



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA
INSTITUTO DE GEOFÍSICA

Elementos traza, Tierras Raras y Boro en sistemas hidrotermales de alta temperatura de México.

TESIS

QUE COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

**DOCTOR EN CIENCIAS
(GEOQUÍMICA)**

PRESENTA:

RUBÉN ALEJANDRO BERNARD ROMERO

Tutor: Iouri Taran

JURADO EXAMINADOR

- 1) Dr. Iouri Taran
- 2) Dra. María Aurora Armienta Hernández
- 3) Dr. Peter Schaaf
- 4) Dr. Juan Pablo Bernal
- 5) Dra. Rosa María Barragán Reyes

COMITÉ TUTORAL

**Dr. Juan Pablo Bernal
Dra. Ruth Villanueva**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS.

A mi Madre Laura Romero Salinas, y a mis hermanos Ana Laura, Edgar y Claudia en los cuales tuve un apoyo y sin los cuales no lo hubiera logrado. Por el apoyo incondicional y los sacrificios hechos.

A Ivonne por ser parte importante en mi vida.

A mi tutor el Dr. Iouri Taran por el tiempo y el apoyo que me brindó durante este proyecto. Por su valiosa guía y confianza. Por ser un gran hombre.

A mi comité tutorial Dra. Ruth Villanueva y Dr. Juan Pablo Bernal.

A la Dra. María Aurora Armienta y a la Dra. Ofelia Morton por brindarme el apoyo necesario para concluir mi proyecto.

A mis sinodales, Dra. María Aurora Armienta, Dra. Rosa María Barragán, Dr. Peter Schaaf y Dr. Juan Pablo Bernal por su valiosa ayuda.

A CONACyT por la beca de posgrado.

A la CFE y los ingenieros que nos apoyaron en campo.

A Olivia Cruz, Alejandra Aguayo, Nora Ceniceros y Elizabeth Hernández por apoyarme al resolver los problemas que se me presentaban.

Al Dr. William Lee Bandy y al Dr. Carlos Mortera, por la beca de proyecto que me otorgaron.

A la M. en C. Elena Lounejeva, por los análisis de elementos traza y Tierras raras.

Al Químico Rufino Lozano Santacruz por el análisis de Cl y B en roca por el método de fluorescencia de rayos X.

A mis maestros y amigos de la Facultad de Química y del Instituto de Geofísica, los cuales participaron en mi formación y me brindaron su apoyo.

Al personal del Instituto de Geofísica y del posgrado de Geofísica, por su ayuda.

ÍNDICE

RESUMEN ABSTRACT

CAPITULO 1

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1.1 Objetivos generales.....	4
1.1.2 Objetivos específicos.....	5
1.2 ANTECEDENTES: SITIOS DE MUESTREO EN EL CVTM.....	5
1.2.1 Estudios geoquímicos e isotópicos sobre Los Azufres y Los Humeros y elementos traza en fluidos de alta temperatura (de pozos geotermales).....	8
1.2.2 Campo geotérmico de Los Azufres, Michoacán.....	11
1.2.3 Los Humeros, Puebla	14
1.2.4 La Primavera, Jalisco	17
1.2.5 Caldera de Acozulco, Puebla, y manantiales cercanos	21
1.2.6 Chignahuapan, Puebla	23
1.2.7 Alcaparroza, Puebla.....	24
1.2.8 Otras áreas geotérmicas muestreadas en este trabajo.....	25
1.2.8.1 Pathé, Hidalgo.....	25
1.2.8.2 Apaseo el Alto, Guanajuato.....	26
1.2.8.3 Manantiales cercanos al Graben de Chapala (San Pedro Itzcán, Cosala, San Marcos, Atotonilco, Ixtlán de los Hervores, Los Negritos).....	28
1.3 Estudios sobre Elementos traza en fluidos hidrotermales.....	30
1.4 Estudios sobre tierras raras en fluidos hidrotermales	40
1.5 Comportamiento de boro en sistemas hidrotermales	48

CAPITULO 2

2. METODOLOGÍA.....	53
2.1 Introducción	53
2.2 Muestreo de fluidos de pozos geotérmicos.....	53
2.2.1 Aguas separadas y vapores	53
2.3 Análisis.....	55
2.3.1 Aguas separadas y vapores	55
2.3.2 Análisis de roca	59

CAPITULO 3

3. RESULTADOS	60
----------------------------	-----------

3.1 Introducción	60
3.2 Elementos Mayores	60
3.2.1 Los Humeros	60
3.2.2 Los Azufres	62
3.3 Elementos Traza	64
3.3.1 Los Humeros	64
3.3.2 Los Azufres	67
3.3.3 Manantiales termales dentro del CVTM	71
3.4 Tierras raras	78
3.4.1 Los Humeros	78
3.4.2 Los Azufres	80
3.4.3 Manantiales termales dentro del CVTM	83
3.4.4 Manantiales termales del Volcán El Chichón	84
3.5 Discusión: Elementos traza y Tierras raras	85
3.6 Geoquímica de Boro	101
3.6.1 Los Humeros	101
3.6.1.1 Boro en agua	101
3.6.1.2 Boro en roca	104
3.6.2 Los Azufres	107
CAPITULO 4	
4. Boro en Los Humeros	111
4.1 Introducción	111
4.1.1 Boro y cloruro en fluidos volcánicos e hidrotermales	111
4.2 Modelación termodinámica del comportamiento de boro en sistemas hidrotermales de alta temperatura con ebullición	114
4.2.1 Modelación del comportamiento de Boro en el acuífero de Los Humeros	114
4.2.1.1 Boro y cloro en los fluidos de Los Humeros	114
4.2.1.2 Introducción teórica	119
4.2.1.3 Descripción del modelo conceptual del campo	121
4.2.1.4 Distribución de B y Cl entre el agua y el vapor	124
4.2.1.5 Modelación termodinámica	128
4.2.1.5 Simulación por computadora	128
4.2.1.7 Aplicación a Los Humeros	132
4.2.2 Discusión	136
4.2.2.1 Limitaciones del modelo y de otros posibles procesos responsables	136
4.2.2.2 Fuentes de boro en fluidos de Los Humeros	137
4.2.2.3 Contribución magmática y una posible concentración de cloruro en la salmuera	

profunda	138
4.3 Conclusiones de modelación	140
4.4 EVIDENCIAS DE LA EXISTENCIA DE UN FLUIDO ÁCIDO EN LOS HUMEROS	142
4.5 CONCLUSIONES	146
BIBLIOGRAFÍA	148
ANEXO A	i
ANEXO B	a

RESUMEN

La geoquímica de elementos traza, tierras raras (REE por sus siglas en inglés) y boro se estudió en los fluidos de dos contrastantes campos geotérmicos de alta temperatura, Los Azufres y Los Humeros y en manantiales termales del Cinturón Volcánico Trans-Mexicano. Los Azufres es un sistema en general agua-dominante con temperatura de fondo de hasta 320 °C y alta salinidad (2000 ppm de Cl en el fluido total). Por el contrario, el reservorio productivo principal de Los Humeros es vapor-dominante y tiene baja salinidad. El estudio de elementos traza y REE en las aguas termales del Cinturón Volcánico Trans-Mexicano se realizó, desde los campos geotérmicos de la caldera Acoculco, Puebla (Este), a la caldera de La Primavera, Jalisco (Oeste). Además, se presentan datos del comportamiento muy contrastante de Boro en Los Azufres y Los Humeros, y un modelo que puede explicar este comportamiento.

Los elementos traza y REE se han estudiado poco en los fluidos de estos campos geotérmicos, así como en los fluidos de otros sistemas geotérmicos de México. En este trabajo se hace un análisis y una interpretación más amplia de estos elementos.

Los datos sobre elementos traza y REE en fluidos de Los Azufres y Los Humeros se obtuvieron en aguas separadas de los pozos geotérmicos de ambos campos, junto con los componentes principales y los gases procedentes de la fase vapor correspondiente. Los elementos traza en aguas fueron comparados con los elementos traza en la roca encajonante de ambos campos, riolitas de Los Azufres y diferentes tipos de rocas de Los Humeros. El comportamiento de REE en los fluidos de ambos campos es diferente en términos del patrón de LREE y HREE, así como en las concentraciones totales de REE. Las aguas de alta salinidad de Los Azufres se caracterizan por bajas concentraciones de REE totales, por debajo de 1 ppb, a menudo inferior al límite de detección, mientras que a pesar de la baja salinidad, los fluidos de Los Humeros contienen altas concentraciones de REE, hasta 10 ppb. El patrón de REE de los fluidos de Los Azufres corresponde a la lixiviación de la riolita de Los Azufres. Los fluidos de Los Humeros sugieren una interacción con los basaltos de la roca encajonante.

Los fluidos de ambos sistemas se caracterizan por un alto contenido de boro, sin embargo, el comportamiento del boro es drásticamente diferente. Las aguas separadas de Los Azufres con contenido de B de hasta 800 mg/kg muestran una clara correlación positiva con el cloruro, con la relación Cl/B en peso ≈ 10 lo que indica una fuente común homogénea para Cl y B, con la composición isotópica del boro del -8 ± 1 ‰. Las aguas separadas de Los Humeros contienen hasta 5000 ppm de boro con ninguna correlación entre Cl y B, y relaciones Cl/B por lo general <1 en un amplio rango desde 0,01 hasta 2,0. La composición isotópica del boro de $-1,5 \pm 1,6$ ‰ está dentro del rango magmático. También se observó que las concentraciones de B en aguas separadas de Los Humeros se correlacionan positivamente con las entalpías medidas de los fluidos.

Para explicar este comportamiento poco común de boro en los fluidos de Los Humeros, se propuso un modelo basado, en la existencia de una salmuera ácida con una alta concentración de B por debajo del reservorio productivo del campo. La existencia de un fluido ácido en la profundidad de Los Humeros ha sido sugerida y discutida por otros autores. En este trabajo esta hipótesis se utilizó para la elaboración de modelos cuantitativos de la ebullición de una salmuera. La idea principal de este enfoque es que la partición de B en fase vapor depende sólo de la temperatura, mientras que, para el cloruro, su partición en la fase vapor depende de ambos, temperatura y pH de la salmuera. Los resultados obtenidos con el modelo están de acuerdo de modo cualitativo con los datos observados. Se demostró que la salmuera debe tener una concentración de boro, por lo menos de 500 ppm, y la concentración de cloruro en la salmuera se estima ~ 5000 ppm basándose en la composición isotópica del agua en Los Humeros.

La hipótesis sobre la salmuera ácida en la base del sistema de Los Humeros, también es apoyado por el comportamiento de REE (alto REE- total), ya que el factor principal que controla las concentraciones de REE en las aguas, según muchos autores es el pH del agua.

ABSTRACT

Geochemistry of trace elements, rare Earth elements (REE) and boron was studied in fluids of two contrasting high-temperature geothermal fields Los Azufres and Los Humeros. Los Azufres is usually water-dominated system with deep temperature up to 320°C and high salinity (2000 ppm of Cl in the total fluid). In contrast, main productive reservoir of Los Humeros is steam-dominated and the total fluid has a low salinity. Additionally, a data base for trace element and REE concentrations in thermal waters of the Trans Mexican Volcanic Belt (TMVB) is presented from the geothermal fields from caldera Acoculco, Puebla to caldera La Primavera, Jalisco. In addition, data are presented very contrasting behavior boron in Los Azufres and Los Humeros, and a model that can explain this behavior.

Trace elements and REE have been studied little in fluids of these geothermal fields as well as in fluids of other Mexican geothermal systems. In this work is an analysis is made and a wider interpretation of these elements.

Data on trace elements and REE were obtained in separated waters from geothermal wells of both fields together with main components and gases from the corresponding vapor phase. Trace elements in waters were compared with trace elements in wall rock of both fields, rhyolites of Los Azufres and different type of rocks at Los Humeros. REE behavior in fluids of both fields is different in terms of the LREE and HREE pattern as well as in the total concentrations of REE. High-salinity waters from Los Azufres are characterized by very low total REE concentrations, lower than 1 ppb, often lower the detection limit, while despite the low salinity Los Humeros fluids contain high REE concentrations, up to 10 ppb. The REE pattern for Los Azufres fluids corresponds to their leaching from Los Azufres rhyolites. Los Humeros waters are suggested to interact with basaltic wall rocks.

