

UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE MÉXICO

ALSC  
PENDIENTE



CENTRO DE GEOCIENCIAS

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

TITULO DE TESIS

**DESARROLLO DE UN MODELADO TERMODINÁMICO  
PARA MITIGAR LA ACIDEZ DEL SISTEMA ACTUAL  
DEL CAMPO GEOTERMICO DE LOS HUMEROS,  
PUEBLA, MÉXICO.**

POR

ASPIRANTE:

**JORGE ARMANDO TINOCO MICHEL**

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRO EN CIENCIAS DE LA TIERRA**

DIRECTOR DE TESIS

**DR. EDUARDO GONZÁLEZ-PARTIDA**

*CENTRO DE GEOCIENCIAS, UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO, CAMPO DE  
JURIQUILLA, QRO, MÉXICO, APARTADO POSTAL 76230 .*

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: JORGE ARMANDO TINOCO MICHEL

FECHA: 02 JULIO 2008

FIRMA:



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

<b>I.- RESUMEN</b>	<b>3</b>
<b>II. INTRODUCCIÓN: BOSQUEJO GENERAL SOBRE LA GEOTERMIA.</b>	<b>5</b>
II.1 Antecedentes de Fluidos Ácidos	7
II.2 Metas y Alcances de la Presente Investigación.	8
II.3 Planteamiento Específico de Problema	9
<b>III. GEOLOGIA</b>	<b>10</b>
III.1 Síntesis Geológica	11
III.2 Síntesis de la Petrología del subsuelo.	17
III.3 Síntesis de la Alteración Hidrotermal	19
III.4. Paragénesis de Minerales Transparentes.	20
III.5. Paragénesis de Arcillas.	22
III.6. Paragénesis de Minerales Opacos.	24
III.7 Resumen de los resultados de Las inclusiones fluidas.	26
<b>IV. MODELO TERMODINÁMICO Y NUMÉRICO</b>	
IV.1 Rango P-T-X del Modelo Propuesto.	31
IV.2 Modelado Numérico.	32
IV.2.1 Solución de Newton-Raphson.	33
IV.2.2 Base de datos termodinámica.	34
IV. 3 Modelo de Especiación Bifásica.	35
IV.3.1 Método computacional: La rutina Ratchford-Rice Para el flash bifásico.	38
IV.4 Modelo de Especiación Trifásica.	39
IV.4.1 Método del calculo flash trifásico	40
<b>V. CORROSIÓN DE FLUIDOS ACIDOS DEL SISTEMA</b>	<b>44</b>
V.1 Parámetros para el Cálculo de Corrosión.	44
V.2 Tasa de Corrosión	45
<b>VI. APLICACIÓN DEL MODELO TERMODINAMICO Y NUMERICO DE CORROSION AL CAMPO GEOTERMICO LOS HUMEROS PUEBLA.</b>	<b>46</b>
VI.1 Características corrosivas de los fluidos.	46
VI.2 Trabajos previos relevantes a la obturación y a la corrosión en el campo de los Húmeros.	50
VI.3 Análisis de presión y temperatura del Campo los Húmeros	55
VI.4 Datos químicos provenientes del campo de los Húmeros utilizados en las simulaciones – correcciones y caracterización.	59
VI.4.1 Técnica para la disminución del pH, y bajar la tasa de corrosión.	61
<b>VII. CONCLUSIONES</b>	<b>69</b>
<b>VIII. BIBLIOGRAFIA</b>	<b>70</b>

<b>Figura</b>	<b>Descripción</b>	<b>Pag.</b>
Figura 1	Localización y esquema geológico regional de la Caldera de Los Humeros, Puebla. México. (Información en parte proporcionada por C.F.E.)	15
Figura 2	Geología simplificada de la Zona Central de la Caldera de Los Humeros, Tomada de Ferriz D (1984) modificada.	16
Figura 3	Sección geológico-estructural que muestra la profundidad total de los pozos así como algunos datos puntuales de permeabilidad (en microdarcy) según Contreras et al. (1990).	18
Figura 4	Zoneamiento paragénetico de los minerales de alteración hidrotermal Donde: 1) = Zona de Ilita+clorita (abundante) interestratificada, 2) = zona de clorita + ( Ilita+ Esmectita interestratificada) 3) = zona de Esmectita+Ilita interestratificada con poca clorita. 4) = zona de Esmactita (Na) y poco kaolin hacia la cima. Los números romanos corresponden a las paragénesis descritas en el texto.	21
Figura 5	Resultados microtermométricos a baja y alta temperatura a partir del estudio de las inclusiones fluidas, Donde:1) = Temperaturas de fusión de Tff = - 1 a -2 °C; 2) = Temperaturas de fusión de Tff = - 0.3; 3) = Temperaturas de fusión de Tff = - 0.1 a - 0.2 °C; 4) = Temperaturas de fusión de Tff = - 0.4 a - 0.9 °C; 5) = Muestra analizada, Los puntos indican los valores promedio de las Tff °C y Th °C.	23
Figura 6	Resumen de la sucesión paragenética de todos los minerales (transparentes, opacos y arcilla) observados hasta la fecha en el campo geotérmico.	25
Figura 7	Isotermas donde las líneas continuas corresponden a las isotermas de las temperaturas de homogeneización promedio, y las líneas discontinuas a las temperaturas actuales estabilizadas. Los puntos indican los valores promedio de las Tff °C y Th °C.	30
Figura 8	Algoritmo para el cálculo tipo flash en sistemas de 2 fases con Multicomponentes.	40
Figura 9	Algoritmo para el cálculo de composición de fases en sistemas multifasicos multicomponentes.	43

Figura 10	Diagrama de estabilidad de productos de la corrosión como función del pH. “ Léase que existen ambientes corrosivos en medios alcalinos	<b>49</b>
Figura 11	Diagrama de tendencia de precipitación de minerales obturados en el pozo H-16. Simulaciones y minerales en equilibrio concuerdan con observaciones petrográficas de Gutiérrez y Viggiano (1990)	<b>52</b>
Figura 12	Curva de modelado de la tasa de corrosión mostrando que pueden existir escenarios a 150 grados centígrados en donde la tasa de corrosión sea superior a 0.7 mm por año, tal como reporta Gutiérrez y Viggiano (1990)	<b>54</b>
Figura 13	Mallado bidimensional utilizado en las simulaciones. Cálculos de especiación se realizaron sobre cada uno de los nodos.	<b>56</b>
Figura 14	Modelo de distribución bidimensional de temperaturas (en grados centígrados) en el campo de Los Húmeros a partir de datos suministrados por la CFE	<b>57</b>
Figura 15	Modelo de distribución bidimensional de presiones (en bares) en el campo de Los Húmeros a partir de datos suministrados por la CFE	<b>58</b>
Figura 16	Distribución y variación del pH dentro de las tuberías a partir de los cálculos de especiación.	<b>63</b>
Figura 17	A) Modelo bidimensional de la tasa de corrosión luego de la Neutralización. B) Modelo de distribución y variación del pH luego de Neutralización.	<b>64</b>

## I.- RESUMEN

Se presenta un modelo termodinámico - geoquímico basado en la termodinámica de equilibrio con el fin de estimar el fenómeno de corrosión en el Campo Geotérmico de los Humeros Puebla y proponer su mitigación.

El modelado se ha convertido en una herramienta muy bien reconocida para entender los procesos de interacción agua-roca. Sin embargo, en los últimos 40 años, se le ha prestado muy poca atención a los sistemas de interacción roca-agua-GAS en sistemas geotérmicos quizás debido a la complejidad de los cálculos, en este sentido el programa que se ha construido para la CFE es en general, particularmente útil para modelar interacciones geoquímicas en yacimientos geotérmicos, donde el agua es solo una fase más que esta presente junto a la fase de vapor compuesta por mezclas de gases reactivos e inertes. El código del modelo y programa funciona bajo las siguientes premisas:

- 1) en un sistema multifásico, todos los compuestos volátiles deben tener igual potencial químico en cada fase.
- 2) no ocurren idealidades en las fases de vapor. No ocurren idealidades en la fase acuosa y quizás la suposición más importante es:
- 3) la composición de la fase acuosa esta directamente relacionada con la composición de los gases ya que los gases se distribuyen en las diferentes fases.

Este código es un prototipo y esta escrito principalmente en MATLAB2007, aunque algunas partes del código y de los archivos MEX han sido escritos en FORTRAN90. El programa usa la base de datos termodinámicos de SDPRONS98 (Johnson et al., 1992), que es la base de datos usada por el popular código de especiación EQ3/6. Contiene más de 350 especies acuáticas inorgánicas, 30 ácidos y complejos orgánicos y 30 de los minerales más abundantes presentes en las areniscas y yacimientos carboníferos, 44 compuestos gaseosos, y que podría incluir hasta cinco fracciones líquidas diferentes definidas por el usuario y se pueden añadir más especies y compuestos si se desea.

El código calcula el modelo de coeficientes de actividad de las especies acuosas en salmueras usando los modelos Debye-Huckel, calcula también el pH y los índices de saturación de minerales a cualquier temperatura por debajo de la temperatura crítica del agua (674 Kelvin), y presiones hasta de 5000 bares. Al agregarle gases, se limita el uso de los cálculos de especiación a salmueras con fuerzas iónicas iguales o menores a 6 NaCl molal. Los índices de saturación de los minerales y las concentraciones de las especies, que son calculadas de iones o cationes presentes en concentraciones menores a  $10^{-12}$  molal son dudosos. Cualquier especie con concentraciones menores a  $10^{-12}$  molal se pueden ignorar.

El modelo fue aplicado en el campo geotérmico de los Húmeros Puebla., para una batería de pozos profundos que presentan acidez y destrucción de tuberías, todo con la finalidad de mitigar este fenómeno.

El modelado arrojó como conclusión específica, que basándose en la composición de los gases y análisis químicos de las salmueras, se determinó que el flujo reactivo en las tuberías del campo de los Húmeros no es idóneo para la producción. Los fluidos circulantes dentro de las tuberías promueven actualmente la precipitación de varios minerales, y la máxima tasa de corrosión podría llegar a ser 2 milímetros por año en superficies reactivas regeneradas. Sin embargo esta situación no debe ser permanente ya que con solo disminuir el pH hacia valores neutros a ligeramente básicos, hasta llegar a concentraciones de NaOH de 0.05 molal, la tendencia de precipitación de los minerales dentro de las tuberías disminuiría considerablemente a valores deseados, la fugacidad del dióxido de carbono disminuiría, y la máxima tasa de corrosión bajaría hasta un 30%. Actualmente la CFE esta en proceso de implementar técnicamente esta medida para evitar la corrosión.

## II. INTRODUCCIÓN.

### II.1. - Bosquejo general sobre la geotermia.

Debido a su origen estelar, nuestro planeta Tierra contiene enormes cantidades de energía térmica. Ese calor proviene parcialmente del enfriamiento gradual de su núcleo; sin embargo, la mayor cantidad es generada constantemente por decaimiento de elementos radioactivos presentes principalmente en el manto. De ahí fluye hacia la litosfera alcanzando la superficie terrestre. Esta energía almacenada y producida en el interior de la Tierra se llama **Geotermia**. Bajo tal perspectiva planetaria, la geotermia es un recurso renovable, virtualmente infinito, distribuido en el mundo más equitativamente que cualquier otra fuente de energía. Precisamente por su naturaleza, la geotermia está indisolublemente ligada al origen, evolución y destino de este planeta. Dejará de haber geotermia el día que la tierra llegue a su fin.

La manifestación más espectacular del calor interno terráqueo, se observa durante el nacimiento explosivo y actividad de los volcanes. Pero otra forma más sutil y permanente ocurre a través del flujo térmico conductivo, medible con precisión en diferentes regiones de la superficie terrestre. En zonas estables de la litosfera, ese flujo natural de calor alcanza valores entre  $0.05$  y  $0.10 \text{ W/m}^2$ . Cifras que corresponden al llamado gradiente geotérmico normal, cuyo promedio mundial es de  $33^\circ\text{C/km}$ . Con profundidades de uno a dos kilómetros, aunque dicha temperatura sólo es útil para proyectos que usan directamente el calor geotérmico. En algunos lugares del globo, el gradiente geotérmico para explotar este recurso esta entre  $2$  a  $3 \text{ km}$ . Este rango permite la perforación económica de pozos productores de fluido de alta entalpía, apto para la generación de electricidad a través de turbinas.

Como fuente de energía primaria, la geotermia no es solamente una esperanza para el futuro. Desde hace décadas tiene usos y propósitos múltiples: genera electricidad, enfría o calienta el espacio habitable, produce diversas materias primas, participa en agricultura, floricultura, acuicultura, en procesos industriales y de manufactura. La energía geotérmica que utilizamos hoy en día, proviene del calor transportado por agua subterránea, calentada por cámaras magmáticas situadas en sitios relacionados normalmente a zonas de contacto entre placas tectónicas y a volcanismo reciente.

Esos lugares privilegiados se localizan en la corteza terrestre superior, dentro de un espesor de hasta 3 *km* de profundidad. Más abajo, la temperatura es obviamente mayor, pero la posibilidad de extraer el fluido es muy pequeña ya que la permeabilidad se reduce por la acción de las enormes cargas litostáticas.

De dos a tres mil metros es el rango factible para la geotermia convencional. Sin embargo, el calor terrestre que aprovechan los países geotérmicos, es apenas la cáscara del recurso, pues corresponde a regiones anómalas someras, relativamente escasas. El potencial real de la geotermia a nivel planetario, se encuentra más bajo, muy lejos de ser cabalmente explotado.

## II.2 Antecedentes de Fluidos Ácidos.

El actual concepto teórico sobre la acidez del reservorio de los Humeros no permite hacer un desarrollo más agresivo para la producción de energía eléctrica a partir de este recurso geotérmico, todo debido principalmente a la corrosión, producida por la acidez que destruye las tuberías de manera acelerada; sin esta problemática el reservorio de Los Humeros debería de estar actualmente produciendo al menos 50 MW/h más que lo que actualmente produce.

Según Barragán et al. (1991), la composición química de los líquidos en el reservorio de los Humeros es el resultado de una mezcla entre fases que se encuentran a diferentes profundidades: Una fase de vapor en la zona somera y una fase de vapor sobrecalentado en la zona profunda (Verma et al. 1998); los fluidos someros presentan características de pH neutro a alcalino ( $\text{pH} = 7.5$  a  $8.5$ ). La abundancia de calcosilicatos observados en los niveles superiores del yacimiento concuerda con este pH. Por el contrario las zonas productoras profundas presentan un comportamiento típico de fases de vapor sobrecalentado, conteniendo aguas sulfatadas o ligeramente carbonatadas.

Por otro lado, al producir algunos pozos del campo geotérmico de Los Humeros, su salmuera muestra un fuerte incremento de HCl (de 209 a 416 ppm), de HF (25 a 219 ppm) y en B (de 218 a 1822 ppm) así como un cambio brusco en su pH pasando de 7.3 a 2-3. Estos cambios bruscos en la química de las salmueras se reflejan en la rápida destrucción de las tuberías y en la obturación de las mismas por precipitación de anhidrita, calcita, pirita, y cuarzo González P. et al. (1991 a-b y 1992 a-e). Según Truesdell (1991) una de las causas principales de este fenómeno es la de-gasificación de las aguas debido a un cambio de presión.

Por otro lado, estudios recientes relacionados con los yacimientos denominados de "alta sulfidación"(HS) han demostrado la existencia de un medio ácido para los fluidos mineralizantes, así los modelos genéticos discutidos por Arribas A. (1995), sugieren la existencia de una salmuera de origen magmático en donde la fase gaseosa es la predominante, el desprendimiento de los vapores magmáticos cargados principalmente por gases son muy ácidos con  $\text{pH} = 2-3$ .

Estos fluidos en su trayecto hacia la superficie, van propiciando un zoneamiento en la alteración hidrotermal en donde se tiene una formación secuencial de: sericita-caolinita-alunita-cuarzo ("argilitización avanzada") ya que el vapor magmático que es oxidante y de alta temperatura alcanza profundidades someras con poca reacción con la roca encajonante; Otra variante de este fenómeno es que el vapor puede también ser diluido por aguas subterráneas profundas y aunado a la baja presión relacionada a lo somero de las intrusiones, se favorece igualmente la degasificación (Arribas A. 1995) con todas sus consecuencias de acidez.

En Los Humeros los pozos del entorno de la "falla Los Humeros", presentan a profundidad una alteración ácido-sulfatada, y una interpretación posible es que las fallas de basamento profundas permitan el rápido ascenso de vapor sobrecalentado el cual se neutraliza en los niveles someros de la caldera ( $\pm$  a los 2000 m) González P. et al. (1991 a-b y 1992 a-e). Las aguas meteóricas neutralizan estos fluidos propiciando una "cubierta propilítica" a la alteración acida profunda. Esta observación es soportada por el comportamiento profundo de los fluidos acido-sulfatadas medidos en los Humeros.

Este ascenso rápido de aguas y mezcla con fluidos someros podría modelarse bidimensionalmente (con las herramientas computacionales /termodinámicas que se han desarrollado) y podría explicar incrustaciones y procesos de corrosión encontrados en las tuberías de los pozos adyacentes.

### **II.3 Metas y Alcances de la Presente Investigación.**

1. Estudiar los fluidos que propician la corrosión de las tuberías de acero en los pozos productores.
2. Realizar el modelo termodinámico y numérico de las ecuaciones de estado.
3. Realizar un estudio físico-químico de corrosión y su posible distribución espacial en el yacimiento de los Humeros, Puebla.
4. Mitigar la acidez en el campo geotérmico los Humeros, Puebla.

#### **II.4 Planteamiento Especifico de Problema**

El problema de la acidez del yacimiento geotérmico de los Humeros no permite hacer un desarrollo más rentable para la producción de energía eléctrica a partir de este recurso, debido principalmente a la corrosión, producida por la acidez que destruye las tuberías de manera acelerada. Si se evitara esta problemática el yacimiento de Los Humeros produciría actualmente al menos 50 MW/h adicionales a lo que actualmente produce.

### III. GEOLOGIA

El yacimiento geotérmico de Los Humeros se localiza (Ver Figura # 1) en la parte centro-oriental de México aproximadamente a 25 km al NW de la ciudad de Perote, dentro de un centro volcánico complejo de tipo caldera de edad inferior a 500 000 años (Yañez & García., 1982; Ferriz y Mahood, 1984). Este centro volcánico se encuentra en la parte oriental de la Faja Volcánica Neovolcánica Mexicana del Plio-Cuaternario (Robin, 1982), casi en los límites con la provincia volcánica alcalina del Golfo.

El campo geotérmico de Los Humeros es el tercero en importancia dentro del país y el segundo de los campos localizado en la Provincia Fisiográfica de la Faja Neovolcánica. Actualmente produce 30 M We con 6 unidades a contrapresión de 5 M We cada una. De los 40 pozos perforados hasta el momento 21 son productores 17 fueron fallidos y/o están en reparación y dos son inyectores.

La geomorfología de la zona de Los Humeros presenta los caracteres típicos de un sistema montañoso de pendiente moderada con altitudes de 2800 a 2950 m s.n.m. ya que las mayores cotas, se detectan a lo largo y ancho de la cadena montañosa de la Faja Neovolcánica Mexicana (Pico de Orizaba -5 700 m-, Popocatepetl - 5465 m-, Nevado de Toluca - 4691 m-, Nevado de Colima -4450 m-) y dentro del área de estudio, son comunes las cotas de 2900 m s.n.m., en tanto que los fondos de los llanos de Atoluca y Perote se sitúan a cotas entre 2400 m s.n.m.. Los rasgos geomorfológicos del campo de Los Humeros son el resultado de una serie de eventos magmáticos del tipo explosivo durante el terciario al cuaternario. El campo geotérmico de Los Humeros se encuentra situado en la porción más oriental del Eje Neovolcánico, donde se presentan diferentes formas volcánicas como conos cineríticos, domos y la gran caldera de Los Humeros que pertenece al semigraben de Libres-Oriental. Dentro de la Caldera de Los Potreros hay dos estructuras circulares también muy importantes: Colapso Central y Xalapazco-Maztaloya éste último es un cráter friático. Ambas estructuras son intersectadas por la falla normal de Los Humeros, la cual junto con otra estructura regional de orientación NW (solamente inferida en el basamento y sin evidencia en superficie) son las estructuras más importantes en éste campo (Viggiano y Gutiérrez, 1995).

### III.1 Síntesis Geológica (ver figura # 1 y 2).

La información de la geología superficial ha sido reportada por Viniegra O., (1965), Meneses L. (1965) y Tarango O., (1967), Yáñez y Garcia (1982), Ferriz (1984); Garduño et al. (1985); Cedillo (1984); Ferriz y Mahood, (1984) Campos y Garduño (1987) y García (1992) y López H. A. (1997) y López H.A. (1995), quienes definen que a partir del Jurásico Superior, se inició el depósito de lutitas negras carbonosas con intercalaciones de calizas arcillosas (Fm. Santiago) que posteriormente cambiaron a materiales cada vez con mayor influencia calcárea (Fm., Tamán); En general la serie jurásica aflora en el norte del área.

A principios del Cretácico, como consecuencia del incremento de la transgresión marina, se favoreció el depósito de sedimentos calcáreos, representados por bancos potentes de calizas cristalinas con lentes de pedernal negro (Fm. Tamaulipas Inferior). En el Cretácico Medio y Superior se depositaron calizas arcillosas de estratificación delgada y media, con bandas de pedernal negro (Fm. Tamaulipas Superior). El depósito continuó con calizas arcillosas en capas delgadas con algunas intercalaciones de lutitas (Fm Agua Nueva). Posteriormente, la sedimentación se hizo cada vez más arcillosa como se observa en las calizas arcillosas con intercalaciones de bentonita de la Fm. San Felipe.; La secuencia sedimentaria Cretácica aflora en todas direcciones alrededor de la caldera de Los Humeros y al al S-W forma las prominencias topográficas más importantes (Sierra de Tepeyahualco). A fines del Cretácico y durante el Terciario Inferior, tuvo lugar la orogenia Larámide, que generó esfuerzos compresivos en dirección NE-SW, originando el plegamiento de la secuencia sedimentaria que conforma la Sierra Madre Oriental.

Al término del proceso orogénico se produjeron intrusiones de composición granodiorítica, microgranítica y sienítica que afectaron localmente a la secuencia sedimentaria. Para estas rocas se midieron edades de 31 hasta 14.5 Ma (en Yáñez y Garcia , 1982).

