$	$\mathrm{mmol}/\mathrm{mol}$	4

¹Acevedo-Anicasio et al. (2019); ²Taran (2005); ³Arnórsson y Gunnlaugsson (1985); ⁴Giggenbach (1991).

4.3. Análisis geoquimiométrico de rocas

4.3.1. Alteración hidrotermal

Para poder estimar la influencia de fraccionamiento de tierras por acción de los procesos de interacción agua-roca, fue necesario hacer uso de herramientas para la determinación del grado de alteración hidrotermal presente en las muestras de roca del CCA. Se aplicó una metodología basada en índices de alteración y técnicas estadísticas para identificar el umbral en donde se separan las rocas alteradas de las inalteradas.

En el caso de los índices de alteración, se aplicó el Índice Químico de alteración

(CIA; por su acrónimo en inglés), el cual debe ser aplicado considerando proporciones moleculares (Mclennan, 1993). Nesbitt y Young (1982), utilizaron este índice para determinar la alteración argílica avanzada y determinaron que esta alteración está presente cuando los valores de CIA son mayores a 80. Para el caso de rocas volcánicas, determinaron que un valor de CIA superior a 60 se asocia con rocas alteradas, mientras que valores de CIA entre 45 y 55 son indicativos de rocas muy poco alteradas teniendo como referencia que el valor promedio asociado a rocas de la corteza terrestre superior es de 47 (Mclennan, 1993). La ecuación para el cálculo del CIA se muestra a continuación (Nesbitt y Young, 1982):

$$CIA = \frac{AL_2O_3}{(Al_2O_3 + Na_2O + K_2O + CaO^*)} \times 100$$
(4.8)

en donde CaO^* es la cantidad de óxido de calcio incorporado en la fracción de silicatos de la roca, siendo necesario realizar la corrección por carbonatos (calcita y dolomita) y fosfatos por el contenido de apatita; ésta corrección indica que si la concentración (en moles) de $CaO + P_2O_5$ es menor a la concentración de Na_2O , $CaO^* = CaO$, de lo contrario $CaO^* = Na_2O$, ésto debido a que durante la alteración hidrotermal, el Ca tiende a perderse mucho más rápido que el Na(Mclennan, 1993).

De igual forma, un parámetro muy útil en la determinación del grado de alteración hidrotermal en muestras de roca es el LOI (Perdida de peso por ignición o calcinación), por lo que se aplicó la metodología propuesta por Sinclair (1974), que consiste en un método gráfico que permite visualizar las diferentes muestras estadísticas de un conjunto de datos geoquímicos usando gráficas de probabilidad acumulada. El método se aplica para cualquier conjunto de datos donde pueden existir más de dos muestras estadísticas y así poder separar a las muestras alteradas de las muestras menos alteradas (frescas).

4.3.2. Análisis de tierras raras

Para poder visualizar mejor los patrones de comportamiento de las REE, las muestras de roca fueron previamente clasificadas con respecto al tipo de magma (ácidas, intermedias y básicas), con base al mapa geológico mas reciente del CCA publicado por Sosa-Ceballos et al. (2018). Posteriormente, la concentración de éstos elementos se normalizó con respecto a condrita, de acuerdo con los valores reportados por McDonough y Sun (1995). Considerando la información obtenida posterior a la clasificación, normalización y el grado de alteración hidrotermal de las de las muestras, se realizaron diagramas bivariados multielementos, identificando la muestra menos alterada (a la cual se le puede considerar como una "roca fresca") para cada tipo de lava. Obteniendo una información más confiable del fraccionamiento de elementos de este grupo debido a los procesos de interacción agua-roca.

Capítulo 5

Resultados y discusión

5.1. Hidrogeoquímica

Las manifestaciones geotérmicas anómalas relacionadas con el CCA pueden ser divididas geográfica y geomorgológicamente en dos secciones principales: (sección 1) intra-caldera (Los Azufres: AZ; Alcaparrosa: AP; Cruz Colorada:CC y Chignahuapan: CHIG); y (sección 2) extra-caldera (Jicolopa: JI; Quetzalapa: QTZ; y Chignahuapan: CHIG). Ambas zonas geotérmicas se caracterizan por flujos fríos de gas del suelo o emisiones de CO_2 , H_2S y CH_4 , entre otros (López Hernández, 2009; Peiffer et al., 2014). En ésta sección se presentan los resultados relacionados a la geoquímica de solutos, con base en las secciones antes mencionadas.

Los patrones de concentración de los grupos de elementos como, aniones, metales alcalinos, metaloides, metales de transición y elementos radioactivos presentes en las muestras analizadas se muestran en la figura 5.1. Este tipo de diagramas permite visualizar las principales firmas hidrogeoquímicas de los elementos mayores y traza.

Se puede observar que en la zona 1 (principalmente AZ y AP), se tiene una concentración de sulfatos muy elevada, relacionada principalmente con la dilución del ácido sulfhídrico; para el caso de la sección 2, el anión dominante es el HCO_3 , lo cual está muy relacionado con la geología de la zona, caracterizada por la presencia de rocas carbonatadas, asociadas a sedimentos cretácicos de la Sierra Madre Oriental (López Hernández, 2009). El fluoruro, muestra un intervalo de concentración entre 0.1 a 10 mg/l. Para el caso de elementos conservativos (Li, Cs y Rb), las muestras presentan un patrón de concentración (zig-zag) bien definido en ambas secciones, fenómeno que al analizar más a fondo puede proporcionar información de los procesos y las características geoquímicas del área de estudio.

En lo que respecta a los demás elementos traza, se observan pocas variaciones en los patrónes de concentración.



Figura 5.1: Diagramas de Shoeller modificados; muestra la concentración de elementos mayores y traza presentes en la sección uno (a) y sección dos (b).

5.1.1. Clasificación de aguas

Basado en la clasificación de Pipper (figura 5.2), la cual considera la composición de los aniones y cationes, las muestras recolectadas se pueden clasificar en dos grupos geoquímicos principales, (i) aguas cálcico-sulfatadas (AP y AZ) y, (ii) aguas cálcico-bicarbonatadas (CHI, JI y QTZ).

Los diagramas ternarios de elementos mayores para la clasificación de la fase líquida (Giggenbach, 1988) muestran la abundancia de los aniones (Figura 5.3). Se observa un claro proceso de dilución en las muestras de agua recolectadas en la sección 1 del CCA (Figura 5.3a), donde la mayoría de las muestras se clasifican como aguas calentadas por vapor (AP), mientras que algunas muestras se identifican como aguas periféricas (CHIG). El pH ácido de las muestras puede explicarse debido al proceso oxidación de H_2S en las aguas calentadas por vapor, lo que resulta en una concentración muy alta de aguas sulfatadas junto con un bajo contenido de bicarbonato (HCO3). Para la sección 2 (Figura 5.3b), todas las muestras recolectadas se localizan en la sección de agua periférica ricas en bicarbonatos, lo que sugiere un proceso de mezcla con agua superficial o un proceso de disolución de altas concentraciones de CO_2 . López Hernández (2009), menciona que otra posible explicación sería la circulación profunda a través de rocas de carbonatadas.



Figura 5.2: Clasificación hidrogeoquímica de las secciones uno (a) y dos (b) del complejo caldérico de Acoculco, Puebla.



Figura 5.3: Diagramas ternarios de cationes de la secciones uno (a) y dos (b) del complejo caldérico de Acoculco, Puebla.

5.1.2. Isotopos estables

En el diagrama bivariado de isótopos de δD y $\delta^{18}O$ (figura 5.4), se observa un patrón de comportamiento muy cercano a la Línea Meteórica Mundial (GMWL; por su acrónimo en inglés) por parte de ambas secciones, lo cual indica un origen meteórico de las muestras de agua recolectadas dentro del área de estudio. Cabe destacar que algunas de las muestras de la sección 1 (AZ y CC) muestran una tendencia de comportamiento con dirección a valores positivos de $\delta^{18}O$, lo cual con base en antecedentes bibliográficos (Sheppard, 1981; Aggarwal et al., 2005; Güleç, 2013), se considera como resultado de procesos de evaporación, en donde existe pérdida de isótopos ligeros ($\delta^1 H$ y $\delta^{16}O$), ocasionando la tendencia hacia valores positivos en el eje de las abscisas, que presenta las muestras de AZ y CC.

Se observa que las muestras de Alcaparrosa clasificadas como aguas sulfatadas, presentan valores bajos de $\delta^{18}O$ (máximo de -8.5), mientras que las muestras de AZ clasificadas de igual forma como aguas sulfatadas (pero con un pH ligeramente menos ácido) muestran valores mucho más altos de $\delta^{18}O$ (máximo de -1.8).



Figura 5.4: Diagrama bivariado de isótopos de δD vs $\delta^{18}O$ del complejo caldérico de Acoculco, Puebla.

En la imagen inferior derecha de la Figura 5.4), se pueden observar y localizar las áreas de composición isotópica tipificadas como aguas andesíticas ($\delta D = -20 \pm$ 10 y $\delta^{18}O = 10 \pm 2$) y aguas magmáticas ($\delta D = -50$ a -85 y $\delta^{18}O = 5.5$ a 10) (Taylor, 1974; Güleç, 2013). Se observa una tendencia de las muestras de AZ hacia la zona de aguas andesíticas, lo cual sugiere un posible proceso de mezcla entre aguas subterráneas o meteóricas y fluidos profundos relacionados a un origen geotérmico.

5.1.3. Elementos traza

En la Figura 5.5, se observa para la sección 1 (Figura 5.5a) que las muestras con menor pH (zonas AP y AZ) presenta un alto contenido de Rb. De de acuerdo con Giggenbach (1991), la zona inferior izquierda del diagrama se encuentra asociada a muestras con composiciones cercanas a las de las rocas corticales. La distribución espacial del Rb en fluidos (figura 5.6) muestra las concentraciones más altas en la zona de La Alcaparrosa y contrastan con las bajas concentraciones en la zona de los Azufres. Mineralógicamente el Rb se encuentra asociado con la precipitación de illita, mineral que es considerado un geotermómetro natural cuya temperatura de formación se encuentra en el rango de los 300°C (Giggenbach, 1991).

La presencia de illita concuerda con las altas temperaturas medidas en fondo de pozo y de inclusiones fluidas obtenidas de los pozos exploratorios EAC-1 y EAC-2 (López Hernández, 2009; Pulido et al., 2011; Viggiano-Guerra et al., 2011).



Figura 5.5: Diagramas ternarios de elementos conservativos de la secciones uno (a) y dos (b) del complejo caldérico de Acoculco, Puebla.

En lo que respecta a la sección 2 (Figura 5.5b). Las muestras más alejadas del vértice de Rb se asocian con pH cercanos a la neutralidad, debido al proceso de reemplazamiento del K por el Rb. Además las zonas de CHIG, JI y QTZ presentan una baja relación de Li/Cs asociada a la zona de flujo ascendente (Upflow); proceso relacionado a la pérdida de Li por la formación de minerales secundarios de cuarzo a bajas temperaturas, o por la geología predominante, teniendo una relación Li/Cs menor para rocas ácidas en relación con rocas básicas (Taylor, 1974; Giggenbach, 1991).



Figura 5.6: Mapa geográfico de la caldera de Acoculco, con sus principales sistemas de fallas, la localización de los sitios de muestreo y la concentración de *Rb* en fluidos.

5.1.3.1. Tierras raras

Los patrones de concentración de REE normalizados a condrita (Sun et al., 1989) se muestran en la Figura 5.7. Las muestras de la sección geotérmica 1 (Figura 5.7a) del CCA exhiben un patrón de REE asociado a fluidos ácidos (pH <3). Este parámetro fisicoquímico controla la firma de comportamiento, y el nivel de fraccionamiento REE exhibido en fluidos como resultado de los procesos de interacción agua/roca. Gimeno Serrano et al. (2000), propuso al menos cuatro hipótesis que pueden considerarse para la interpretación geoquímica de los patrones REE en aguas ácidas: (i) la formación de complejos acuosos, (ii) patrones originales (solo minerales primarios), (iii) patrones posterior a la meteorización (minerales secundarios) y (iv) la combinación de los procesos anteriores.

Gimeno Serrano et al. (2000) y Shakeri et al. (2015) señalaron que el pH del fluido desempeña un papel importante en el fraccionamiento REE, que está dado por una correlación inversa entre la concentración de REE y el pH del fluido. Esta correlación se observa casi en la mayoría de las muestras recolectadas en la sección 1, donde los niveles de concentración de REE exhiben claramente un patrón de disminución a medida que aumenta el pH. Estas muestras de agua también se caracterizan por anomalías negativas de europio (Eu), las cuales pueden proporcionar información relacionada con la roca huesped. Para el caso de las anomalías negativas de Eu, suele tratarse de rocas ácidas como el granito o rocas con alto contenido de fluoritas (Göb et al., 2013; Mourad Mahdy et al., 2013).