Fluids from both systems are characterized by a high content of boron; however, the behavior of boron is drastically different. Separated waters from Los Azufres with B content up to 500 mg/kg show a clear positive correlation with chloride with Cl/B weight ratio ≈ 10 indicating a common homogenous source for Cl and B with boron isotopic composition of $-8 \pm 1\%$. The Los Humeros separated waters contain up to 5000 ppm of boron with no correlation between Cl and B and Cl/B ratios usually <1 in a wide range from 0.01 to 2.0. Boron isotopic composition of $-1.5 \pm 1.6\%$ is within magmatic range. It was observed also that B and Cl concentrations in Los Humeros separated waters correlate well with the measured enthalpies of fluids – positive for B and negative for Cl.

In order to explain such uncommon boron behavior in Los Humeros fluids a model was proposed based on the existence of acid saline brine with a high B concentration beneath the productive reservoir of the field. The existence of an acid fluid at depth of Los Humeros has been suggested and discussed by some other authors. In this work this hypothesis was used

for the quantitative modeling of the boiling of such a brine. The main idea of this approach was that the partition of B into vapor phase depends only on temperature whereas for chloride its partitioning to vapor phase depends on both temperature and pH of the brine. Results of modeling occurred to be in a qualitative agreement with the observed data. It was shown that brine should have boron concentration at least 500 ppm, and concentration of chloride in the vapor phase depends only on pH but not on the total Cl of the brine for $Cl > 0.1M$ (3450 ppm).

The hypothesis about acid brine at the base of Los Humeros system is also supported by the REE behavior (high total REE) because the main controlling factor for REE concentrations in waters according many authors is the pH of water.

CAPITULO I

1. INTRODUCCIÓN.

Desarrollo de nuevas técnicas de análisis instrumental, ultra-sensibles y multielementales, como ICP-MS, ha elevado a la química analítica y la geoquímica de aguas naturales a un nivel cualitativamente nuevo. Ahora se pueden identificar con rapidez y precisión casi todos los elementos, de los cuales, los elementos indicadores de la interacción agua-roca ocupan un lugar importante. Por ejemplo, Fe y Al, por regla general, se disuelven en aguas naturales en pequeñas cantidades, y el conocimiento de las concentraciones de estos elementos es necesario para un modelado correcto de equilibrios fluido-minerales en el sistema agua-roca. Antes de la llegada de la técnica ICP-MS, estos elementos se determinaban por métodos de química húmeda o mediante absorción atómica donde cada elemento requiere condiciones especiales de análisis. Lo mismo puede decirse sobre el Sr y el Ba, los cuales, junto con el Ca, son controlados por procesos de equilibrio en carbonatos y sulfatos (calcita, yeso, barita, estroncianita, etc.). El conocer la concentración de Sr es necesario, además, cuando se quiere hacer estudios de isótopos de Sr en aguas naturales. La determinación de otros elementos como B, Pb, Bi, Cu, requerían de métodos adicionales, o muy específicos (como vía húmeda, colorimetría y polarografía) o del método de activación de neutrones, complicado y costoso. Por estas causas, el análisis multi-elemental de agua natural o antropogénica hace 20 años era una rareza, y su interpretación se veía obstaculizada por la falta de pruebas estadísticamente significativas para objetos similares y por una alta incertidumbre de los análisis.

En la actualidad estas dificultades son superadas, y muchos laboratorios geoquímicos en el mundo son capaces de producir análisis químicos de aguas naturales con alta calidad, cuantificando las concentraciones de orden de ng/L (ppt) e, incluso, las relaciones isotópicas (${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$, ${}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd}$, ${}^{56}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe}$, ${}^{234}\text{U}/{}^{238}\text{U}$, ${}^{230}\text{Th}/{}^{238}\text{U}$) usando alguna variedad de metodologías desarrolladas para los equipos de ICP-MS.

En México, particularmente en la UNAM, los Institutos de Geología y Geofísica, tienen una larga experiencia en la aplicación del método para analizar rocas, aguas naturales e

industriales, productos de condensación de los gases volcánicos (Verma et al., 2002; Armienta et al., 2004; Taran et al., 2002; 2008 entre otros), pero hasta ahora no hay trabajos publicados sobre composición de aguas provenientes de los pozos de los sistemas geotérmicos de alta temperatura.

México es el cuarto productor a nivel mundial de energía geotérmica. Cuatro grandes sistemas de alta temperatura en México producen 956 MW de electricidad. Tres de ellos - Los Azufres, Los Humeros y La Primavera (Cerritos Colorados) - están situados en el Cinturón Volcánico Trans-Mexicano (CVTM). El yacimiento de Las Tres Vírgenes se ubica en la Península de Baja California, y el más grande campo geotérmico de México, el de Cerro Prieto, se encuentra dentro de la Falla de San Andrés, cerca de la punta norte del Golfo de California. Cada uno de estos sistemas hidrotermales fue estudiado con bastante interés. Se han publicado un número de trabajos sobre geoquímica clásica de los sistemas hidrotermales (geotermómetros, geoquímica de gases), geoquímica de isótopos estables, la geología y la geofísica, el régimen de pozos geotérmicos durante la perforación y explotación. Sin embargo, hasta el presente hay un solo trabajo (Birkle y Merkel, 2000) con datos sobre Fe, Mn, As, B en aguas superficiales contaminadas debido a la explotación del campo geotérmico de Los Azufres. Y otro (Birkle et al., 2010) que presenta datos sobre As.

La falta del conocimiento de los microcomponentes de las soluciones de alta temperatura es la causa principal de que, hasta ahora, unos de los problemas científicos y prácticos basados en la interacción agua-roca no se han resuelto. En particular, el problema del reconocimiento de fuentes de la composición catiónica-aniónica de fluidos: se debe ésta solo a la disolución de la roca, o existe alguna contribución más profunda de la corteza o de fluidos provenientes de cámaras magmáticas ubicadas debajo de los acuíferos geotérmicos. Al abordar la cuestión de posibles fuentes, es importante conocer la abundancia de componentes traza (Zn, Cu, Pb, Cd, Tl), los cuales son volátiles a temperaturas magmáticas como los cloruros, fluoruros y compuestos más complejos y se pueden separar del magma por la desgasificación y transportarse a la solución hidrotermal. Un contenido elevado de plata, oro, cobre y/o telurio pueden indicar la presencia a mayor profundidad de un cuerpo de mina, epitermal o pórfido, de cobre-molibdeno. Conocer la concentración de uranio, torio y

plomo, y además, determinar la isotopía de U y Pb permite evaluar cuantitativamente tanto las relaciones ácido-básicas en la sección, como la edad de rocas encajonantes. La composición de los metales alcalinos (Li, Rb, Cs), en algunos casos, pueden proporcionar información adicional sobre las temperaturas en la profundidad.

Un lugar especial ocupa el estudio de tierras raras (Lantánidos e Ytrio) en soluciones hidrotermales. Se sabe que su movilidad en el sistema agua-roca depende en gran medida del pH de la solución y grado de mineralización (Sverjenski, 1994; Wood, 2003; Peiffer et al., 2011). Por lo general, con pocas excepciones, en soluciones ácidas se observan altas concentraciones de tierras raras. Los patrones normalizados de tierras raras permiten calificar el grado y condiciones de reducción-oxidación de alteración hidrotermal de las rocas encajonantes.

Algunos sistemas de fluidos geotérmicos de alta temperatura se caracterizan por altas concentraciones de As, Sb, Tl, Cr, Pb, elementos conocidos como contaminantes del medio ambiente. El conocimiento de los niveles básicos de concentración de elementos en la fuente de origen y en el área de su distribución representa uno de los objetivos más importantes de la geoquímica de los micro -componentes.

Cada uno de los yacimientos perforados tiene diferentes zonas en el sentido de permeabilidad, la roca encajonante, la contribución magmática o meteórica. Las concentraciones de elementos traza pueden ser como los trazadores adicionales de la estructura química y geológica de un yacimiento concreto.

Los campos geotérmicos de Los Humeros y Los Azufres presentan altas concentraciones de boro en sus aguas separadas, con respecto a otros campos geotérmicos, con un comportamiento de Cl-B en los fluidos de Los Humeros absolutamente distinto de la mayoría de los campos geotérmicos (Bernard, 2008).

La alta concentración de boro en el fluido hidrotermal es la única semejanza de los dos campos. A diferencia de Los Humeros, los fluidos de los Azufres tienen relativamente alta salinidad (3000-4000 ppm de Cl en el agua separada y hasta 2500 ppm en la descarga total), y además una correlación entre Cl y B lineal, indicando que estas especies tienen una misma fuente. En Los Humeros la relación entre Cl y B no existe (Bernard, 2008).

Los campos geotérmicos Los Azufres y Los Humeros son diferentes. El campo geotérmico de Los Azufres es un sistema líquido dominante en el estrato más profundo, mientras que Los Humeros es un sistema vapor dominante. La otra diferencia es que el fluido líquido en Los Humeros, es muy diluido, mientras que el fluido de Los Azufres es relativamente de alta salinidad en términos de los solubles Na y Cl. El comportamiento de boro y cloruro en el fluido de Los Humeros nos ayudara a plantear un modelo que nos permita explicar porque el agua separada del campo geotérmico de Los Humeros tiene una alta concentración de boro (hasta miles de mg/kg).

Para entender el comportamiento de boro en los fluidos de Los Humeros (la ausencia de correlación entre Cl y B, variación en el tiempo, muy bajas relaciones Cl/B y muy grandes concentraciones de boro en las aguas separadas, hasta gramos por litro) utilizamos una simulación de los procesos que pueden estar ocurriendo en la profundidad del campo, aplicando una modelación termoquímica con la aplicación del programa HSC-7. La idea fundamental de la modelación es la distribución de boro y HCl entre una "salmuera" acida profunda y el vapor.

Ambos campos son perforados a profundidades de más de 2 km de la superficie y cubren los fluidos con temperaturas mayores de 300°C.

1.1.1 Objetivos generales.

1. Obtener datos sobre elementos traza y Tierras raras en los fluidos de los campos geotérmicos de alta temperatura Los Humeros y Los Azufres, y otros campos geotérmicos y manantiales termales del Cinturón Volcánico Trans-Mexicano.

2. Analizar el comportamiento de boro en los fluidos de Los Humeros y Los Azufres; desarrollar un modelo conceptual para Los Humeros que pueda explicar dicho comportamiento.

1.1.2 Objetivos específicos.

1. Determinar el tipo de roca de los contactos agua-roca en las zonas de circulación del fluido haciendo un estudio de elementos traza y tierras raras en los fluidos de Los Humeros y Los Azufres, y comparar los datos obtenidos con las composiciones de rocas encajonantes.

2. Crear una base de datos preliminar del contenido de elementos traza y REE en aguas termales a lo largo del CVTM.

3. Determinar el mecanismo que propicia el alto contenido de boro en las aguas separadas de Los Humeros. Hacer una modelación termodinámica y cálculos de balance de masa del comportamiento de boro en sistemas hidrotermales de alta temperatura con ebullición de una salmuera ácida. Esto para poder explicar el comportamiento de boro en el sistema Los Humeros, que tiene muy altas concentraciones (hasta gramos por litro) de boro en las aguas separadas, bajas relaciones Cl/B y no existe ninguna correlación entre Cl y B como es común para otros campos geotérmicos.

1.2 ANTECEDENTES: SITIOS DE MUESTREO EN EL CVTM

La ubicación de los campos geotérmicos se muestra en la figura 1.1 y tabla 1.1.

Tabla 1.1 Campos geotérmicos y manifestaciones termales muestreados en este trabajo.