Después de una etapa de quietud donde predominó la erosión, se inició en el Mioceno Medio la actividad volcánica principalmente de composición andesítica representada por la Andesita Teziutlán; Esta unidad constituye la base de los productos volcánicos de la caldera de Los Humeros; Se caracteriza por ser una andesita afanítica, de color gris oscuro, su espesor es muy variable y se tienen edades radiométricas de 5.0, 3.2 y 1.5 Ma, por lo que se sitúan principalmente en el Plioceno; En la zona del campo

geotérmico forman parte del paquete andesítico inferior que cubre a las calizas del Cretácico.

La actividad silíceo más importante se inició hace 0.46 Ma con la emisión de la Ignimbrita Xaltipan la cual contiene abundante pómez de composición predominantemente riolítica, obsidiana y fragmentos de riolita; Por lo general en los afloramientos se encuentra poco soldada, salvo en la región de Xaltipan donde se presenta medianamente soldada. Su distribución es muy amplia, rodea al anillo caldérico; La evacuación de esta ignimbrita produjo el colapso de la caldera de Los Humeros cuyo diámetro mayor es de 21 km. : Después del colapso de Los Humeros, se emplazaron domos riolíticos sobre la zona de fractura anular, acompañados por tobas de caída aérea, que originó el colapso de Los Potreros de 10 km de diámetro, el cual está anidado en la caldera de Los Humeros. La evacuación magmática continuo con derrames de Andesitas, Andesitas Basálticas y Basaltos que se encuentran principalmente en la parte central de la Caldera de Los Humeros y hacia el sur; Después de la evacuación de la mayor parte de las lavas (principalmente andesíticas), se produjo la erupción de pómez (Depósitos de Pómez Post-Zaragoza), principalmente de composición riodacítica que enmascaró los rasgos más antiguos y que se distribuyeron principalmente hacia el E Y SE. A lo largo de la porción sur de la fractura anular de Los Humeros se formó un arco de conos de escoria, algunos centros de emisión alimentaron extensos derrames tipo AA, que se extienden hasta 15 km hacia el sur del complejo volcánico cubriendo las calizas del Cretácico en la Sierra de Teteyahualco. En el anillo sur de conos de escoria y sobre sus productos, tuvo lugar el emplazamiento de nuevas coladas de menores dimensiones y de composición dacítica (Dacitas y Andesitas Arenas).

Las manifestaciones termales superficiales en Los Humeros son de tipo gaseoso, presentándose en forma de fumarolas y de suelos calientes vaporizantes, así como zonas de caolinización. Estas manifestaciones liberan pequeñas cantidades de vapor a través de suelos porosos, con temperaturas de 50°C a 89°C. Las manifestaciones termales, así como, los pozos exploratorios, y productores están localizados en una pequeña área de 35 km<sup>2</sup> llamada Colapso Central - Xalapazco; Un área de cerca de 3 km<sup>2</sup> ha sido alterada principalmente por una intensa kaolinización y sílice residual. Esta alteración es observada alrededor del pozo H-4 en el Colapso Central. Las alteraciones termales asociadas con la alteración son suelos calientes y fumarolas efímeras.

Por otra parte, Humeros significa “humo” y se debe al vapor producido por las fumarolas el cual es muy llamativo debido a que el clima es muy húmedo y frío. Este campo se caracteriza por no presentar manantiales calientes en superficie ni tampoco presenta una descarga lateral evidente como la mayoría de los sistemas geotérmicos asociados a una cámara magmática. De tal manera que la alteración hidrotermal en la zona debió de haberse formado por la interacción de vapor de origen profundo con aguas someras, dando origen a aguas sulfatadas ácidas ( $\text{pH} = 3$ ) y como consecuencia una alteración argilítica. Esto es lo más probable debido a que está localizado 1000 m arriba de los alrededores del Valle de Perote en el cual el nivel friático de la zona es muy somero (aproximadamente de 10 m).

En el área estudiada existen deformaciones de origen tectónico y magmático; La deformación de origen tectónico generó dos tipos de estructuras: compresivas y tensionales; la primera y más antigua fue de tipo compresional, actuó a fines del Cretácico y afectó a la secuencia sedimentaria del Jurásico-Cretácico; se generaron plieguez, cabalgaduras, fallas inversas y de rumbo. El segundo grupo se originó durante el Mioceno Superior, donde tuvieron lugar dos etapas de deformación de tipo extensional que actuaron a nivel regional, se generaron fallas normales y fracturas. A diferencia del anterior, este evento no afectó homogéneamente a todas las unidades, se encuentra sólo en zonas preferenciales asociadas a las fallas; En efecto, el sistema más antiguo es de dirección NW-SE, y comprende a todos los elementos estructurales de la Sierra Madre Oriental, incluyendo a la llamada Faja de Pliegues y Cabalgaduras; su edad es Eocénica, por ser producto de la fase de deformación laramídica. Un segundo sistema estructural está representado por el mencionado Graben de Libres-Oriental, de edad probablemente Oligocénica y de tendencia NE-SW Garduño et al., (1985); las estructuras de este sistema son fallas normales y fracturas que eventualmente cortan a las estructuras del sistema precedente; El sistema más reciente tiene una dirección predominante N-S, siendo su principal elemento el lineamiento Tehuacán-Pico de Orizaba-Cofre de Perote, el cual parece comportarse como una falla lateral derecha; su edad es probablemente Mio-Pliocénica. Los procesos de deformación más recientes se encuentran en el sitio donde se emplazó la caldera de Los Humeros y se relacionan con el magmatismo que generó la actividad volcánica de esta zona. Las estructuras más importantes son las fallas anulares de 21 Km. de diámetro (Caldera de Los Humeros) y 10 Km. (Caldera de Los Potreros).

Ambas estructuras se originaron debido a la extravasación de un importante volumen de magma, lo que produjo un hueco en la cámara magmática, causando el desplome de su techo. Los colapsos se iniciaron en el subsuelo, sobre el techo de la cámara y se desarrollan hacia arriba. Cuando los colapsos alcanzaron la superficie, se produjeron colapsos de trazo circular (con paredes semi-verticales), lo que explica por qué estas fallas anulares son de gran penetración y con frecuencia se encuentran rellenas por magma solidificado, a manera de diques anulares.

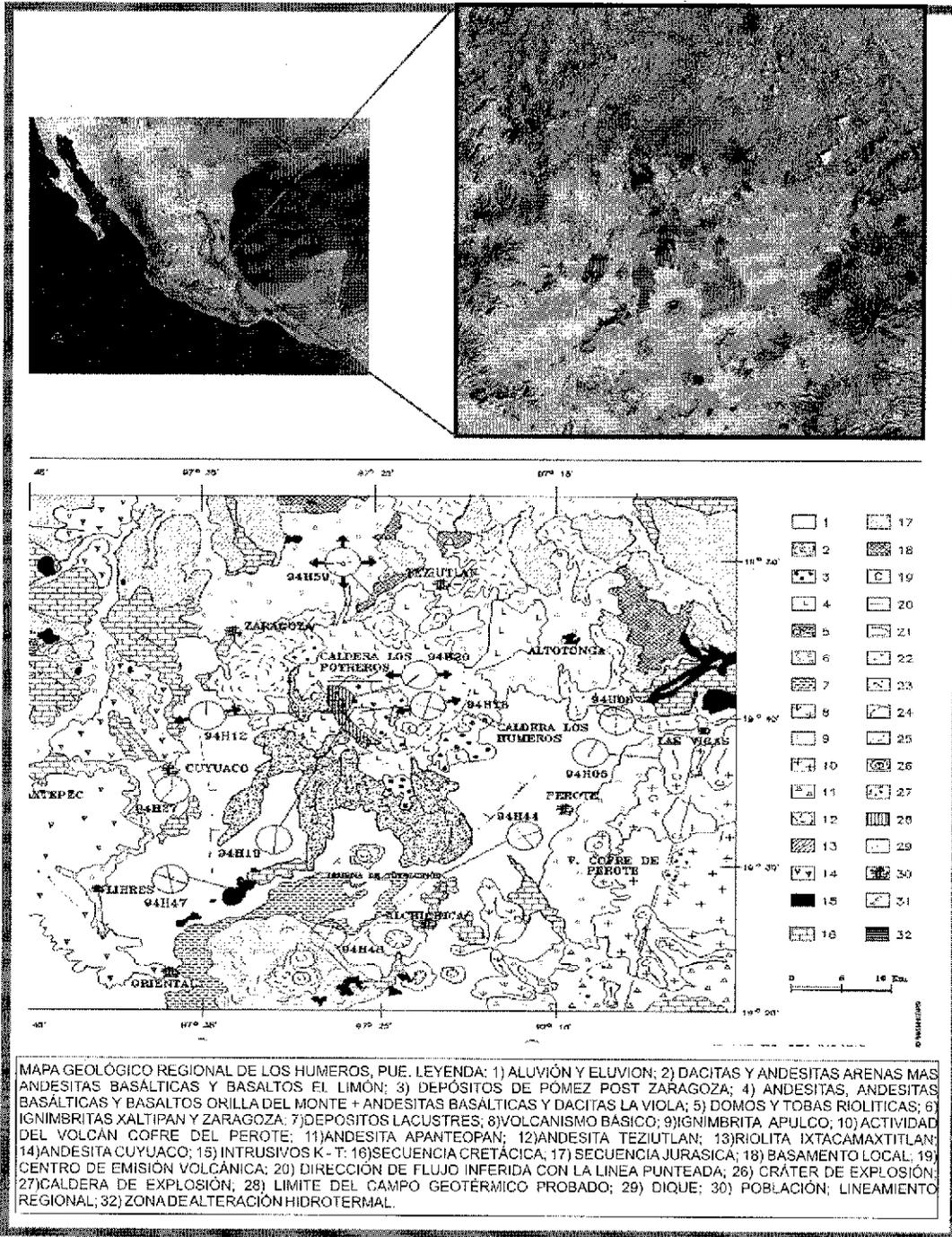
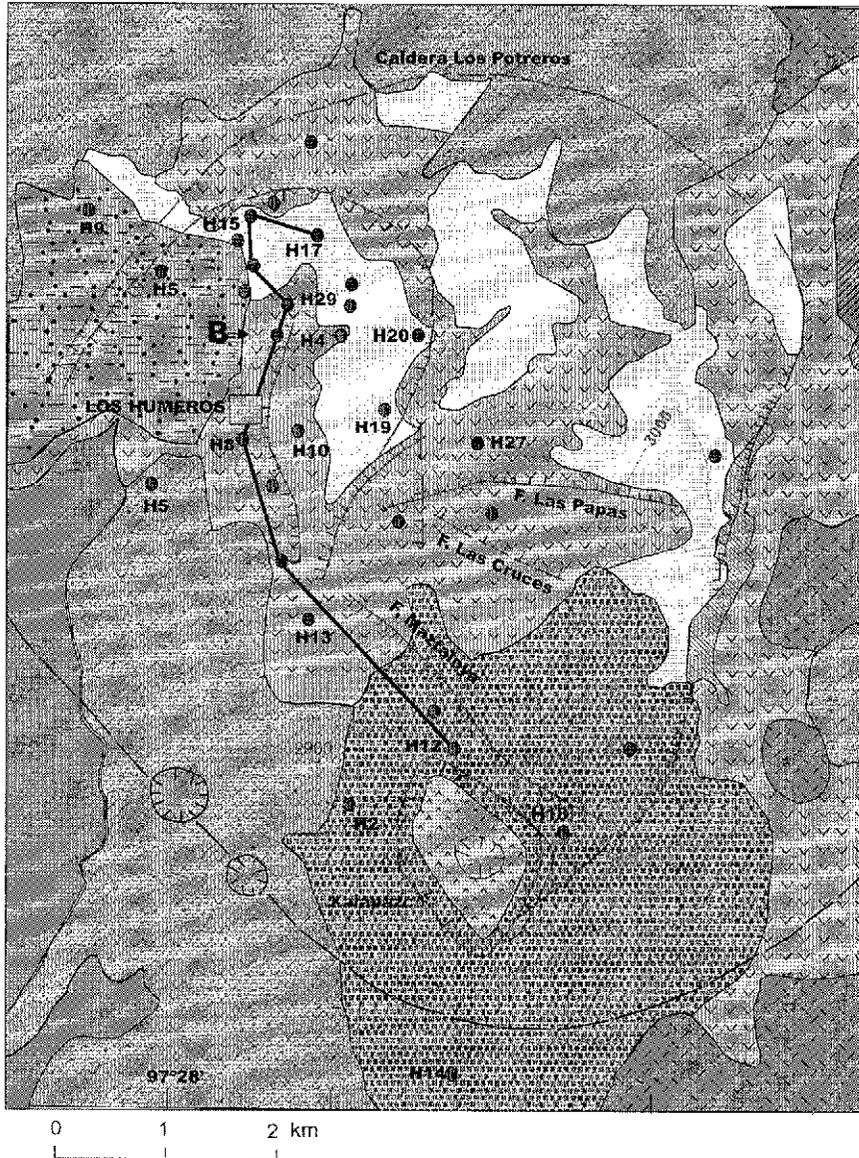


Figura # 1.- Localización y esquema geológico regional de la Caldera de Los Humeros, Puebla, México. (Información en parte proporcionada por C.F.E.)



- |  |                                    |  |  |
|--|------------------------------------|--|--|
|  | M. Piroclástico y Aluvión          |  | Ignimbrita Zaragoza y tobas líticas (0.1 m.a.) |
|  | Basalto de Olivino                 |  | Tobas Riolíticas Inconsolidadas                |
|  | Andesitas y flujos riodacíticos    |  | Falla  |
|  | Andesitas del Xalapazco            |  | Fractura                                       |
|  | Basaltos del Xalapazco             |  | Pozo de Exploración                            |
|  | Andesitas - Basálticas (0.04 m.a.) |  | Curvas de Nivel                                |
|  | Andesitas (< 0.06 m.a.)            |  |  |

Figura # 2.- Geología simplificada de la Zona Central de la Caldera de Los Hornos, donde se muestra la sección geológico- estructural de la figura # 3. Tomada de Ferriz D (1984) modificada.

### III.2 Síntesis de la Petrología del subsuelo

En la Figura # 3 se muestra una sección geológico-estructural en la cual se han integrado las unidades litológicas y las fallas "pre-caldericas" así mismo se han representado las permeabilidades determinadas por Contreras et al. (1990), en algunos de los pozos considerados en este trabajo, los cuales fueron perforados a profundidades promedio de 2200 m ; Los estudios petrográficos y minerográficos fueron realizados cada 10 m de profundidad, lo que corresponde a 1500 laminas delgadas (determinación de minerales transparentes: primarios y neoformados) y 1500 superficies pulidas (determinación de minerales opacos) estudiados previamente por González Partida, otra parte de los estudios fueron publicados por Viggiano & Robles (1988 a y b); La unidad superior está constituida por andesitas básicas con intercalaciones de basaltos francos. Hacia la parte superior la unidad se hace más básica constituyéndose de basaltos : infrayaciendo a la anterior se presentan ignimbritas líticas y vitreas (ver figura # 3) ; Las ignimbritas lítica están constituidas por fragmentos de andesitas, de basaltos, de calizas, y de intrusivos. Las ignimbritas vítreas muestran típicas evidencias de desvitrificación según formas esferulíticas, axiolíticas o material felsofídico. El "paquete andesítico" se caracteriza por la presencia de andesita de augita en la parte superior y de andesitas de hornblenda en la parte inferior. El paquete de andesitas de augita carece de interdigitaciones piroclásticas; no así las andesitas de hornblenda que ocupan una tercera parte del espesor de la unidad, hacia la base son interrumpidas por intercalaciones de piroclásticos. El "basamento local" esta constituido por caliza, Cretácica.

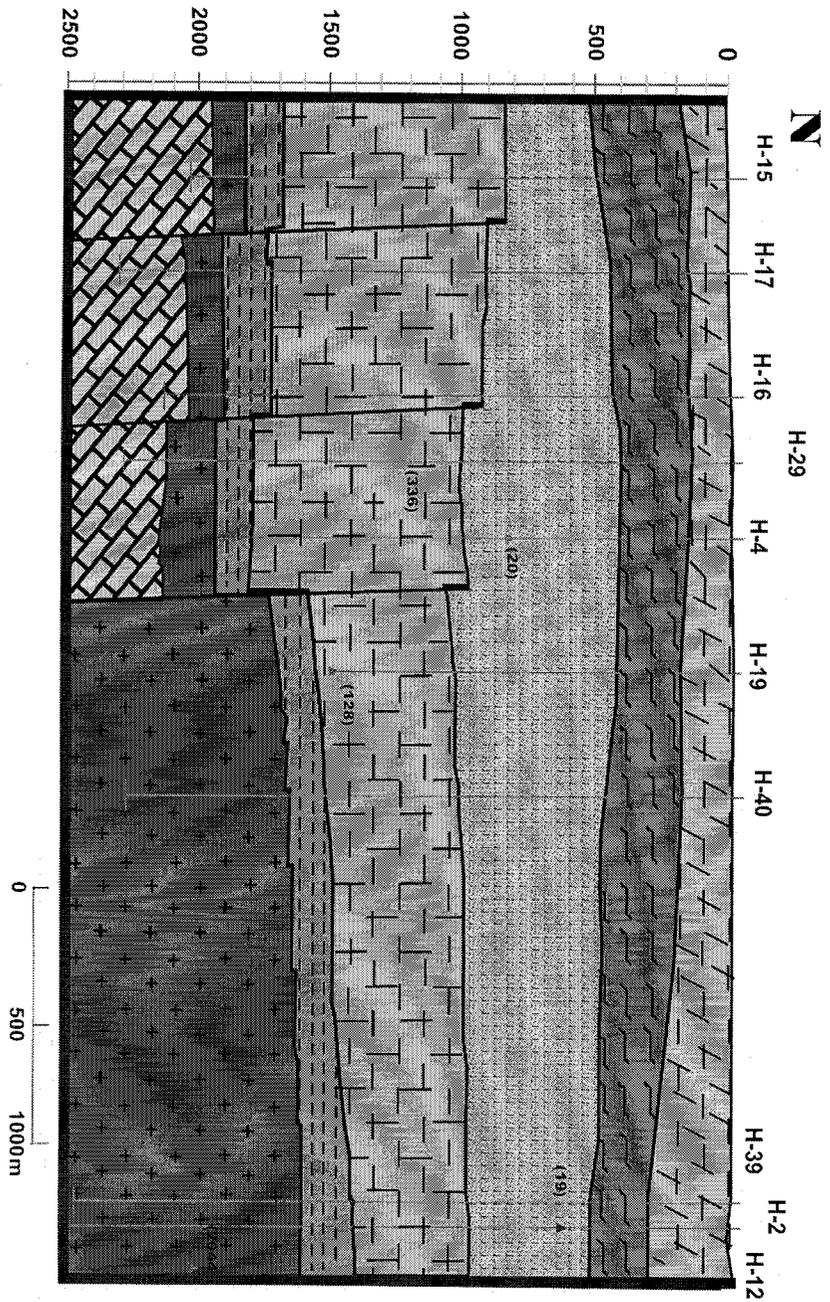


Figura # 3. Sección geológico-estructural que muestra la profundidad total de los pozos así como algunos datos puntuales de permeabilidad (en microdarcy) según Contreras et al. (1990). Donde : 1.- Pomez, basaltos y Andesitas, 2.- Tobs líticas, 3.- Ignimbrita Xaltipan, 4.- Andesita de angita, 5.- Toba vítreo, 6.- Andesita de hornblenda, 7.- caliza, 8.- permeabilidad en microdarcy.

### III.3 Síntesis de la Alteración Hidrotermal.

Estudios de la mineralogía de alteración hidrotermal y de la composición química de los fluidos de pozos en campos geotérmicos del mundo han demostrado que un equilibrio químico (equilibrio soluto/mineral) entre todos los constituyentes disueltos (excepto los cloruros) y los minerales de alteración puede lograrse. En contraste aguas calientes, aguas superficiales, aguas subterráneas no termales y aguas frías, no logran con el tiempo el equilibrio con los minerales hidrotermales.

La alteración hidrotermal por aguas geotérmicas es esencialmente por metasomatismo del ion hidrógeno. Esto involucra la captación de protones por la roca al mismo tiempo que libera otros cationes, así como la disolución de sílice y algunas sales las cuales están presentes en bajas concentraciones en el común de las rocas. Durante los procesos de alteración, los constituyentes de la roca primaria son disueltos y precipitan minerales de alteración, así los constituyentes disueltos en el agua tienden a equilibrarse con los minerales de alteración precipitados; Ellos representan fases estables o metaestables en el sistema, mientras que los minerales de la roca primaria son generalmente inestables. Para la mayoría de las aguas, el  $\text{CO}_2$  disuelto,  $(\text{HCO}_3^-)$  y la sílice acuosa  $(\text{H}_4\text{SiO}_4)$  constituye los principales donadores que controlan la disolución de los constituyentes de la roca primaria. En algunos sistemas, el  $\text{H}_2\text{S}$  puede ser importante y puede ser obtenido de la roca o de una fuente magmática; El carbonato puede obtenerse de varias fuentes: atmosférico, orgánico, disolución de la roca, reacciones metamórficas e intrusiones magmáticas.

La sílice disuelta es derivada de la roca en proceso de alteración y es un importante donador de protones, si el agua se encuentra a un pH arriba de 9.0, así a altos pH<sup>s</sup>, una fracción importante de sílice disuelta se ioniza y genera protones.

En un sistema geotérmico, la reacción de las rocas del yacimiento con el fluido ascendente origina un proceso de alteración hidrotermal; Los factores que determinan la identidad, abundancia y estabilidad de los minerales autigénicos, producto de la acción recíproca entre el fluido geotérmico y la roca, actúan íntimamente y, por lo general, uno o dos dominan sobre los demás.

Estos factores son: temperatura, permeabilidad, mineralogía de la roca primaria, composición del fluido geotérmico, presión total y tiempo (duración de la actividad) y principalmente condicionan la presencia de asociaciones minerales características en un determinado espacio del yacimiento (Elders 1977, Steiner 1968, Browne 1970, 1978, 1984 y Browne y Ellis 1970) ;

Entre los factores señalados, la temperatura es uno de los de mayor importancia en la formación de los minerales autigénicos en sistemas geotérmicos activos, por lo que en muchos casos, algunos minerales de neoformación son considerados como geotermómetros "mineralógicos". En Los Humeros, la mayoría de las alteraciones hidrotermales fueron identificadas en cavidades y porosidades de las rocas, en vetillas o como sustitución de minerales primarios encontradas en muestras de núcleo y recortes de perforación.