Para la sección geotérmica 2 (figura 5.7b), se observa que las muestras de agua exhiben concentraciones muy bajas de REE, congruente con las mediciones de pH que varían de neutro a básico, cabe mencionar que no se pudo identificar un patrón bien definido en estas muestras. Cada sitio geotérmico en realidad muestra un patrón diferente, y solo la muestra QTZ muestra una anomalía positiva de Eu, lo que sugiere procesos de fraccionamiento bajo condiciones reductoras y de altas temperaturas (>250°C). De igual forma, una fuente de anomalía positiva de europio puede asociarse a la alteración preferencial de carbonatos y plagioclasas cálcicas (Lewis et al., 1997; Banks et al., 1999; Gaviria et al., 2016). La muestra de agua CC muestra un pH bajo, lo que probablemente se deba a la proximidad con las zonas AZ y AP.



Figura 5.7: Diagramas de concentración de REE normalizado a condrita (Sun et al., 1989) de la secciones uno (a) y dos (b) del complejo caldérico de Acoculco, Puebla.

En la figura 5.8, se pueden observar las matrices de correlación lineal de elementos mayores y traza, con el objetivo de visualizar los elementos que tienen mayor correlación con respecto a la concentración de REE en líquidos. Las matrices se pueden interpretar con respecto a la escala de colores, tonalidades de rojo para correlaciones inversas y tonalidades de azul para correlaciones positivas, el tamaño de los círculos es directamente proporcional al nivel de correlación.



Figura 5.8: Matrices de correlación para los elementos cuantificados en fluidos muestreados en el comlejo caldérico de Acoculco, Pue. (a) elementos traza vs REE; (b) elementos mayores vs REE.

Con base en la tabla de valores críticos del coeficiente de correlación productomomento de Pearson "r" (véase Verma, 2005) y el número de muestras analizadas, se observa que para 54 muestras y un nivel de confianza de un 99%, el valor del coeficiente de correlación aceptable es de ± 0.354 , por lo cual solo se deben considerar aceptables coeficientes de correlación superiores a este valor.

Se puede observar que existe una alta correlación (directa o inversa) en elementos como Al, SO_4 y Si en el caso de los elementos mayores y Cd, Fe y As para los traza, lo cual concuerda con algunos autores como Fowler et al. (2019), quien menciona que las fases de Fe y Al que incluyen minerales arcillosos y oxihidróxidos de hierro, pueden adsorber y controlar la concentración de REE. Además, elementos como el As contribuyen en la acidificación (pH) de los fluidos (Kirk Nordstrom et al., 2009), que como observamos en la figura 5.7, presenta una correlación inversa con la concentración de REE.

Modelado geoquímico de REE

Con base en la información obtenida de las matrices de correlación y de los diagramas de REE normalizadas a condrita, se procedió a realizar las especiaciones químicas de las muestras de la sección 1. Las muestras seleccionadas corresponden a las que contienen las concentraciones más elevadas de REE. Como se mencionó en la sección 4.2.1, la especiación se calculó para tres temperaturas diferentes (25, 50 y 100°C) y los resultados se muestra a continuación.

Primer escenario $(25^{\circ}C)$

En la figura 5.9, se muestran índices de saturación mineral (IS) obtenidos de la composición química de las muestras de la sección 1 (que son las que presentaron mayor concentración de REE) a una temperatura de 25°C. Se puede observar que para la zona de Alcaparrosa el cuarzo es el único mineral que presenta un IS>0 (sobresaturado), y las fases minerales que presentan un IS \approx 0 (saturado), son la calcedonia y la cristobalita. Para el caso de las fases minerales subsaturadas (IS<0) la especiación determinó la presencia de sílice amorfo, anhidrita, yeso, diásporo, epsomita, gibbsita, boehmita, fluorita, etc. La zona de Los Azufres, como es de esperarse presenta algunas similitudes en lo que respecta a la composición mineral en los fluidos, presentando al cuarzo, diásporo, alunita y caolinita como minerales sobresaturados, calcedonia y cristobalita con índices de saturación cercanos a cero y gibbsita, boehmita, yeso, imogolita, anhidrita y halloysita como minerales subsaturados.

Aunque ambas zonas presentan patrones de saturación mineral, existen ligeras variaciones sobre todo entre los minerales sobresaturados (cuarzo, diásporo, alunita

y caolinita). De manera general se observa que destacan minerales como silicatos aluminio, óxidos de silicio, oxihidróxidos de hierro, sulfatos y fluoruros. En la tabla F.1, en el apéndice A se puede consultar la composición y estequiometría de todos lo minerales mencionados.



Figura 5.9: Variaciones de los índices de saturación mineral con respecto al contenido de REE a una temperatura de 25°C en las zonas promisorias de Acoculco.

Posterior a realizar un análisis general de los minerales presentes en las muestras de fluidos del CCA, se prosiguió con el análisis individual de los índices de saturación. En la figura 5.10, se muestran diagramas bivariados de los índices de saturación de algunos minerales con respecto a la sumatoria de REE, con la finalidad de visualizar si existe alguna correlación entre la disolución y/o precipitación mineral y la concentración de tierras raras en fluidos.



Figura 5.10: Indices de saturación mineral de las zonas promisorias del CCA a 25°C: (a) Alcaparrosa y (b) Los Azufres.

77

Para la zona de Alcaparrosa (figura 5.10a), se observa una tendencia muy marcada del $AlOHSO_4$, debido a que el índice de saturación aumenta de -4 a -1.5 con respecto la concentración de tierras raras en las muestras de fluidos, en términos físicos del proceso y recordando que índices de saturación negativos indican disolución y los valores positivos precipitación, podría inferirse que conforme el fluido se enriquece en REE, el mineral de $AlOHSO_4$ tiende al equilibrio (IS \approx 0) y posterior sobresaturación (IS>0). Ésta misma tendencia se observa en minerales como la anhidrita, alunita, caolinita, gibbsita y la fluorita, por lo cual se puede inferir de manera general, que las fuentes termales de AP están sub-saturadas a 25°C con respecto a los minerales cuya composición química presenta elementos como el Al, SO_4 y F, es decir, adsorben y controlan la concentración de REE es esta zona.

Para el caso de Los Azufres (figura 5.10b), se cumple lo mencionado anteriormente acerca del $AlOHSO_4$ en la Alcaparrosa. Para el caso de minerales como la caolinita, gibbsita y diasporo, se observa una correlación inversa, con una tendencia de valores de IS positivos a valores negativos con respecto al aumento de la concentración total de tierras raras. Esta tendencia indica que las fases de Al (al diluirse en los fluidos) aportan REE a las fuentes termales de AZ.

En la Figura 5.11 se muestra la contribución de las principales especies acuosas como porcentaje del total de REE en solución. Para la zona de AP en donde se encuentran los fluidos con un pH < 3.5 (figura 5.11a) se observa que más del 70 % del total de REE disueltas se encuentran como $LnSO_4^+$ y más del 25 % está presente como Ln^{3+} (iones libres), además se puede observar una tendencia de aumento del porcentaje de iones libres en tierras pesadas con respecto a las tierras raras ligeras. Para este caso, se puede considerar que los complejos de cloruros, fluoruro e hidróxidos son insignificantes debido que se encuentran por debajo del 2% del total de REE disueltas, afectando de manera poco significativa en la concentración de las REE presentes en el área de AP. En lo que respecta a la zona de AZ (figura 5.11a) en donde los fluidos son ligeramente menos ácidos >3.5, se observa que las especies dominantes siguen siendo los sulfatos y los iones libres, pero a diferencia la zona de AP, los fluoruros comienzan a formar complejos alrededor del 5% para los elementos del La al Eu y entre el 5 % y 10 % del Gd al Lu, es decir, se presenta una formación de complejos de fluoruro mayor para las REE de mayor número atómico. El caso contrario se presenta con las especies sulfatadas, las cuales forman un porcentaje menor de complejos con las REE de mayor número atómico. En los que respecta a los complejos de cloruros e hidróxidos, estos representan una contribución menor al 1%, por lo cual no se considera que aporten de manera significativa en la formación de complejos en el área de AZ.



Figura 5.11: Especiación acuosa de los elementos de REE a 25°C en las zonas de estudio de la caldera de Acoculco, Pue. (a) Alcaparrosa y (b) Los Azufres.

Segundo escenario $(50^{\circ}C)$

En la figura 5.12, se muestra los promedios de IS para la especiación de las muestras de AP y AZ calculada a 50°, con el objetivo de analizar los principales cambios en su comportamiento al incrementar la temperatura. Para la zona de AP (5.12a) se observa que los minerales más cercanos al equilibrio continúan siendo los óxidos de silicio, aunque para el caso específico del cuarzo, este pasa de encontrarse en un estado sobresaturado (a una temperatura de 25°C) a presentar un IS muy cercano a cero a 50°C. Para el caso de la sección de AZ, ocurre un proceso muy parecido, disminuyendo de manera notoria el IS del cuarzo y la alunita, siendo este último el que presenta el cambio más drástico, de un estado sobresaturado (IS= 1 a 25°C) a un estado subsaturado (IS= -1 a 50°C). Caso contrario ocurre con la gibbsita (un mineral con contenido de aluminio como la alunita) que comienza a sobresaturarse en en el fluido, de igual forma minerales como el diásporo y la caolinita aumentan su índice de saturación con respecto a la especiacion de 25°C.



Figura 5.12: Variaciones de los índices de saturación mineral con respecto al contenido de REE a una temperatura de 50°C en las zonas promisorias de Acoculco.

Dando continuidad al análisis de los índices de saturación mineral para el segundo escenario de temperatura, en la figura 5.13 se muestran los diagramas bivariados de IS vs \sum REE. Para la sección de AP (figura 5.13a) se puede observar que la mayoria de las fases minerales presentan una tendencia muy parecida al primer escenario; es notorio que el valor de IS incrementa con el aumento en la concentración de REE. De manera general los minerales predominantes continúan siendo minerales de Al y SO₄. En lo que respecta a la zona de AZ minerales como el AlOHSO₄, continúan mostrando una tendencia hacia el equilibrio con respecto al aumento de la concentración de REE, de igual forma se incorpora el mineral alunita con la misma tendencia, presentando valores de IS de sobresaturación en las muestras con mayor concentración total de REE. La hercinita es un mineral de Fe^{2+} y presenta una tendencia inversa, que concuerda con lo reportado en trabajos previos como el de Fowler et al. (2019) en el que concluye que minerales de Fetambién aportan y controlan la concentración de REE en los fluidos geotérmicos.



Figura 5.13: Indices de saturación mineral de las zonas promisorias del CCA a 50°C: (a) Alcaparrosa y (b) Los Azufres.

 $\frac{81}{2}$

En la figura 5.14a se observa que el porcentaje de formación de complejos sulfatados del tipo $LnSO_4^+$ incrementó a un 80 % para las tierras raras de menor número atómico (LREE; por su acrónimo en inglés) y aproximadamente a 75%en el caso de las tierras raras de mayor númeto atómico (HREE; por su acrónimo en inglés), para el caso específico de la zona de AP, provocando la disminución de los iones libres (Ln^{3+}) a un valor de entre 15 y 20 %. Esto indica que para el caso de fluidos ácidos como el de las muestras de AP, el incremento de la temperatura aumenta la afinidad de las tierras raras para formar complejos con los sulfatos. Para el caso de la zona de AZ (figura 5.14b) se observa un patrón parecido al de AP, con un porcentaje de formación de complejos con los sulfatos de 80%para las LREE y de 55 a 75% para las HREE. Los iones libres de igual forma disminuyeron presentando valores de 15 a 25 % tanto para LREE como para las HRE. Para el caso de los fluoruros, estos presentaron un patrón de comportamiento muy parecido al del escenario uno, presentado valores muy bajos para los elementos de los lantánidos con menor número atómico y hasta un 10% de complejación con los elementos de mayor número atómico. Cabe destacar que para las muestras menos ácidas de Los Azufres, tanto los $LnSO_4^+$, Ln^{3+} y LnF^- presentan una mayor dispersión en los valores de las muestras con respecto a las muestras de Alcaparrosa.