Campos geotérmicos en el CVTM (coordenadas)	Manifestaciones termales del CVTM (estado y coordenadas)
Los Humeros (19.667N, -97.416W)	1) Alcaparroza (Puebla) (19.933N,-98.133W)
Los Azufres (19.783N, -100.683W)	2) Jicolapa (Puebla) (19.983N, -97.983W)
La Primavera (20.616, -103.583W)	3) Chignahuapan (Puebla) (19.833N,-97.983W)
	4) Azufres Aco. (Puebla) (19.916N, -98.133W)
	5) Apaseo el alto (Guanajuato) (20.533N, -100.533W)
	6) Pathé (Hidalgo) (20.566N, -99.683W)
	7) Laguna Parda (Michoacán) (19.766N, -100.65W)
	8) Los Hervores (Michoacán) (20.15N,-102.366W)
	9) Los Negritos (Michoacán) (20.05N, -102.6W)
	10) Atotonilco (Jalisco) (20.483N, -102.45W)
	11) San Pedro Itzicán (Jalisco) (20.3N,-102.95W)
	12) San Juan Cosala (Jalisco) (20.266N,-103.316W)
	13) Jocotepec (Jalisco) (20.283N, -103.416W)
	14) San Marcos (Jalisco) (20.316N,-103.533W)
	15) Río caliente (Jalisco) (20.616, -103.583W)

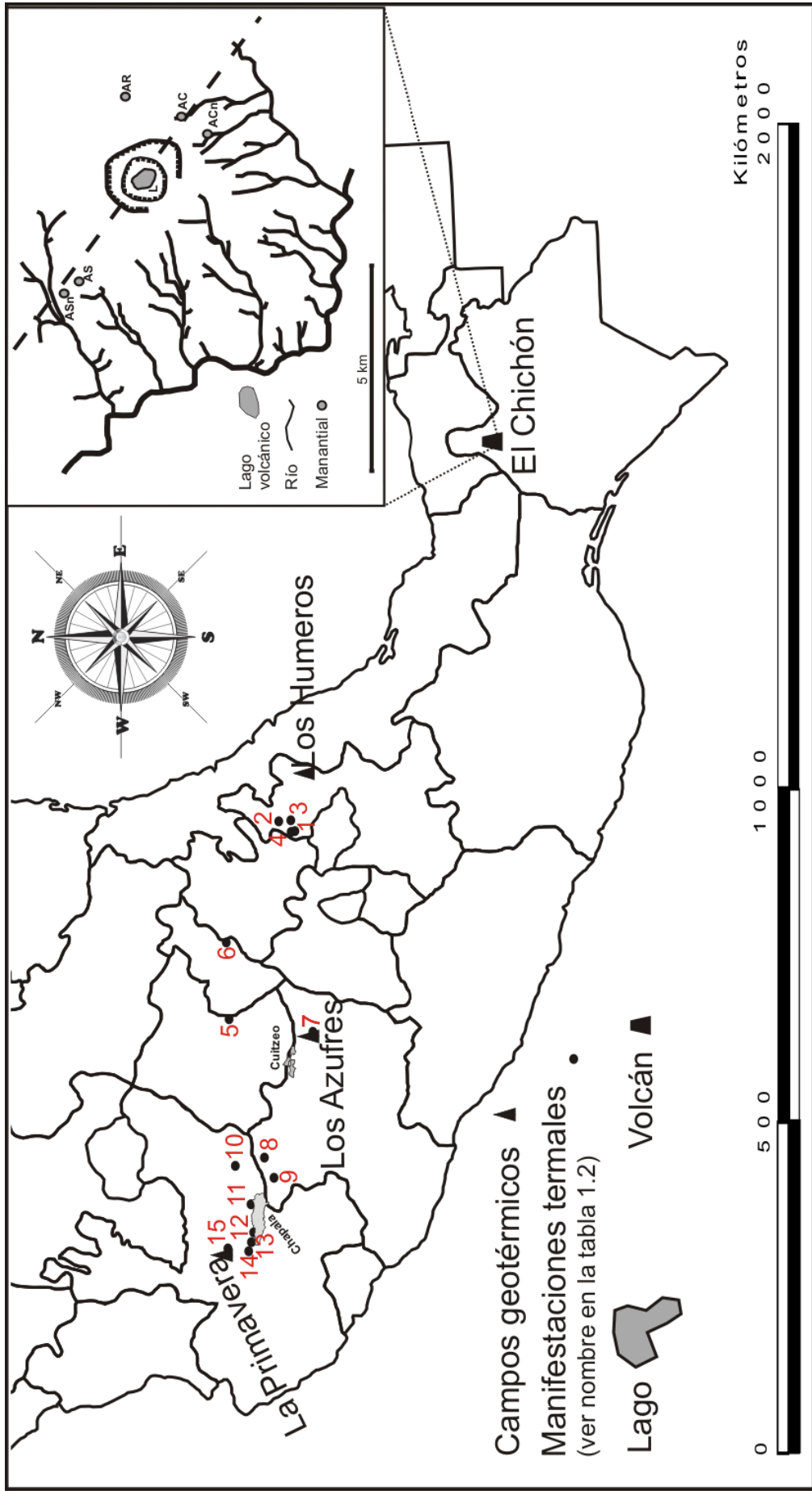


Figura 1.1 Campos geotérmicos y manifestaciones termales dentro del CVTM muestreados en este trabajo, y manantiales del Volcán El Chichón.

1.2.1 Estudios geoquímicos e isotópicos sobre Los Azufres y Los Humeros y elementos traza en fluidos de alta temperatura (de pozos geotermales).

Diversos autores han estudiado la composición química e isotópica de los campos geotérmicos de Los Humeros y Los Azufres, dando como resultado una base de datos con la cual se puede interpretar el origen de los fluidos geotérmicos de estos campos (tabla 1.2 y 1.3). Bernard (2008) complementó esta base de datos principalmente con isótopos (He, N, B y C en CO₂ y CH₄).

Composición química de fluidos, Los Azufres: Algunos investigadores, entre ellos Nieva et al., (1987), González-Partida (1999), González-Partida (2000), González-Partida et al. (2005), Barragán et al. (2005 y 2005a) y Tello (2005), muestran las principales características químicas e isotópicas de los fluidos del sistema hidrotermal Los Azufres (tabla 1.2) (pozo Az-9). Los fluidos de Los Azufres son del tipo clorurado-sódico con un pH neutro y temperaturas de 250 °C a 320 °C. Los gases no condensables relacionados con la zona de vapor dominante, están compuestos principalmente por CO₂ (entre el 70 y 90 %) (González-Partida, 1999).

Composición química de fluidos, Los Humeros: Varios estudios hechos por la CFE y por investigadores, entre ellos Barragán et al. (1991), Tello (1992) y Martínez-Serrano et al. (1996) muestran las principales características químicas e isotópicas de los fluidos del sistema hidrotermal Los Humeros (tabla 1.2). Los fluidos de los pozos H1, H16 y H18 presentan un carácter geoquímico bicarbonatado-sódico, siendo este un indicador de que el pozo H-1 está produciendo en la parte somera del yacimiento (Tello, 1992) (CFE). Algunas excepciones como en el caso de los pozos H-4 y H-16 que se localizan en la parte norte del campo produjeron fluidos ácidos en su tiempo, ocasionando corrosión en las tuberías de revestimiento (Barragán et al., 1989; Truesdell, 1991). Hoy en día el pozo H-43, está fuera de operación por producir fluidos ácidos (Tovar, R. comunicación personal).

Tabla 1.2. Comparación de la composición química e isotópica del agua separada del pozo (Az-9) del campo Geotérmico de Los Azufres, de varios autores: Nieva et al., 1987, González-Partida (1999), Barragán et al., 2005, Barragán et al., 2005a, González-Partida et al., 2005, Tello, 2005. Y del agua del pozo (H-6) del campo Geotérmico de Los Humeros publicada en (Barragán et al., 1991; Tello 1992, Martínez-Serrano et al., 1996). Xg; - relación de milimoles de gases no condensables por moles de vapor de agua en mmol/mol, los gases están dados en mol %, los aniones y cationes están dados en mg/kg, δD y $\delta^{18}O$ en (‰) SMOW y $\delta^{34}S$ en (‰), pH; - del agua separada.

Los Azufres																					
Ref.	pH	Cl ⁻	B	Cl/B	Na ⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	SiO ₂	δD	$\delta^{18}O$	$\delta^{34}S$	CO ₂	H ₂ S	H ₂	CH ₄	N ₂	Ar	He	Xg	
1													92	62.3	7.4	0.38	1.1				2.1
2	7.2	3929	294	13.36	2065	8.9	593	0.03	1154	-60.8	-3.2		92.45	5	0.622	0.174	1.68	0.026	0		3.74
3													85.9	6.24	1	0.13	5.9				1.3
4										-62	-2.2										
5	6.81	4023	327	12.3	2112	6.77	544	0.03	1541	-60.8	-3.2	-2.3	53.32	3	0.385		40.4	1.53	0		0.84
6	7.2	3930	295	13.32	2065	8.9	594	0.03	1159	-61.5	-4.43		92.45	5	0.622	0.174					3.74

Los Humeros																					
	pH	Cl ⁻	B	Cl/B	Na ⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	SiO ₂	δD	$\delta^{18}O$	$\delta^{34}S$	CO ₂	H ₂ S	H ₂	CH ₄	N ₂	Ar	He	Xg	
7	7.5	180	287	0.62	196	0.4	40.2	0.02	1000				88	8.24	2	0.246					9.94
8	7.9	252	253	0.96	227	0.8	41	0.05	1142	-70.8	-3.88		91.8	6.26	0.0061	0.546					
9												-2.95									8.77

1- Nieva et al. 1987; 2- González-Partida, 1999; 3- Barragán et al., 2005; 4- Barragán et al., 2005a; 5- González-Partida et al., 2005; 6- Tello, 2005; 7- Barragán et al., (1991); 8- Tello, 1992; 9- Martínez-Serrano (1996) (H-1).

Tabla 1.3 Datos isotópicos, elementos traza y REE reportados en trabajos previos (Polyak et al., 1985; Nieva y Quijano, 1991; Tello, 1992; González-Partida et al., 1993; Martínez-Serrano et al., 1996; Arellano et al., 2003; González-Partida, 2001; González-Partida et al., 2005; Barragán et al., 1991, 2005; Birkle et al., 2010).

	δD	$\delta^{18}O$	$\delta^{15}N$	$\delta^{34}S$	$^3He/^4He$	$\delta^{13}C-CO_2$	$\delta^{13}C-CH_4$	$\delta^{11}B$	Elementos traza y Tierras raras	Campos
Polyak et al. (1985)					X					Los Humeros, Los Azufres, La Primavera
Nieva y Quijano (1991)	X	X								Los Azufres
Barragán et al. (1991)									Únicamente As	Los Humeros
Tello (1992)	X	X				X				Los Humeros
González-Partida et al. (1993)						X				Los Humeros
Portugal et al. (1994)	X	X				X	X			Los Humeros
Martínez-Serrano et al. (1996)				X						Los Humeros
Arellano et al. (2003)	X	X								Los Humeros
González-Partida (2001)				X						Los Azufres
González-Partida et al. (2005)	X	X							Rb, Cs y As	Los Azufres
Barragán et al. (2005)	X	X								Los Azufres
Birkle et al. 2010									Únicamente As	Los Humeros Y Los Azufres

1.2.2 Campo geotérmico de Los Azufres, Michoacán

El campo geotérmico de Los Azufres es el segundo en importancia en capacidad (eléctrica) instalada (188 MW) dentro del país y el más grande de los que se encuentran en el Cinturón Volcánico Trans Mexicano (CVTM) (Fig. 1.2). Este campo se ubica en el estado de Michoacán, a 180 km, al oeste de la ciudad de México con coordenadas 19° 47' N y 100° 41' W. Se han perforado 68 pozos de los cuales 42 son productores, con una temperatura máxima a profundidad de 350 °C (González-Partida, 1999). La profundidad de los pozos varía entre 700 y 3500 metros bajo el nivel de la superficie terrestre (con el campo a una altitud de casi 3000 m sobre nivel del mar) (García, 2000). Se trata de un sistema geotérmico típico de “dos niveles”: líquido-dominante en la profundidad, una zona bifásica y una capa de vapor, ubicado en un terreno volcánico y con edades que van del Plioceno al Cuaternario (López, 1991a).