### III.3.1 Paragénesis de Minerales Transparentes.

En el sistema hidrotermal de los Humeros se presenta (ver Figuras # 4, 5, y 6) un zoneamiento mineralógico que depende en gran parte de la temperatura : Aquí la distribución cualitativa de los calcosilicatos es mucho más singular, debido a que estos minerales dependen casi directamente de la temperatura; así la zona IV de zeolitas, esta constituida por zeolitas (estilbita y/o mordenita)+ hematita+ calcita+ pirita+ cloritas+ calcedonia+leucoxemos: La zona III se caracteriza por : epidota+ calcita+pirita+ cloritas, +cuarzo+ prehnita+wairakita± hematita+anhidrita (escasa); La zona II por la aparición de clinozoicita + epidota + anhidrita+biotita + sericita ± (clorita+cuarzo+calcita); la zona I (ver figura # 4) por Anhidrita + Andradita + Wollastonita+Biotita+clinozoicita ± ( epidota+cuarzo+calcita+clorita), esta última paragénesis parece ser un telescopio con minerales propios de un skarn no relacionados al sistema hidrotermal actual ; la calcita, la pirita, la clorita y el cuarzo se encuentran distribuidos "indiscriminadamente"; Los minerales hidrotermales se encuentran emplazados generalmente en fracturas y/o microfracturas, y en "vuggs". Por otro lado la presencia de fallas parece estar íntimamente relacionada con la alteración total ya que ésta se incrementa preferentemente en zonas donde los pozos intersectan fallas, identificadas gracias a la textura cataclástica muy comúnmente detectada en los ripios.

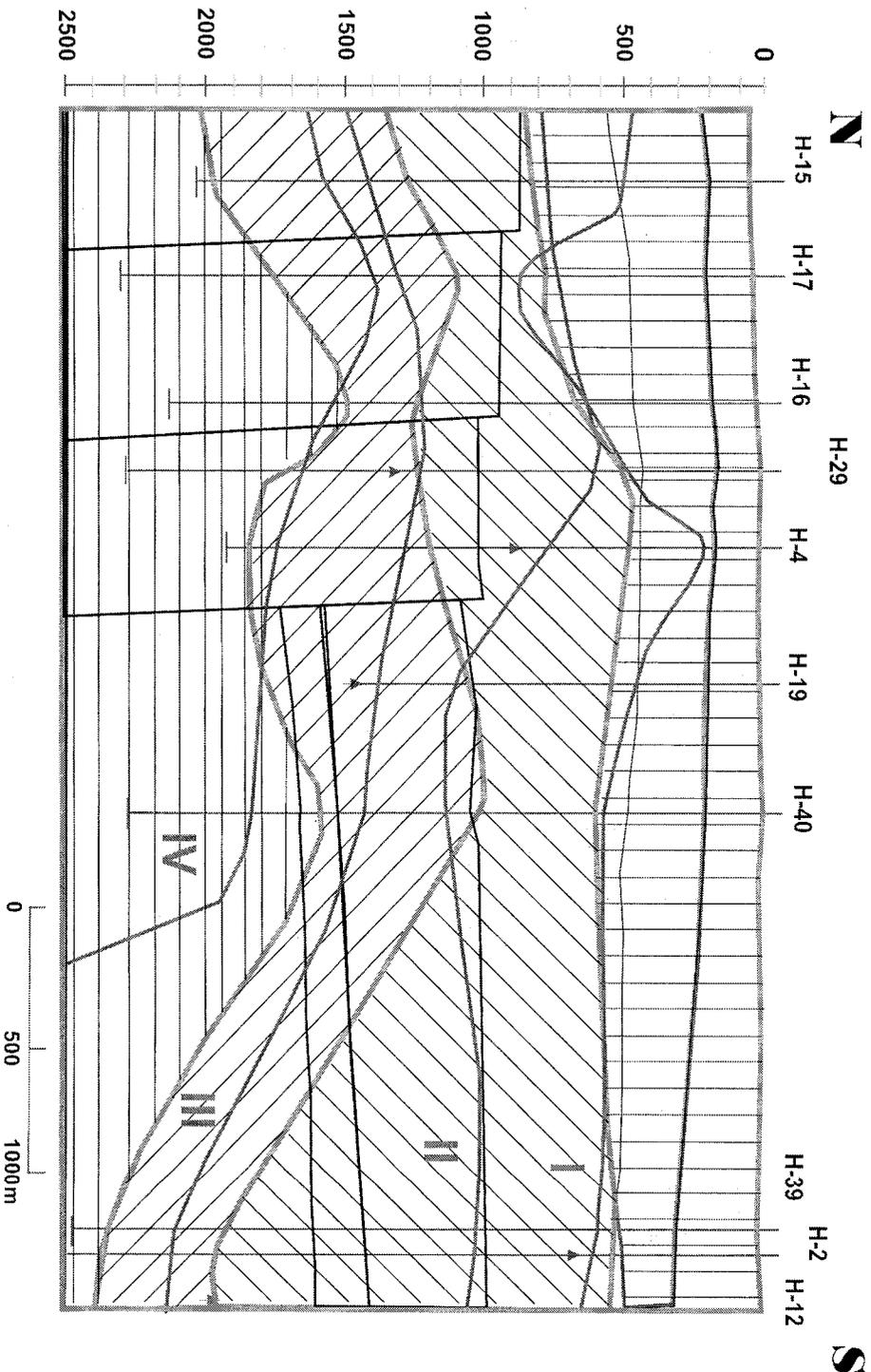


Figura #4.- Zonamiento paragenético de los minerales de alteración hidrotermal. Donde: 1) = zona de esmectita (Na) y poco caolín hacia la cima  
 2) = zona de esmectita+ilita interestratificada con poca clorita. 3) = zona de clorita + (ilita+ esmectita interestratificada) 4) = Zona de illita+clorita  
 (abundante) interestratificada. Los números romanos corresponden a las paragénesis descritas en el texto.

### III.3.2 Paragénesis de Arcillas.

Los análisis por difracción de Rayos X fueron efectuados cada 100 m de profundidad en esquirlas y núcleos de perforación, los datos que se presenta en la Figura # 4 son una integración de la información publicada por Prol-Ledesma (1990), González P. et al. (1991 a-b) e Izquierdo (1997); En el nivel somero del yacimiento (prácticamente en los primeros 500 m), se presenta una zona dominada por esmactita - Na, que presenta la mayor distribución, con kaolinita hacia la cima. La zona dominada por epidota presenta la asociación Esmectita+Illita interestratificadas+poca clorita; Una tercera zona esta representada por clorita+ (Illita+ esmactita interestratificada) y corresponde a la zona dominada por clinzoicita+epidota; en los niveles mas profundos se presenta de manera dominante la asociación Illita+clorita interestratificada, sin embargo se ha determinado la presencia de kaolinita profunda por Prol-Ledesma (1990) en esta zona se presenta una fuerte concentración de biotita+sericita y corresponde a los pozos de la falla llamada Humeros; El granate+wollastonita+diopsida+clinzoicita también están presentes (de 2000 a 2500 m de profundidad) y muy posiblemente correspondan al metamorfismo de contacto propiciado por la intrusión Terciaria y las rocas carbonatadas.

La ocurrencia de illita, illita/esmactita interestratificada y esmectita se han correlacionado con los gradientes de temperatura en los sistemas geotermicos (Steiner, 1968; Muffler & White, 1969; Browne & Ellis, 1970; Esslinger & Savin, 1973; Browne 1978; Yau et al., 1988; Harver & Browne 1991); Basados en estos estudios, el límite superior para la estabilidad térmica de la esmectita es de  $< 120$  °C, la interestratificación de illita/esmectita de  $< 220$  °C, e illita a 300 °C, ya que según Simmons & Browne (1998) la illita se transforma a muscovita a los 300 °C. En sistemas geotérmicos la montmorillonita se convierte en illita aproximadamente a los 200 °C, en otros medios geológicos su conversión total requiere de temperaturas próximas a los 300 °C: Sin embargo la confiabilidad de usar las arcillas como un geotermómetro ya se ha cuestionado Essene & Peacor (1995).

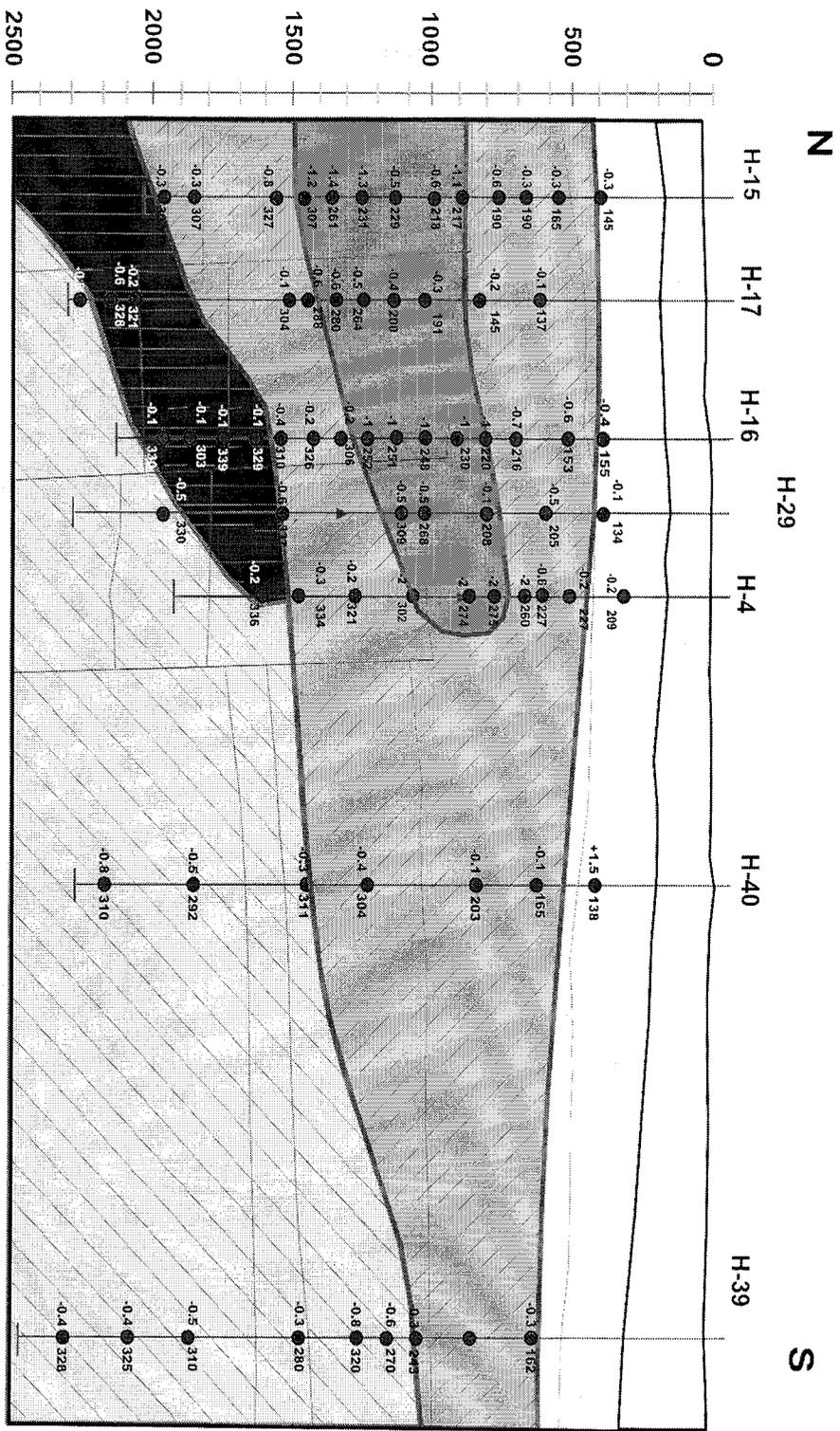


Figura # 5.- Resulta microtermométricos a baja y alta temperatura a partir del estudio de las inclusiones fluidas. Donde: 1) = Temperaturas de fusión de  $Tf = -1$  a  $-2$  °C; 2) = Temperaturas de fusión de  $Tf = -0.3$ ; 3) = Temperaturas de fusión de  $Tf = -0.1$  a  $-0.2$  °C; 4) = Temperaturas de fusión de  $Tf = -0.4$  a  $-0.9$  °C; 5) = Muestra analizada; Los puntos indican los valores promedio de las  $Tf$  °C y  $Th$  °C.

### III.3.3 Paragénesis de Minerales Opacos.

La correlación de los minerales en función de su profundidad en los distintos pozos se muestra en la figura # 6. La hematita es una especie que aparece de manera discreta y tiende a aumentar su abundancia hacia las zonas más someras.

La magnetita por el contrario coexiste texturalmente con pirrotita + pirita en los niveles más profundos de los pozos, en la zona de la falla Humeros. La pirita es el mineral opaco más abundante; se observa en todos los pozos y profundidades, incrementándose fuertemente hacia la superficie. La pirrotita se extiende desde los pozos más profundos a la cima de las andesitas; La marcasita fue encontrada en la ignimbrita.

Los sulfuros de cobre, como la calcopirita se restringen a las andesitas en zonas profundas en la influencia de la falla Humeros, y son testigos de la ocurrencia de altas temperaturas, (González et al 1992).

La marcasita se forma principalmente a partir del  $H_2S$  y su ocurrencia indica bajas permeabilidades (Murowchik y Barnes, 1986) y temperaturas moderadas; Su distribución en el campo Los Humeros marca la traza de la roca sello en el yacimiento (piroclastos). La figura # 6 resume la sucesión paragenética de todo los mineral (transparente, opacos y arcilla) observados hasta la fecha en el campo geotérmico.

MINERAL	SKARN	ZONA PROFUNDA DE ACIDIZ	PROLITIZACION DE ALTA TEMPERATURA	PROLITIZACION DE MEDIANA TEMPERATURA	PROLITIZACION DE BAJA TEMPERATURA	ARGILITIZACION TARDIA
GRANATE						
DIOPSIDA						
WOLLASTONITA						
CALCITA						
BIOTTA						
ANHIDRITA						
KAOLINITA						
SERICITA						
CLINOZOICITA						
EPIDOTA						
WAIRAKITA						
CUARZO						
CLORITA						
PRENHITA						
ESTILBITA						
MORDENITA						
LEUCOXENO						
CALCEDONIA						
ALUNITA						
AZUFRE NATIVO						
ESMECITA						
ILLITA						
ILL/ESM/CLORITA						
HEMATITA						
PIRITA						
PIRROTITA						
MARCASITA						
CALCOPIRITA						
MAGNETITA						

Figura # 6. Resumen de la sucesión paragenética de todo los minerales (transparentes, opacos y arcilla) observados hasta la fecha en el campo geotérmico.

### III.3.4 Resumen de los resultados de Las inclusiones fluidas.

Las inclusiones fluidas fueron estudiadas con anterioridad por González Partida en los pozos H-4, H-15, H-16, H-17, H-29, H-39 y H-40; Las profundidades de análisis van desde los 400 m de profundidad hasta los 2230 m; el estudio comprendió de 80 muestras, tanto de núcleos como de esquirlas de perforación; Los minerales neoformados fueron principalmente cuarzo, y en menor proporción calcita y epidota.

En la Figura # 5 se presenta de manera grafica en una sección, el comportamiento de las temperaturas de fusión final del hielo ( $T_{ff}$  °C): Para los pozos, del sector Sur a las profundidades de los 2100 m se tienen valores de  $T_{ff} = -0.4$  a  $-0.9$  °C, lo que equivale a salinidades aparentes de 0.71 a 1.57 % Peso Eq. NaCl; la zona de los pozos relacionados a la falla Humeros presentan  $T_{ff} = -0.1$  a  $-0.2$  °C, equivalente a 0.18 a 0.35 % Peso Eq. NaCl. A medida que el fluido es más somero se presenta un cambio en las  $T_{ff}$ , pasando a  $T_{ff} = -0.3$  °C a  $T_{ff} = -1$  a  $-2$  °C ( $\cong 1.74$  to 3.39 % Eq. NaCl) : en los primeros 400 m las  $T_{ff} = +1.5$  °C, lo que muestra una posible descarga de gases principalmente de CO<sub>2</sub>; los cambios son más drásticos en las zonas más tectonizadas.

En la Figura # 7 se presentan graficadas las isotermas obtenidas a partir de las temperaturas de homogeneización ( $T_h$  °C) promedio; los análisis fueron efectuados sobre las mismas inclusiones fluidas analizadas a baja temperatura.; El valor en la falla Humeros a fondo del reservorio es de  $T_h = 337$  °C.; en todos los otros pozos la isoterma de 320 °C se marca claramente, mostrándose aquí una mayor movilidad de fluidos calientes hacia la superficie, los cuales pasan hasta  $T_h = 160$  °C a los 500 m de profundidad justo donde la salmuera presenta  $T_{ff}$  positivas; A los 1500 m de profundidad próximo a la isoterma de los  $T_h = 300$  °C se marca un fuerte cambio en el comportamiento de la salmuera pasando las  $T_{ff} = -0.3$  °C a  $T_{ff} = -1$  a  $-2$  °C lo que implica un fenómeno de ebullición ya puesto en evidencia por González Partida (1985) y Arnold & González-Partida 1986 a-b). Las temperaturas promedio determinadas por medio del estudio de las inclusiones fluidas fueron comparadas con las temperaturas estabilizadas de los pozos considerados en este estudio, los resultados se muestran de manera grafica en la Figura # 7. Las  $T$  °C actuales (líneas discontinuas de 300 °, 250 °, 200° y 150 °C) se presenta mas someras si se comparan con los valores de las  $T_h$  determinadas por medio de inclusiones fluidas, esto puede implicar que el reservorio en los Humeros se encuentra en calentamiento ya que el fenómeno inverso implicaría un sistema en enfriamiento o que las temperaturas estabilizadas están ligeramente sub-

estimadas. La composición química de los fluidos en el reservorio de los Humeros presenta un comportamiento estratiforme, en donde la primera parte del reservorio (Zona superficial del reservorio) contienen vapor y líquido y la profunda solamente vapor sobrecalentado, Barragán et al (1991) demostraron que en el reservorio profundo existe un exceso de entalpía ( o “exceso de vapor” Nieva et al. 1984), este fenómeno puede ser causado por : Ebullición, o por la pre-existencia de vapor en el yacimiento, o bien a la transferencia de calor por conducción desde la roca al fluido según Barragán et al (1991); La observación morfológica de las inclusiones fluidas de los niveles profundos muestran vapor y líquido+vapor a  $T_h \cong 335 \text{ }^\circ\text{C}$ ; aquí los fluidos actuales son del tipo vapor sobrecalentado, y las inclusiones homogeneizan en fase vapor, presentando muy baja salinidad ( $\cong$  a 0.18 to 0.35 % Peso Eq. NaCl.), las asociaciones paragenética son similares a las observadas en los yacimientos tipo pórfidos de cobre, esta coincidencia indica que un fluido primario (degasificación de la cámara magmática) profundo poco salado y rico en HCl, B y As entra en contacto con aguas mas superficiales calentandolas y formando un estrato a L+V sobreyacente ( $\pm$  a los 2000 m de profundidad) , el cual a su vez ebulle alrededor de los 300  $^\circ\text{C}$ , concentrando la salmuera poco salada original en una salinidades de 1.74 to 3.39 % Eq. NaCl. Esta salinidad aparente puede estar siendo influenciada por la presencia de  $\text{CO}_2$ , que en el yacimiento es de 950 m mol/mol (en promedio), ya que hacia la superficie las  $T_{ff}$  son positivas por la fusión de los “clatharatos”.

Entre los 300  $^\circ\text{C}$  el HCl puede ser fácilmente transportado por el vapor sobrecalentado siendo muy soluble, pero al entrar en contacto con fluidos neutros puede ser removido del vapor y condensarse Truesdell (1992), por ejemplo en los Gaysers y Larderello, el HCl que esta en el vapor permanece ahí mientras esta a altas temperaturas, dentro de las zonas denominadas de “vapor domonante” (Walters et al 1988, D Amore et al. 1990 ); por otro lado, la formación del HCl a partir de los gases volcánicos donde intervienen reacciones del tipo : silicato-sales, ha sido sugeridas para altas temperaturas por D Amore et al. (1990), y Fournier O. (1986) y esto concuerda con las altas salinidades detectadas por Cathelineau et al. (1986) en Larderello, sin embargo en Los Humeros la salinidad es muy baja y las temperaturas son altas, por lo que la formación del HCl parece tener mas bien un origen por degasificación magmática mas que por reacción de una salmuera concentrada con silicatos.

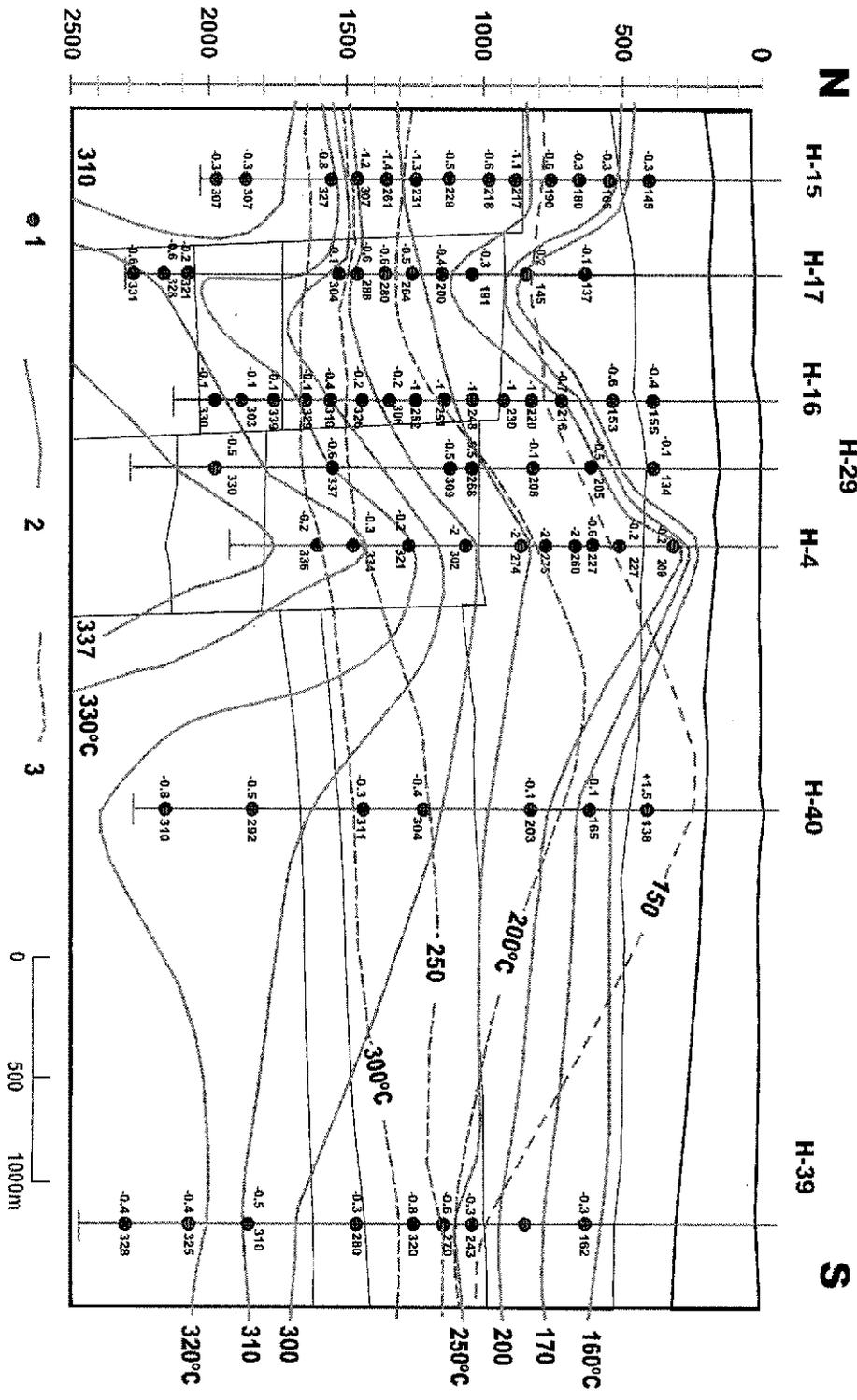


Figura # 7.- Isotermas donde las líneas continuas corresponden a las isotermas de las temperaturas de homogenización promedio, y las líneas discontinuas a las temperaturas actuales estabilizadas. Los puntos indican los valores promedio de las  $T_{T^{\circ}C}^{T^{\circ}C}$ .