Figura 5.14: Especiación acuosa de los elementos de REE a 50°C en las zonas de estudio de la caldera de Acoculco, Pue. (a) Alcaparrosa y (b) Los Azufres.

Tercer escenario $(100^{\circ}C)$

El tercer y último escenario del modelado geoquímico de las muestras del CCA

se realizó a una temperatura de 100°C, los resultados se muestran a continuación en la figura 5.15. En la figura 5.15a, se puede observar que ninguna de las fases minerales presentes en las muestras de manantiales de la zona AP se encuentra sobresaturadas, siendo el cuarzo, calcedonia y la cristobalita los minerales más cercanos al equilibrio, lo cual es muy parecido a lo obtenido en los escenarios uno $(25^{\circ}C)$ y dos $(50^{\circ}C)$. Para el caso de la zona de los AZ (figura 5.15b) se observa que el diásporo no presenta cambios significativos en su valor de IS, manteniendose sobresaturado. De igua forma se observa que los minerales de *Al* (diásporo, gibsita y boehmita) son lo que presentan valores más cercanos al estado de equilibrio, por lo que se puede inferir que conforme aumenta la temperatura los minerales de aluminio se vuelven más abundantes.



Figura 5.15: Variaciones de los índices de saturación mineral con respecto al contenido de REE a una temperatura de 100°C en las zonas promisorias de Acoculco.



Figura 5.16: Indices de saturación mineral de las zonas promisorias del CCA a 100°C: (a) Alcaparrosa y (b) Los Azufres.

En lo que respecta al análisis de los diagramas de índices de saturación vs \sum REE, para la zona de AP (figura 5.16a) no se muestran cambios significativos en la tendencia de los minerales presentes, al seguir manteniendo (como en el escenario uno y dos) una correlación directa entre el aumento del IS y la concentración total de REE. Para el caso de la zona de AZ (figura 5.16b), se observa que mientras que minerales como la alunita alcanzan un IS de 4, otros como el *ALOHSO*₄ comienzan a subsaturarse al llegar a un IS máximo de -1, presentando ambas fases minerales una correlación directa con la concentración de REE.

En la figura 5.17a se observa que para la zona de AP el porcentaje de complejación de los $LnSO_4^+$ incrementó de 75 a 90 %, aunque a diferencia de los escenarios anteriores existe un comportamiento irregular en cuanto al porcentaje, siendo menor para las LREE y para las HREE manteniendo el mayor porcentaje de formación de complejos con las tierras raras intermedias. Tal comportamiento provoca la disminución de los iones libres (Ln^{3+}) a un valor de entre 15 y 22%, manteniendo la tendencia en fluidos ácidos, que al incrementar la temperatura aumenta la afinidad de las tierras raras para formar complejos con los sulfatos. Para el caso de la zona de AZ (figura 5.17b) el porcentaje de formación de complejos con los sulfatos aumentó a valores de 80 a 90 % para las LREE y de 65 a 85 % para las HREE. Los iones libres de igual forma disminuyeron su porcentaje presentando valores de 7 a 11% para LREE y de 6 a 12% para las HREE, para el caso de los fluoruros, presentaron un incremento en los valores de complejación para los elementos de los lantánidos con menor número atómico (0 a 5%) y hasta un 12%de complejación con los elementos de mayor número atómico. Para las muestras de Alcaparrosa los complejos de cloruros se mantuvieron por debajo del 1 % mientras que los complejos de $LnOH^{2+}$ para elementos de tierras raras pesadas llegaron valores de hasta 10 % de complejación (para el caso de LREE se mantuvieron por debajo de 2%).



Figura 5.17: Especiación acuosa de los elementos de REE a 100°C en las zonas de estudio de la caldera de Acoculco, Pue. (a) Alcaparrosa y (b) Los Azufres.

5.2. Geoquímica de gases

Para el presente trabajo se considera el análisis geoquimiométrico de las muestras de gases recolectadas dentro de la caldera de Acoculco, con el objetivo principal de determinar su origen y aplicar la geotermometría de gases para comparar los valores de temperatura calculados con respecto a los medidos en pozos e inclusiones fluidas.

En la Figura (5.18), se puede observar la concentración de los gases analizados para las áreas de Los Azufres y Alcaparrosa a través de un diagrama box-plot, notando un patrón geoquímico muy parecido, siendo el CO_2 (96 - 966 mmol/mol y 93.6 - 942 mmol/mol para AZ y AP respectivamente) el gas más abundante en las muestras de los manantiales termales, esta concentración es similar a lo reportado por López-Hernández et al. (2009); el H_2S es el segundo gas más abundante con concentraciones desde 0.1 a 179 mmol/mol para la zona de los Azufres y de 11 hasta 110 mmol/mol para la zona de Alcaparrosa. Una de las principales diferencias de los patrones de concentración de ambas zonas se localiza en el CH_4 , siendo mayor para la zona de AP (con valores de 12.8 a 255 mmol/mol) con respecto a los AZ (de 0.17 a 115 mmol/mol), las concentraciones anómalas de gas metano, se asosian principalmente con la desintegración de materia orgánica (Nicholson, 1993). Por su parte López-Hernández et al. (2009) menciona que el alto contenido de este gas puede ser explicado por la descomposición bacteriana del material

bituminoso encontrado en las rocas sedimentarias calcáreas localizadas en el fondo de la columna litológica reportadas por los pozos exploratorios EAC-1 Y EAC-2 (figuras 3.3 y 3.4), aunque la diferencia de concentración de CH_4 entre AZ y AP (0.17 - 115 y 13 - 255 mmol/mol respectivamente) puede estar asociada a una mayor concentración y desintegración de materia orgánica poco profunda.



Figura 5.18: Concentración de los gases mayores (mmol/mol) de muestras del CCA.

Complementarios al CO_2 , H_2S y al CH_4 lo gases de menor concentración en orden descendente son: N_2 , CO, Ar, He y NH_3 .

5.2.1. Origen

De acuerdo con Giggenbach y Glover (1992), una evaluación inicial del origen de los gases geotérmicos, se establece fácilmente con base en la concentración de N_2 , He y Ar, para determinar si su origen se asocia a una fuente cortical, meteórica o magmática. Las relaciones de concentraciones de éstos gases, también es utilizada para dilucidar el origen tectónico de las muestras, considerando que una relación baja de N_2/Ar representa un origen No-Andesítico. Por el contrario, bajos valores de ésta relación (N_2/Ar) podrías ser indicativos de un origen tectónico de tipo rift.


Figura 5.19: Diagrama ternario He, N_2 y Ar en (mmol/mol).

En el diagrama ternario (figura 5.19) se pueden observar diferencias significativas entre la sección 1 y 2, mostrando una mayor concentración de He para la sección 1. Por otra parte, si se toma en cuenta la relación molar He/Ar con valores de 0.1 a 3.3 en la zona de Alcaparrosa y de 0.15 para la zona de Los Azufres, comparados con el valor atmosférico de $5.7X10^{-4}$ (Mazor, 1977; López-Hernández et al., 2009) dichos valores indican un origen cortical. Mientras que para la sección dos se obtienen valores de He/Ar de 0.06- 5.84×10^{-4} para JI y de 0.04 para QTZ, valores asociados a una mayor concentración de Ar el cual es considerado un gas de origen completamente atmosférico.

De acuerdo con Giggenbach (1991), un componente atmosférico que puede determinar si las muestras pertenecen a aguas subterraneas saturadas por aire es la relación molar del N_2/Ar que debe de ser igual a 38 o ligeramente mayor, pero para el caso de las zonas de Alcaparrosa y Los Azufres los valores de esta relación se encuentran entre 6-898 y 2-245 respectivamente. Los altos valores de esta relación indican altos contenidos de N_2 por lo que la fuente de estos gases se asocia a un origen mucho más profundo (Tello-Hinojosa, 1986; López-Hernández et al., 2009). Para el caso de la sección dos, los valores de esta relación se mantienen entre 3 y 38 para la zona de Jicolapa y ligeramente un poco más alta (48-50) para la zona de Quetzalapa, valores muy cercanos al valor de aguas saturadas por aire reportado por Giggenbach (1991).

5.2.2. Geotermometría

Los resultados de las temperaturas calculadas mediante el uso de geotermómetros de gas (Tabla 5.1) se muestran gráficamente en la Figura 5.20. Dichas estimaciones de temperatura corresponden a 27 muestras de gas recolectadas de burbujas o emisiones de gases del suelo ubicadas en las zonas de Los Azufres y Alcaparroza (Zona 1) del CCA. Estas estimaciones concuerdan con las temperaturas de fondo medidas en los pozos exploratorios EAC-1 ($\sim 307^{\circ}$ C) y EAC-2 ($\sim 265^{\circ}$ C): Pulido et al. (2011). Las estimaciones de temperatura también coinciden completamente con las temperaturas de homogeneización en inclusiones fluidas reportadas por López-Hernández et al. (2009). Se observa que las temperaturas de referencia, es evidente que los geotermómetros ANN-1 y ANN-2 de Acevedo-Anicasio et al. (2019) tienen la dispersión más baja en comparación con otras herramientas geotermómétricas, y una mejor precisión con respecto al valor medio calculado.



Figura 5.20: Diagrama estadístico que muestra las temperaturas calculadas por diferentes geotermómetros de gas para muestras recolectadas dentro del CCA.Acevedo-Anicasio et al. (2019)

 Tabla 5.1: Lista de geotermómetros aplicados para estimar las temperaturas de reservorio en el CCA.

ID	Nomenclatura	Fórmula	Unidades	Referencia
1	ANN-1	Ecuación basada en la concentración de CO_2	mmol/mol	1
2	ANN-2	Ecuación basada en la concentración de H_2S	$\mathrm{mmol/mol}$	1
3	TN88	$t = \frac{4036}{5.64 - \log[XCO2]} - 273.15$	mmol/kg	2
4	AG85	t = 27.2 + 20.99[log(H2)]	$\mathrm{mmol/kg}$	3
5	Gg91	$t = \frac{4625}{10.4 + \log[CH4/CO2]} - 273.15$	mmol/mol	4

(1)Acevedo-Anicasio et al. (2019); (2)Tarán (1988); (3)Arnórsson y Gunnlaugsson (1985); (4)Giggenbach (1991).

Con los resultados obtenidos por ambos geotermómetros (ANN-1 y ANN-2), un mapa de distribución espacial de temperaturas fue elaborado (Figura 5.21) con el objetivo de visualizar el gradiente térmico de las zonas promisorias dentro del CCA.



Mapa de Interpolación Kriging de Temperaturas Geotermométricas

Figura 5.21: Mapa interpolado de valores de temperatura obtenidos con el geotermómetro propuesto por Acevedo-Anicasio et al. (2019), a) mapa general del CCA; b) amplificación de la zona de los Azufres. Se observa que las temperaturas más altas se encuentran en la zona de Los Azufres, con temperaturas superiores a los 300°C.

5.3. Geoquímica de rocas

5.3.1. Alteración hidrotermal

Se procesaron los resultados de 12 muestras en la zona de alteración intensa, 20 para la sección de alteración hidrotermal moderada y 78 para el área determinada como alteración débil. En la figura 5.22 se muestra el índice de alteración química, donde se puede observar el grado de alteración hidrotermal de las muestras de roca pertenecientes al CCA. Como se mencionó anteriormente, se consideran con menor grado de alteración hidrotermal las muestras con índice de alteración en el rango de 45 a 55, se identificaron con su respectiva etiqueta a algunas de estas muestras (figura 5.22).



Figura 5.22: Indice de alteración químico para la evaluación del grado de alteración hidrotermal.

Para reafirmar el grado de alteración hidrotermal de las muestras, se construyó una gráfica de probabilidad acumulada con base en los valores de LOI (pérdida de humedad por ignición) de las muestras de rocas del CCA, con el objetivo de dilucidar las muestras estadísticas que delimiten los valores de LOI dentro de los que se pueda considerar a una roca con mayor grado de alteración. En la Figura 5.23 se muestran los resultados obtenidos, se identificaron dos puntos de inflección de manera visual, como lo determina la metodología propuesta por Sinclair (1974). Dividiendo a las muestras en tres grupos, el primero para las muestras con bajo grado de alteración, con valores de LOI de hasta 0.68%, el segundo grupo para muestras con alto grado de alteración delimitado por valores de 0.68% y 3.82% y el tercer grupo que abarca las muestras que presentan un intenso grado de alteración hidrotermal, con valores de 3.82% en adelante.



Figura 5.23: Probabilidad acomulada del parámetro LOI.