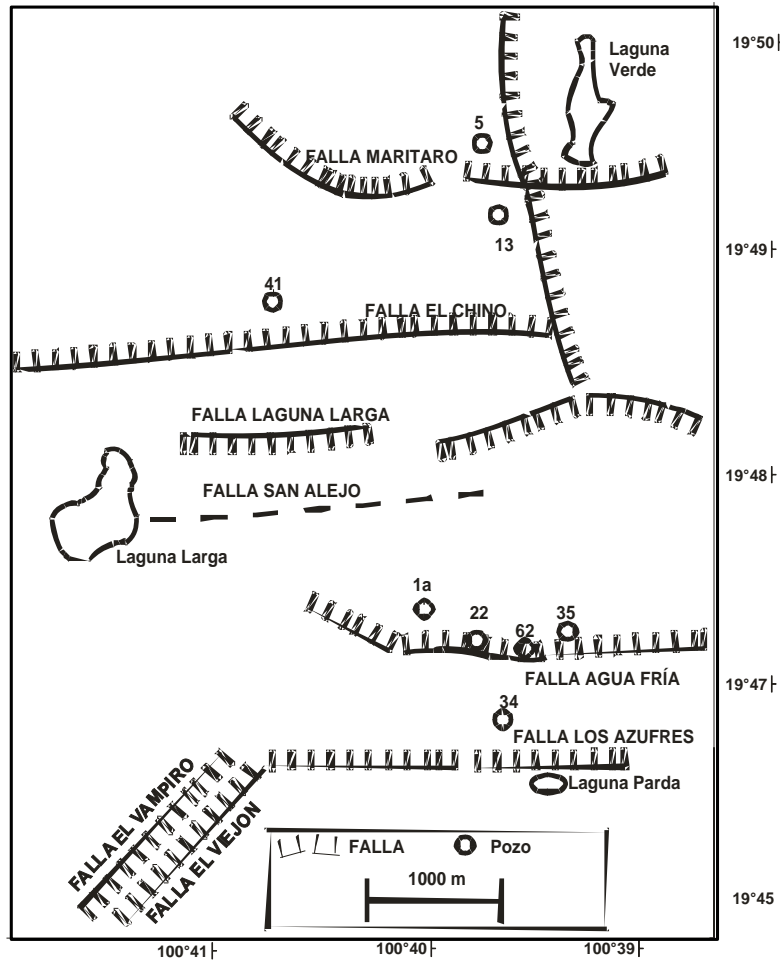


Figura 1.2. Localización de pozos muestreados en este estudio (1a, 9, 22, 28, 51, y 62) y algunas fallas (Modificado de González-Partida et al., 2000).

Desde el inicio de la exploración el campo fue subdividido en dos zonas, norte y sur, lo cual tiene implicaciones hidrológicas principalmente debido a que en el centro del campo existe un domo riolítico el cual permite que las precipitaciones pluviales fluyan en ambas direcciones, provocando que haya dos zonas de descarga con una zona común de recarga (Viggiano, 1987).

Características Estructurales: Regionalmente el campo geotérmico de Los Azufres se encuentra entre la intersección de dos sistemas tectónicos: El Cinturón de fallas E-W y ENE-WSW que corresponde a la depresión central Chapala-Cuitzeo, y accidentes NW y N-S

relacionados con la prolongación del sistema de Cuencas y Sierras (Garduño, 1985; Ferrari et al., 1991; López, 1991b).

En el campo geotérmico de Los Azufres existen tres sistemas de fallas asociados con la tectónica regional de la zona central del CVTM (fig. 1.2B). El sistema de fallas más antiguo tiene orientaciones que varían desde N-S hasta NNW-SSE (fig. 1.2B). Las fallas de este sistema son productoras de fluidos en su intersección con las del sistema E-W. Una etapa tectónica posterior produjo fallas de orientación NE-SW, que afectan rocas de 0.8 Ma. El sistema estructural más reciente tiene orientación E-W y reactivó a los sistemas de fallas más antiguos. Este sistema controla la distribución del hidrotermalismo superficial, así como la producción de fluidos geotérmicos en pozos profundos (López, 1991b). En zonas comprendidas entre los pozos Az-17 y Az-34 en la zona sur, la permeabilidad de las rocas es muy reducida debido a la precipitación de minerales, en tanto que, en zonas cercanas al pozo Az-4 en la zona norte, la permeabilidad es alta debido a la abundancia de fallas (García, 2000).

Geología Local: En Los Azufres la zona de producción se encuentra en rocas volcánicas, y la secuencia volcánica está constituida por la Andesita Mil Cumbres, la Riolita Agua Fría, la Dacita San Andrés y la Riolita La Yerbabuena.

El perfil en la figura 1.3 muestra un corte transversal en una dirección N-S, desde el norte Maritaro, hacia la zona sur Tejamaniles.

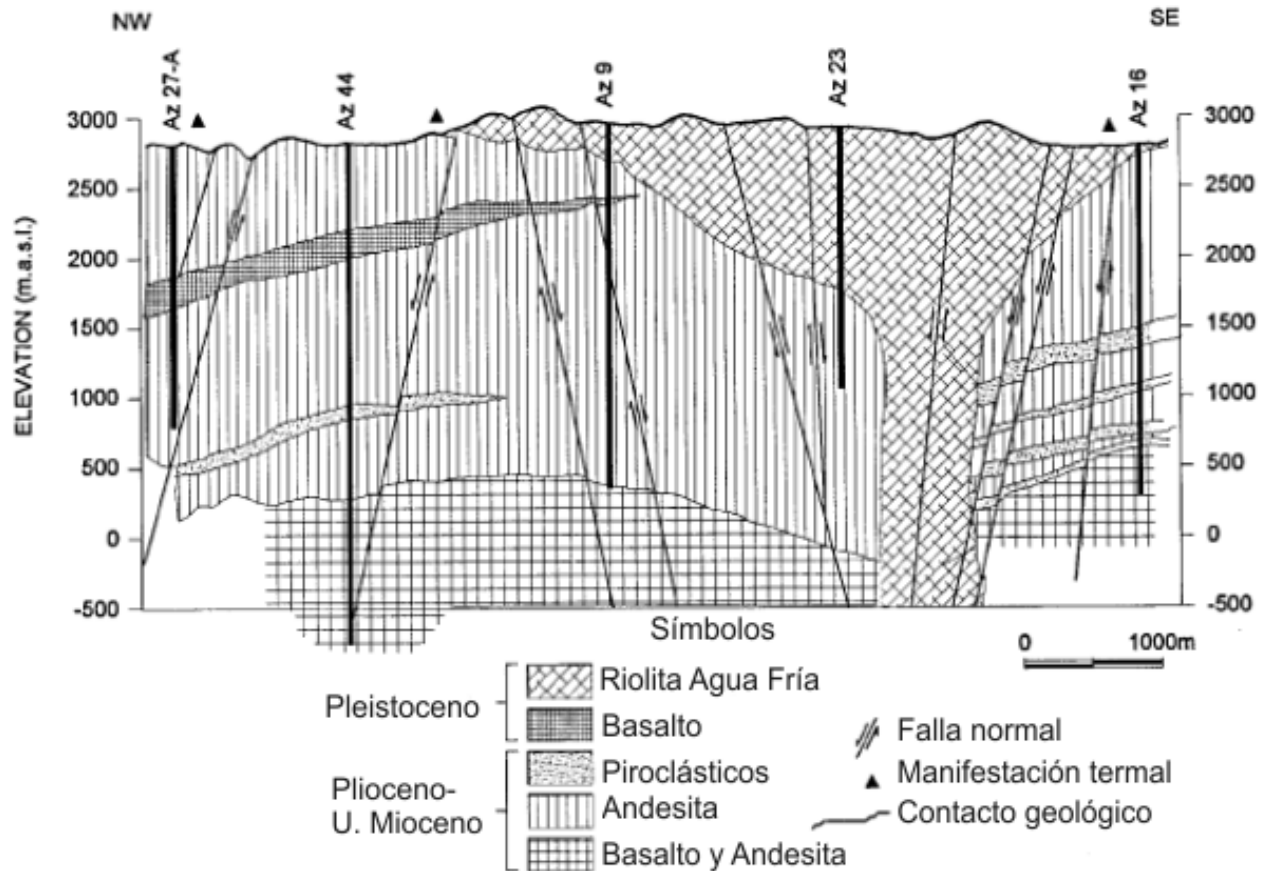


Figura 1.3. Corte transversal dirigido oeste-este, a través de la zona sur de producción (Tejamaniles). Se ilustran las principales fallas del sistema y manifestaciones termales en la superficie (Modificada de González-Partida et al., 2000).

1.2.3 Los Humeros, Puebla

El campo geotérmico de Los Humeros es el tercero en importancia en capacidad (eléctrica) instalada (40 MW) dentro del país y el segundo en el Cinturón Volcánico Mexicano (figura 1.4). Esta localizado a 180 km. al este de la ciudad de México, en el sector oriental del CVTM a 19° 40' N y 97° 25' W (Fig 1.1).

Hasta la fecha se han perforado 43 pozos en una caldera volcánica conocida como Caldera de Los Potreros, la cual a su vez está ubicada dentro de la caldera de Los Humeros (Viggiano y Gutiérrez, 1995). De los 43 pozos perforados, 20 son productores. La

temperatura registrada a profundidad es mayor a 290 °C (Tello, 2005), alcanzando hasta 357 °C en algunos pozos (Estrada y Sandoval, 2010).

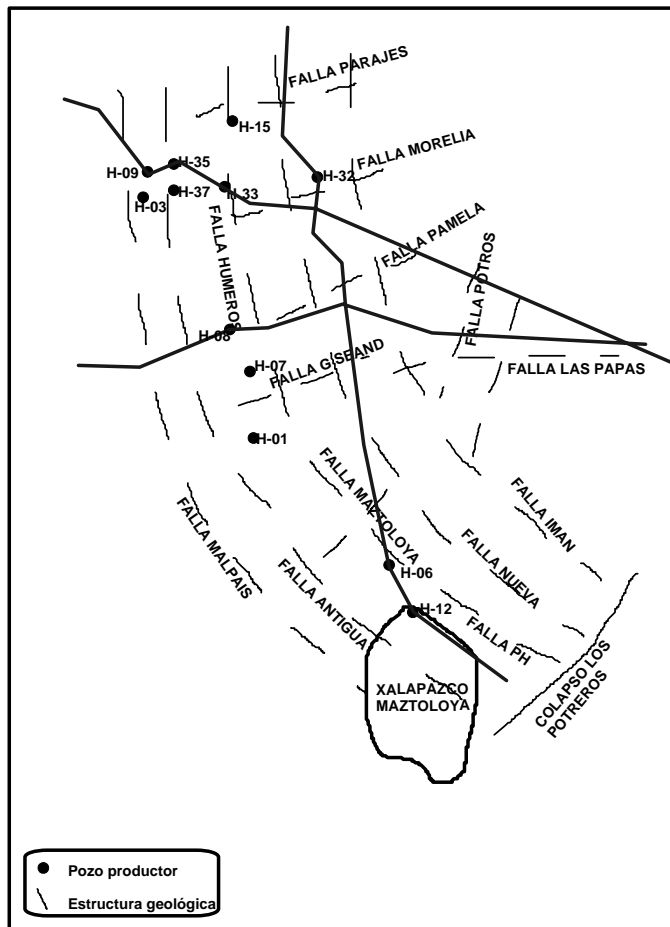


Figura 1.4. Ubicación del campo geotérmico de Los Humeros, Puebla, y localización de los pozos (1, 6, 7, 8, 12 19, 20 32, 34 y 39) y unidades (2, 3 y 6) (Modificado de Cedillo, 2000).

Características Estructurales: Dentro de la Caldera de Los Potreros hay dos estructuras circulares: Colapso central y Xalapazco-Maztaloya. Ambas estructuras son atravesadas por la falla normal de Los Humeros, la cual junto con la estructura regional de orientación NW (solamente inferida en el basamento y sin evidencia en superficie) son las estructuras más importantes en este campo (Ferriz y Mahood, 1984) (figura 1.4).

Geología Local: La geología del área de Los Humeros ha sido descrita por diversos autores, entre los que se encuentran Yáñez (1980), Ferriz y Mahood (1984), Negendak et al. (1985), y Martínez (1993). El basamento local está constituido por un complejo paleozoico metamórfico de esquistos de clorita-moscovita, le sobreyace una secuencia sedimentaria mesozoica plegada (calizas y mármoles), intrusiones sieníticas y granodioritas del Terciario Inferior y andesitas pliocénicas (figura 1.5).

La actividad inicial en esta zona está representada por lavas ferrobasálticas de la formación Teziutlán, cuya edad varía de 3.5 a 1.5 Ma (Yáñez y Durán, 1982). La mayor parte de las unidades volcánicas del área se emplazaron hace menos de 0.5 Ma, siendo acompañadas por la formación de calderas. El colapso de la caldera de Los Humeros fue provocado por la erupción de la Ignimbrita Xáltipan (0.46 Ma) (Ferriz y Mahood, 1984).