## IV. MODELO TERMODINÁMICO Y NUMÉRICO

### IV.1. Rango P-T-X del modelo propuesto

Las predicciones y el funcionamiento del modelo de la solubilidad de gases presentado en esta tesis es óptimo para rangos de presión entre 1 y 2000 bares, temperaturas entre 273 y 600 K, y concentraciones del cloruro de sodio acuoso entre 0 a 6 molal. En un sistema del NaCl-agua, la concentración del NaCl es igual a la fuerza iónica de la solución (Anderson y Crear, 1993). De modo que el modelo presentado es también válido para soluciones con fuerza iónica de hasta 6 molal.

Por otro lado, las presiones y las temperaturas en las cuales algunos gases forman los hidratos son bien conocidas (Sloan, 1998). La línea de equilibrio entre sólido (hidrato)-líquido-vapor para el sistema de metano-agua. Existen curvas similares para los sistemas etano-agua, propano-agua, H<sub>2</sub>S-agua, NH<sub>3</sub>-agua, butano-agua, y algunos otros gases. Esta curva de equilibrio se desplazan en dirección de la flecha (presente en la figura) y que cambia su pendiente con la adición de cloruro de sodio u otras sales disueltas en agua (Sloan, 1998). No obstante, para cualquier lugar geométrico en el plano dado, el espacio de presión y temperatura presente en la región superior izquierda de la línea de la figura 1 involucra la presencia una fase sólida. De modo que las predicciones de la solubilidad vapor-líquido de nuestro modelo en esa área del gráfico se referirán a fases meta-estables. Por el contrario, las predicciones en el espacio presente en la parte inferior derecha de la curva de equilibrio corresponderán a fases estables o a las fases con la energía libre de gibbs más baja (Carroll, 1992). La única limitación de nuestro modelo es que el fenómeno de equilibrio gas-gas que ocurre cerca y más allá de la temperatura crítica del solvente, 647 K en el caso del agua, es inaccesible. El comportamiento crítico de mezclas de gases-NaCl-agua, y en un grado

inferior, de gases-CaCl-agua, a 800 K y 2500 bares pueden ser encontrados en otros estudios (por ejemplo Krader y Frank, 1985) y en la serie de datos de solubilidad compilados por la IUPAC en los volúmenes 9, 10, y 24.

## IV.2 Modelado Numérico

Existen varios programas diseñados para calcular equilibrio químico en sistemas multi-componentes complejos. Revisiones profundas están disponibles en la literatura, como los trabajos de "Chemical Modeling of Aqueous Systems II", editado por Melchior, D. y Bassett R. y publicado por American Chemical Society en 1990 (Melchior & Bassett, 1990). Dicho en palabras simples, los procesos de especiación acuática no son nuevos y han sido explicados en la literatura desde 1950. El procedimiento que se está actualmente usando para programar la especiación acuosa es probablemente el más común y puede funcionar en sistemas que contienen un número relativamente grande de especies químicas. Excelente referencia de este método se encuentra en libros de termodinámica (Anderson & Crear, 1993). Los pasos básicos para los cálculos de especiación acuosa son los siguientes:

1. Primero, se determina el número de especies químicas desconocidas, que será igual al número de ecuaciones que se necesitan para resolver el sistema.
2. Luego se determinan todas las posibles reacciones, se escriben y se obtienen las constantes de equilibrio respectivas con la ayuda de una base de datos termodinámicos.
3. Tercer paso, se establecen y escriben todas las ecuaciones de balance de masa.
4. Por último, si existen especies que puedan cambiar su estado de oxidación, se escribe la ecuación de balance de cargas.

La suma de las ecuaciones de constantes de equilibrio, balance de masa y cambios de carga son iguales al número total de especies desconocidas. En otras palabras, para un grupo de especies desconocidas, existe un número igual de ecuaciones para resolver el sistema. En un ciclo de cálculos internos, estas ecuaciones se reducen por medio de

sustitución algebraica o a través de métodos de reducción más complejos, a manera de resolver las concentraciones desconocidas. Algunos pasos adicionales son:

5. Los coeficientes de actividad de todas las especies se asumen iguales a 1 para comenzar los cálculos. Generalmente, esta suposición no va a satisfacer el sistema de ecuaciones, por lo que se requieren correcciones a los coeficientes de actividad en cada iteración, las cuales son calculadas con las concentraciones de la iteración anterior.
6. Finalmente, el paso anterior se repite hasta que las actividades calculadas se estabilicen alrededor de un valor aceptable.

El sistema matemático es básicamente el descrito anteriormente. Lo importante es describir matemáticamente con ecuaciones correctamente los balances de masa, balance de carga, y las acciones de masa. La descripción matemática se hará por medio de un ejemplo que considera un sistema de componentes conteniendo N especies químicas. De este sistema se conocen las M reacciones gobernantes y por tanto se tienen las M constantes de equilibrio relacionando todas las especies. Si el sistema es iónico, lo primero que debe escribirse es el balance de carga, generalizado de la siguiente manera:

$$\Psi_j = 0 = \sum_{i=1}^N Z_i m_i \quad (1)$$

En la ecuación (1)  $Z_i$  es la valencia incluyendo el signo de la especie  $i$ ésima, y  $m_i$  es la concentración en molalidad. Seguidamente se asume que la concentración molal total  $B_e$  de los N-M-1 elementos o átomos es conocida para el sistema. Entonces se escribirán N-M-1 balances de masas de la siguiente manera:

$$\Psi_j = 0 = -B_e + \sum_{i=1}^N b_{ei} m_i \quad (2)$$

$(j = 2, 3, \dots, N - M. \text{ y } e = j - 1)$

En donde  $B_e$  es la molalidad del elemento e, por ejemplo Na total, o Cl total en el sistema. Cada una de las especies en el sistema debe contener uno o mas elementos de acuerdo a su formula. Los parámetros  $b_{ei}$  se refieren a los átomos de cada elemento en la formula para cada especie. Usando la formula  $H_2SO_4$  como un ejemplo,  $b_H=2$ ,  $b_S=1$ ,  $b_O=4$ . Finalmente, se pueden escribir un total de M constantes de equilibrio o expresiones de acciones de masa en la forma siguiente:

$$\Psi_k = 0 = \frac{-K_k}{\prod_{i=1}^N \gamma_i^{v_{ki}}} + \prod_{i=1}^N m_i^{v_{ki}} \quad (3)$$

$$(k = N - M + 1, \dots, N)$$

$K_k$  es la *kesima* constante de equilibrio. Cada  $v_{ki}$  representa el numero de veces que la especie  $i$  ocurre en cada reacción; el valor es negativo para reactantes y positivo para productos. Por ejemplo, con la reacción:



$v_{ki}$  es -1, -1 y 1 para las especies  $Fe^{2+}$ ,  $Cl^-$  y  $FeCl_2^0$  respectivamente, y es 0 para cualquier otra especie. Los coeficientes de actividad  $\gamma_i$  están incluidos en (3) pero no son necesarios para los balances de masa y de carga.

Se tiene ahora una ecuación de balance de carga (1), un total de  $N-M-1$  balance de masas (2) y  $M$  expresiones de acciones de masa (3) para un total de  $N$  ecuaciones con  $N$  incógnitas. Debido a las ecuaciones de acciones de masa, este es un sistema no lineal. Puede ser resuelto por cualquier método numérico. En este caso se usa el método de Newton-Raphson.

#### IV.2.1 Solución de Newton-Raphson

La solución numérica para las ecuaciones anteriores se puede simplificar tomando los logaritmos de las expresiones para constantes de equilibrio (3). Esto resulta útil ya que las constantes de equilibrio para reacciones en sistemas naturales son usualmente números grandes o pequeños; el uso de logaritmos reduce este posible rango e incrementa la tasa a la cual el método converge. El logaritmo (base10) es:

$$\Psi_k = 0 = -\log K_k + \sum_{i=1}^N v_{ki} \log \gamma_i + \sum_{i=1}^N v_{ki} \log m_i \quad (4)$$

$$(k = N - M + 1, \dots, N)$$

El sistema de ecuaciones a ser resuelto es ahora (1), (2) y (4). El método Newton-Raphson requiere las derivadas parciales de todas estas ecuaciones. Tomadas en orden, estas son, para los balances de carga (1)

$$\frac{\partial \Psi_i}{\partial m_i} = Z_i \quad (5)$$

$(i = 1, \dots, N)$

Para los balances de masa (2), las derivadas parciales son

$$\frac{\partial \Psi_j}{\partial m_i} = b_{ji} \quad (6)$$

$(i = 1, \dots, N; j = 2, 3, \dots, N - M)$

Finalmente, las derivadas parciales de las ecuaciones de acción de masa (4) son

$$\frac{\partial \Psi'_k}{\partial m_{i \neq m_i}} = \frac{0.43429 v_{ji}}{m_i} \quad (7)$$

$(i = 1, \dots, N; k = N - M + 1, \dots, N)$

En el método de Newton-Raphson, el sistema de ecuaciones no lineales (1), (2) y (4) se aproxima al sistema lineal compuesto por las derivadas parciales anteriores.

$$\begin{pmatrix} Z_1 & L & Z_N \\ b_{1,j} & L & b_{1,N} \\ M & M & M \\ b_{N-M-1,i} & L & b_{N-M-1,N} \\ 0.43429 v_{1,j} / m_i & L & 0.43429 v_{1,N} / m_N \\ M & M & M \\ 0.43429 v_{M,i} / m_i & L & 0.43429 v_{M,N} / m_N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta_{m_1} \\ \delta_{m_2} \\ M \\ \delta_{m_{N-M}} \\ \delta_{m_{N-M+1}} \\ M \\ \delta_{m_N} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\Psi_1 \\ -\Psi_2 \\ M \\ -\Psi_{N-M} \\ -\Psi'_{N-M+1} \\ M \\ -\Psi'_N \end{pmatrix} \quad (8)$$

Esta es la matriz de ecuaciones:

$$\bar{\Psi}_{N \times N} \cdot \bar{\delta}_{1 \times N} = \bar{\Psi}_{1 \times N} \quad (9)$$

Y puede ser resuelta para  $\bar{\delta}_{1 \times N}$ . El valor de estimación inicial se hace para las concentraciones de todas las especies N,  $m_i^{(0)}$ .

Esto permite obtener los valores de todos los elementos en la matriz  $\bar{\Psi}_{N \times N}$ , y los elementos en el vector  $\bar{\Psi}_{1 \times N}$  se calculan a partir de las ecuaciones (4), (2) y (1).

El siguiente valor estimado (mejorado) viene dado por

$$\begin{aligned} m_i^{(1)} &= m_i^{(0)} + \delta m_i \\ (i &= 1, \dots, N) \end{aligned} \quad (10)$$

O dado por la siguiente notación matricial

$$\bar{m}_{1 \times N}^{(1)} = \bar{m}_{1 \times N}^{(0)} + \bar{\delta}_{1 \times N} \quad (11)$$

Con los nuevos valores estimados  $m_i^{(1)}$  el proceso se repite iterativamente hasta que los valores de estimación de todas las concentraciones sean constantes. Las correcciones de los coeficientes de actividad son tratadas con el método manual iterativo de sustitución sucesiva. La primera vez, todos los coeficientes de actividad se asumen iguales a 1.0 (o un estimado razonable). Las concentraciones de las especies calculadas de esta manera son usadas para estimar un mejor valor de coeficientes de actividades en cada iteración sucesiva.

El procedimiento explicado anteriormente ha sido codificado en el lenguaje de MATLAB y se encuentran en el programa SPCALC. Para diferentes aplicaciones es necesario escoger entre los métodos disponibles para cálculo de coeficientes de actividad.

Por ejemplo, la ecuación de Debye-Hückel puede ser usada para sistemas diluidos como ríos y agua subterránea, pero para las salmueras concentradas banales se requieren las ecuaciones de Pitzer o coeficientes medidos, si se encuentran disponibles. Por esta razón, una subrutina ha sido escrita para calcular los coeficientes de actividad para las diferentes aplicaciones.

#### IV.2.2 Base de datos termodinámica

El código, utiliza la base de datos generada en 1998 por SUPCRIT92 (Johnson et al., 1992) que también es usada en el código de especiación EQ3/6 (Wolery et al., 1990). SUPCRIT92 (Johnson et al., 1992), es un programa independiente, disponible públicamente y fue convertido en una función que es llamada repetidas veces desde el código principal. Este proceso requirió que se construyera una parte del código en FORTRAN77 que actuaba como conexión entre estos programas que necesitarían acceder a SUPCRIT92.

#### IV. 3 Modelo de Especiación Bifásica.

La mayoría de los líquidos dentro de yacimientos geotérmicos están en constante contacto con gases o poseen gases disueltos. Ejemplos naturales de estos son los campos geotérmicos y de gas (Marques et al., 2003). A pesar de que las composiciones de los líquidos producidos se conozcan a condiciones de superficie, una pregunta generalmente se mantiene sin contestar:

*¿Cual era la composición de la mezcla salmuera-gas debajo de la superficie?*

El código contesta esta pregunta. En otras palabras, SPCALC computa composiciones de gases y acuosas a cualquier presión y temperatura sin necesidad de simplificaciones, considerando todas las no-idealidades en la fase acuosa y gaseosa.

El algoritmo para los cálculos se basa en la condición termodinámica de igual potencial químico para todos los compuestos volátiles en las fases de salmuera y gas. Los coeficientes de distribución son siempre actualizados iterativamente de acuerdo a cambios de composición de la salmuera después de la re-especiación. El código también incluye un método riguroso para análisis de estabilidad termodinámica como primer paso, y un procedimiento efectivo de identificación de fases como segundo paso (Michelsen & Mollerup, 2004). Un aspecto importante de los cálculos isotérmicos bifásicos presentados aquí es que la solución correcta representa el mínimo global de la energía libre de Gibbs en la mezcla multicomponente.

**NOTA:** Un aspecto que complica los cálculos es que si existe una separación líquida, el número de fases en equilibrio puede ser mayor a dos. Si este es el caso, métodos alternativos de minimización deben ser considerados.

Para evitar una posible tercera fase, es conveniente aplicar el algoritmo a valores superiores al punto crítico de los compuestos gaseosos.

#### IV.3.1 Método computacional: La rutina Ratchford-Rice para el flash bifásico

El método de especiación de dos fases consiste en dos rutinas que son ejecutadas independientemente pero que se alimentan mutuamente. La rutina de especiación acuosa se ejecuta como fue descrita anteriormente, otorgando los valores de potencial químico y concentraciones de gases disueltos. De estos resultados, se calcula un nuevo vector de balance de masas y nuevos coeficientes de partición los cuales se introducen en la rutina de flash Ratchford-Rice (Michelsen & Mollerup, 2004), que es el código que distribuye los gases en los líquidos. Otra vez se repite esta secuencia hasta que los valores de potencial químico de volátiles convergen y sean hallados.

En general, se asume que el vapor y la salmuera están en equilibrio termodinámico entre sí y que cualquier componente, excepto la sal, puede aparecer en ambas fases. Normalizando a un total de un mol de alimentación (con una base libre de sal), el balance de materiales inicial es:

$$L + B = 1 \quad (12)$$

Si las composiciones de las fases L acuosa y B vapor se representan por el conjunto de fracciones molares  $z_i$ , la ecuación general de balance de materiales sería:

$$z_i = x_i L + y_i B \quad (i=1,2,\dots,N) \quad (13)$$

Si se sustituye la variable de la fase acuosa L de estas ecuaciones se obtiene:

$$z_i = x_i(1 - B) + y_i B \quad (i=1,2,\dots,N) \quad (14)$$

Por otro lado, se sabe bien que los coeficientes de separación obtenidos de los modelos de Henry modificados o de las ecuaciones de estado vienen dados por:

$$K_i = y_i / x_i \quad (15)$$

Substituyendo (15) en (14) se obtiene:

$$y_i = \frac{z_i K_i}{1 - B + BK_i} \quad (16)$$

Siguiendo la misma rutina, pero resolviendo para las fracciones molares en el agua se obtiene:

$$x_i = \frac{z_i}{1 - B + BK_i} \quad (17)$$

Basándose en la condición básica de que la suma de las fracciones molares en cualquier fase es igual a uno, se tiene:

$$\sum_{i=1}^n y_i = \sum_{i=1}^n x_i = 1 \quad (18)$$

De esta condición, finalmente se obtiene la función  $h(B)$

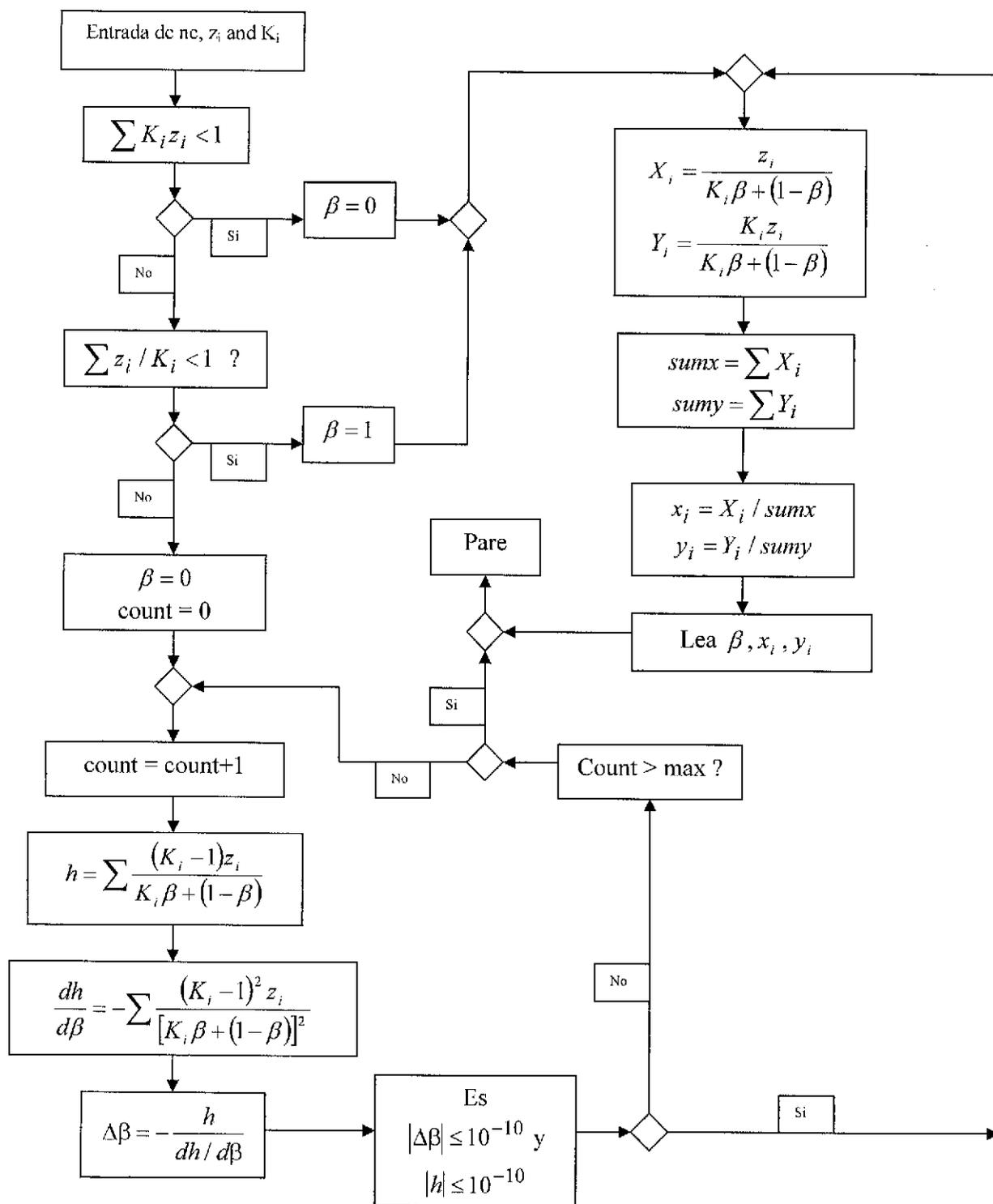
$$h(B) = \sum_{i=1}^n (y_i - x_i) = \sum_{i=1}^n \frac{z_i (K_i - 1)}{1 - B + BK_i} = 0 \quad (19)$$

Debido a que la cantidad total de moles por compuesto  $z_i$  son datos introducidos al modelo y los coeficientes de  $K_i$  son calculados a partir de un valor inicial supuesto, la ecuación (19) se resuelve fácilmente para calcular  $B$ . La ecuación (19) se puede resolver usando el método Newton-Raphson con a la siguiente derivada:

$$\frac{dh}{dB} = - \sum_{i=1}^n \frac{(K_i - 1)^2}{(1 - B + BK_i)^2} \quad (20)$$

El valor de  $B$  se encuentra entre el 0 y el 1. Después de calcular  $B$ , se calcula la fracción molar de los compuestos en la fase acuosa y la fase gaseosa con las ecuaciones (16) y (17), y los resultados son corregidos para incluir los moles de sal disuelta en el agua. Normalmente se requieren pocas iteraciones para resolver la ecuación (20), pero siempre es importante un buen criterio de convergencia.