Se puede observar que existe una correlación entre las muestras determinadas como "menos alteradas" por el índice de alteración química y por la gráfica de probabilidad acumulada. Con base en las dos metodologías anteriores (índice de alteración y gráfica de probabilidad acumulada) se identificaron como muestras de referencia (menos alteradas) a la muestras AC-005 para las rocas ácidas, AC-001 para las muestras de composición intermedia y AC-016 para las rocas máficas. Estas muestras de referencia se utilizaron para el análisis de los elementos de tierras raras.

5.3.2. Tierras raras

La Figura 5.24 muestra la variedad de patrones de REE encontrados en diferentes tipos de rocas. De manera general la mayoría de los patrones normalizados de REE (a excepción de las rocas ácidas) muestran una mayor concentración de elementos ligeros (LREE) con patrones relativamente planos a un patrón de menor concentración para elementos pesados (HREE).

Dentro de las principales diferencias en los patrones REE, la anomalía negativa de europio es la que más se destaca, siendo muy notable en rocas ácidas, disminuyendo en rocas intermedias y desapareciendo en rocas básicas. Fulignati et al. (1998) señalaron que la alteración hidrotermal es una firma importante en las anomalías de europio, debido a que causa anomalías negativas en las rocas alteradas. De a cuerdo con Shakeri et al. (2015) la mayoría de las rocas de composición ácida muestran un patrón de REE normalizado conocido como gull-wing (ala de gaviota) debido a la anomalía negativa de europio, lo cual puede deberse principalmente a una menor alteración de feldespatos. La anomalía negativa de europio es evidente ya sea a temperaturas superiores a 250°C o en un entorno químico extremadamente reductor. Estas condiciones en realidad apoyan la estabilidad de Eu^{2+} para residir en la roca madre, mientras que el Eu^{3+} , que exhibe una mayor solubilidad, es más susceptible de ser lixiviado por los procesos de interacción agua-roca (Fulignati et al., 1998).



Figura 5.24: ,

Diagramas de concentración de REE normalizados a condrita con respecto a la composición de las rocas (a) muestras individuales; (b) promedios e intervalos de confianza.

Para poder determinar el empobrecimiento o enriquecimiento de REE se hizo uso de muestras de referencia, las cuales se graficaron de un color diferente, rojo para rocas ácidas y básicas y azul para las rocas intermedias. Para la selección de las muestras de referencia se utilizó la composición REE de la muestras menos alteradas, determinadas en la sección anterior. Con base en ésto se puede analizar la gráfica 5.24b, en donde se observan los valores promedios de la composición de REE por tipo de roca con respecto a la muestra de referencia. Para el caso de las rocas ácidas, se observa que en promedio las muestras han sufrido pocos procesos de fraccionamiento de REE. Solo se infiere un ligero proceso de empobrecimiento para La y Ce en lo que respecta a las LREE y para Yb y Luen el caso de las HREE. El Eu muestra una anomalía negativa menos pronunciada que la muestra de referencia, lo que indica un proceso de enriquecimiento de este elemento. Anteriormente se comentó que en un ambiente reductor y de alta temperatura el Eu^{3+} tiende a ser lixiviado de la roca al fluido, pero durante el ascenso del fluido a la superficie, la temperatura disminuye y el ambiente cambia a un estado oxidante, provocando la incorporación del Eu^{3+} en minerales precipitados o su incorporación por reemplazamiento, como en el caso de los carbonatos.

Para el caso de las muestras de rocas intermedias y básicas, éstas muestran de manera general un enriquecimiento en todos los elementos de REE, siendo mayor en las LREE que en las HREE. Esto podría justificarse debido a que las tierras raras ligeras son preferentemente adsorbidas por las superficies de las partículas, mientras que las tierras raras pesadas tienen una tendencia preferencial a ser retenidas en solución (Shakeri et al., 2015).

Capítulo 6

Conclusiones

Se realizó el análisis correspondiente a un total de 78 muestras de manantiales termales, 50 muestras flujos de gases fríos y 110 muestras de roca de las zonas promisorias del CCA. Posterior a realizar la recopilación e integración de los datos geoquímicos de Acoculco obtenidos de la bibliografía y los medidos durante las campañas de muestreo programadas en el marco del proyecto P09 del CeMeIEGeo, se correlacionaron los resultados obtenidos y se obtuvieron las siguientes conclusiones:

Los manantiales termales analizados presentan una correlación geográfica, clasificándolos en dos secciones, la primera con una dirección preferencial de NW-SE y con temperaturas máximas de ~25°C, la segunda sección con una dirección preferencia de N-S y con temperaturas de hasta ~54°C.

Se corrigió el balance cargas de un total de 23 muestras con pH menor a 3.5 considerando la contribución de especies como el As, F, Al, etc., a la acidificación de los fluidos. Los análisis como el modelado degeoquímico de tierras raras presentaron una menor incertidumbre al tratarse de fluidos con un balance cargas muy cercano a cero.

Los análisis de cationes y aniones en las muestras de fluidos revelaron que los manantiales de AZ y AP corresponden geoquímicamente a aguas cálcico sulfatadas, debido a los altos valores medidos del ion sulfato; lo cual se correlaciona con el proceso de oxidación de los altos flujos de H_2S presentes en la sección uno. Los manantiales de CHI, JI y QTZ de la sección dos, fueron clasificados como aguas cálcico bicarbonatadas. La alta concentración de los sitios, encontrándose sobre afloramientos de rocas carbonatadas pertenecientes a la Sierra Madre Oriental; de igual forma el proceso de dilución del CO_2 contribuye al enriquecimiento de bicabonatos en los fluidos. De lo anterior se puede concluir de manera general que los iones dominantes en los manantiales de baja temperatura de la sección uno

es el sulfato y los carbonatos para los manantiales de mayor temperatura de la sección dos.

Con base en los análisis de isotopos estables de H y O se concluyó que los manantiales de ambas secciones presentan un origen principalmente meteórico. Para el caso particular de la sección uno las muestras de AZ presenta valores de $\delta^{18}O$ ligeramente mayores, lo cual se atribuye a un proceso de evaporación.

Con el análisis del fraccionamiento de los elementos conservativos se concluyó que la mayor concentración de Rb de las zonas de AP y AZ, sugiere un proceso de formación de illita a temperaturas superiores a los 300°C. Proceso correlacionado con las temperaturas medidas en los pozos exploratorios EAC-1 y EAC-2.

El análisis de la composición de REE a través de diagramas bivariados normalizados a condrita, demostró que el pH de los fluidos es la variable físico-química de los fluidos cuya variación controla el nivel de fraccionamiento de estos elementos en los manantiales termales del CCA. Por tal motivo las zonas de pH más ácido de la sección uno (AP y AZ) presentan una mayor concentración de REE con respecto a las sitios muestreados de la sección dos. De igual forma se concluyó que la anomalía positiva de Eu presente en la muestra de QTZ podría indicar procesos de fraccionamiento bajo condiciones reductoras y de altas temperaturas.

En lo que respecta al modelado geoquímico de los elementos de REE, los indices de saturación sugieren que las fases minerales derivadas del aluminio controlan la aportación de REE a las muestras de AZ, mientras que para la zona de AP el Al, SO_4 y F son los elementos que adsorben y controlan la concentración de REE. A través del cálculo de especiaciones de los elementos de los lantánidos, se concluyó que para fluidos con un pH < 3.5 los $LnSO_4^+$ son los complejos dominantes, seguido de los iones libres (Ln^{3+}) ; mientras que para fluidos con pH > 3.5 los LnF^- adquieren un papel relevante en las tierras raras pesadas de hasta el 12% de complejación. La temperatura juega de igual forma un rol muy relevante en el proceso de complejación de los lantánidos, con base en los tres diferentes escenarios de temperatura propuestos, se concluyo que los complejos formados con SO_4 aumentan hasta un 90% su afinidad con las REE, los iones libres disminuyen por debajo del 10% y los complejos de $LnOH^{2+}$ aparecen, alcanzando un 10% de complejación con las tierras raras pesadas en el escenario de 100°C.

Con base en la geoquímica de gases, se determinó que las muestras analizadas de las zonas AP y AZ tienen un origen cortical profundo mientras que las muestras de las zonas de CHIG y Ji presentan un origen mucho más superficial. El cálculo de las temperaturas de yacimiento obtenidas con geotermometría de gases mostró temperaturas muy cercanas a los 300°C, por lo cual se concluyó que los geotermómetros de gases son una alternativa muy útil para el cálculo de temperaturas de sistemas geotérmicos ocultos, donde la geotermometría de solutos es inviable. Se realizó el análisis del fraccionamiento de REE en muestras de rocas superficiales, aplicando una metodología para evaluar y determinar el grado de alteración hidrotermal de las muestras y comparar gráficamente en diagramas normalizados de REE. Con base en éstos estudios se obtuvieron las siguientes conclusiones: (i) las muestras de rocas ácidas presentaron un ligero enriquecimiento de Eu, lo cual indica procesos de interacción agua-roca con fluidos ricos en europio (ambientes reductores y de altas temperaturas) que al alcanzar la superficie y cambiar a un estado oxidante incorporó al Eu^{3+} en las rocas alteradas y, (ii) las rocas de composición intermedia y básica, presentaron enriquecimiento ligero en las HREE y enriquecimiento más pronunciado en las LREE.

Finalmente, se concluye que una metodología geoquimiométrica integral de las muestras de fluidos y rocas, aportan información muy importante para la determinación de los procesos de interacción agua-roca en sistemas geotermicos ocultos. Los estudios realizados aportan mas información sobre CCA y prueban que el enfoque seleccionado es efectivo al permitir integrar toda la información disponible en este tipo de sistemas. Además, con base en los cálculos de temperaturas obtenidos, se puede concluir que el CCA presenta un alto potencial geotérmico, latente a incorporarse al sistema eléctrico nacional con la instalación de una planta geotermoeléctrica.

Apéndice A

Parámetros físico-químicos de muestras de agua del CCA

Tabla A.1: Parámetros fisicoquímicos de muestras	(compiladas de l	la bibliografía)	de solutos re-
colectadas dentro de la Caldera de Acoculco, Puebla	, México.		

	Localidad	Latitud	Longitud	Altitud	Т	ъU	Conductividad
ID	Localidad	Latitud	Longitud	(msnm)	(° C)	рп	(s/cm)
AP-001 ¹	La Alcaparrosa	19.938107	-98.139689	ND^{a}	17.0	2.4	ND
$AP-002^{2}$	La Alcaparrosa	19.938107	-98.139689	2900	ND	2.4	725
$AP-003^{3}$	La Alcaparrosa	19.938107	-98.139689	ND	15.0	2.4	ND
$AP-004^{4}$	La Alcaparrosa	19.938107	-98.139689	ND	17.0	2.4	ND
$AP-005^{5}$	La Alcaparrosa	19.938107	-98.139689	ND	12.2	2.4	ND
$AZ-001^{1}$	Los Azufres	19.922471	-98.144062	ND	25.0	6.8	ND
$AZ-002^{2}$	Los Azufres	19.922471	-98.144062	2900	ND	5.7	300
$AZ-003^{3}$	Los Azufres	19.922471	-98.144062	ND	25.0	6.4	ND
$AZ-004^{3}$	Los Azufres	19.922471	-98.144062	ND	25.0	6.8	ND
$AZ-005^{4}$	Los Azufres	19.922471	-98.144062	ND	21.4	5.5	ND
$AZ-006^{5}$	Los Azufres	19.922471	-98.144062	ND	22.0	6.2	1333
$CHIG-001^{1}$	Chignahuapan	19.837372	-97.992990	ND	49.0	7.3	ND
$CHIG-002^2$	Chignahuapan	19.837372	-97.992990	2160	44.0	6.1	750
$CHIG-003^3$	Chignahuapan	19.837372	-97.992990	ND	49.0	7.3	ND
$CHIG-004^4$	Chignahuapan	19.837372	-97.992990	ND	47.5	7.0	ND
$CHIG-005^5$	Chignahuapan	19.837372	-97.992990	ND	54.0	7.1	1230
$JI-001^{1}$	Jicolapa	19.985350	-97.998990	ND	32.0	7.0	ND
$JI-002^{2}$	Jicolapa	19.985350	-97.998990	2210	29.2	5.7	590
$JI-003^{3}$	Jicolapa	19.985350	-97.998990	ND	32.0	6.9	ND
$JI-004^{4}$	Jicolapa	19.985350	-97.998990	ND	25.4	6.2	ND
$QTZ-001^1$	Quetzalapa	19.870676	-97.981936	ND	30.0	7.0	ND
$QTZ-002^2$	Quetzalapa	19.870676	-97.981936	1900	30.8	6.0	1490
$QTZ-003^{3}$	Quetzalapa	19.870676	-97.981936	ND	12.0	6.9	ND
QTZ-004 ⁵	Quetzalapa	19.870676	-97.981936	ND	32.0	6.7	1396

(1) Tello-Hinojosa (1986); (2) Quinto et al. (1995); (3) Tello-Hinojosa (1994); (4) Peiffer et al. (2014); (5) Hernández-Hernández et al. (2017); ^aND = No determinado.