Después del colapso, se formaron varios domos silícicos (0.3 Ma). La emisión de la Ignimbrita Zaragoza (0.1 Ma) provocó el colapso de Los Potreros, y las emisiones de andesitas, andesitas basálticas y lavas, pómez y cenizas (0.08 a 0.04 Ma) dieron origen a la estructura del Xalapazco. La actividad más reciente se encuentra representada por basaltos de olivino (0.02 Ma) (Ferriz y Mahood, 1984). Por otra parte Verma (2000) plantea que los magmas máficos son producidos por fusión parcial del manto superior.

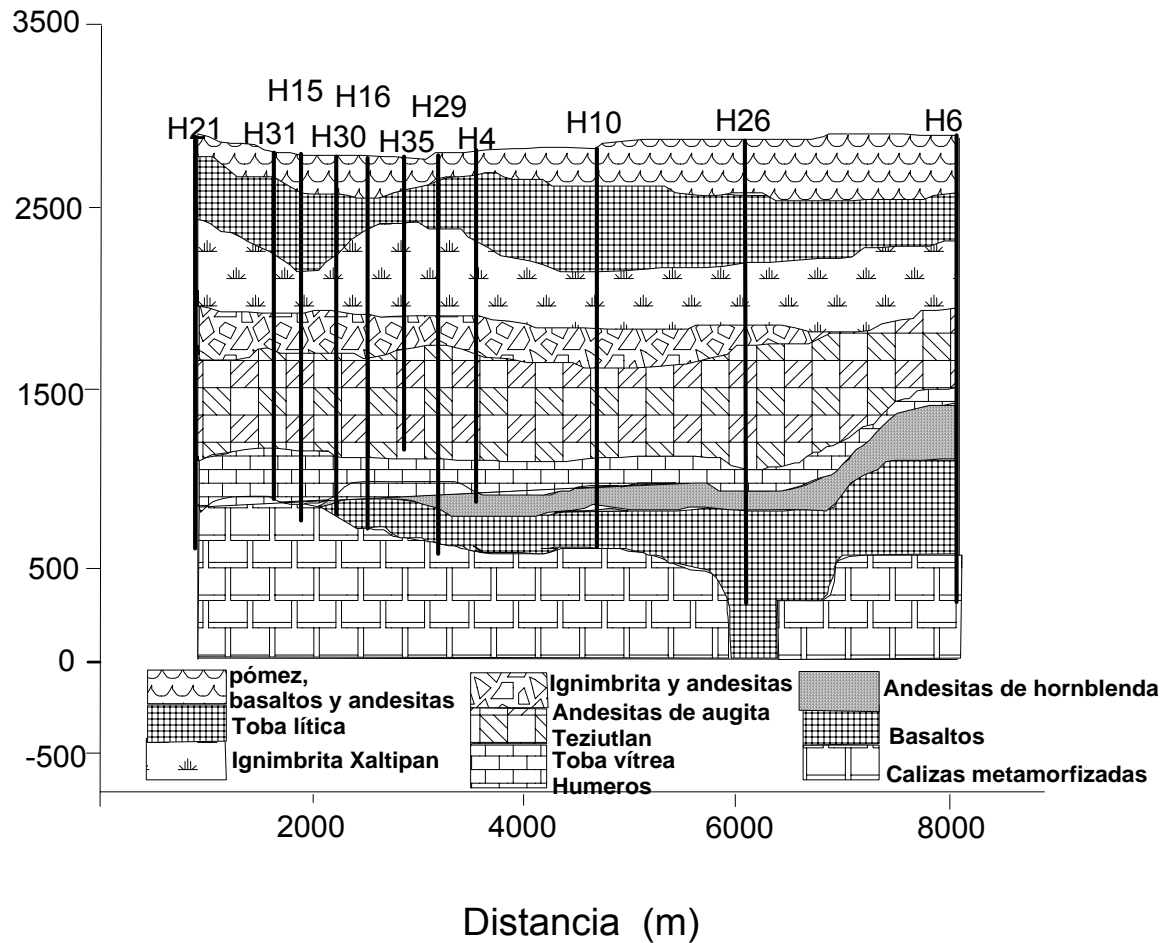


Figura 1.5. Sección geológica de Los Humeros con orientación NNW-SSE y longitud de 7 km. (Modificada de Cedillo, 1997).

1.2.4 La Primavera, Jalisco

El campo geotérmico de La Primavera se localiza a 18 km al NW de la ciudad de Guadalajara, Jalisco, en el sector occidental del CVM, (20° 37' N y 103° 35' W), a la fecha no está en explotación aunque se ha evaluado su capacidad en 75 MW (Gutiérrez-Negrín et al., 2010).

Éste se encuentra cercano a la intersección de tres elementos estructurales regionales: El Graben de Colima, el Graben de Chapala y el Graben de Tepic, cuyas orientaciones son: N-S, E-W y NW-SE, respectivamente (figura 1.6).

El complejo La Primavera es una caldera volcánica cuya formación se inició hace aproximadamente 140,000 años (Mahood, 1981). Los valles fueron rellenados, cubriendo un área de 700 km², representando un volumen de 20 km³ (Gutierrez-Negrin, 1991). El sistema geotérmico presenta una temperatura máxima de fondo de ~340 °C.

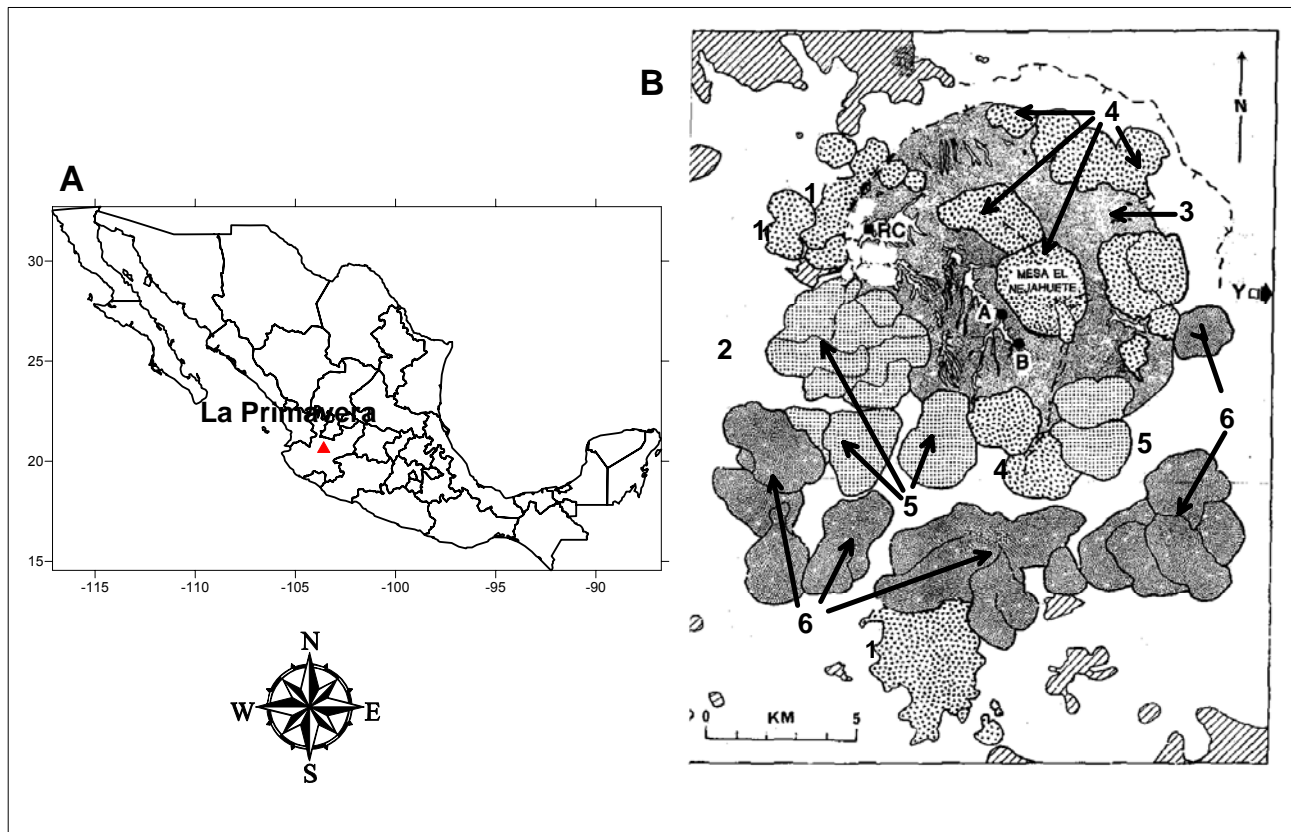


Figura 1.6. Ubicación del campo geotérmico de La Primavera, Jalisco (A) y localización de algunos pozos y manantiales (B) A=pozo PR-2; B=pozo PR-1; RC=Río Caliente. (1) lavas precaldera; (2) Toba tala; (3) sedimentos lacustres; (4) domos de 95,000 años; (5) domos de 75,000 años; (6) lavas de arco (Modificada de Mahood et al., 1983).

Características Estructurales

En La Primavera no existen rasgos topográficos que permitan delimitar fácilmente una caldera. Sin embargo, existe un acantilado de 30 m de altura y de forma curva que sigue al norte desde la Venta del Astillero hasta Ciudad Granja. En otras partes de La Primavera, no existen evidencias de campo para ubicar el límite de la caldera. Sin embargo, los domos riolíticos más meridionales han producido derrames que fluyen hacia la periferia de la

caldera, lo que indica que se formaron en el flanco de la zona levantada y fuera de la zona central hundida. La caldera de La Primavera se encuentra dentro de una de las dos depresiones que forman el Graben de Tépica-Zacoalco: la depresión Tequila-Guadalajara.

Las fallas que se observan en la zona no reflejan la dirección de los esfuerzos regionales y en particular, su distribución se restringe a la zona de la caldera, lo cual es evidencia de que el sistema de fallas y fracturamiento más joven se asocia a los procesos de máxima deformación del ciclo caldérico: el colapso y el resurgimiento.

La zona está afectada principalmente por fallas NW-SE, NE-SW y N-S, presentando manifestaciones termales en forma de fumarolas como en Cerritos Colorados, Las Barrancas, La Azufrera y El Nejahuete, así como los manantiales en Río Caliente (Villa et al., 1987).

Geología Local

El basamento de la columna estratigráfica de La Primavera es un cuerpo intrusivo granítico, el cual ha sido detectado durante la perforación del pozo PR-9 (JICA, 1989) a una profundidad de 2780 a 2986 m. En cortes del Río Grande se encuentran expuestas las rocas volcánicas más antiguas de la secuencia estratigráfica de la caldera. Esta es una secuencia de andesitas y tobas líticas miocénicas, llamada Vulcanitas Cordilleranas, las mismas que han sido consideradas como el basamento del CVTM en esta región (Gutiérrez-Negrin, 1988). Hace aproximadamente 145,000 años inicia la actividad de este centro volcánico, con el ascenso de magma hacia la superficie (Hernández-Lombardini, 1996), el cual crea un abombamiento, propiciando la aparición de dos zonas de fractura arqueadas a través de las cuales fluyeron los primeros domos y flujos de tipo riolítico (Gutiérrez-Negrin, 1991).

Aunque existen pocos datos para comprobar la existencia de una fase de levantamiento regional en el área de La Primavera antes de la emisión de la Toba Tala, la pendiente de 1 a 2° del depósito piroclástico puede considerarse como anterior a la erupción (Demant, 1978).

La Toba Tala se encuentra dividida en tres unidades:

Unidad I. Está conformada por la primera erupción la cual representa el 90% de la Toba Tala. Está distribuida en tres zonas principalmente: hacia el W se localiza más allá del poblado de Tala, cubre la zona NW de la ciudad de Guadalajara, al S no se observa su límite pero podría llegar al Cerro Totepec. (López-Hernández, 1991).

Unidad II. Es un horizonte de unos 10 m de espesor, caracterizado por contener una pómez fina de color blanco, con textura afírica, y otra pómez de color gris, más gruesa, con fenocristales aislados de cuarzo y sanidino. Tiene una apariencia compacta, probablemente producto de una mezcla de magmas (Mahood, 1981).