Figura 8. Algoritmo para el cálculo tipo flash en sistemas de dos fases con Multicomponentes



#### IV.4 Modelo de Especiación Trifásica.

Estos cálculos son muy específicos y solo deben utilizarse a temperaturas por debajo del punto crítico del CO<sub>2</sub> que se encuentra a 31 °C y 73 atm. Este enfoque de modelado establece iguales potenciales químicos o fugacidades para todos los compuestos en la fase líquida de CO<sub>2</sub>, gas y fase acuosa. Este método es similar al modelo Ratchford-Rice descrito en la sección anterior. Las tazas de equilibrio entre fracciones molares se utilizan en un cálculo iterativo interno para obtener las fracciones molares de los compuestos volátiles en todas las fases. Los modelos de fase se usan en cálculos circulares externos para actualizar las tazas de equilibrio.

##### IV.4.1 Método del calculo flash trifásico

Las tazas de equilibrio para cada fase,  $K_{ij} = X_{ij} / \hat{x}_i$  y las composiciones de la alimentación,  $z_i$ , se usan para calcular las cantidades por fase,  $\beta_j$  y las composiciones de fase en cálculos iterativos. Los símbolos tienen el mismo significado que en la ecuación (15), excepto el segundo subíndice el cual se usa para designar el número de la fase. En este programa, la fase de agua se usa como la fase de referencia de manera que  $\hat{x}_i$  es la fracción molar de la sustancia volátil  $i$  (incluyendo agua) en la fase acuosa. Los cálculos se realizan en una base “libre de sal”. El balance de masa requiere que:

$$X_{ij} = K_{ij} z_i / \sum_j K_{ij} \beta_j \quad (21)$$

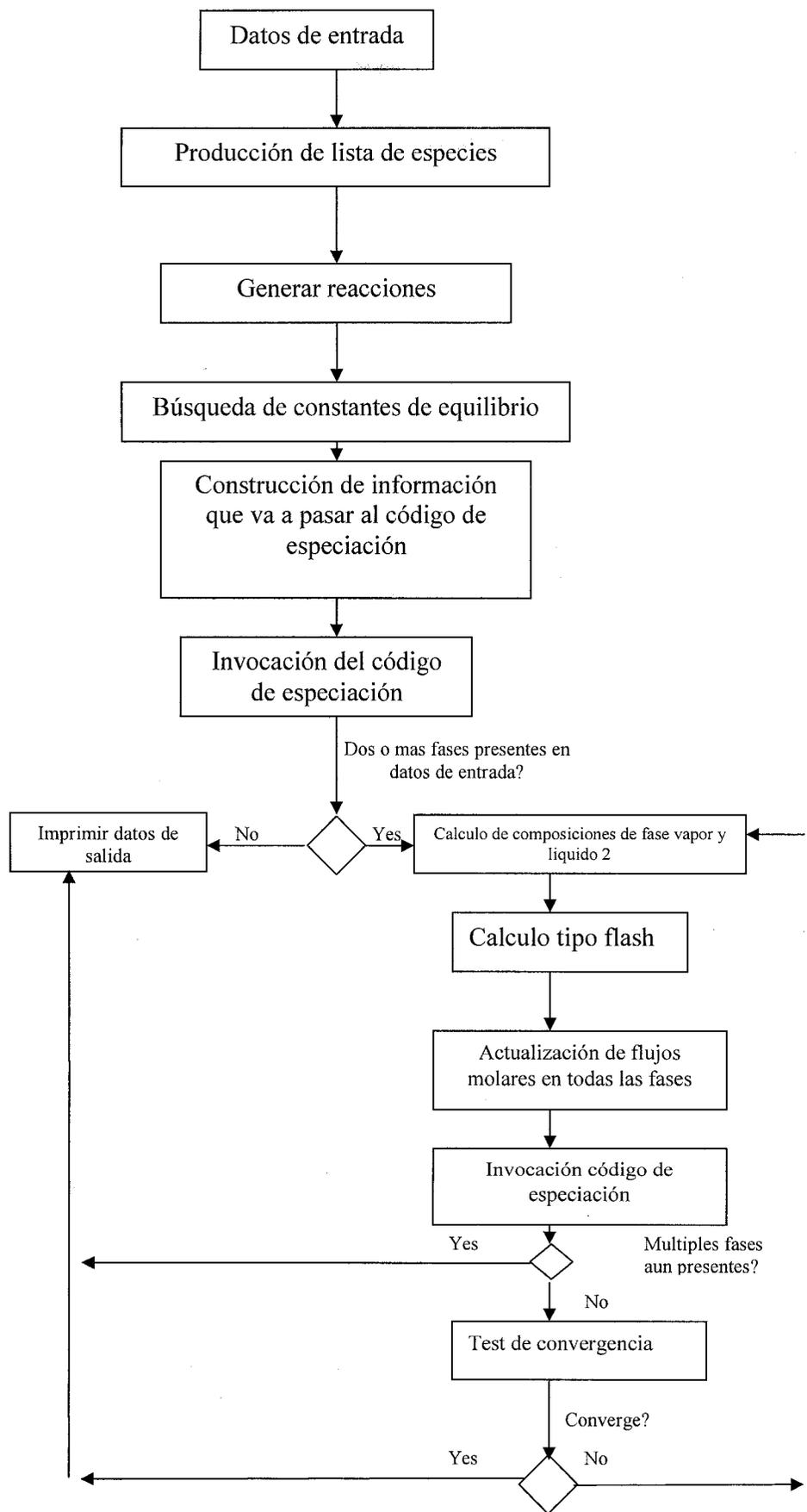
Esta ecuación es una generalización multifásica de las ecuaciones (16) y (17). El símbolo  $X_{ij}$  es la fracción molar ‘aparente’ del compuesto  $i$  en la fase  $j$ . Las ecuaciones resueltas por iteración en el ciclo interno son:

$$1 - \sum_i X_{ij} \begin{cases} > 0, \beta = 0 \\ = 0, \beta > 0 \end{cases} \quad (22)$$

La ecuación (22) tiene el mismo significado que la ecuación (18). Al resolver este problema, las ‘fracciones molares aparentes’ deben totalizar uno en cada fase presente en cantidades positivas. Si la cantidad de cualquier fase (básicamente la fase de petróleo y gas) es cero, la suma de las ‘fracciones molares aparentes’ es menor a uno.

Las ecuaciones son resueltas para cada fase a través de un proceso iterativo de Newton-Raphson. Se debe incluir un poco de lógica para mantener las cantidades de cada fase con valores positivos (o cero) usando la ecuación (22). Con cautela, el método Newton-

Raphson puede ser utilizado de tal manera que se puedan incluir cualquier cantidad de fases. Las fracciones molares de todas las fases, bien sea que están presentes o no, se obtienen al normalizar la variable  $X_{ij}$  dividiendo por la suma de estos valores. Los valores normalizados de esta manera si totalizan uno, aun si la fase no esta presente. Las nuevas tazas de equilibrio son calculadas en un círculo de iteración externo. Para ello, se requiere recalculer los coeficientes de fugacidad en las dos fases descritas por la ecuación de estado. Este modelo ha sido explicado extensamente en la literatura (ej. Heidemann et al., 2005).



**Figura 9. Algoritmo para el cálculo de composición de fases en sistemas multifasicos multicomponentes**

## V. CORROSIÓN DE FLUIDOS ACIDOS DEL SISTEMA

Se ha desarrollado un método para el cálculo de las tasas de corrosión en sistemas geotérmicos, en donde el CO<sub>2</sub> es el principal agente corrosivo. Este método esta parcialmente basado en las normativas estándares Noruegas NORSOK Standard M-506 (NORSOK, 2005).

Es de notar que el programa de computación es solo una herramienta para estimar la tasa de corrosión. El usuario del código es totalmente responsable por los resultados y la selección final del método de mitigación escogido y de los materiales a evaluarse, así como el diseño ultimo de los equipo de producción. Otros factores que influyen de manera sobresaliente en la tasa de corrosión son la incertidumbre el los datos de entrada para el modelo y la omisión de condiciones operacionales que generan corrosión, la precipitación de minerales a lo largo de tuberías, y la geometría de los ataques corrosivos en los materiales. Por este momento estos factores no se pueden cuantificar y quedan fuera del alcance de este trabajo. El modelo aquí es puramente termodinámico y solo cubre el calculo de la tasa de corrosión en donde el dióxido de carbono es el agente corrosivo primordial, mientras el oxígeno molecular así como el ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>S) son gases secundarios.

### V. 1 Parámetros Para el Cálculo de Corrosión

Este modelo, aun basado en una termodinámica rigurosa y teoría de transporte, es un modelo empírico que debe ser utilizado mayormente para materiales de acero sumergido en sistemas acuosos o salmueras conteniendo dióxido de carbono. Para que el modelo funcione el sistema a modelar debe encontrarse bajo condiciones no isotermales, el fluido debe ser ácido y contener un pH medible, y los esfuerzos de cizallan ocasionados por el flujo debe crear fatiga en las paredes de la tubería. El modelo predice las tasas de corrosión a temperaturas entre 278 y 473 grados Kelvin. La extrapolación debe hacerse con cuidado.

El modelo esta basado en resultados experimentales bajo las condiciones escritas anteriormente por el Instituto de Energía y Tecnología (IFE) Noruego (Dugstad et al., 1994) y esta totalmente acoplado al calculo de fugacidades que se realiza utilizando las rutinas de Ratchford-Rice y el calculo del pH que se realiza utilizando los métodos de especiación acuática.

## V.2 Tasa de Corrosión

De acuerdo a Dugstad et. al. (1994) las siguiente ecuaciones generales describen la tasa de corrosión por CO<sub>2</sub> en tuberías de acero. Entre 293 y 473 Kelvin la tasa está caracterizada por la ecuación (23)

$$\mathfrak{R}(t, pH, \zeta, f_{CO_2}, T) = \left[ \alpha \kappa_i f_{CO_2} \left( \frac{\zeta}{19} \right) \beta \right] + \omega \log(f_{CO_2}) f(pH, T) t \quad (23)$$

En donde  $\mathfrak{R}$  es la tasa de corrosión a la temperatura  $T$  y en el tiempo  $t$  en mm/año,  $f_{CO_2}$  es la fugacidad del CO<sub>2</sub> en bares,  $\kappa_i$  es una constante empírica dependiente de la temperatura ( $t$ ),  $\zeta$  es un parámetro que caracteriza la fatiga por cizalla en las paredes de la tubería en Pascal, y  $f(pH)$  es el factor de pH o medida de acidez del fluido a la temperatura  $T$ . Los símbolos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\omega$  son constantes que varían de acuerdo a la temperatura y fueron hallados experimentalmente (Dugstad et al. 1994). Para temperaturas mayores de 20 C (293.15 K)  $\alpha = 0.62$ ,  $\beta = 0.46$ , y  $\omega = 0.0324$ .

La constante  $\kappa_i$  (hallada experimentalmente) en el código se halla para temperaturas hasta 423 K por interpolación lineal de los puntos experimentales. Para temperaturas fuera del rango experimental puede aproximarse al comportamiento descrito por la ecuación (24):

$$\kappa_i = \sum_{i=0}^3 (-1)^{i+1} \phi_i T^i \quad (24)$$

En donde  $\phi_3 = 2 \times 10^{-5}$ ,  $\phi_2 = 0.005$ ,  $\phi_1 = 0.4489$  y  $\phi_0 = 2.4912$ . Por otro el factor de pH representado por  $f(pH, T)$  puede aproximarse a la siguiente función matemática [ver ecuación (25)] en todo el rango de temperatura y pH:

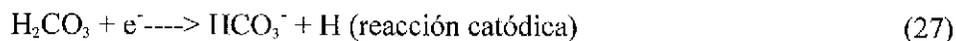
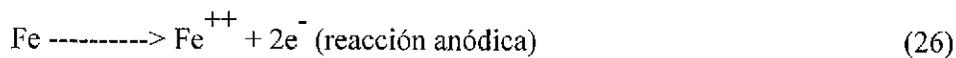
$$f(pH) = \left\{ \sum_{i=0}^3 (-1)^{i+1} \phi_i T^i \theta_i \tau(T) \right\} \quad (25)$$

## VI. APLICACIÓN DEL MODELO TERMODINAMICO Y NUMERICO DE CORROSION AL CAMPO GEOTERMICO LOS HUMEROS PUEBLA.

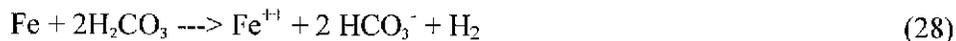
### VI.1 Características corrosivas de los fluidos.

A).- Efecto del  $CO_2$  e ión ferroso en solución dentro de tuberías de acero.

De acuerdo a de Waard y Milliams (1990) las variables primarias para entender la corrosión en cualquier ambiente son las medidas o los cálculos de la concentración de los gases ácidos como dióxido de carbono y ácido sulfhídrico, así como el pH de la solución en contacto con  $CO_2$ . El mismo autor presenta un modelo comúnmente aceptado para predecir las reacciones anódicas y catódicas relacionadas con la disolución del hierro como función del pH, fugacidad del hidrógeno en fase de vapor y la actividad del bicarbonato. Las reacciones propuestas son las siguientes:



La reacción total es la suma de las dos reacciones, siendo representada por:



La producción de bicarbonato promueve el incremento del pH de la solución hasta el punto en donde la precipitación de carbonato de hierro o siderita se lleva a cabo, por medio de la siguiente reacción:



Bajo estas premisas hay que conocer las actividades de los iones férricos y ferrosos en solución a condiciones de reservorio. Desafortunadamente, ninguno de los análisis de laboratorios reportaban la presencia del ion ferroso, de manera que es imposible determinar la presencia u ocurrencia de siderita o cualquier otro producto de la corrosión como lo describe la ecuación (29), y tampoco se puede determinar la dirección actual de las ecuaciones (28) o (29).

*B).- Efecto del azufre e ión de sulfato en solución.*

En sistemas que contienen altos niveles de  $H_2S$  o iones de sulfato  $SO_4^{-2}$ , como puede ser en algunos casos de muestras del campo Los Húmeros, la presencia del azufre tiene el mismo efecto que la presencia del oxígeno. Este puede ser un agente muy oxidante y puede conllevar a un ataque corrosivo local muy agresivo de la tubería. El azufre del sulfato puede combinarse con hierro formando  $FeS$ , conllevando a su vez a pérdida del metal de tubería. De nuevo para medir la dirección de esta reacción se tendría que tener información acerca del contenido de hierro en solución. Sin embargo no es difícil realizar la hipótesis que de esta reacción está actualmente ocurriendo.

*C).- Efecto del ión de cloruro y especies asociadas en solución dentro de las tuberías.*

Las molalidades de iones y cationes asociados a cloruro fueron modeladas en las presiones y temperaturas correspondientes a la profundidad total de los pozos. Los resultados se encuentran en las tablas de salida del programa. Las especies acuáticas presentes son  $Cl^-$ ,  $ClO^-$ ,  $HCl_{(aq)}$ ,  $ClO^{-2}$ ,  $ClO^{-3}$ ,  $ClO^{-4}$ , así como combinaciones de otros metales alcalinos con cloro, por ejemplo  $NaCl_{(aq)}$ ,  $KCl_{(aq)}$  etc. Las concentraciones más altas están en el ión de cloruro. Las molalidades de  $HCl(aq)$  calculadas a partir de reacciones de cloruro de sodio acuoso con sodio están por el orden de  $1 \times 10^{-10}$  o partes por billón, es decir tienen una influencia baja en el pH de la solución. Desde un punto de vista mecánico-químico, los iones de cloruro en solución, por procesos de difusión a altas temperaturas especialmente, pueden incorporarse dentro de películas de corrosión, inestabilizándolas y creando nuevas superficies reactivas para la corrosión. Por otro lado, bajo condiciones normales, el contenido de cloruro en la fase acuosa no afecta directamente la carga de hidrógenos en superficies del acero inoxidable, sin embargo su presencia en solución si puede afectar la creación de inhibidores naturales de la corrosión.

*D).- Efecto del  $H_2S$  acuoso en soluciones dentro de tubería.*

Gracias al poderoso método de SPCALC de reintroducir los gases ebullicos en la solución a presiones y temperaturas del reservorio, la cantidad de  $CO_2$  acuoso y  $H_2S$  acuoso pueden calcularse fácilmente. Las cantidades de gas disuelto en la profundidad total varían de  $1 \times 10^{-6}$  a valores menores.

Esto significa que el H<sub>2</sub>S acuoso está a presiones parciales muy bajas y el CO<sub>2</sub> es el agente dominante de la corrosión (en cuanto a especies acuáticas se refiere, no en general). Sin embargo cuando la siguiente relación se cumple:

$$\frac{f_{CO_2}}{f_{H_2S}} < 200 \quad (30)$$

Existirá la formación preferencial de una película meta-estable de un sulfato de hierro en preferencia al FeCO<sub>3</sub>, por tanto la protección que podría representar la siderita estaría comprometida. A temperaturas de fondo del pozo, en varios casos la relación dada por la ecuación (30) es menor a 200, particularmente en los pozos H-15, y H-17. A temperaturas muy altas, mayores que 240 °C, y con un cociente de fugacidades semejante al presentado en la ecuación (30) la mickinawita se convierte pirrotita. Este mineral fue descrito por un estudio anteriormente mencionado (Gutierrez & Viggiano, 1990) en el pozo H-16 y por tanto debe estar presente en los pozos H-15 y H-17. Este mineral puede disminuir el efecto de la corrosión por formar una película protectora, sin embargo su precipitación debe controlarse. Es de esperarse que la influencia del H<sub>2</sub>S, además de acidificar, pudiera proteger futuras tuberías de producción de la corrosión. Por tanto se recomienda inyectar cantidades menores de H<sub>2</sub>S.

*E).- Efecto del O<sub>2</sub> acuoso.*

La presencia del oxígeno acuoso altera significativamente el grado de corrosión de un sistema, ya que acelera las reacciones anódicas de oxidación en la superficie del metal. A medida que la tasa de corrosión se incrementa con la presencia de oxígeno disuelto, la tasa de reducción de oxígeno, que sería la reacción catódica, puede a su vez aumentar por una velocidad y tasa de producción de fluidos muy grande. Las concentraciones de oxígeno disuelto a partir de los cálculos de especiación producen molalidades extremadamente pequeñas, por el orden de 1x10<sup>-38</sup> a 1x10<sup>-39</sup>. Estos valores son matemáticos y deben interpretarse con diagramas de estabilidad de minerales presentes. Sin embargo, los cálculos sugieren que el sistema es bastante reducido y que la fugacidad del oxígeno no influye determinadamente en la tasa de corrosión en el campo de los Húmeros.

F).- Cálculo, distribución, y efecto del pH dentro de las tuberías de acero

El pH es uno de los parámetros más críticos en la determinación del grado corrosivo de un fluido. Cuando el  $\text{CO}_2$  o  $\text{H}_2\text{S}$  están disueltos, estos contribuyen para disminuir el pH a concentraciones más ácidas. En otras palabras el pH va a estar controlado por la asociación del hidrógeno con otras especies así como por la presencia o ausencia de gases reactivos. Sin embargo, la corrosión no solo ocurre a concentraciones altas de hidrógeno. La corrosión puede fácilmente ocurrir a condiciones básicas tal como muestra la figura 10.

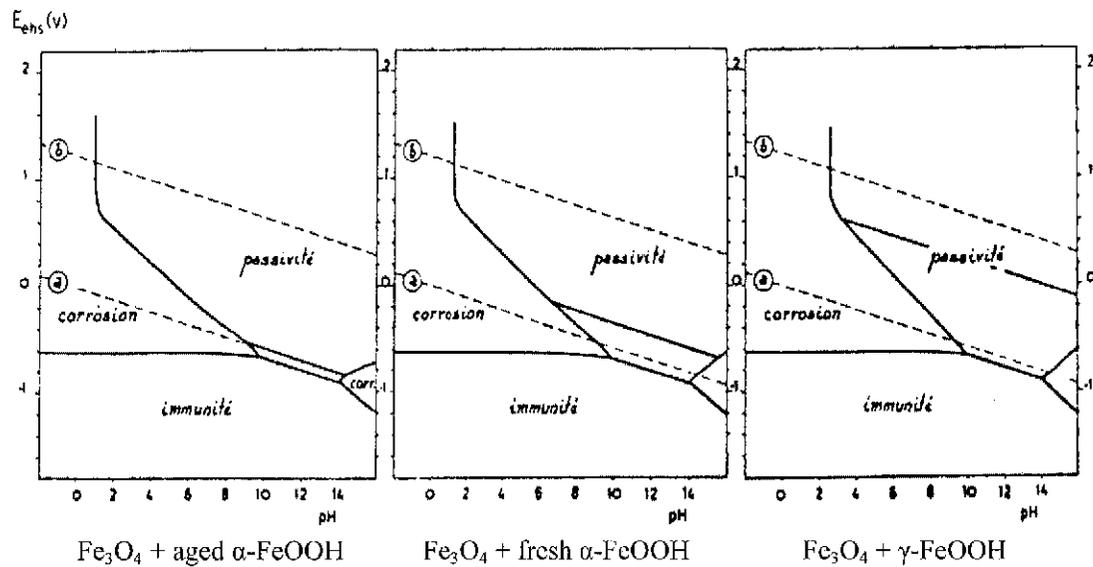


Figura 10. Diagrama de estabilidad de productos de la corrosión como función del pH. "Léase que existen ambientes corrosivos en medios alcalinos"

## VI.2 Trabajos previos relevantes a la obturación y a la corrosión en el campo de los Húmeros

Posiblemente el mejor trabajo de investigación relacionado con corrosión y obturación en el campo de los Húmeros fue realizado por Gutiérrez y Viggiano (1990). Los autores (Gutiérrez & Viggiano, 1990) describen corrosión y precipitación de sílice y sulfatos de hierro en tuberías del pozo II-16. De acuerdo con este trabajo la tasa de corrosión es de aproximadamente 0.752 milímetros por año. La tasa calculada es bastante alta ya que las tasas generalmente oscilan entre 0.03 y 0.3 mm/año. Así mismo

sugieren que el HCl presente en los fluidos es el principal agente causante de la corrosión. Los autores atribuyen la precipitación de sílice a la mezcla de fluidos profundos con fluidos provenientes de acuíferos someros de 1400 a 1450 metros de profundidad (Tello, 2005). De acuerdo al estudio los minerales precipitantes son principalmente óxidos de hierro con alto contenido en azufre, así como sílice amorfa, calcedonia, cuarzo microcristalino. Los productos de sílice se alternan con anhidrita. Dentro de la matriz de sílice, minerales de magnetita, pirita y hematita también fueron observadas. Ver la figura 3 de Gutiérrez y Viggiano (1990). *Es de notar que este trabajo sirvió como punto de partida y calibración para nuestra investigación.* Los análisis químicos de la salmuera y composición de la fase de vapor para este pozo se encuentran publicados en Tello (1990); Estos datos fueron tomados, la relación líquido/vapor fue recalculada, y la muestra fue modelada con SPCALC v.1.0. Los resultados aparecen en la tabla 1 y los índices de saturación se encuentran graficados en la figura 11.