Apéndice B

Química de elementos mayores de muestras de agua del CCA

			Catione	es			A	niones		SiO	Π (07)
ID	Na ⁺	K^+	Li^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	F^{-}	Cl^{-}	SO_4^-	HCO_3^-	SIO_2	$\prod (70)$
AP-001 ¹	13.7	9.5	ND^{a}	36.4	9.2	ND	14.0	1271.0	ND	72.8	-58.94
$AP-002^{2}$	26.0	3.7	0.2	54.0	1.7	1.08	9.3	215.0	DLD^b	57.0	-8.26
$AP-003^{3}$	13.7	9.5	0.1	36.4	9.2	ND	13.7	1271.0	ND	63.8	-56.82
$AP-004^{4}$	15.8	8.5	ND	9.7	1.3	ND	2.2	538.0	ND	52.0	-34.57
$AP-005^{5}$	11.0	6.7	ND	10.0	1.6	ND	8.6	515.0	ND	ND	-35.16
$AZ-001^{1}$	17.7	30.0	0.1	64.4	16.0	DLD	20.0	211.0	0.78	36.8	2.81
$AZ-002^{2}$	53.0	21.0	ND	40.0	1.2	0.05	6.1	40.0	0.17	51.0	61.48
$AZ-003^{3}$	123.8	28.4	0.1	99.8	29.8	ND	37.2	297.0	ND	31.3	30.38
$AZ-004^{3}$	17.7	30.1	0.1	64.4	15.8	ND	19.6	211.0	ND	36.8	10.07
$AZ-005^{4}$	55.0	15.0	ND	56.0	11.0	DLD	7.8	218.0	2.25	33.2	-3.92
$AZ-006^{5}$	115.6	27.4	0.13	124.6	28.3	DLD	31.9	332.0	1.87	33.7	19.18
$CHIG-001^{1}$	95.4	14.0	0.37	173.0	31.0	ND	118.0	39.0	13.62	24.3	-6.18
$CHIG-002^2$	73.0	11.6	0.32	56.0	22.0	3.60	5.9	27.0	5.29	30	13.05
$CHIG-003^3$	95.4	14.4	0.372	173.2	30.5	DLD	118.0	39.0	13.62	24.3	4.12
$CHIG-004^4$	87.0	14.0	0.36	196.0	26.0	0.70	106.0	28.0	12.05	19	1.28
$CHIG-005^5$	101.2	14.1	0.12	165.3	33.5	DLD	123.0	42.0	15.93	26.8	-3.18
$JI-001^{1}$	31.4	16.0	0.1	230.0	17.0	ND	18.0	ND	15.14	66.9	-3.30
$JI-002^{2}$	3.4	10.5	0.1	67.0	1.1	3.60	ND	12.6	4.97	106.0	-16.84
$JI-003^{3}$	31.4	15.9	0.1	229.8	17.1	DLD	17.6	ND	15.14	66.9	-3.28
$JI-004^{4}$	29.0	15.0	ND	265.0	12.0	0.60	7.7	6.0	14.65	63.0	2.69
$QTZ-001^1$	157.0	11.0	0.15	193.0	48.0	ND	24.0	ND	24.24	53.6	-9.26
$QTZ-002^2$	139.0	16.0	14	14.0	3.5	6.50	ND	ND	8.19	85.0	-6.87
$QTZ-003^{3}$	157.1	10.5	0.149	193.2	47.8	DLD	23.5	ND	24.24	53.6	-9.27
$QTZ-004^4$	120.4	15.2	0.13	223.4	51.3	DLD	27.3	34.0	17.93	1094	3.93

Tabla B.1: Elementos mayores de muestras de solutos en mg/L.

(1) Tello-Hinojosa (1986); (2) Quinto et al. (1995); (3) Tello-Hinojosa (1994); (4) Peiffer et al. (2014); (5) Hernández-Hernández et al. (2017); ^{*a*}ND = No determinado; ^{*b*}DLD = Debajo del límite de detección.

Apéndice C

Química de elementos mayores de muestras de gases del CCA

Tabla C.1: Composición química de gases en %mol.

ID	Localidad	Latitud	Longitud	CO_2	H_2S	NH ₃	He	H_2	Ar	O_2	N_2	CH_4
APG-001 ³	La Alcaparrosa	19.938107	-98.139689	94.24	2.233	0.00380	0.0135	0.00017	0.004	ND	0.98	2.531
$APG-002^4$	La Alcaparrosa	19.938107	-98.139689	9.36	2.94	ND	0.0031	ND	0.018	0.18	1.50	2.000
$APG-003^4$	La Alcaparrosa	19.938107	-98.139689	905.28	2.83	ND	0.0033	ND	0.003	ND	0.61	1.280
$APG-004^{1}$	La Alcaparrosa	19.938107	-98.139689	94.24	2.23	0.00380	0.0135	0.00017	0.004	ND	0.98	2.530
$AZG-001^3$	Los Azufres	19.922472	-98.144622	96.63	2.95	0.03050	ND	0.00009	0.060	ND	0.38	0.017
$AZG-002^4$	Los Azufres	19.922471	-98.144062	97.02	1.85	ND	0.0006	0.01000	0.004	ND	0.43	0.680
$AZG-003^{1}$	Los Azufres	19.922471	-98.144062	96.63	2.95	0.03050	ND	0.00009	0.060	ND	0.38	0.017
$JIG-001^{3}$	Jicolapa	19.985350	-97.998990	98.47	0.912	0.04550	0.001	0.00010	0.015	0.0344	0.51	0.013
$JIG-002^4$	Jicolapa	19.985350	-97.998990	97.97	ND	ND	0.0031	ND	0.530	ND	2.11	0.360
$JIG-003^1$	Jicolapa	19.985350	-97.998990	98.47	0.91	0.04550	0.001	0.00010	0.015	0.0344	0.58	0.013
$QTZG-001^3$	Quetzalapa	19.870676	-97.981936	98.61	0.308	0.04810	0.0004	0.00003	0.010	0.0699	0.50	0.453
$QTZG-002^{1}$	Quetzalapa	19.870676	-97.981936	98.61	0.31	0.04810	0.0004	0.00003	0.010	0.0699	0.50	0.453
1) Tello-Hinojosa (1986); (3) Tello-Hinojosa (1994); (4) Peiffer et al. (2014); $^{a}ND = No$ determinado.												

Apéndice D

Química de elementos mayores de muestras de rocas del CCA

ID Latitud	Longitud				El€	ementos	mayore	\mathbf{es}				LOI	
ID	Latituu	Longitud	SiO_2	TiO_2	Al_20_3	$\mathrm{Fe}_{2}\mathrm{O}_{3}\mathrm{t}$	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K_2O	P_2O_5	LOI
$AC-001^{6}$	19.982443	-98.722046	54.55	1.42	16.19	9.01	0.134	4.67	7.56	3.79	1.53	0.51	0.12
$AC-002^{6}$	19.887187	-98.107475	51.83	1.68	16.41	9.21	0.145	5.52	7.82	3.79	1.46	0.67	-0.05
$AC-003^{6}$	19.959860	-98.076984	52.69	1.33	17.64	9.03	0.137	5.54	8.87	3.50	1.02	0.30	0.06
$AC-004^{6}$	19.843133	-98.208154	73.20	0.18	12.56	1.61	0.042	0.12	0.55	3.48	5.18	0.02	2.83
$AC-005^{6}$	19.822376	-98.178161	76.91	0.18	12.53	1.78	0.040	0.11	0.44	3.92	4.78	0.02	0.25
$AC-006^{6}$	19.971115	-98.308434	72.19	0.39	13.24	2.92	0.045	0.08	0.56	4.04	4.44	0.22	1.93
$AC-007^{6}$	19.888299	-98.274806	75.08	0.14	11.55	1.43	0.046	0.07	0.36	2.87	5.71	0.01	3.58
$AC-008^{6}$	19.806319	-98.086952	74.71	0.14	11.46	1.72	0.048	0.05	0.31	3.32	5.27	$b \ 0.01$	3.67
$AC-009^{6}$	19.934492	-98.077800	74.15	0.23	13.73	0.97	0.013	0.03	0.19	4.60	5.19	0.03	0.26
$AC-010^{6}$	19.890151	-98.246379	74.70	0.14	12.58	1.26	0.048	0.04	0.34	3.20	5.46	0.01	2.82
$AC-011^{6}$	19.991672	-98.143028	72.70	0.36	13.58	2.25	0.090	0.29	0.95	4.24	4.42	0.07	0.37
$AC-012^{6}$	20.019887	-98.205916	75.36	0.18	12.99	1.44	0.051	0.08	0.30	3.67	4.96	0.02	0.67
$AC-013^{6}$	20.011028	-98.152646	76.27	0.18	12.86	1.34	0.052	0.09	0.41	3.92	5.07	$b \ 0.01$	0.62
$AC-014^{6}$	19.934974	-98.222164	73.01	0.24	14.22	1.58	0.028	0.04	0.47	4.01	4.67	0.02	1.44
$AC-015^{6}$	20.019522	-98.135841	71.98	0.34	13.81	2.10	0.059	0.24	0.67	3.98	4.56	$b \ 0.01$	1.14
$AC-016^{6}$	19.916847	-98.117474	49.39	1.70	17.90	10.68	0.161	5.63	8.65	3.79	0.77	0.31	0.09

Tabla D.1: Composición química de las rocas en %.

Elementos mayores ID Latitud Longitud LOI $\overline{\mathrm{SiO}_2}$ $\overline{\mathrm{TiO}_2}$ P_2O_5 $\overline{\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3\mathrm{t}}$ Al_20_3 MnO MgO CaO Na₂O K_2O 2.53 $AC-017^{6}$ 19.942862 -98.15281970.04 0.4714.880.038 0.120.664.734.440.051.18CCA D. AC-018⁶ 19.882092 -98.120533 61.90 1.3215.110.124 2.812.217.591.663.554.060.19QUÍMICA AC-019⁶ 2.772.4019.912681 -98.16594461.84 1.3014.807.87 0.0651.493.553.71 0.24 $AC-020^{6}$ 19.901368 -98.266626 71.13 0.36 13.212.210.076 0.381.044.034.620.07 2.97 $AC-021^{6}$ -98.160872 63.48 1.187.243.97 2.770.2219.908807 14.320.078 2.014.091.48 $AC-022^{6}$ 19.867308 -98.194854 75.88 0.2111.962.140.0390.050.084.194.73b 0.01 0.48DE $AC-023^{6}$ 19.916847 -98.117474 61.35 0.9617.245.640.0981.524.501.810.384.401.98 $AC-024^{6}$ 19.854012 -98.11406960.36 1.2816.336.750.1231.283.742.570.433.054.87ELEMENTOS $AC-025^{6}$ 19.877171 -98.170218 53.731.6017.66 8.99 0.134 3.72 7.484.26 1.330.43 0.35 $AC-026^{6}$ 19.869678 -98.185377 53.311.5017.078.22 0.1393.387.944.071.240.372.23 $AC-027^{6}$ -98.18942983.11 1.220.023 19.869109 0.138.02 0.090.302.523.090.011.14 $AC-028^{6}$ 19.943323 -98.10495352.21 1.8318.369.89 0.1433.38 8.00 4.280.840.420.38 $AC-029^{6}$ 19.973201 57.86 2.230.232.52-98.150096 1.0816.736.730.0942.686.113.62MAYORES $AC-030^{6}$ 19.978445 -98.14515553.161.6616.519.450.1933.70 7.51 4.01 1.28 0.511.49 $AC-031^{6}$ 19.975404 -98.28480776.62 0.1411.861.780.049 0.080.383.695.060.010.51 $AC-032^{6}$ 19.977784 -98.21528355.621.526.860.233 2.807.653.523.5516.681.580.48 $AC-033^{6}$ 3.73 19.991239 -98.16004553.731.6416.499.26 4.201.540.431.300.1557.74DE $AC-034^{6}$ 19.900261 -98.196512 62.17 0.9717.000.0911.093.163.352.960.275.733.60 $AC-035^{6}$ 20.039336 62.18 16.30-98.184936 0.885.560.081 2.575.203.821.850.241.20MUESTRAS $AC-036^{6}$ 19.805256 -98.237900 64.14 0.594.820.0711.784.854.022.261.3716.640.14 $AC-037^{6}$ 19.933010 -97.952280 51.011.9917.2410.980.156 4.01 8.27 4.171.280.520.23 AC-0387 48.32 19.917120 -98.176180 1.6617.5810.830.1566.688.23 3.520.750.282.04AC-0397 19.690980 -98.086670 50.09 1.7217.3810.780.1597.128.96 3.780.740.33-0.48AC-0407 19.720720 8.14 -98.082380 54.141.0017.060.1285.613.681.930.330.448.00 DE $AC-041^{7}$ 19.952250 -98.30523055.051.5216.628.30 0.1354.527.57 3.961.690.450.04ROCAS $AC-042^{7}$ 4.8219.870270 -98.099520 55.021.0818.107.550.118 8.05 3.68 1.460.260.29AC-043⁷ 19.643700 -98.11095017.461.320.2255.501.007.02 0.1135.498.02 3.640.33AC-044⁷ 19.663970 -98.103820 55.96 17.547.12 0.116 5.503.901.200.23 1.018.11 0.03DEL $AC-045^{7}$ 19.955850 -98.218570 12.2075.90 0.151.260.0520.070.423.864.860.020.68