Unidad III. Tiene un espesor de 5 a 10 m, se encuentra formada por fragmentos de pómez blanca que contiene menos del 1% modal de cuarzo y sanidina en forma dispersa en una matriz de grano fino color rosa pálido. En muchos lugares, muestra intercalaciones de flujos de cenizas laminadas y depósitos de caída de gravedad (Hernández-Lombardini, 1996).

Composición química de fluidos

Algunos estudios, entre ellos los de Mahood (1981) y de Cruz (1998), muestran características geoquímicas e isotópicas del campo geotérmico de La Primavera (tabla 1.4).

Tabla 1.4. Comparación de la composición química e isotópica del pozo (PR-1) del campo geotérmico de La Primavera, Mahood (1981) y Cruz (1998). Los aniones y cationes están en mg/kg, δD y $\delta^{18}O$ en (‰) SMOW.

Referencia	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SiO ₂	Cl ⁻	B	Cl/B	pH	δD	$\delta^{18}O$
Mahood (1981)	650	105	0.8	0.01	597	851	131	6.49	8.2	0.7	-49.6
Cruz Casas (1998)	146	12	0.5	n.d.	350	368			5.5		

1.2.5 Caldera de Acoculco, Puebla, y manantiales cercanos

La zona geotérmica de la Caldera de Acoculco se localiza a 15 km de la Ciudad de Chignahuapan, entre los paralelos 19° 03' y 20° 00' de latitud norte y los meridianos 98° 03' y 98° 14' de longitud oeste (figura 1.7).

El clima predominante en la zona de estudio es subhúmedo templado con lluvias en verano. La vegetación está constituida por bosques de pinos y encinos principalmente.

Las manifestaciones termales existentes en la zona de estudio afloran entre las cotas 1880 a 2850 msnm, en un área de 300 km² aproximadamente. Tello (1986) encontró que las temperaturas superficiales de los manantiales muestreados varían de 16°C a 49°C, mientras que en un pozo perforado en la caldera se registra una temperatura de ~ 300 °C. Una característica del sistema hidrotermal es que no existe agua en el yacimiento, solamente existe roca seca, pero existen manantiales en la superficie. Si tomamos en cuenta la temperatura, podemos decir que el agua de los manantiales es agua meteórica que se infiltró recientemente y que interactuó con gases de probable origen geotérmico.

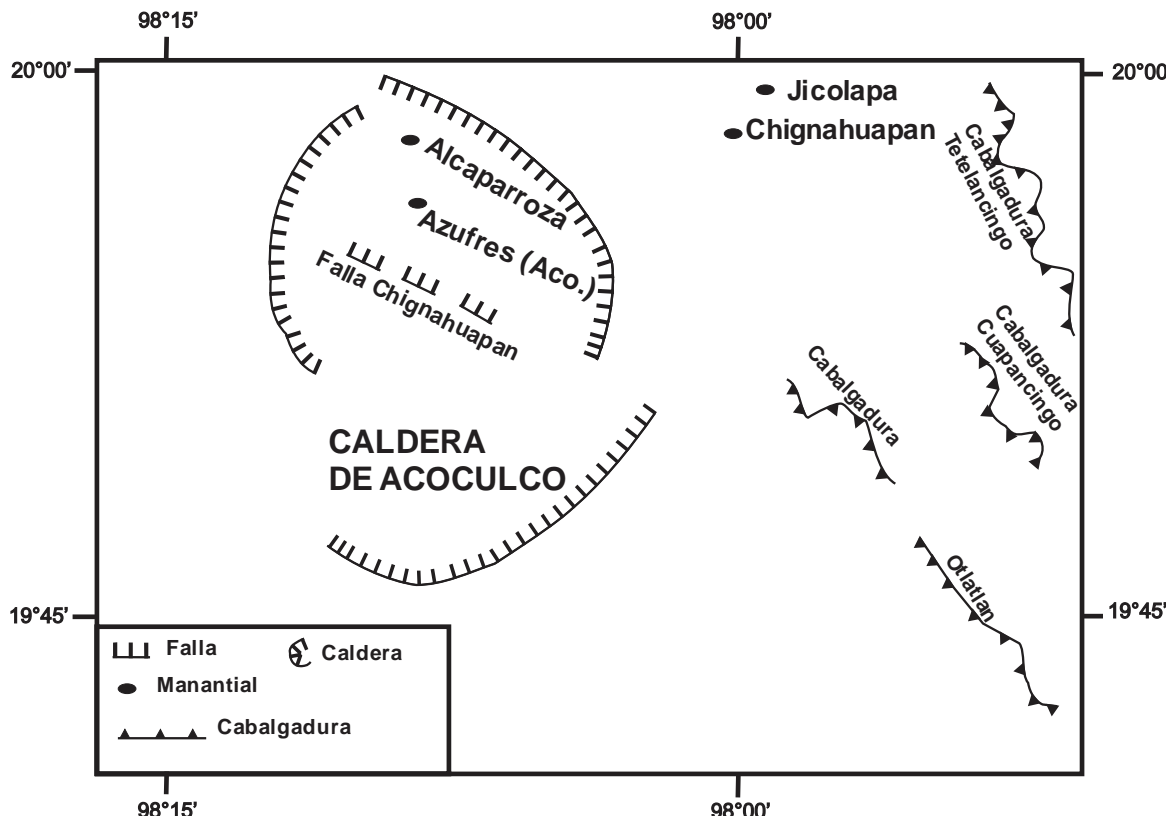


Figura 1.7. Ubicación de la Caldera de Acoculco (Puebla).

Características geomorfológicas

La porción occidental de la zona geotérmica de la Caldera de Acozulco se caracteriza por presentar una morfología dómica joven, medianamente disectada por corrientes que presentan un patrón de drenaje radial. Al E de la zona la morfología es de formas muy disectadas por las corrientes, las que forman un patrón de drenaje subparalelo-rectangular, fiel reflejo de las rocas plegadas del basamento en esta localidad (De la Cruz et al., 1986).

Los contrastes morfológicos que se observan en la zona son notables y corresponden a dos provincias fisiográficas que son: la Sierra Madre Oriental y el CVTM. Las rocas de la Sierra Madre Oriental presentan sierras y valles alargados de crestas sub-redondeadas en dirección NW-SE para esta localidad; por el contrario, las rocas del CVTM forman mesetas, promontorios dómicos y grandes estratovolcanes que sobresalen por sus formas recientes (De la Cruz et al., 1986).

Geología Local

Las rocas que afloran alrededor de la zona estudiada son sedimentarias y volcánicas. Las rocas sedimentarias corresponden principalmente a calizas de la Sierra Madre Oriental, la mayoría de ellas del Cretácico y Jurásico; estas rocas afloran al NE y E de la zona estudiada. En general, las rocas se encuentran muy plegadas y dislocadas por fallas laterales y cabalgaduras, como consecuencia de los esfuerzos compresivos originados durante la Orogenia Laramide (De la Cruz et al., 1986).

Sobreyaciendo discordantemente las rocas sedimentarias se encuentran rocas volcánicas representadas por andesitas, riolitas y productos piroclásticos asociados a las mismas, cuyas edades se estimaron del Mioceno al Cuaternario; esta relación estratigráfica se puede observar en la porción oriental de la zona estudiada y, en general, en los límites del CVTM con la Sierra Madre Oriental (De la Cruz et al., 1986).

Las rocas volcánicas de la Caldera de Acozulco incluyen la riolita Acozulco (1.7 ± 0.4 - 1.36 ± 0.04 ; Ma edad K-Ar), la Dacita Cruz Colorada, el Basalto Cuautelolulco y la Ignimbrita-riolítica Acozulco (1.4 ± 0.2 Ma; edad K-Ar) cuya erupción resultó en el colapso, la actividad

continuó con el emplazamiento de domos a lo largo de la estructura circular. Uno de estos domos en la ribera sur, llamado Tecoloquillo, fue acompañado por pequeñas erupciones de flujos piroclásticos que formaron la Toba Tecoloquillo (López-Hernández et al., 2009). El interior de la caldera se llenó parcialmente con sedimentos lacustres (López-Hernández et al., 2009).

Esta porción del CVTM corresponde al sector centro-oriental del mismo, y la zona termal se ubica al norte y fuera del valle de Puebla, que se caracteriza por contener un relleno de material lacustre del Plioceno, sobre el que se desarrolló el estratovolcán La Malinche durante el Cuaternario (Demant, 1978).

Composición química de fluidos

El carácter geoquímico de los manantiales de la Caldera de Aocolco es adquirido al interactuar el agua de reciente infiltración con gases de origen geotérmico (Tello, 1986) (tabla 1.5).

Tabla 1.5. Composición química del manantial de la Caldera de Aocolco. Los gases (gas burbujeante) están en mol %, los aniones y cationes están dados en mg/kg.

Referencia	pH	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	SiO ₂	Cl ⁻	B	Cl/B	H ₂ S	CO ₂	H ₂	CH ₄
Tello (1986)	6	123	28	99	29	297	31	37	167	0.22	4.1	94.6	0.0016	0.03

1.2.6 Chignahuapan, Puebla

Chignahuapan se halla en la boca de la Sierra Madre Oriental y se localiza a 110 km de la Ciudad de Puebla, en la Sierra Norte de Puebla (figura 1.7). La Sierra Norte de Puebla representa el extremo meridional de la provincia geológica y fisiográfica de la Sierra Madre Oriental. Chignahuapan se localiza a 3 km al oriente del pueblo del mismo nombre y brota en calizas sobre el cauce del río Axajalpan, muy cerca del contacto con las rocas andesíticas del Mioceno y Plioceno.

Las estructuras locales más importantes están relacionadas con la Caldera de Acoculco, cuya formación se debe a fenómenos volcánicos de extrusión de considerables volúmenes de material piroclástico, y a etapas posteriores de emplazamiento y ascenso de cuerpos magmáticos en el subsuelo (De la Cruz et al., 1986; Tello, 1986).

Las estructuras regionales que tienen influencia en la zona corresponden a los alineamientos tectónicos de la Sierra Madre Oriental, que presentan una orientación NE-SW. Dos de estos alineamientos se encuentran en las rocas sedimentarias al E de la zona; uno de ellos es el cauce del río Axajalpan que, al parecer, constituye una zona de debilidad profunda que permite que broten sobre su cauce algunos manantiales entre Chignahuapan y Zacatlán; una diferencia de elevación de 500 m entre las calizas de ambos márgenes del río corresponde al salto de falla. Paralelo al río Axajalpan y al W del mismo se infiere otra estructura regional de importancia evidenciada por el alineamiento de aparatos volcánicos y cráteres de explosión (De la Cruz et al., 1986).

Las estructuras NW-SE que caracterizan a la Sierra Madre Oriental no se observan en superficie; sin embargo, se observa un alineamiento de conos cineríticos con esta orientación entre Chignahuapan y Zacatlán, y de pequeñas fracturas que pueden ser reflejo de estas estructuras regionales (De la Cruz et al., 1986; Tello, 1986). Algunas características geoquímicas del manantial Chignahuapan se muestran en la tabla 1.6.

Tabla 1.6. Composición química del manantial de Chignahuapan. Los aniones y cationes están dados en mg/kg.

Referencia	Cl/B	pH	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SiO ₂	Cl ⁻	B	SO ₄ ²⁻	HCO ³⁻
Tello 1986	36.87	6.5	95	14	173	30	24	118	3.2	39	831

1.2.7 Alcaparroza, Puebla

Las principales zonas de alteración hidrotermal se localizan dentro del rasgo circular exterior de la Caldera de Acoculco, la cual se localiza a 15 km de la Ciudad de Chignahuapan, entre los paralelos 19° 03' y 20° 00' de latitud norte y los meridianos 98° 03' y 98° 14' de longitud oeste (fig. 1.7). En estas zonas la alteración consiste de caolinización y

silicificación. En la Alcaparroza se observan, además, depósitos de sínter, azufre y pirita (De la Cruz et al., 1986).

La ausencia de anomalías de temperatura superficial en las zonas de alteración y la presencia de mofetas indica que en un pasado reciente existió termalismo en la zona; por otra parte, las mofetas indican que la fuente de calor o cámara magmática se encuentra aún caliente en el subsuelo. La presencia de mofetas y la ausencia de termalismo en las zonas de alteración podrían explicarse de la siguiente manera: el emplazamiento de magma en la última etapa ácida a niveles someros produjo las zonas de alteración en la Caldera de Acoculco; la posterior salida del magma hacia las zonas de debilidad o de fracturamiento en la periferia de la caldera ocasionó que la fuente de calor se profundizara. Sin embargo, los gases habrían continuado su ascenso hacia la superficie por conductos permeables representados por las estructuras o rasgos anulares (De la Cruz et al., 1986). Algunas características geoquímicas de Alcaparroza se muestran en la tabla 1.7.