Tabla 1. Composición de gases con base seca de los pozos H-15, H-16, H-17, y H-19 para el año 1998.

POZO	Volumen corregido de gas	T (C) separación	Presión (bar.) separación	Ar	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> (base seca)	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	He	N <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
H-016	1.8500	3.21E+02	9.99E+01	0.0770	0.3287	87.4	0.1017	9.94	0.0000	2.158	0.0476
H-017	3.7913	245.1400	5.93E+01	0.0350	0.0733	95.7	0.0317	3.43	0.0002	0.714	0.0476
H-019	4.5659	337.7900	2.06E+02	1.7810	0.0000	93.2	0.0702	3.03	0.0000	1.895	0.0476
H-015	3.9983	171.3500	1.18E+01	0.2031	0.5449	89.5	0.1510	7.64	0.0025	0.965	0.0476
H-015	2.5896	171.3500	1.18E+01	0.0001	0.6455	95.7	0.2634	11.61	0.0067	0.776	0.0476
H-016	1.9742	3.21E+02	9.99E+01	0.0460	0.2270	87.9	0.1525	9.89	0.0000	1.827	0.0476
H-017	2.2840	245.1400	5.93E+01	0.0070	0.4864	92.9	0.0624	6.28	0.0000	0.262	0.0476
H-019	4.0052	337.7900	2.06E+02	0.0190	0.0051	95.2	0.0598	3.85	0.0003	0.863	0.0476
H-015	4.7807	171.3500	1.18E+01	0.0002	0.0906	84.5	0.2602	13.09	0.0047	0.073	0.0476
H-017	4.9669	245.1400	5.93E+01	0.0200	0.5593	93.2	0.0271	5.92	0.0018	0.290	0.0476
H-019	6.2041	337.7900	2.06E+02	0.0610	0.0142	94.9	0.0348	4.64	0.0011	0.329	0.0476
H-016	1.8243	3.21E+02	9.99E+01	0.0480	0.1982	86.6	0.1490	11.12	0.0022	1.860	0.0476
H-015	3.0680	171.3500	1.18E+01	0.0761	0.7898	83.6	0.2888	13.60	0.0059	0.685	0.0476
H-017	2.5405	245.1400	5.93E+01	0.0270	0.4177	91.9	0.5350	7.40	0.0005	0.240	0.0476
H-019	4.2822	337.7900	2.06E+02	0.0850	0.0094	95.3	0.0330	4.20	0.0007	0.328	0.0476
H-015	4.6070	171.3500	1.18E+01	0.1180	0.5809	87.8	0.0000	12.15	0.0000	0.858	0.0200

Average utilizados para los cálculos de especiación (1998)

Pozo	Volumen corregido de gas	T (C) de modelación	Presión (bar.) de modelación	Ar	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> (base seca)	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	He	N <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
H-15	3.811	307	168	0.0091	0.530	86.210	0.193	11.619	0.004	0.671	0.042
H-16	1.893	331	151	0.0570	0.291	87.290	0.194	10.319	0.001	1.948	0.048
H-17	3.396	314	170	0.0220	0.384	93.415	0.164	5.757	0.001	0.376	0.048
H-19	4.767	328	193	0.4860	0.007	94.872	0.049	3.929	0.001	0.854	0.048

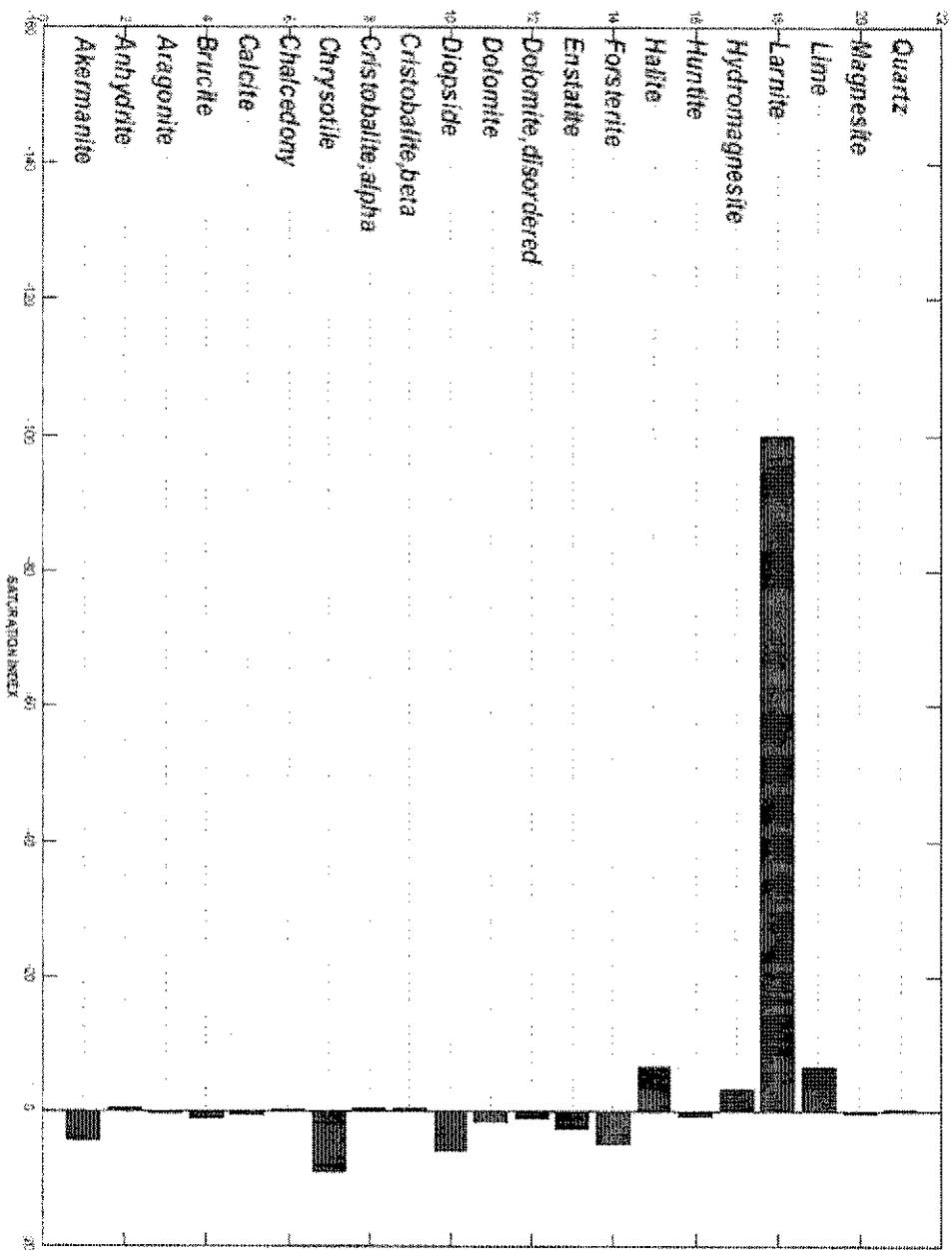


Figura # 11. Diagrama de tendencia de precipitación de minerales obtenidos en el pozo H-16. Simulaciones y minerales en equilibrio concuerdan con observaciones petrográficas de Gutiérrez y Viggiano (1990)

Observando la figura # 11 es de notar que tanto cristobalita alfa, cristobalita beta, calcedonia y cuarzo, así como akermanita, anhidrita y algunas fases minerales carbonatadas como calcita y dolomita están en equilibrio termodinámico con los fluidos y gases analizados, tal como fue descrito petrográficamente en el estudio. Estos resultados dan confianza en el modelo de especiación acuática que se está construyendo. Por otro lado, las tasas de corrosión altas de 0.7 milímetros por año son totalmente factibles bajo un pH de 3 a 5, tal y como muestran los resultados del nuestro modelo en la figura 12.

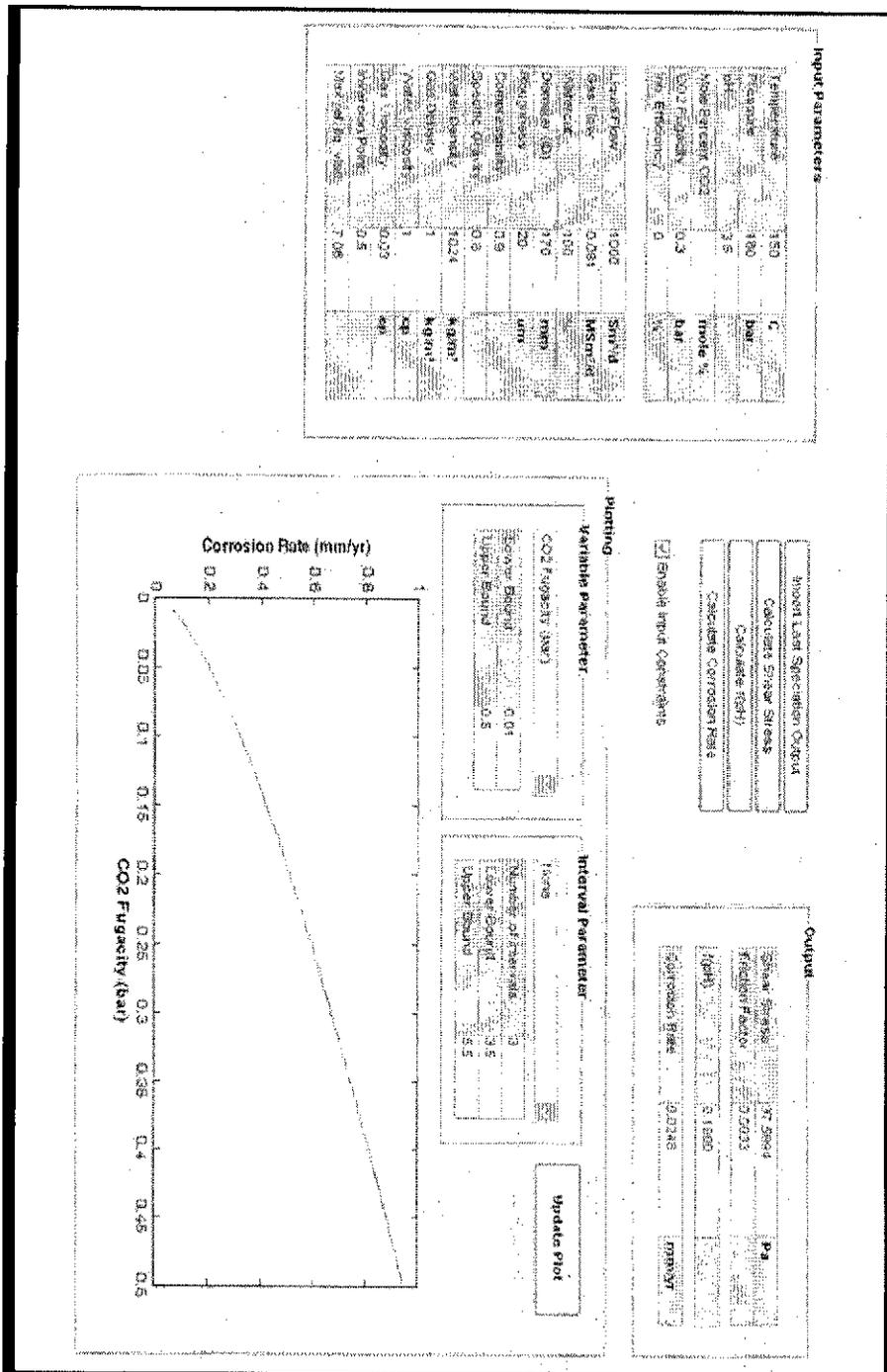


Figura # 12. Curva de modelado de la tasa de corrosión mostrando que pueden existir escenarios a 150 grados centígrados en donde la tasa de corrosión sea superior a 0.7 mm por año, tal como reporta Gutiérrez y Viggiano (1990)

### **VI.3 Análisis de presión y temperatura del Campo los Húmeros**

Para realizar un modelo bidimensional de corrosión y de obturación, el primer paso es obtener la distribución de presiones y temperaturas en una sección estructural.

La sección fue dividida con un mayado regular rectangular de 41X41 nodos (figura 13). Cada nodo sirvió como punto de interpolación para obtener la distribución de temperatura y presión en una forma bidimensional. Los datos de temperaturas fueron obtenidos a través de interpolaciones correspondientes a las curvas de distribución de temperaturas actuales, que a su vez son obtenidas en el fondo de cada pozo durante el proceso de perforación. Estas curvas de distribución fueron convertidas a valores numéricos, y luego interpoladas. Varios métodos matemáticos se utilizaron, sin embargo la mejor interpolación basada en la curvatura de las isothermas fue lograda con el método lineal. La figura 13 muestra la distribución de los nodos para los cálculos y las divisiones estratigráficas de las formaciones. La figura 14 muestra la distribución de las temperaturas, y la figura 15 muestra los resultados de la interpolación de los datos de presión en bares. Es de notar que la zona de mas alta presión y mas alta temperatura se encuentra exactamente donde la corrosión es mas agresiva, sugiriendo inmediatamente que podrían no ser solamente factores químicos los que rigen la corrosión en esta área, sino mas bien las condiciones PT del reservorio por su cercanía al punto crítico de la mezcla de agua, sales, y gases.

### Mallado bidimensional

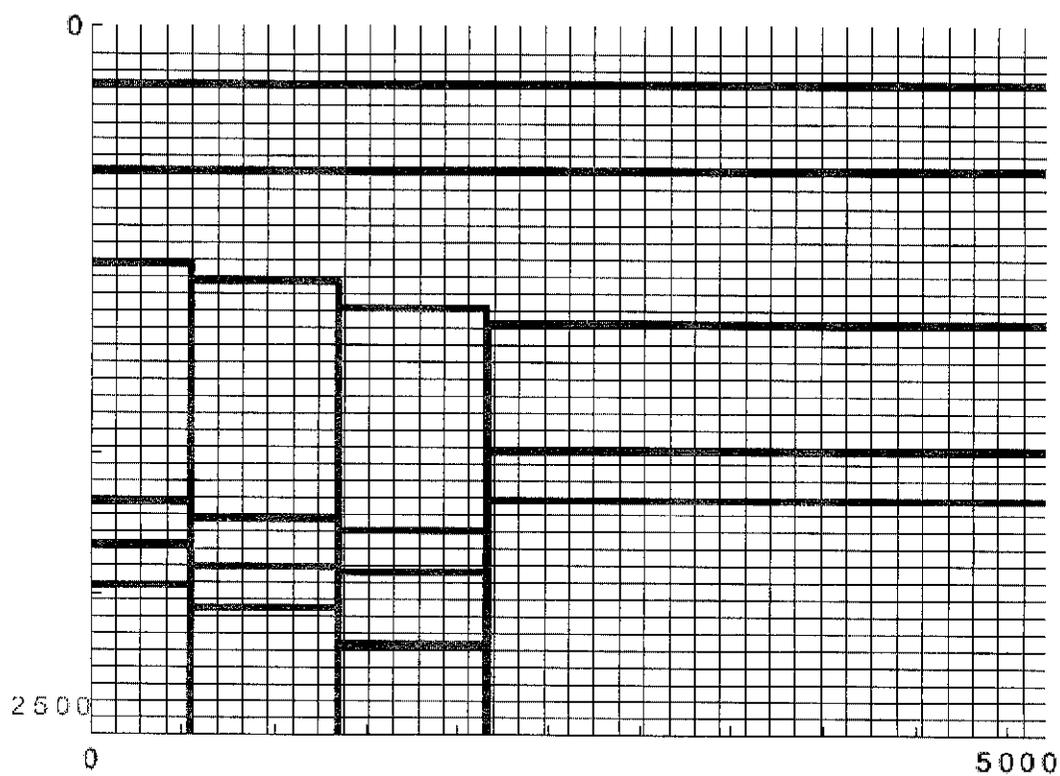


Figura # 13. Mallado bidimensional utilizado en las simulaciones. Cálculos de especiación se realizaron sobre cada uno de los nodos

Modelo de distribución bidimensional de temperaturas

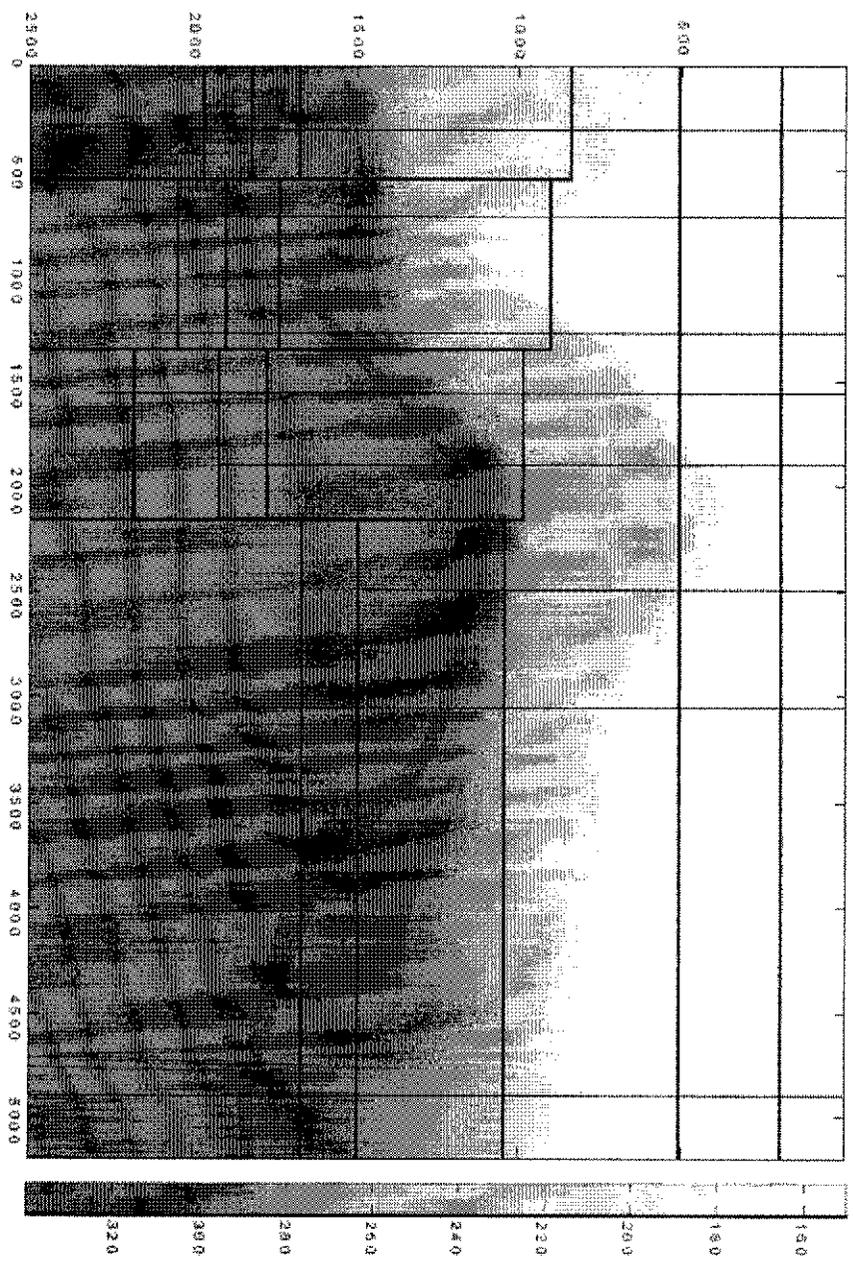


Figura # 14. Modelo de distribución bidimensional de temperaturas (en grados centígrados) en el campo de Los Húmeros a partir de datos suministrados por la CFE.