Tabla D.1: Continuación de tabla anterior

Apéndice E

Concentración de Tierras raras en muestras de roca del CCA

ID						Т	ierras ra	ras						
ID	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu
$AC-001^{6}$	27.00	55.50	7.14	28.40	6.13	1.88	5.19	0.84	4.80	0.91	2.64	0.40	2.55	0.38
$AC-002^6$	38.70	78.50	9.84	39.20	7.85	2.27	6.57	1.04	5.80	1.09	3.11	0.46	2.93	0.42
$AC-003^6$	16.60	35.00	4.49	19.50	4.56	1.49	4.15	0.70	3.96	0.80	2.21	0.34	2.08	0.29
$AC-004^6$	64.10	121.00	13.30	45.50	8.80	0.35	8.37	1.50	9.72	1.98	6.25	0.99	6.70	1.02
$AC-005^6$	65.30	125.00	13.60	45.00	8.12	0.37	6.10	1.20	7.55	1.59	4.89	0.85	5.59	0.79
$AC-006^{6}$	89.90	119.00	19.00	70.20	13.90	0.86	13.70	2.29	14.30	2.81	8.49	1.27	8.75	1.35
$AC-007^6$	59.20	112.00	12.60	41.90	8.04	0.25	6.43	1.15	7.02	1.42	4.34	0.75	5.12	0.73
$AC-008^6$	67.00	124.00	14.80	51.50	9.69	0.19	7.34	1.35	8.57	1.70	5.23	0.90	6.04	0.86
$AC-009^6$	52.00	108.00	11.40	40.30	7.60	0.44	5.82	1.03	6.43	1.35	3.97	0.69	4.59	0.66
$AC-010^6$	63.80	112.00	13.20	44.70	8.49	0.33	7.45	1.26	7.77	1.55	4.82	0.70	5.21	0.74
$AC-011^6$	54.50	125.00	12.10	42.30	8.22	1.20	7.12	1.16	7.16	1.46	4.42	0.69	4.66	0.72
$AC-012^6$	61.80	101.00	14.00	49.20	9.54	0.61	7.52	1.35	8.03	1.63	5.06	0.85	5.63	0.85
$AC-013^6$	62.00	110.00	12.30	43.40	8.47	0.64	7.51	1.27	8.40	1.63	5.06	0.80	5.17	0.80

Tabla E.1: Concentración de REE en ppm.

ID						Т	ierras ra	ras						
ID	La	Ce	\Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu
AC-014 ⁶	50.90	62.10	9.86	32.80	5.61	0.76	4.68	0.81	5.05	0.92	2.88	0.45	3.16	0.44
$AC-015^6$	37.70	89.50	7.41	25.80	5.06	1.02	4.25	0.75	4.71	0.89	2.94	0.48	3.21	0.51
$AC-016^6$	15.30	32.60	4.40	19.40	4.51	1.53	3.91	0.63	3.64	0.69	1.98	0.30	1.85	0.27
$AC-017^6$	51.10	110.00	11.90	42.30	8.98	2.22	7.79	1.36	8.11	1.50	4.64	0.69	4.83	0.72
$AC-018^6$	95.20	105.00	17.30	66.30	12.90	2.36	14.40	2.26	14.40	2.93	8.17	1.21	7.83	1.18
$AC-019^{6}$	48.90	83.80	12.00	45.80	9.65	1.75	8.20	1.40	8.20	1.58	4.72	0.78	5.13	0.74
$AC-020^{6}$	48.90	98.30	10.40	37.30	7.17	1.14	6.59	1.08	6.99	1.36	4.20	0.65	4.76	0.67
$AC-021^6$	49.50	99.30	11.30	43.20	9.14	1.40	9.53	1.61	10.10	2.05	6.00	0.89	6.09	0.90
$AC-022^{6}$	66.70	116.00	14.80	52.30	9.83	0.38	8.91	1.56	9.90	1.87	5.80	0.87	6.29	0.96
$AC-023^{6}$	37.40	82.20	11.10	48.80	11.10	2.60	10.30	1.60	9.39	1.84	5.18	0.79	5.24	0.75
$AC-024^6$	52.70	77.70	11.80	45.80	9.30	2.41	8.58	1.45	8.35	1.75	5.42	0.86	5.56	0.87
$AC-025^6$	25.70	52.20	7.11	29.00	6.39	2.00	5.55	0.89	5.20	1.01	2.94	0.45	2.86	0.41
$AC-026^6$	23.10	48.10	6.08	25.60	5.94	1.81	6.05	0.94	5.69	1.06	2.97	0.43	2.72	0.40
$AC-027^6$	42.60	83.70	8.69	29.50	5.91	0.24	5.30	0.92	6.04	1.26	3.91	0.61	4.39	0.67
$AC-028^6$	37.20	49.40	10.20	43.20	9.75	3.07	10.30	1.67	10.40	2.24	6.72	1.00	6.54	1.03
$AC-029^6$	26.80	49.60	6.57	26.70	6.05	1.59	6.13	0.97	5.80	1.13	3.46	0.46	3.07	0.50
$AC-030^6$	24.40	52.50	6.78	28.20	6.22	1.90	5.36	0.88	4.96	0.92	2.66	0.40	2.57	0.38
$AC-031^6$	58.30	110.00	11.80	40.70	7.51	0.23	5.73	1.08	6.71	1.39	4.20	0.74	4.88	0.69
$AC-032^6$	24.30	50.60	6.45	26.70	5.89	1.81	5.00	0.79	4.48	0.87	2.44	0.36	2.35	0.34
$AC-033^6$	24.90	55.90	7.10	29.40	6.56	2.05	6.43	1.01	5.66	1.12	3.05	0.43	2.73	0.44
$AC-034^6$	36.40	70.10	8.56	32.50	6.72	1.74	5.87	0.94	5.68	1.15	3.35	0.50	3.63	0.57
$AC-035^6$	44.30	48.30	9.45	37.20	7.53	2.12	6.90	1.06	6.07	1.24	3.73	0.57	3.62	0.53
$AC-036^{6}$	27.90	36.50	5.32	20.20	3.93	0.96	3.31	0.55	3.05	0.61	1.86	0.30	2.00	0.28

Tabla E.1: Continuación de tabla anterior.

Tabla E.1: Continuación de tabla anterior.

ID						Ti	erras ra	ras						
ID	La	Ce	\Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu
$AC-037^{6}$	29.50	63.60	8.14	34.00	7.20	2.40	7.16	1.07	6.19	1.24	3.50	0.51	3.21	0.49
$AC-038^7$	8.90	26.00	3.00	13.40	3.10	1.06	3.10	0.46	ND	0.54	1.48	0.18	1.26	0.20
$AC-039^7$	11.30	29.00	3.40	15.10	3.40	1.18	3.60	0.60	ND	0.68	1.80	0.24	1.81	0.30
$AC-040^7$	30.30	65.00	8.50	34.60	6.90	1.90	5.60	0.82	ND	0.66	1.70	0.22	1.47	0.20
$AC-041^7$	18.40	46.00	5.20	21.50	4.50	1.33	4.53	0.68	ND	0.84	2.32	0.32	2.12	0.38
$AC-042^7$	16.40	40.00	4.40	18.20	3.80	1.14	3.70	0.60	ND	0.68	1.90	0.23	1.68	0.27
$AC-043^7$	10.50	26.00	3.00	12.60	2.60	0.80	2.60	0.42	ND	0.46	1.30	0.18	1.20	0.20
$AC-044^7$	20.70	40.00	5.20	21.70	4.40	1.27	4.30	0.75	ND	0.73	2.20	0.28	1.97	0.28
$AC-045^7$	16.20	20.80	2.82	9.50	1.61	0.14	1.40	0.26	ND	0.31	0.96	0.12	1.02	0.16

(6)Sosa-Ceballos et al. (2018); (7) Verma (2001).

Apéndice F

Fórmula química de los minerales analizados

Tabla F.1: Tabla de con la fórmula química de los minerales presentes durante las especiaciones químicas a 25° , 50° y 100° .

Mineral	Estequiometría
$AlOHSO_4$	AlOHSO ₄
Alunita	$KAl_3(SO_4)2(OH)_6$
Anhidrita	$CaSO_4$
Boehmita	AlO(OH)
Brucita	$Mg(OH)_2$
Calcedonia	SiO_2
Caolinita	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
Crisolita	$BeAl_2O_4$
Cristobalita	SiO_2
Cuarzo	SiO_2
Diásporo	AlO(OH)
Epsomita	$MgSO_4 * 7H_2O$
Fluorita	CaF_2
Gibbsita	$Al(OH)_3$
Goethita	FeO(OH)
Halita	NaCl
Halloysita	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
Hercinita	$Fe^{2+}Al_2O_4$
Imogilita	$Al_2SiO_3(OH)_4$
K-Al	K - Al
KCl	KCl
Lepidocracita	$Fe^{3+}O(OH)$
Melanterita	$FeSO_4 * 7H_2O$
Mirabilita	$Na_2SO_4 * 10H_2O$
$SiO_2(am)$	SiO_2
Yeso	$CaSO_4 * 2H_2O$

Bibliografía

- Acevedo-Anicasio, A., Santoyo, E., Pérez-Zárate, D., Pandarinath, K., Díaz-González, L., y Guevara, M. (2019). New improved gas geothermometers inferred from the optimised training of neural networks for the prediction of deep reservoir temperatures of geothermal systems. *Computers & Geosciences to be submitted in September 2019.* VIII, 60, 61, 89, 90
- Aggarwal, P., Gat, J., Froehlich, K. O., Kharaka, Y. K., y Mariner, R. H. (2005). Geothermal Systems. In *Isotopes in the Water Cycle*, pages 243–270. Springer Netherlands. 31, 58, 68
- Alaniz-Álvarez, S., Nieto-Samaniego, F., Orozco-Esquivel, T., Vassallo, L., y Xu, S. (2002). El sistema de fallas Taxco-Sna Miguel de Allende: Implicaaciones en la deformación post-eocénica del centro de México. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 55(1):12–29. 41
- Almirudis, E., Santoyo, E., Guevara, M., Paz-moreno, F., y Portugal, E. (2018). Chemical and isotopic signatures of hot springs from east-central Sonora State , Mexico : a new prospection survey of promissory low-to-medium temperature geothermal systems. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 35(2):116–141. 51
- Arnórsson, S. y Gunnlaugsson, E. (1985). New gas geothermometers for geothermal exploration—calibration and application. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(6):1307–1325. 33, 60, 61, 90
- Avellán, D. R., Macías, J. L., Layer, P. W., Cisneros, G., Sánchez-Núñez, J. M., Gómez-Vasconcelos, M. G., Pola, A., Sosa-Ceballos, G., García-Tenorio, F., Reyes Agustín, G., Osorio-Ocampo, S., García-Sánchez, L., Mendiola, I. F., Marti, J., López-Loera, H., y Benowitz, J. (2018). Geology of the late Pliocene–Pleistocene Acoculco caldera complex, eastern Trans-Mexican Volcanic Belt (México). Journal of Maps, 5647. 2, 41, 42, 43