Tabla 1.7. Composición química del manantial de Alcaparroza. Los gases (gas burbujeante) están en mol %, los aniones y cationes están en mg/kg.

Referencia	pH	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	SiO ₂	Cl ⁻	B	Cl/B	CO ₂	H ₂ S	H ₂	CH ₄
Tello 1986	3.7	15	4.8	50	10	331	32	17	2	8.5	94.2	2.49	0.006	1.8

1.2.8 Otras áreas geotérmicas muestreadas en este trabajo

1.2.8.1 Pathé, Hidalgo

La explotación de la energía geotérmica en México se inició en Pathé, una localidad del Estado de Hidalgo, la cual se encuentra aproximadamente a 130 kilómetros de la Ciudad de México (figura. 1.8). Debido al éxito de las primeras perforaciones, se decidió instalar una planta piloto de 3.5 MW. Esta unidad inició su operación en el mes de noviembre de 1959.

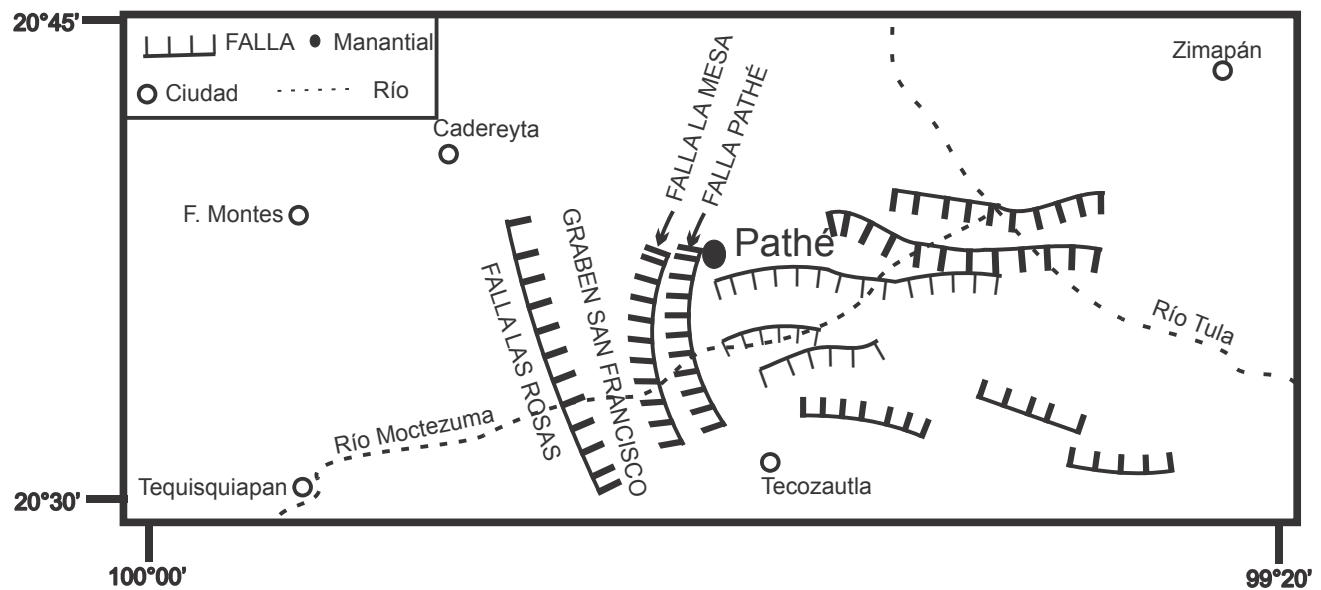


Figura 1.8. Ubicación del manantial Pathé (Modificado de Carrillo Martínez, 1998).

En Pathé se perforaron 17 pozos. Sin embargo, nunca fue posible obtener suficiente vapor para generar más de 600 kW. La planta se mantuvo generando hasta 1973.

El campo geotérmico de Pathé está localizado en una secuencia volcánica del Mioceno Tardío al Plioceno afectada por fallamiento normal activo. El fallamiento N-S define la fosa tectónica de San Francisco, con desplazamientos verticales de alrededor de 30 m, incrementándose hasta 180 m en el subsuelo. Estas rocas neógenas están intrusionadas por numerosos diques de dirección E-W y troncos de rumbo N-S (Carrillo Martínez, 1998).

1.2.8.2 Apaseo el Alto, Guanajuato

Apaseo El Alto, Guanajuato, se ubica junto a la caldera de Apaseo. Esta se ubica a 40 km al SW de la ciudad de Querétaro (figura 1.9). La caldera se desarrolló entre 6 y 5 Ma (edades preliminares ^{40}Ar - ^{39}Ar y K-Ar) (Aguirre Díaz et al., 2000a). E incluye una secuencia piroclástica con más de 60 m de espesor en sus facies proximales, compuesta de ignimbritas con brechas líticas de rezago señalando la caldera de Apaseo como fuente, intercaladas con depósitos tipo surge y pómez de caída, cuya distribución extracaldera ha sido parcialmente

determinada. Una ignimbrita intracaldera, endurecida por soldamiento y denominada ignimbrita Huapango, fue fechada en 5.3 ± 0.5 Ma ($^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$) (Aguirre Díaz et al., 2000a). El manantial Apaseo el Alto es un manantial de aguas hirviendo. En la zona se encuentran dos descargas, una que forma un río de aguas hirviendo, con una descarga > 5 l/min, y otra que es aprovechada por un pequeño balneario.

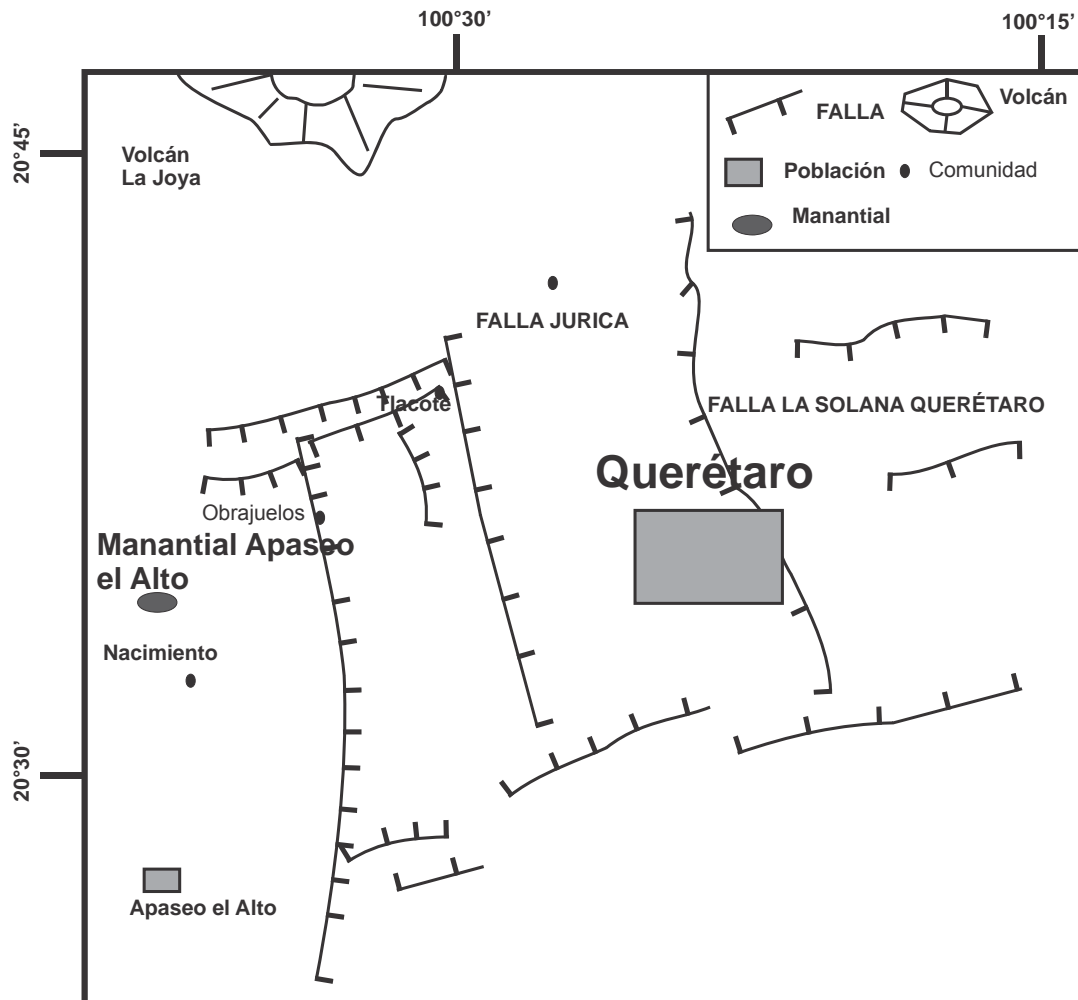


Figura 1.9. Ubicación del manantial Apaseo el Alto (Modificado de Aguirre-Díaz et al., 2000).

1.2.8.3 Manantiales cercanos al Graben de Chapala (San Pedro Itzicán, Cosala, San Marcos, Atotonilco, Ixtlán de los Hervores, Los Negritos)

Rosas-Elguera et al. (1997) designan como Grupo Chapala (Mioceno Tardío–Plioceno Temprano; 6.2–3.5 Ma) a una sucesión de rocas de composición muy variable, desde series calcialcalinas a alcalinas con rocas basáltico-andesíticas. Durante el Plioceno Tardío se emplazaron en el extremo occidental del Lago de Chapala (Rosas-Elguera et al., 1997) volcanes (domos) de lava y tipo escudo y se desarrolló una tectónica en extensión a lo largo del eje axial del actual Lago de Chapala, dando lugar al depósito de una secuencia volcano-sedimentaria integrada por una alternancia de sedimentos lacustres con diatomeas y de depósitos piroclásticos de ceniza y de pómez. Esta secuencia fue denominada “Chapala beds” por Palmer (1926) y “Chapala Formation” por Downs (1958). Rosas-Elguera *et al.* (1997) restringen el nombre de Formación Chapala a la secuencia volcano-sedimentaria basculada al NE que aflora en las porciones central y occidental de la ribera N del Lago de Chapala, cuya edad es menor que 3.4 Ma (Delgado, 1992; Zarate et al, 2005). La figura 1.10 muestra algunas manifestaciones termales cercanas al lago de Chapala y otros sitios de muestreo.