Modelo de distribución bidimensional de presiones (en bares)

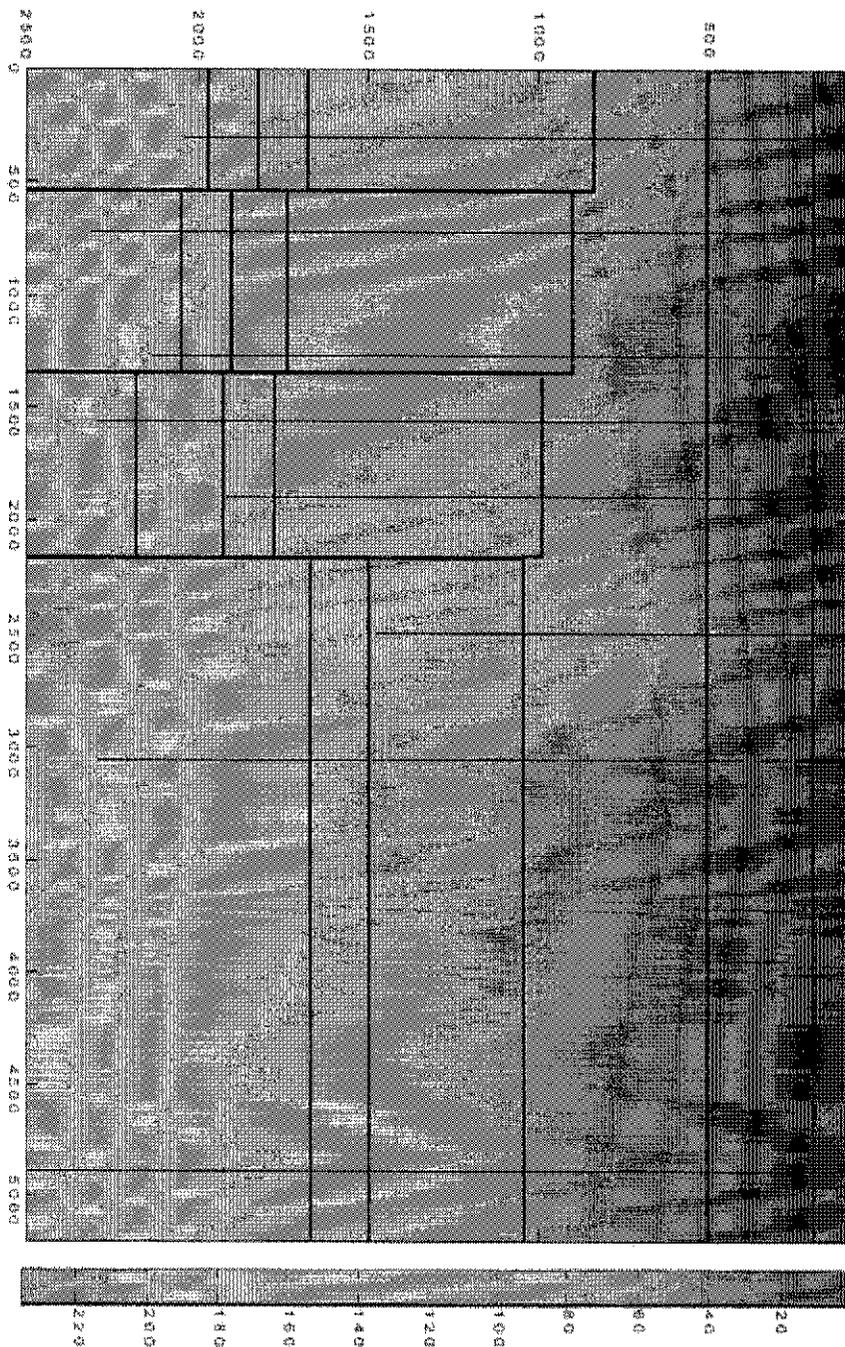


Figura # 15. Modelo de distribución bidimensional de presiones (en bares) en el campo de Los Humeros a partir de datos suministrados por la CFE

#### VI.4 Datos químicos provenientes del campo de los Húmeros utilizados en las simulaciones – correcciones y caracterización.

Los datos utilizados en las simulaciones se presentan en las Tablas 1 a 5. Los elementos analizados fueron Cl, B, HCO<sub>3</sub>, Na, K, Li, Ca, Mg, As. Las valencias no están descritas pero se asumió que todos los aniones y cationes están en un estado reducido, es decir poseen la valencia mas baja. Normalmente la carga total de los análisis hechos en laboratorio no estaba balanceada, por lo que hubo que hacer una revisión total de las muestras y recalculer las concentraciones, ya que el programa de computación SPCALC debe correr con aguas eléctricamente neutras. El exceso de carga negativa fue substraído de la concentración de cloro, mientras el exceso de carga positiva fue substraído de la concentración de sodio. Solo en ocasiones extremas estas correcciones podrían alterar los resultados de especiación.

Los gases son analizados para argón, metano, dióxido de carbono, hidrogeno, acido sulfhídrico, helio, nitrógeno, y amoniaco. Los datos están dados en fracciones molares, las cuales generalmente no suman 1, por lo cual hubo que recalculer las medidas fracción molares y distribuir el error proporcionalmente entre todos los componentes.

Otra consideración importante es el volumen de los gases. Los datos entregados precisan un volumen porcentual con respecto al volumen del líquido. Sin embargo el porcentaje de volumen de gas es registrado a la temperatura de separación o a la presión de separación y no a la temperatura y presión estándar, como es requerido por SPCALC. Esto nos conllevó a tener que corregir el porcentaje de volumen gaseoso y recalcularlo a condiciones estándar de 25 grados centígrados y 1 atmósfera. El punto de partida es la temperatura de separación y la presión de separación. Esta última se calculó a través de curvas de saturación de vapor de agua pura. Para simplificar los cálculos se asumió que la mezcla de vapor en el separador está compuesta por gases ideales. El recalcu a condiciones estándar esta dada por la siguiente relación:

$$V_{stp} = \frac{P_{sat}(bar) * \%Vol * T_s(^{\circ}C)}{(25^{\circ}C) * (1bar)} \quad (31)$$

En donde  $V_{sep}$  es el volumen recalculado a 25 C y 1 bar,  $P_{sat}$  (bar) es la presión de saturación o separación que es calculada a través de la curva de saturación de Saúl y Wagner (1993), %Vol es el porcentaje de volumen de gases con respecto a la fase líquida dentro del separador. En ciertos casos la presión de separación se conoce. Cuando este es el caso, la temperatura de separación es la calculada a través del mismo formalismo (Saul & Wagner, 1987) , y la ecuación (31) no cambia. Este porcentaje de volumen es el reportado comúnmente por la CFE, y  $T_s$  es la temperatura de separación en grados Celsius. La formula representada por la ecuación (31) debe utilizarse siempre antes de introducir los datos al simulador SPCALC. Los volúmenes de gases son generalmente más altos que los reportados en el cabezal. Los resultados también se expresan en las tablas 1 a 5.

Otro inconveniente en los datos que alterará también los resultados es que en ningún caso los gases fueron analizados de manera simultánea con la salmuera, por lo que hubo que utilizar promedios anuales. Una concurrencia de datos de aguas y gases se buscó utilizando la base de datos de 1995 a 2007, sin embargo no se encontró. Por este motivo se tuvieron que realizar las corridas del modelo en base a promedios anuales. Por esta razón se escogió la base de datos más completa y joven, que corresponde a la del año 1998 y la base de datos más actual, que corresponde al año 2007.

La caracterización hidro-geoquímica de las aguas producidas por pozos y manantiales en el campo de Los Húmeros es descrita detalladamente por Tello (1990). Luego de una revisión en detalle concordamos con su interpretación y descripción. En general, los análisis de laboratorio sobre el agua separada indican que las salmueras son de baja salinidad y aparentemente su clasificación química en a) cloruradas-sódicas, b) bicarbonatadas-sódicas, c) sulfatadas-sódicas depende del nivel, grado, y tipo de interacción con la roca presente en el reservorio. Tal y como está descrito por Tello (1990), el primer grupo es característico de aguas magmáticas, el segundo y tercer grupo se comportan como aguas relacionadas con procesos de condensación magmática, con bajas concentraciones de cloruros y altos en sulfatos y bicarbonatos debido al  $CO_2$  y  $H_2S$  presentes en el vapor.

Los resultados de la distribución vertical del pH se encuentran en la figura 16. A través de los resultados del modelado, el pH es relativamente uniforme en las formaciones más profundas dentro de la roca encajonante. Sin embargo nuestro análisis se focalizó en entender el cálculo de la variación del pH a medida que el fluido viaja

dentro de la tubería. En el año 1998, los resultados indican que el pH a lo largo de las tuberías varía desde neutros a ligeramente básicos a ligeramente ácidos.

Los valores pueden ir desde 8 hasta 6.5 (ver al fondo de los pozos H-16 y H-19. Sin embargo los fluidos son ligeramente ácidos cuando llegan a la superficie. A profundidades mayores a fondo del pozo, casi en su mayoría (excepto el pozo H-15) los fluidos tienden a ser básicos.

También se puede inferir que el proceso de disolución de gases (ebullición o exolución) no afecta tanto el pH como la temperatura y la presión dentro de la tubería. Se desconoce exactamente donde está ocurriendo actualmente la corrosión por falta de medidas y observaciones de tuberías, sin embargo se puede inferir que la corrosión es causada por un ambiente ligeramente neutro a básico, y que otros factores como la temperatura o calidad de materiales, velocidad de flujo o esfuerzos de cizalla podrían ser mas importantes.

#### **VI.4.1 Técnica para la disminución del pH, y bajar la tasa de corrosión.**

Existe una diversidad de métodos para disminuir la acidez y disminuir la tendencia de precipitación de minerales obturadores en campos geotérmicos. En el caso de las tuberías del campo de los Húmeros, una de las mejores técnicas sería la inyección continúa en el fondo del pozo con velocidades de flujo mayores a 3 metros por segundo. La técnica que se recomienda es la inhibición o neutralización tipo "batch" en el cual el inhibidor sugerido, en este caso soluciones con concentraciones 100 miligramos por litro de Na(OH) (aq) se inyecten periódicamente en pozos aledaños o adyacentes a la tubería en la cual se quiere neutralizar la corrosión y disminuir la obturación. La proporción que de solución que se recomienda es 1:1 en volumen con respecto al volumen total del reservorio. Este tipo de soluciones básicas, con alto contenido en OH, son especialmente efectiva en sistemas con concentraciones altas de cloruro de sodio y en donde el flujo en el reservorio es ligeramente lento.

Esta concentración (100 miligramos por litro de NaOH(aq)) solo puede ser asegurada cuando los fluidos producidos, luego de ser analizados con SPCALC, y luego de haber sido mezclados con soluciones de NaOH(aq), tengan una actividad o concentración efectiva de NaOH equivalente.

Es decir la presencia de la concentración recomendada de NaOH(aq) solo se podrá asegurar cuando la especiación de los fluidos producidos aseguren que la molalidad de la especie NaOH(aq) sea igual o ligeramente mayor a 0.05 molal. También se debe asegurar que esa producción se mantenga por un largo periodo de tiempo. De esta manera se asegurara que el proceso de neutralización afecte todos los espacios en donde los fluidos del reservorio sean ácidos y que la lenta cinética de neutralización y de disolución de los minerales en la tubería no afecte los resultados deseados. Para evaluar los cambios del pH y los cambios en la máxima tasa de corrosión basta ver la figura 17, la cual contiene el modelo bidimensional de la tasa de corrosión luego de la neutralización, y asumiendo que los pozos producen la cantidad de NaOH(aq) deseado, aproximadamente 0.05 molal. Claramente se puede observar que la tasa máxima de corrosión disminuye al menos 0.1 a 0.3 milímetros por año por debajo de 1500 metros de profundidad, y disminuye también aproximadamente 0.4 milímetros por año a profundidades menores a 1500 metros. Esta disminución representa en un 10 a 20% de los valores iniciales. Simultáneamente se puede observar el grafico derecho de la figura 17, que corresponde al modelo de distribución y variación del pH luego de la neutralización. Claramente se puede observar que el pH varía entre y 8.3 a profundidades menores de 1500 metros y a pH casi neutral por encima de los 1500 metros de profundidad.

Distribucion y variacion del pH dentro de las tuberias a partir  
 calculos de especiacion

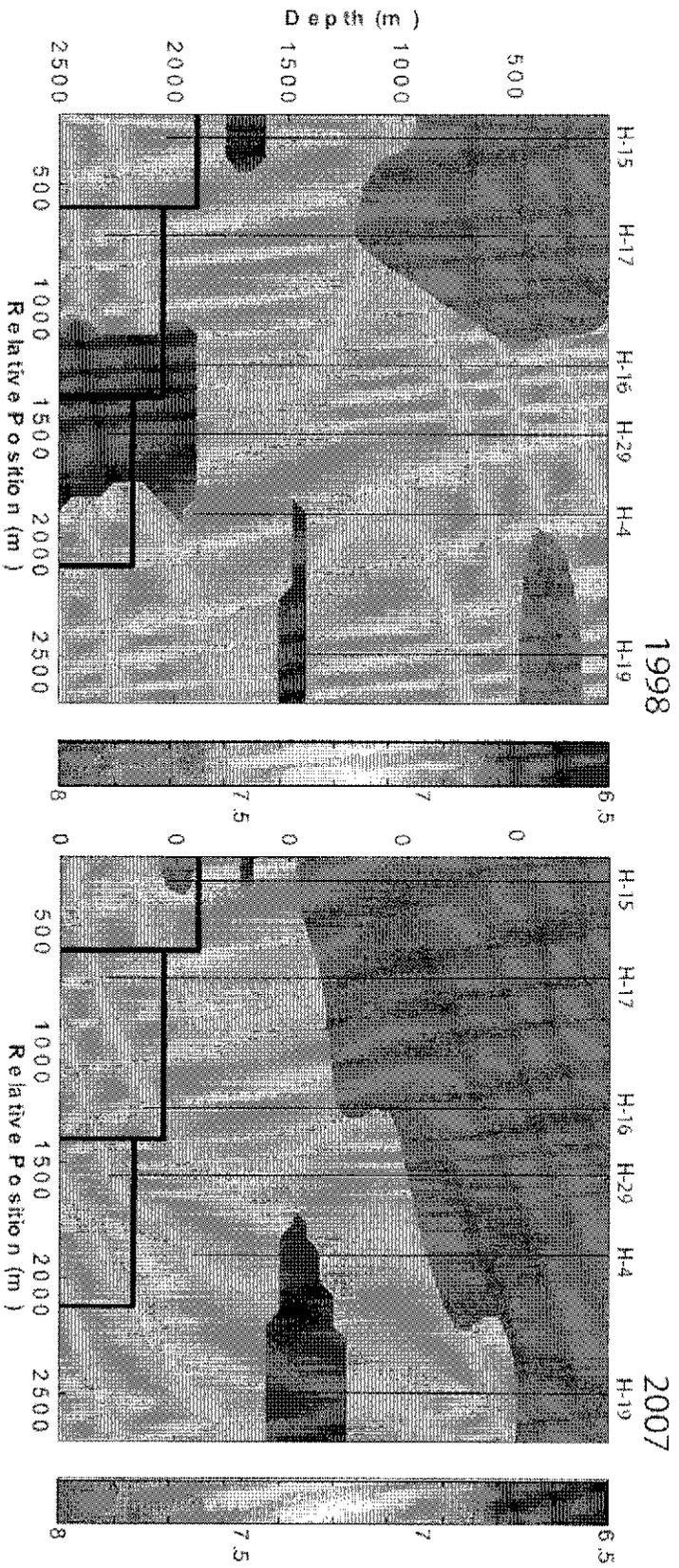


Figura # 16. Diagrama de estabilidad de productos de la corrosión como función del pH. Léase que existen ambientes corrosivos en medios alcalinos

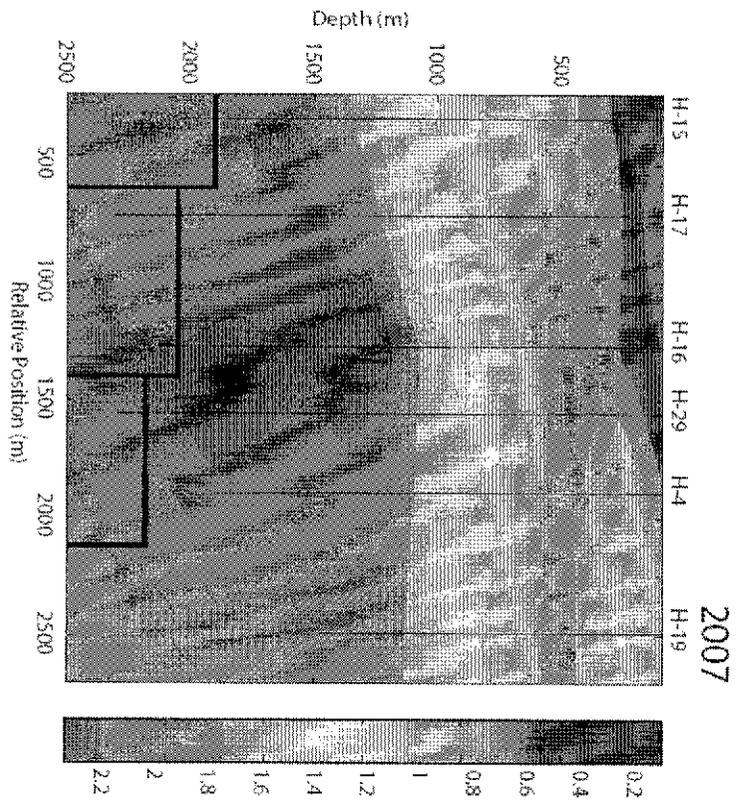


Figura # 17-A. Modelo bidimensional de la tasa de corrosión luego de la Neutralización.

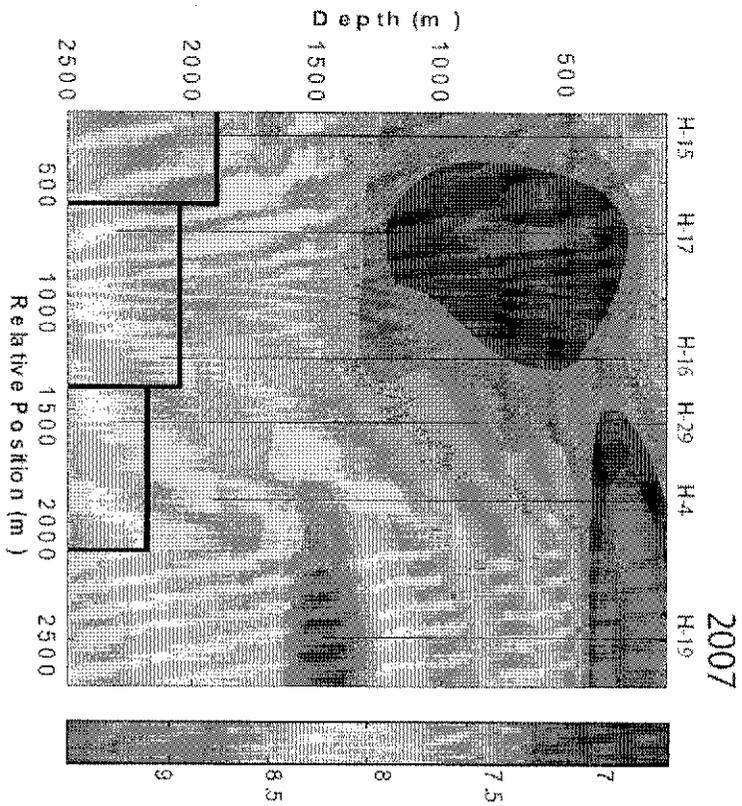


Figura # 17-B. Modelo de distribución y variación del pH luego de Neutralización

Tabla 2. Composición química de la salmuera de los pozos H-15, H-16, H-17, y H-19 para el año 1998.

POZO	pH	Cl (ppm)	B (ppm)	HCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub>	Na	K	Li	Ca	Mg	As
H-016	7.8	6.3	975	378.0	582.0	165.0	402.0	31.00	0.62	1.70	0.20	58.4
H-017	7.5	11.9	374	110.0	614.0	22.0	85.0	18.00	0.36	0.60	0.13	27.7
H-019	6.3	8.5	2152	71.5	450.0	62.0	153.0	12.00	0.32	1.10	0.34	30.9
H-015	7.8	3.2	321	111.0	509.0	7.5	117.0	21.00	0.33	0.10	0.14	0.7
H-015	7.9	4.7	371	104.1	720.0	6.5	112.0	18.00	0.39	0.37	0.05	6.8
H-016	7.9	3.1	1037	545.7	714.0	160.0	434.0	25.00	0.56	2.10	0.06	36.4
H-017	7.6	10.8	430	57.8	760.0	21.0	88.0	15.00	0.36	0.75	0.06	17.3
H-019	6.1	24.8	2095	194.1	653.0	63.0	164.0	22.00	0.78	6.80	0.10	28.3
H-016	8.2	2.7	935	370.0	526.0	150.0	363.0	25.00	0.69	1.20	0.21	22.9
H-015	8.1	5.2	324	114.0	623.0	6.1	96.0	17.20	0.37	0.10	0.39	1.2
H-017	7.8	11.5	422	50.9	687.0	20.0	83.9	17.50	0.37	0.50	0.44	13.2
H-017	7.8	27.6	522	55.4	770.0	28.0	86.0	14.00	0.20	0.71	0.06	12.0

Average utilizados para los calculos de especiación (1998)

POZO	pH	Cl (ppm)	B (ppm)	HCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub>	Na	K	Li	Ca	Mg	As
H15	7.933	4.367	338.667	109.700	617.333	6.700	108.333	16.733	0.363	0.190	0.193	2.890
H16	7.967	4.033	982.333	431.233	607.333	158.333	399.667	27.000	0.623	1.667	0.157	39.233
H17	7.675	15.450	437.000	68.525	707.750	22.750	85.725	16.525	0.323	0.640	0.173	17.548
H19	6.200	16.650	2123.500	132.800	551.500	62.600	158.500	17.000	0.550	3.950	0.220	29.600

Tabla 3. Composición de la fase de vapor en base seca los pozos H-15, H-16, H-17, y H-19 para el año 2007

POZO	volumen corregido de gas	T (C) de modelación	P (bar.) de modelación	Ar	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	He	N <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
H-015	8.8167	171.3500	1.18E+01	0.643	0.0934	83.2	0.2809	13.48	0.0000	2.293	0.0034
H-017	6.1202	245.1400	5.93E+01	0.149	0.0000	83.8	0.0896	14.78	0.0000	1.144	0.0038
H-019	9.4317	337.7900	2.06E+02	0.018	0.0000	91.0	0.0258	8.68	0.0000	0.227	0.0009
H-015	6.4357	171.3500	1.18E+01	0.618	0.0470	82.9	0.2555	14.06	0.0000	2.094	0.0036
H-015	4.3642	171.3500	1.18E+01	0.619	0.0412	80.5	0.2525	16.46	0.0000	2.083	0.0042
H-015	7.8277	171.3500	1.18E+01	0.777	0.0429	80.8	0.2152	15.64	0.0000	2.487	0.0811
H-017	6.7686	245.1400	5.93E+01	0.306	0.0000	85.6	0.1026	13.00	0.0000	0.943	0.0674
H-019	10.8653	337.7900	2.06E+02	0.040	0.0000	89.5	0.0169	10.25	0.0000	0.167	0.0213
H-015	5.2020	171.3500	1.18E+01	0.258	0.8142	72.0	0.3865	22.93	0.0000	3.448	0.1190
H-017	5.6222	245.1400	5.93E+01	0.027	0.2012	79.7	0.1183	18.37	0.0000	1.467	0.0953
H-019	7.9642	337.7900	2.06E+02	0.009	0.0075	87.2	0.0333	12.25	0.0000	0.395	0.0636

Average utilizados para los calculos de especiación (2007)

POZO	volumen corregido de gas	T (C) de modelación	P (bar) de modelación	Ar	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	He	N <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
H-015	6.5293	307	168	0.5828	0.2077	79.8928	0.2781	16.5152	0.0000	2.4811	0.0223
H-017	6.1703	331	151	0.1607	0.0671	89.0434	0.1035	15.3855	0.0000	1.1842	0.0655
H-019	9.4204	314	170	0.0222	0.0025	89.2646	0.0253	10.3943	0.0000	0.2630	0.0286