- Axelsson, G. (2016). Nature and assessment of geothermal resources. *La Geo*, pages 1–23. 6
- Banks, D., Siewers, U., Sletten, R. S., Haldorsen, S., Dale, B., Heim, M., y Swensen,
 B. (1999). The thermal springs of Bockfjorden, Svalbard: II: Selected aspects of trace element hydrochemistry. *Geothermics*, 28(6):713–728. 72
- Barringer, J. y Johnsson, P. (1996). Theoretical considerations and a simple method for measuring alkalinity and acidity in low-pH waters by Gran titration. Technical report, U.S Geological Survey. 55
- Bertani, R. (2015). Geothermal Power Generation in the World 2010-2014 Update Report. Proceeding World Geothermal Congress, 1(April):19–25. 17, 18
- Bethke, C. (2007). *Geochemical and biogeochemical reaction modeling*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Brantley, S., Kubicki, J., y White, A. (2008). *Kinetics of Water-rock Reaction*. Springer, New York.
- Brimhall, H. G. y Crerar, A. D. (1987). Ore fluids: magmatic to supergene. Reviews in Mineralogy, 17:235–254. 30
- Brombach, T., Caliro, S., Chiodini, G., y Fiebig, J. (2003). Geochemical evidence for mixing of magmatic fluids with seawater , Nisyros hydrothermal system , Greece. Bull Volcanol, 65:505–516. 59
- Brown, D., Duchane, D., Heiken, G., y Hriscu, V. (1966). *Mining the Earths Heat: Hot Dry Rock Geothermal Energy*, volume 112. 3
- Brown, D. W. y Duchane, D. V. (1999). Scientific progress on the Fenton Hill HDR project since 1983. *Geothermics*, 28(4-5):591–601. 13
- Chandra, S. (2019). Geology, Chemistry and Genesis of Thermal Springs of Odisha, India. SpringerBriefs in Earth Sciences, Odisha, India. 18
- Craig, H. (1961). Isotopic Variations in Meteoric Waters. Science, 133(3465):1702– 1703. 32, 58
- D'Amore, F. y Panichi, C. (1985). Geochemistry in geothermal exploration. ENERGY RESEARCH, 9(1):277–298. 33
- DiPippo, R. (2012). Enhanced Geothermal Systems Projects and Plants. In Geothermal Power Plants: Principles, Applications, Case Studies and Environment Impact, chapter 22, pages 443–481. Elsevier Ltd. 5, 14

- DiPippo, R. y Renner, J. L. (2014). Geothermal Energy. *Future Energy*, pages 471–492. 7, 10, 11, 12, 15
- Espinoza-Ojeda, O. M., Prol-Ledesma, R. M., Iglesias, E. R., y Figueroa-Soto, A. (2017). Update and review of heat flow measurements in Mexico. *Energy*, 121:466–479. 22
- Ferrari, L., Orozco-Esquivel, T., Manea, V., y Manea, M. (2012). The dynamic history of the Trans-Mexican Volcanic Belt and the Mexico subduction zone. *Tectonophysics*, 522-523:122–149. 40, 41
- Fowler, A. P., Zierenberg, R. A., Reed, M. H., Palandri, J., Óskarsson, F., y Gunnarsson, I. (2019). Rare earth element systematics in boiled fluids from basalthosted geothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 244:129–154. 3, 75, 80
- Fulignati, P., Gioncada, A., y Sbrana, A. (1998). Geologic model of the magmatichydrothermal system of Vulcano (Aeolian Islands, Italy). *Mineralogy and Pe*trology, 62(3-4):195–222. 93
- García-Palomo, A., Macías, J. L., Jiménez, A., Tolson, G., Mena, M., Sánchez-Núñez, J. M., Arce, J. L., Layer, P. W., Santoyo, M. Á., y Lermo-Samaniego, J. (2018). NW-SE Pliocene-Quaternary extension in the Apan-Acoculco region, eastern Trans-Mexican Volcanic Belt. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 349:240–255. 41, 46, 47
- Gaviria, M., Augusto, M., Trinelli, M., Caselli, A., Dos Santos, A., y Calabrese, S. (2016). Estudio hidrogeoquímico de las áreas termales del complejo volcánico copahue-caviahue. Revista de la Asociación Geológica Argentica, 73(2):256–269. 72
- Genter, A. y Tenzer, H. (1995). Geological monitoring of GPK-2 HDR borehole, 1420-3880 m (Soultz-sous-Foréts, France). *BRGM report*, 38629:15. 14
- Giggenbach, W. (1991). Chemical techniques in geothermal exploration, in Applications of Geochemistry in Geothermal Reservoir Development. F. D'Amore Ed., UNITAR/UNDP Centre on Small Energy Resources, United Nations Institute for Training and Research, pages 119–144. 30, 31, 60, 61, 69, 70, 88, 90
- Giggenbach, W. y Glover, R. (1992). Tectonic regime and major processes governing the chemistry of water and gas discharges from the rotorua geothermal field, New Zealand. *Geothermics*, 21(1-2):121–140. 59, 61, 87

- Giggenbach, W. F. (1988). Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geoindicators. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 52(12):2749–2765. 66
- Gimeno Serrano, M. J., Auqué Sanz, L. F., y Nordstrom, D. K. (2000). REE speciation in low-temperature acidic waters and the competitive effects of aluminum. *Chemical Geology*, 165(3-4):167–180. 72
- Göb, S., Loges, A., Nolde, N., Bau, M., Jacob, D. E., y Markl, G. (2013). Major and trace element compositions (including REE) of mineral, thermal, mine and surface waters in SW Germany and implications for water-rock interaction. *Applied Geochemistry*, 33:127–152. 72
- Goguel, R. (1983). The rare alkalies in hydrothermal alteration at Wairakei and Broadlands, geothermal fields, N.Z. Geochemica et Cosmochimica Acta, 47:429– 437. 35, 57
- Gómez-Tuena, A., Orozco-Esquivel, M. T., y Ferrari, L. (2017). Petrogénesis ígnea de la Faja Volcánica Transmexicana. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 57(3):227–283. 39
- Güleç, N. (2013). Isotope and gas geochemistry of geothermal systems. Technical report. 31, 32, 34, 58, 68, 69
- Gupta, H. y Roy, S. (2007). Geothermal systems and resources BT Geothermal Energy. chapter 4, pages 49–59. Elsevier Sci., Hyderabad, India. 5, 13
- Gurav, T., Chandrasekharam, D., y Singh, H. K. (2015). Trace element and REE Concentrations in the thermal waters, west coast geothermal province, India. In World Geothermal Congress 2015, page 9 p., Melbourne, Australia. IGA. 36
- Gutiérrez-Negrin, L. C. (2019). Current status of geothermal-electric production in Mexico. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 249(1). 1, 25, 26
- Gutiérrez-Negrín, L. C. A., Maya-gonzález, R., y Quijano-león, J. L. (2015). Present Situation and Perspectives of Geothermal in Mexico. World Geothermal Congress, (April):19–25. 26, 27
- Hanson, M. C., Oze, C., y Horton, T. W. (2014). Identifying blind geothermal systems with soil CO2 surveys. Applied Geochemistry, 50:106–114. 13
- Hébert, R. L., Ledésert, B., Bartier, D., Dezayes, C., Genter, A., y Grall, C. (2010). The Enhanced Geothermal System of Soultz-sous-Forêts: A study of the relationships between fracture zones and calcite content. *Journal of Volcanology* and Geothermal Research, 196(1-2):126–133. 14

- Hernández-Hernández, M. A., Sánchez Quispe, S. T., y López H., A. (2017). Caracterización física de los manantiales localizados al sur del Sistema hidrotermal de Acoculco (Puebla, México) (Physical characterization of springs located south of the Acoculco Hydrothermal System (Puebla, Mexico)). XV Seminario Iberoamericano de Redes de Agua y Drenaje, SREA2017, pages 1–8. 51, 101, 103
- Hilton, D. R. (1996). The helium and carbon isotope systematics of a continental geothermal system: results from monitoring studies at Long Valley caldera (California, U.S.A.). *Chemical Geology*, 127(4):269–295. 34
- Izquierdo, G. M., Armenta, M. F., Montes, M. R., Manuel, G., y Figueroa, A. (2012). Estudio experimental del comportamiento de las rocas del yacimiento de Los Humeros, México, ante soluciones ácidas Experimental test on the reservoirrocks reactions under acid solutions at Los Humeros, Mexico. Geotermia, Rev. Mex. de Geoenergía, 25(1):10–17. 26
- Kirk Nordstrom, D., Blaine McCleskey, R., y Ball, J. W. (2009). Sulfur geochemistry of hydrothermal waters in Yellowstone National Park: IV Acid–sulfate waters. Applied Geochemistry, 24(2):191–207. 36, 54, 55, 56, 75
- Klusman, R. W., Moore, J. N., y LeRoy, M. P. (2000). Potential for surface gas flux measurements in exploration and surface evaluation of geothermal resources. *Geothermics*, 29(6):637–670. 37
- Lasaga, A. C. (1984). Chemical kinetics of water-rock interactions. *Journal of Geophysical Research*, 89(4):4009–4025.
- Ledésert, B., Hebert, R., Genter, A., Bartier, D., Clauer, N., y Grall, C. (2010). Fractures, hydrothermal alterations and permeability in the Soultz Enhanced Geothermal System. *Comptes Rendus Geoscience*, 342(7-8):607–615. 14
- Ledésert, B., Hébert, R. L., Grall, C., Genter, A., Dezayes, C., Bartier, D., y Gérard, A. (2009). Calcimetry as a useful tool for a better knowledge of flow pathways in the Soultz-sous-Forêts Enhanced Geothermal System. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 181(1-2):106–114. 14
- Lewicki, J. L., Connor, C., St-Amand, K., Stix, J., y Spinner, W. (2003). Selfpotential, soil CO2 flux, and temperature on Masaya volcano, Nicaragua. *Geophysical Research Letters*, 30(15):4. 37
- Lewicki, J. L. y Oldenburg, C. M. (2004). Strategies for detecting hidden geothermal systems by near-surface gas monitoring. *Lawrence Berkeley National Laboratory*, page 48. 37

- Lewis, A. J., Komninou, A., Yardley, B. W. D., y Palmer, M. R. (1998). Rare earth element speciation in geothermal fluids from Yellowstone National Park, Wyoming, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(4):657–663. 36
- Lewis, A. J., Palmer, M. R., Sturchio, N. C., y Kemp, A. J. (1997). The rare earth element geochemistry of acid-sulphate and acid-sulphate-chloride geothermal systems from Yellowstone National Park, Wyoming, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(4):695–706. 36, 72
- Libbey, R. y Williams-Jones, A. (2016). Lithogeochemical approaches in geothermal system characterization: An application to the Reykjanes geothermal field, Iceland. *Geothermics*, 64:61–80. 2, 51, 53
- Líndal, B. (1992). Review of industrial applications of geothermal energy and future considerations. *Geothermics*, 21(5-6):591–604. 18
- López Hernández, A. (2009). Evolución Volcánica del Complejo Tulancingo-Acoculco y su Sistema Hidrotermal, Estados de Hidalgo y Puebla, México. Doctorado, Universidad Nacional Autónoma de México, México. 41, 45, 46, 47, 48, 65, 67, 69
- López-Hernández, A., García-Estrada, G., Aguirre-Díaz, G., González-Partida, E., Palma-Guzmán, H., y Quijano-León, J. L. (2009). Hydrothermal activity in the Tulancingo–Acoculco Caldera Complex, central Mexico: Exploratory studies. *Geothermics*, 38(3):279–293. 1, 86, 88, 89
- Lorenzo Pulido, C., Flores Armenta, M., y Ramírez Silva, G. (2011). Caracterización de un yacimiento de roca seca caliente en la zona geotérmica de Acoculco, Pue. *Geotermia*, 24(1):59–69. 1
- Lu, S.-M. (2018). A global review of enhanced geothermal system (EGS). Renewable and Sustainable Energy Reviews, 81:2902–2921. 14, 15
- Lund, J. W. y Boyd, T. L. (2016). Direct utilization of geothermal energy 2015 worldwide review. *Geothermics*, 60:66–93. 20, 21
- Lund, J. W., Freeston, D. H., y Boyd, T. L. (2011). Direct utilization of geothermal energy 2010 worldwide review. *Geothermics*, 40(3):159–180. 8
- Marini, L. (2000). Geochemical techniques for the exploration and exploitation of geothermal energy. 35, 57
- Martín, S. (2011). Estudio de las aplicaciones de la energía geotérmica en España. Caso práctico para climatización de una vivienda unifamiliar. PhD thesis, Universidad Carlos III de Madrid, Madrid. 7, 8

- Mazor, E. (1977). Geothermal tracing with atmospheric and radiogenic noble gases. *Geothermics*, 5(1):21–36. 88
- McDonough, W. F. y Sun, S. s. (1995). The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120(3-4):223-253. 58, 62
- Mclennan, S. M. (1993). Weathering and Global Denudation. The journal of Geology, 101(Kronberg 1985):295–303. 62
- Michard, A., Albarède, F., Michard, G., Minster, J. F., y Charlou, J. L. (1983). Rare-earth elements and uranium in high-temperature solutions from east pacific rise hydrothermal vent field (13 N). *Nature*, 303:795–797. 35
- MIT (2006). The future of geothermal energy. Massachusetts Institute of Technology, Massachusetts. 3, 12, 29
- Mittlefehldt, D. W. y Miller, C. F. (1983). Geochemistry of the Sweetwater Wash Pluton, California: Implications for .^anomalous"trace element behavior during differentiation of felsic magmas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(1):109– 124. 35
- Möller, P., Dulski, P., y Morteani, G. (2002). Partitioning of rare earth elements, yttrium, and some major elements among source rocks, liquid and vapor of Larderello-Travale geothermal field, Tuscany (Central Italy). Geochimica Et Cosmochimica Acta, 67(2):171–183. 36
- Monecke, T., Kempe, U., Trinkler, M., Thomas, R., Dulski, P., y Wagner, T. (2011). Unusual rare earth element fractionation in a tin-bearing magmatichydrothermal system. *Geological Society of America*, 39(4):295–298. 3
- Mourad Mahdy, N., Hany Mahmoud, S., Mohamed Helmy, H., Farage Osman, A., El Sawey, E. S. H., y Korany Abu Zeid, E. (2013). Trace and REE element geochemistry of fluorite and its relation to uranium mineralizations, Gabal Gattar Area, Northern Eastern Desert, Egypt. Arabian Journal of Geosciences, 7(7):2573–2589. 72
- Nesbitt, H. y Young, G. (1982). Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, 299:715–717. 62
- Nicholson, K. (1993). Geothermal Fluids Chemistry and Exploration Techniques. Springer Heidelberg, New York. 30, 33, 35, 54, 57, 59, 86
- Olasolo, P., Juárez, M. C., Morales, M. P., D'Amico, S., y Liarte, I. A. (2015). Enhanced geothermal systems (EGS): A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 56:133–144. 15

- Pandarinath, K., Dulski, P., Torres-Alvarado, I. S., y Verma, S. P. (2008). Element mobility during the hydrothermal alteration of rhyolitic rocks of the Los Azufres geothermal field, Mexico. *Geothermics*, 37(1):53–72. 3
- Peiffer, L., Bernard-Romero, R., Mazot, A., Taran, Y., Guevara, M., y Santoyo, E. (2014). Fluid geochemistry and soil gas fluxes (CO2-CH4-H2S) at a potential Enhanced Geothermal System (EGS): the Acoculco caldera, Mexico. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 284:122–137. 51, 65, 101, 103, 105
- Pérez-Campos, X., Kim, Y. H., Husker, A., Davis, P. M., Clayton, R. W., Iglesias, A., Pacheco, J. F., Singh, S. K., Manea, V. C., y Gurnis, M. (2008). Horizontal subduction and truncation of the Cocos Plate beneath central Mexico. *Geophysical Research Letters*, 35(18). 41
- Pérez-Zárate, D. (2014). Desarrollo de experimentos de interacción agua-roca y modelación geoquimiométrica para el estudio de la disolución de feldespatos alcalinos y sus implicaciones en la calibración del geotermómetro Na/K a baja y mediana temperatura. PhD thesis, Universidad Nacional Autónoma de México.
- Pérez-Zárate, D., Santoyo, E., Acevedo-Anicasio, A., Díaz-González, L., y García-López, C. (2019). Evaluation of artificial neural networks for the prediction of deep reservoir temperatures using the gas-phase composition of geothermal fluids. *Computers & Geosciences*, 129:49–68. 61
- Pulido, C. L., Armenta, M. F., y Silva, G. R. (2011). Caracterización de un yacimiento de roca seca caliente en la zona geotérmica de Acoculco, Pue. Geotermia, 24:59. 1, 44, 69, 89
- Quinto, A., Santoyo, E., Torres, V., González, E., y Castillo, D. (1995). Estudio geoquímico-ambiental de los efluentes naturales producidos en la zona geotérmica de Acoculco, Puebla. *Ingeniería Hidráulica en México*, 10(3):21–27. 2, 51, 101, 103
- Reber, T. J., Beckers, K. F., y Tester, J. W. (2014). The transformative potential of geothermal heating in the U.S. energy market: A regional study of New York and Pennsylvania. *Energy Policy*, 70:30–44. 15
- Romo-Jones, J. (2015). The Mexican Center for Innovation in Geothermal Energy (CeMIE-Geo). World Geothermal Congress, (April):19–25. 48
- Sadiq, J. y McLean, K. (2019). Geothermal Well Test Analysis. Fundamental, Applicatios and Advanced Techniques. In *Chapter 2.- Geothermal Systems*, volume 1, pages 13–38. 29

- Saemundsson, K. (2013). Geothermal Systems in Global Perspective. Technical report, Iceland GeoSurvey, Reykjavik. 7
- Sánchez-Córdova, M. M., Canet, C., Rodríguez-Díaz, A., González-Partida, E., y Linares-López, C. (2019). Water-rock interactions in the Acoculco geothermal system, eastern Mexico: insights from paragenesis and elemental mass-balance. *Geochemistry*, (June):1–15. 2
- Santoyo, E. (2014a). CeMIEGeo-Proyecto P09/Desarrollo y aplicación de nuevos métodos avanzados en geoquímica de fluidos y alteración hidrotermal para la exploración de sistemas geotérmicos. 36
- Santoyo, E. (2014b). Centro Mexicano de Innovación en Energía Geotérmica. 48
- Santoyo-Gutiérrez, E. y Torres-Alvarado, I. S. (2010). Escenario Futuro De Explotación De La Energía Geotérmica: Hacia Un Desarrollo Sustentable. *Digital Universitaria*, 11:26. 3, 7, 8
- SENER (2017). Balance Nacional de Energía. Secretaría de Energía, Subsecretaría de Planeación y Transición Energética., page 15. 24
- SENER (2019). Programa de Desarrollo del Sistema Eléctrico Nacional. Technical report. 24
- Shakeri, A., Ghoreyshinia, S., Mehrabi, B., y Delavari, M. (2015). Rare earth elements geochemistry in springs from Taftan geothermal area SE Iran. *Journal* of Volcanology and Geothermal Research, 304:49–61. 72, 93, 95
- Sharp, Z. (2007). Principles of Stable Isotope Geochemistry. 2nd edition. 34
- Sheppard, S. M. (1981). Stable isotope geochemistry of fluids. Physics and Chemistry of the Earth, 13-14(C):419–445. 32, 58, 68
- Sinclair, A. J. (1974). Selection of threshold values in geochemical data using probability graphs. *Journal of Geochemical Exploration*, 3(2):129–149. 62, 92
- Sosa-Ceballos, G., Macías, J., Avellán, D., Salazar-Hermenegildo, N., Boijseauneau-López, M., y Pérez-Orozco, J. (2018). The Acoculco Caldera Complex magmas: Genesis, evolution and relation with the Acoculco geothermal system. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 358:288–306. 41, 51, 62, 111
- Suárez-Arriaga, M.-C., Bundschuh, J., y Samaniego, F. (2014). Assessment of submarine geothermal resources and development of tools to quantify their energy potentials for environmentally sustainable development. *Journal of Cleaner Production*, 83:21–32. 8
- Sun, S., McDonough, W. F., y Coe, K. (1989). Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes. In Saunders, A. D. y Norry, M. J., editors, *Magmatism in the Ocean Basins*, volume Geological, pages 313–345. Published for The Geological Society by Blackwell Scientific Publications, Oxford. 72, 73
- Taran, Y. A. (2005). A method for determination of the gas-water ratio in bubbling springs. *Geophysical Research Letters*, 32(23):1–4. 59, 60, 61
- Taylor, H. P. (1974). The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition. *Economic Geology*, 69(6):843–883. 32, 58, 69, 70
- Tello-Hinojosa, E. (1986). Geoquímica de la zona geotérmica de la caldera de Acoculco, Puebla. *CFE-GPG internal report*, pages 38–46. 51, 88, 101, 103, 105
- Tello-Hinojosa, E. (1994). Química de los fluidos hidrotermales de la zona geotérmica de la caldera de Acoculco, Puebla. CFE-GPG internal report, page 14. 51, 101, 103, 105
- Tenzer, H. (2001). Development of Hot Dry Rock Technology. In IGA, editor, International workshop on hot dry rock technology, chapter 3.1, page 14. IGA. 13
- ThinkGeoenergy (2019). New Top 10 ranking of geothermal countries. 3, 16
- Torres-Alvarado, I. S. (2002). Chemical Equilibrium in Hydrothermal Systems: The Case of Los Azufres Geothermal Field, Mexico. International Geology Review, 44(7):639–652. 25
- Torres-Alvarado, I. S., Pandarinath, K., Verma, S. P., y Dulski, P. (2007). Mineralogical and geochemical effects due to hydrothermal alteration in the Los Azufres geothermal field, Mexico. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 24:15–24. 3
- Toth, A., Bobok, E., Toth, A., y Bobok, E. (2017). What Is Geothermal Energy? Flow and Heat Transfer in Geothermal Systems, pages 1–19. 9
- Trillo, G. L. y Angullo, V. R. (2008). Guía de la Energía Geotérmica. Universidad Politécnica de Madrid, page 178. 5
- Urrutia-Fucugauchi, J. y Flores-Ruiz, J. H. (1996). Bouguer gravity anomalies and regional crustal structure in central mexico. *International Geology Review*, 38(2):176–194. 40

- Verma, S. (2005). Estadística Básica para el Manejo de Datos Experimentales: Aplicación en la Geoquimica (Geoquimiometría. D.F., universida edition. 75
- Verma, S. P. (2001). Geochemical evidence for a lithospheric source for magmas from Acoculco caldera, eastern Mexican Volcanic Belt. International Geology Review, 43(1):31–51. 51, 111
- Verma, S. P. (2012). Geochemometrics. Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, 29(1):276–298. 31, 54
- Verma, S. P., Pandarinath, K., Santoyo, E., González-Partida, E., Torres-Alvarado, I. S., y Tello-Hinojosa, E. (2006). Fluid chemistry and temperatures prior to exploitation at the Las Tres Vírgenes geothermal field, Mexico. *Geothermics*, 35(2):156–180. 25
- Verma, S. P., Rosales-Rivera, M., Díaz-González, L., y Quiroz-Ruiz, A. (2017). Improved composition of hawaiian basalt BHVO-1 from the application of two new and three conventional recursive discordancy tests. *Turkish Journal of Earth Sciences*, 26(5):331–353. 54
- Viggiano-Guerra, J. C., Armenta, M. F., y Silva, G. R. R. (2011). Evolución del sistema geotérmico de Acoculco, Pue., México: un estudio con base en estudios petrográficos del pozo EAC-2 y en otras consideraciones. *Geotermia*, 24:14–24. 39, 45, 46, 69
- Viggiano-Guerra, J. C., Flores Armenta, M., y Ramírez Silva, G. (2009). Evolución del sistema geotérmico de Acoculco, Pue., México: un estudio con base en estudios petrográficos del pozo EAC-2 y en otras consideraciones. In *Memorias del XVII Congreso Anual Asociación Geotérmica Mexicana*, page 13 p., Morelia, Michoacán, Mexico. 1
- Werner, C., Chiodini, G., Granieri, D., Caliro, S., Avino, R., y Russo, M. (2006). Eddy covariance measurements of hydrothermal heat flux at Solfatara volcano, Italy. *Earth and Planetary Science Letters*, 244(1-2):72–82. 37
- Werner, C., Wyngaard, J. C., y Brantley, S. L. (2000). Eddy-Correlation measurement of hydrothermal gases. *Geophysical Research Letters*, 27(18):2925–2928. 37
- World Energy Outlook (2018). World Energy Outlook 2018. Internacinal Energy Agency. 16, 17
- Yadav, S. K. y Chakrapani, G. J. (2006). Dissolution kinetics of rock-water interactions and its implications. *Current Science*, 90(7):932–937.

Zuddas, P. (2010). Water-rock interaction processes seen through thermodynamics. Elements, 6(5):305-308.