Tabla 4. Composición química de la salmuera de los pozos H-15, H-17, y H-19 para el año 2007

POZO	pH	Cl (ppm)	B (ppm)	HCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub>	Na	K	Li	Ca	Mg	As
H-015	7.37	7.66	601	79.0	241.4	-	38.4	6.49	0.15	0.00	0.19	1.1
H-017	7.35	12.76	941	45.5	434.8	-	80.8	11.85	0.24	1.93	0.05	33.9
H-019	6.73	28.08	1668	24.9	222.0	-	53.9	6.94	0.18	0.60	0.07	13.3
H-015	7.30	7.66	184	8.2	86.3	-	11.8	1.81	0.04	0.00	0.00	1.6
H-015	7.08	7.7	639	48.7	276.2	10.3	42.5	7.73	0.15	0.04	0.01	2.5
H-019	6.43	35.7	1882	42.2	321.9	39.9	71.7	10.66	0.28	0.28	0.01	12.5
H-017	7.12	10.2	1015	76.8	515.9	39.7	79.3	14.13	0.28	0.50	0.03	27.1
H-019	6.68	30.63	1355	88.8	193.6	24.4	46.9	6.69	0.13	0.32	0.01	16.1

Average utilizados para los cálculos de especiación (2007)

POZO	pH	Cl (ppm)	B (ppm)	HCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub>	Na	K	Li	Ca	Mg	As
H-015	5.4375	5.7434	355.9225	33.9668	150.9719	5.1500	23.1575	4.0083	0.0830	0.0108	0.0503	1.3008
H-017	7.2350	11.4868	977.9600	61.1067	475.3635	39.7000	80.0200	12.9900	0.2600	1.2135	0.0390	30.5001
H-019	6.6133	31.4818	1634.9500	51.9720	245.8268	32.1500	57.4933	8.0987	0.1943	0.3983	0.0310	13.9683

Tabla 5. Composición química de la salmuera y de la fase de vapor de los pozos H-16. Como este pozo no estaba contenido en la base de datos del año 2007, se utilizaron datos de 2005

(GASES)

POZO	volumen corregido de gas	T (C) de separacion	Pressure (bar) de separation	Ar	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> (base seca)	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	He	N <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
H-016	5.0134	203	16.5	0.102	0.3453	72.3	0.4107	20.27	0.0015	6.544	0.0430
H-016	4.5969	198	15.03	0.073	0.3093	77.4	0.2529	15.98	0.0016	5.963	0.0508
H-016	4.7130	200	15.51	0.074	0.2759	76.1	0.2633	17.40	0.0009	5.710	0.1812

Average (GASES)

POZO	volumen corregido de gas	T (C) de modelacion	Pressure (bar) de modelacion	Ar	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> (base seca)	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	He	N <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
H-016	4.774	331	151	0.083	0.310	75.251	0.309	17.882	0.001	6.072	0.092

(SALMUERA)

POZO	pH	Cl (ppm)	B (ppm)	HCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub>	Na	K	Li	Ca	Mg	As
H-016	8.95	10.011	179	214.5	340.4	192.8	573.1	40.80	0.88	0.26	0.01	1.1
H-016	9.02	38.28	206	142.6	512.0	205.4	654.3	41.02	0.83	0.71	0.00	1.7
H-016	9.1	35.73	183	123.1	334.8	195.2	551.7	37.67	0.76	0.09	0.00	1.9

Average (SALMUERA)

POZO	pH	Cl (ppm)	B (ppm)	HCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub>	Na	K	Li	Ca	Mg	As
H-016	9.023	28.007	189.32	160.06	395.75	197.8	593.0333	39.83	0.820333	0	0.0	1.5

## VII. CONCLUSIONES

El modelo termodinámico que se desarrollo acopla la constante de Henry y cualquier ecuación de estado para reproducir datos de solubilidad en las fases liquidas y de vapor. El modelo puede ser utilizado para estudiar tanto sistemas binarios como sistemas de multicomponentes. El modelo es también útil para realizar balances de masas, encontrar propiedades termodinámicas molares estándares relacionados con las transferencias de moléculas hacia diferentes fases. Basádos en una revisión extensa de la literatura, se concluya que el modelo esta entre los mas simples de programar, y requiere la menor cantidad de parámetros ajustables. Basado en las simulaciones se puede limitar el modelo a temperaturas por debajo del punto crítico del agua, y presiones por debajo de 2000 bares. Este rango de presión y temperatura es suficientemente amplio para aplicar el modelo y entender procesos que ocurren en condiciones geológicas.

Basados en la composición de los gases y análisis químicos de las salmueras, se determina que el flujo reactivo en las tuberías del campo de los Húmeros no es idóneo para la producción. Los fluidos circulantes dentro de las tuberías promueven actualmente la precipitación de varios minerales y la máxima tasa de corrosión podría llegar a ser 2 milímetros por año en superficies reactivas regeneradas. Sin embargo esta situación no debe ser permanente. Con solo disminuir el pH hacia valores neutros a ligeramente básicos, hasta llegar a concentraciones de NaOH de 0.05 molal, la tendencia de precipitación de los minerales dentro de las tuberías disminuiría considerablemente a valores deseados, la fugacidad del dióxido de carbono disminuiría, y la máxima tasa de corrosión bajaría hasta un 30%.

## VIII. BIBLIOGRAFIA.

- Anderson, G., and Crear, D., 1993, *Thermodynamics in Geochemistry: The Equilibrium Model*: New York, Oxford University Press, Inc., 588 p.
- Aragon A. A., García G., & González-Partida E. 1999. Comparison of measured and simulated pressure and temperature (PT) profiles. *Geofísica Internacional*, 38, 35-42.
- Arnold M. & González-Partida E. 1986 a. Capacités Oxidantes de un Fluide Hydrothermale en Ebullition C., R., *Academea des Sciences de Paris*, 303-II, 817-821.
- Arnold M. & González-Partida E. 1986b. Le Systeme Sulfate-Sulfure; Prouves de un Equilibre Chimique a 300°C: Consecuencias Geoquimiques, C., R, *Academea des Sciences de Paris*, 303-12, 1097-1099.
- Arnold M. & González-Partida E. 1987 Le systeme hydrothermal actual de Los Humeros, Mexique: Etat du systeme  $SO_4-SH_2$  a 300°C, origine du soufre et phenomenes de oxydation associes a la ebullition du fluide ascendant. *Mineralium Deposita*, 22, 90-98.
- Arribas A. 1995. Characteristics of hige sulfidation epitermal deposits and their relation to magmatic fluid. In *Magma, Fluids and ore deposits V 23 MDRU-UBC* pp 419-455.
- Atanasova, A., and Petitet, J., 2004, The local corrosion of Ni, Fe, Cr, AISI stainless steel and mumetal in sub- and supercritical aqueous solutions: *Journal of Corrosion Science and Engineering*, 5, in press.
- Barragán R. R., Nieva G. D., Santoyo E., Gonzalez P. E., Verna P. M. Lopez M. J., 1991. Geoquímica de fluidos del campo geotermico de Los Humeros Pue. (México). *Geotermia Rev. Mex. Geoe.* V 7, 1 23-48.
- Browne P.L.R. 1970, Hydrothermal alteration as an aid in investigationg geothermal fields: *Geothermics* 2, 564-570.
- Browne P. L. R. 1978. Hydrothermal alteration in active geothermal fields: *Annual Review of Earth and Planetary Science* 6, 229-250.
- Browne P. L. R. 1984. Lectures on geothermal geology and petrology : Islandia. National Energy Authority and United Nations University eds., 93 p.
- Browne P. L. R. and Ellis A. J. 1970. The Ohaki-Broadlands hydrothermal area, New Zeland - mineralogy and related geochemistry: *American Journal of Science*

269, 97-131.

- Campos Enríquez, J.O. y Garduño Monroy, V.H.. 1987. The shallow structure of Los Humeros and Las Derrumbadas geothermal field, México. *Geothermics*, Vol. 16 No. 5/6, pp. 539-554.
- Cedillo Rodríguez, F., 1984. Estudio geológico de Los Humeros-Las Derrumbadas, Edos. de Pue. y Ver. Comisión Federal de Electricidad. Informe interna 17/84, 55 p.
- Contreras E., Dominguez B., Rivera O., 1990. Mediciones Petrofísicas en núcleos de perforación del Campo Geotérmico Los Humeros *Geotermia Rev. Mex. Geol.* V. 6 7- 42.
- Cathelineau M., Maragnac Ch., Puxeddu M., 1986. Early stage of hydrothermal metamorphism at temperatures of 325-600 °C in the deepest part of the Lardello geothermal field 5<sup>th</sup> Int. Symposium on water-rock interactions, Reykjavik (Island) 100-103.
- D Amore F., Truesdel A. H., Haizlip J. R., 1990. Production of HCl by mineral reactions in high temperature geothermal systems: Proceedings 15<sup>th</sup> Workshop on Geothermal Reservoir Engineering Stanford. Stanford California, 23-25.
- de Nevers, N., 1991, *Fluid Mechanics for Chemical Engineers*: McGraw-Hill Chemical Engineering Series: New York, McGraw-Hill 558 p.
- Dugstad, A., Lunde, L., and Videm, K., 1994, Parametric study of CO<sub>2</sub> corrosion of carbon steel, NACE-Corrosion, p. paper N. 14.
- de Waard, C., and Lotz, U., 1994, Prediction of CO<sub>2</sub> corrosion of carbon steel, *Predicting CO<sub>2</sub> corrosion in the Oil and Gas Industry*: UK, European Federation of Corrosion Publications, p. page 30.
- Elders W. A. 1977. Petrology as a practical tool in geothermal studies: Geothermal Resource Council 1977 annual meeting, Davis Calif. Geothermal- state of the art, Geothermal Resource Council Transactions 1 85-87.
- Essene, E. J., Peacor D.R. 1995. Clay mineral geothermometry-A critical review. *Clays and clay Minerals*. 43 540-553.
- Esslinger, E. V., Savin S. M. 1973. Mineralogy and oxygen isotope geochemistry of the hydrothermal altered rocks of the Ohaki-Broadlands, New Zealand geothermal area *American Journal of Science* 273 240-267.
- Ferriz Dominguez H. , Mahood A/ 1984. Eruption rates and compositional trends at

- Los Humeros Volcanic Center, Puebla., Mexico, *J. Geophys. Res.*, V, 89, B10, 8511-8524.
- Ferriz Domínguez, H., 1984. Los Humeros volcanic center, Puebla, Mexico: geology, petrology, geothermal system, and geo-archaeology. Ph. D. Thesis, Stanford University, 258p.
- Fournier O. R. 1986. Conceptual models of brine evolution in magmatic hydrothermal systems. *VOLCANIS IN HAWAII*, U.S.Geol. Sur. Prof. Paper 1350. 1487-1506
- García Estrada, G., 1992. Análisis del procesamiento digital de campos potenciales en la exploración geotérmica. Aplicación en Los Humeros, Pue. Tesis de Maestría. Fac. Ing. UNAM., 69pp.
- Garduño Monroy, V. H., Romero Ríos, F. y Torres Hernández, R., 1985. Análisis estructural del campo geotérmico de Los Humeros, Pue., Comisión Federal de Electricidad, Informe interno 26/85, 20p.
- Garduño Monroy, V.H., Romero Ríos, F. y Torres Hernández, R., 1985. Estudio estructural y de teledetección en la región de Libres-Oriental (Pue.-Ver.). Comisión Federal de Electricidad. Informe interno 12/85, 22p.
- Garrels, R. M., and Christ, C. L., 1965, *Solutions, minerals, and equilibria*: Boston, Jones and Barlett Publishers, 450 p.
- Goodwin, L. B., 1982, Calculated uranium solubility in groundwater: implications for nuclear waste disposal: *Canadian Journal of Chemistry*, **60**, 1759-1766.
- Gonzalez Partida E. 1985. Etude matallógenique de la partie Centro-Occidentale du Mexique. These de Doctorat De Etat. INPL-CNRS. Ecol Nat., Sup. de Geol. 340 p. inedito.
- González-Partida E. Barragán R., Torres R. 1991 a. Comportamiento de la Salmuera Geotérmica en Diagramas de Estabilidad: Aplicación en el Campo de los Humeros Pue. Actas de la Facultad de Ciencias de la Tierra, UANL., 6, 121-126,.
- González-Partida E., Barragán R. R. Nieva G. D. 1991 b. Estudio de Inclusiones Fluidas en Cuatro Pozos del Campo de Los Humeros Pue. Geotermia Revista Mexicana de Geoenergía, 7/2, 185-200.
- González Partida E., Nieva G. D., Barragán R. R., Quijano J. L., Mendiola L. J., Gutierrez H. 1992 a. Comportamiento de las especies sulfurosas en cuatro pozos del campo geotérmico de Los Humeros Pue. Geotermia Rev. Mex Geo. V 8 I 67-80.
- González-Partida E., Barragán R. R., Vázquez-Escobedo R. 1992 b. Distribución y

- Condiciones de Formación de los Minerales de arcilla en un Campo Geotérmico. El caso de los Humeros, Estado de Puebla. *Revista del Instituto de Geología UNAM*, 10/1, 47-53, Dentro del SCI.
- González-Partida E. Nieva G. Torres R., Quijano L. 1992 c. Comportamiento de las Especies Sulfurosas de 4 pozos del Campo Geotérmico de los Humeros Pue. *Geotermia Revista Mexicana de Geoenergía*, 8/1, 67-80,.
- Gutierrez, L., and Viggiano, L., 1990, Corrosion and scaling in the well H-16 of the los Humeros Geothermal Field: *Geothermal Resources Council Transactions*, 14, 1591-1598.
- Harvey C. C , Browne P.L.R. 1991. Mixed layer clay geothermometry in the Wairakei geothermal field. *New Zeland. Clays and Clays Minerals*. 39 614-621.
- Hayward, T., Svishchev, I., and Makhija, R., 2003, Stainless steel flow reactor for supercritical water oxidation: corrosion tests: *Journal of Supercritical Fluids*, 27, 275-281.
- Heidemann, R., Madsen, J., Stenby, E., and Andersen, S., 2005, Wax Precipitation Modeled with Many Mixed Solid Phases: *AICHE journal*, 51, 298-308.
- Helgeson, H. C., Murphy, W. M., and Aagaard, P., 1984, Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. II. Rate constants, effective surface area, and the hydrolysis of feldspar: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 2405-2432.
- Heidemann, R., and Khalil, A., 1980, The calculation of critical points: *AICHe Journal*, 26, 769-779.
- Heidemann, R., Madsen, J., Stenby, E., and Andersen, S., 2005, Wax Precipitation Modeled with Many Mixed Solid Phases: *AICHE journal*, 51, 298-308.
- Helgeson, H., 1969, Thermodynamics of hydrothermal sytems at elevated temperatures: *American Journal of Science*, 267, 739-804.
- Helgeson, H., Kirkham, D., and Flowers, G., 1981, Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal properties to 600 C and 5 kb: *American Journal of Science*, 281, 1249-1516.
- Helgeson, H. C., Murphy, W. M., and Aagaard, P., 1984, Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. II. Rate constants, effective surface area, and the hydrolysis of feldspar: *Geochimica et*

- Cosmochimica Acta*, **48**, 2405-2432. Hornbeck, R. W., 1979, *Numerical Methods*: QPI: New York City, Quantum Publishers, Inc., 310 p.
- Izquierdo Montalvo G. 1997. Estudio de la difracción de Rayos X de muestras y núcleos de los pozos de los Humeros Pue. Informe inédito Inst. Inv. Elec. 40 p.
- Johnson, J., Oelkers, E., and Helgeson, H., 1992, SUPCRT92: A Software package for calculating the standard thermodynamic properties of minerals, gases, and aqueous species and reactions from 1 to 5000 bars and 0 to 1000 C: *Computer and Geosciences*, **18**, 899-947.
- Jones, D. A., 1992, *Principles and Prevention of Corrosion*: New York, Macmillan Publishing Company, 568 p. Kharaka, Y. K., Gunter, W. D., Aggarwal, P. K., Perkins, E., and DeBraal, J. D., 1988, SOLMINEQ.88: A computer program for geochemical modeling of water-rock interactions, Water-Resources Investigations Report 88-4227: Columbus, Ohio, U.S. Geological Survey and Alberta Research Council, p. 165.
- López Hernández A. 1995. Estudio Geológico Estructural de las rocas del yacimiento del campo geotérmico de los Humeros Pue. CFE Informe OGL-HU-014/95 inédito 14p.
- López Hernández A. 1997. Geología del subsuelo del campo geotérmico de los Humeros Pue. CFE, informe HU/RE/03/97. Inédito 13 p.
- Marques, J. M., Marques, J. E., Carreira, P., Graca, R., Barros, L., Carvalho, J., Chamine, H., and Borges, F., 2003, Geothermal fluids circulation at Caldas do Moledo area, Northern Portugal: geochemical and isotopic signatures: *Geofluids*, **3**, 189-201.
- Melchior, D. C., and Bassett, R. L., 1990, Chemical Modeling of Aqueous Systems II, ACS Symposium Series: Washington, American Chemical Society, p. 556.
- Meneses Lopez S. 1965. Estratigrafía y tectónica de la porción oriental del Macizo de Teziutlán Puebla, y sus relaciones geológicas regionales con el frente de la Sierra Madre Oriental entre Pemuxco Hidalgo y el Valle de Oaxaca, México D. F. Ins. Plitécnico Nac. ESG y I A teiss 51 p. inédito.
- Michelsen, M. L., and Mollerup, J. M., 2004, *Thermodynamic Models: Fundamentals & Computational Aspects*: Denmark, Tie-Line Publications.
- Morowchik J. B., Barnes H. L. 1986. Marcasite precipitation from hydrothermal

- solutions. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 50 2615-2629.
- Muffler, L. J. P. , Whitw D. E. 1969. Active metamorphism of Upper Cenozoic sediments in the Salton Sea geothermal field and the Salton trough southern California *Jour. Sed. Petrol*, 56 89-98.
- Nieva G. D., Cathelineau M., Izquierdo G., Barragán R.R., Oliver R. 1984. Estudio de la estructura hidrologica y de la distribucion de parametros fisicoquimicos en el yacimiento de los Azufres Mich, Informe inedito IIE/11/1862/ I 02/F 50 P.
- NORSOK, 2005, M-506 CO2 Corrosion Rate Calculation Model, *in* <http://www.standard.no/imaker.exe?id=1369>, editor, NORSOK.
- Prol Ledesma R. 1990. Recent cooling in Los Humeros geothermal field, Mexico, inferred from clay minerals distribution: Geothermal Resource Cuoncil 1990 annual meeting Kailua Kona Hawaii International symposium on geothermal energy, Geothermal Resource Council Transactions, 14 959-964.
- Robin C. 1982. Relations volcanologie-magmatologie-geodynamique, application au passage entre volcanisme alcalin et andesitique dans le Sud Mexicain (Axe Transmexicain et Province Alcaline Oriental). These de Doc. d, Etat Univ. De Clemont-Ferrand 2, 503 p.
- Saul, A., and Wagner, W., 1987, International Equations for the saturation properties of ordinary water substance: *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 16, 893-901.
- Simmons S. F. , Brownw P. L. R. 1998. Illite, illite-smectite and smectite occurrences in the Broadlands-Ohaaki geothermal system and their implications for clay mineral geothermometry . *Water-Rock Interaction*, Arehart & Huston ( eds) Balkema, Rotterdam ISBN 90 54 10 942 4 pp 691-694.
- Steiner A. 1968. Clay minerals in hydrothermally altered rocks at Wairakei New Zeland *Clays ans Clays Minerals*. 16 193-213.
- Tarango Ontiveros G. 1967. Estudio geológico petrolero del Rio Laxaxaipa-Teziutlan Estado de Puebla Mexico D.F Ins. Pol. Nac. ESG y I A 51 p. inedito.
- Tello, E., 2005, Estado de equilibrio soluto-mineral y saturacion de minerales de alteracion en fluidos geotermicos de alta temperatura, *Ingenieria: Mexico, DF*, UNAM- Universidad Autónoma de Mexico, p. 271.
- Truesdel A. H. 1991. Origin oof acid fluids in geothermal reservoirs, *G. R. C. Transactions*, V. 15 289-296.

- Truesdel A. H. 1992. Origins of acid fluid in geothermal reservoirs. In Geothermal Investigations with Isotope and Geochemical Techniques in Latin America. IAEA-TECDOC\_641. San Jose Costa Rica. 423-438.
- Verma M. P., Tello H. E., Arellano G. V., Nievo G. D., 1998. Acidic fluid in los Humeros geothermal reservoir: A preliminary outlook. Proceedings, Twenty third workshop on Geothermal Reservoir Engineering Stanford University, Stanford California SGP-TR- 158 26-28.
- Viggiano Guerra C., Robles Camacho J., 1988 a. Mineralogía hidrotermal en el campo geotermico de los Humeros Pue.: I : sus usos como indicadores de temperatura y del regimen hidrologico. Geotermia Rev. Mex. Geol. V 4 # 1 15-28.
- Viggiano Guerra C., Robles Camacho J., 1988b. Mineralogía hidrotermal en el campo geotermico de los Humeros Pue. II : Geometría del yacimiento. Geotermia Rev. Mex. Geol. V 4 # 1 29-40.
- Viniegra Osborne F. 1965. Geología del Macizo de Teziutlan y la cuenca cenozoica de Veracruz Bol. Asoc. Mex. Geol. Petr. V 17. 100-135.
- Walters M. A., Sternfeld J. N., Haizlip J. R., Drenick A F., Combs J. 1988. A vapor-dominanted reservoir exceeding 600°F at The Geysers Sonoma Country, California: Proceedings 13°F at The Geysers Sonoma Country, California: Proceedings 13<sup>th</sup> Workshop on Geothermal Reservoir Engineering Stanford California, 73-81.
- Wolery, T. J., Jackson, K., Bourcier, W., Bruton, C., Viani, B., Knauss, K. G., and Delany, J., 1990, Current status of the EQ3/6 Software Package for Geochemical Modeling, in Melchior, D. C., and Bassett, R. L., editors, *Chemical Modeling of Aqueous Systems*: Washington, DC, American Chemical Society, p. 104-116.
- Yáñez García, C., García Duran S. 1982. Exploracion de la region geotermica Loa Humeros - Las Derrumbadas estados de Puebla y Veracruz. C F E libro, 97 p.
- Yau Y., Peacor D. R., Beane R. E. Essene E.J., McDowell S. D. 1988. Microstructures formation mechanisms and depth-zonin of phyllosilicates in geothermally altered shales Salton Sea California. Clays and Clays Minerals 36, 1-10.