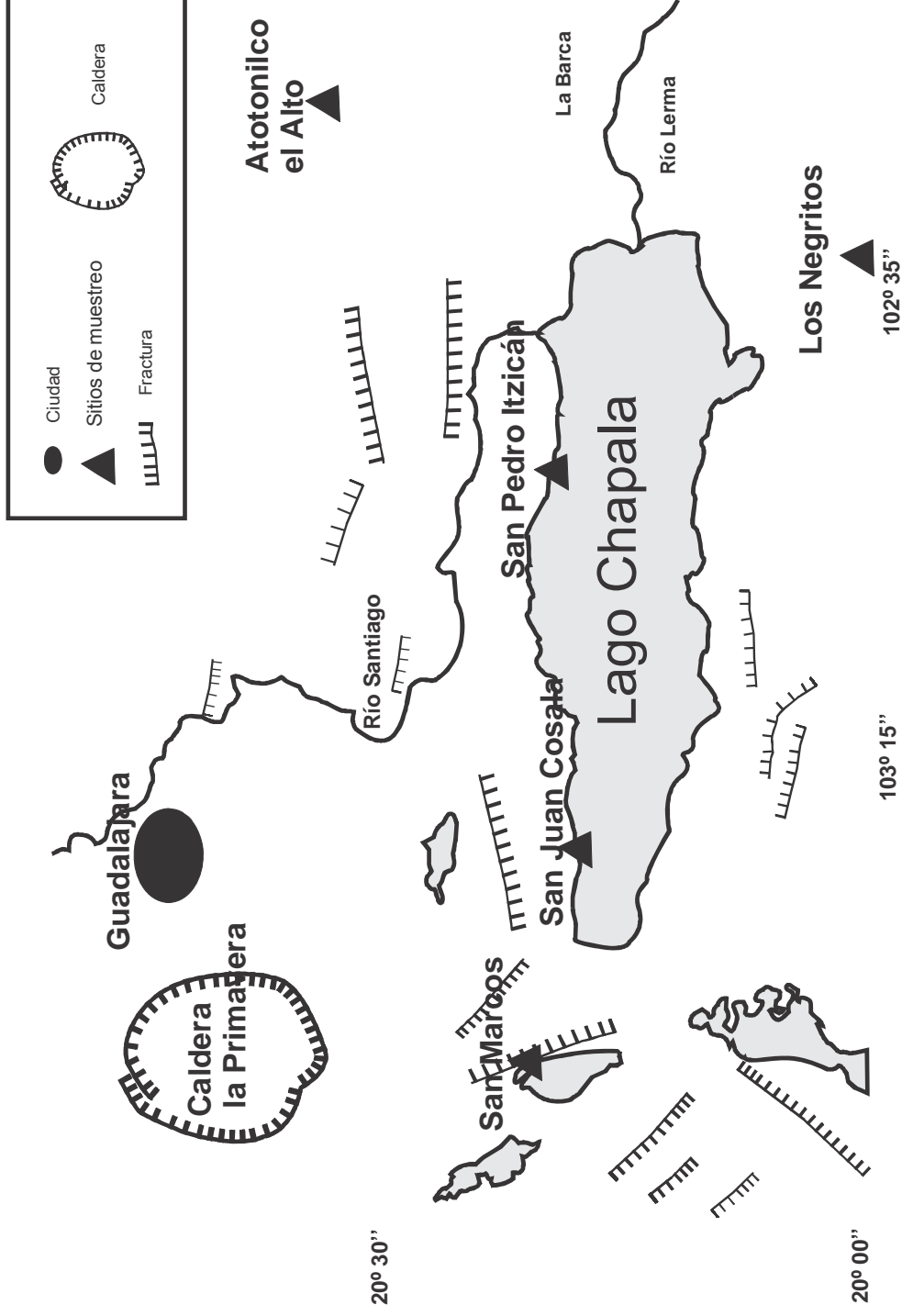


Figura 1.10. Manifestaciones termales cercanas al Lago de Chapala.

1.3 Estudios sobre Elementos traza en fluidos hidrotermales

Pocos estudios sobre elementos traza y tierras raras se han hecho en fluidos hidrotermales, principalmente se han llevado a cabo estudios que muestran el contenido de elementos traza y Tierras raras en rocas, y pocos autores han reportado datos de un número limitado de elementos traza en agua (ver abajo).

En la mayoría de los estudios que se han llevado a cabo sobre elementos traza en zonas geotermales, se basan en el análisis de elementos traza en rocas y cortes de perforación, algunos de estos estudios presentan análisis de elementos traza en agua, pero no los utilizan directamente para hacer una interpretación del comportamiento de interacción agua-roca. Por ejemplo algunos estudios que presentan análisis de elementos traza en agua son:

Christensen et al. (1983) presentan datos de Sr, Ba, Mn, Cu, Pb, Zn, As, Be, B y Ce en aguas de manantiales termales de Roosevelt, Utah, ellos utilizan los datos de elementos traza en cortes de pozo, rocas superficiales y suelos, junto con elementos traza en agua para hacer un diagrama tridimensional de la distribución de elementos traza.

Valentino y Stanzione (2003) presentan B, Hg, As, Pb, Tl, Fe, Al, Sr, Li y Rb en aguas de manantiales termales y pozos geotérmicos del campo geotérmico de Phlegraean Fields en Nápoles, Italia. En este estudio utilizan los elementos traza, junto con elementos mayores como el Cl, para poder hacer una interpretación, utilizando relaciones Cl/As , Pb and $(Cl/10 + SO_4^{2-})$. Ellos pudieron definir un modelo de distribución del agua termal profunda del campo Flegreo.

Kikawada et al. (2004) presentan datos sobre As y B en aguas termales de Bandaiko, Japón. El estudio se basa en la determinación de As y B por el método de activación de neutrones, y no utilizan estos resultados para hacer alguna interpretación geoquímica. Los resultados presentados se constituyen de razones y observaciones que definen al método de activación de neutrones como un buen método para analizar a estos dos elementos.

Otros estudios (p.e., Moller et al., 2009) presentan análisis de algunos elementos traza como As, Sb y B en aguas de pozos del campo geotérmico de Piancastagnaio, Italia. El estudio se basa en el fraccionamiento vapor/liquido de elementos mayores, Tierras raras e

litrio (REY, por sus siglas en inglés) en sistemas hidrotermales con ebullición. Ellos encontraron que los factores de partición vapor/líquido de REY en el estudio de fluidos geotérmicos ricos en CO₂ son más altos que los de Na, K.

Uno de los trabajos que reportan datos de elementos traza en agua es el que realizaron González-Partida et al. (2005), en este trabajo se reportan concentraciones de Rb, Cs y As (Tabla 1.8), y en Birkle et al. (2010) se presentan datos de As en un gran número de pozos.

Tabla 1.8. Elementos traza (Rb, Cs y As) en aguas de pozos del campo geotérmico de Los Azufres, concentración en mg/l (González-Partida et al., 2005).

	Az-1	Az-9	Az-22	Az-28	Az-51	Az-62
Rb	6.8	5.2	4.2	5.4	2.8	3.9
Cs	4.3	7.5	5.9	5.8	2.4	5.6
As	32.2	15.5	45.7	23.3	17.2	27.3

En Arellano et al. (2003) se presentan datos de As en 5 pozos de Los Humeros, en Birkle et al. (2010) se presentan un gran número de datos de As en pozos de Los Humeros.

En algunos trabajos podemos encontrar análisis de algunos elementos traza como en los hechos por Aiuppa et al. (2000), en donde se estudian las aguas subterráneas de la Isla Vulcano, Italia. Hedenquist, (1991), presenta datos de Waiotapu una zona geotermal ubicada en Nueva Zelanda. Henley y Ellis, (1983), presentan datos de Ruapehu un lago cratérico en Nueva Zelanda, de Otake un sistema geotérmico en Japón, Broadlands un campo geotérmico ubicado en Nueva Zelanda y Hveragerdi una zona geotérmica ubicada en Islandia. Pauwels et al. (1993), presentan datos de fluidos profundos (2870 m) en el Alto Rin, los fluidos tienen una temperatura media de 120-150° C. Shanks III y Bischoff, (1977), presentan datos de la zona del Mar Rojo (Atlantis II), esta agua recircula del mar y adquiere altos niveles de salinidad por interacción con evaporitas del Mioceno y posteriormente se calienta a temperaturas superiores a 200° C por la interacción con las rocas intrusivas de la zona del rift. Ellis y Mahon, (1977), presentan datos del Valle Imperial, una zona geotérmica

en donde las aguas presentan una alta salinidad y una temperatura de 250° a 350°C. (Tablas 1.9, 1.10,).

Tabla 1.9. Elementos traza y mayores en sistemas geotérmicos, concentración en mg/kg; Temp. (°C) ((a) Aiuppa et al., 2000, (b) Hedenquist, 1991, (c y d) Henley y Ellis 1983.

Sitio	muestra en mg/kg	pH	Temp.	Na	K	Ca	Mg	Cl	SO4	Al	Fe	Mn	Sr	Ba	Li	Rb	Cs
Vulcano	Martello (a)	6.7	75.8	1392	458	25	32	944	1521	0.007	0.038	0.253	1.79	0.028	0.268	1.363	0.015
	Martello (a)	6.7	74	1392	512	49	7	1014	1535	0.01	0.228	0.393	2.48	0.034	0.237	1.847	0.013
	Bartolo (a)	6.8	87.4	1735	498	203	128	2037	2243	0.01	1.835	2.919	4.76	0.2	0.514	2.401	0.031
Waiotapu	N. Waiotapu Pub (b)	7.2	96	314	34	11	0.06	482	86	0.26	--	--	--	--	2.8	0.4	0.5
	SE. Waiotapu (b)	7.6	82	356	25.8	10.3	0.06	509	131	--	--	--	--	--	3.3	0.37	0.53
	Hveragerdi Pozo G3 (c)	9.6	216	212	27	1.5	--	--	--	--	0.1	--	--	--	0.3	0.04	0.02
	Otake Pozo 7 (c)	8.4	200	846	105	9.9	0.02	--	--	--	0.05	--	--	--	4.5	1.8	0.7
Acidos	Broadlands Pozo 13 (c)	8.6	260	980	200	2.4	0.02	--	--	--	--	--	--	--	12.6	2.2	1.3
	R.B. Hakereteke (b)	2.2	99	32	6.6	4	0.8	6	338	0.34	--	--	--	--	0.08	0.01	0.01
	L.B. Hakereteke (b)	2.5	74	118	23	12	1.8	176	340	4.1	--	--	--	--	1.3	0.22	0.16
	Venus Pool (b)	3.7	48	370	31	6.9	0.4	562	154	1.1	--	--	--	--	3.6	0.35	0.49
	Matsao (d)	2.4	245	5490	900	1470	131	13400	350	--	220	42	--	--	26	12	9.6
Nueva Zelanda	Ruapehu, Crater Lake (d)	1.2		740	79	1200	1030	9450	10950	--	900	34	--	--	1.6	0.4	0.1

En Michard, (1990) encontramos datos de manantiales termales con temperaturas de 80° a 120°C en seis zonas graníticas de Europa (tabla 1.11). La relación Na_i/E_i nos sirve como método de normalización con el cual podemos comparar la movilidad y el comportamiento de los elementos (E_i) con respecto al sodio (Na) y al ambiente geológico en el que se encuentran estos fluidos. Las sales de Na se encuentran clasificadas dentro de los compuestos con alta solubilidad, algunos ejemplos son ($NaCl$, Na_2CO_3).

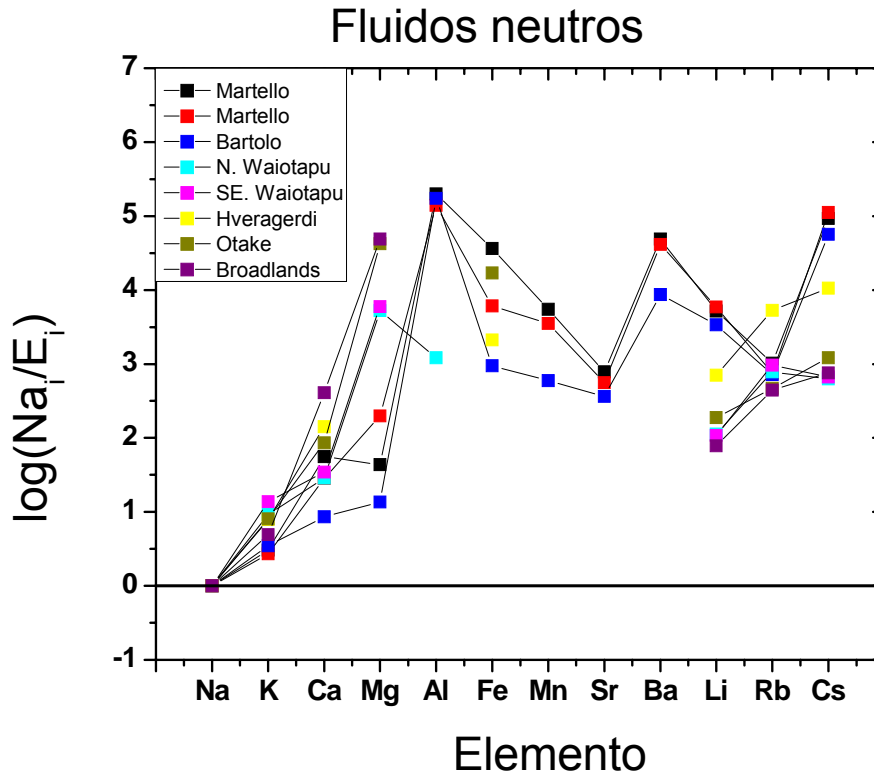


Figura 1.11. Elementos traza y mayores para sistemas hidrotermales, fluidos neutros (donde E_i - concentración de elemento i , y Na_i es la concentración de sodio). Datos Martello, Bartolo, Aiuppa et al., 2000, N. Waiotapu Pub-SE. Waiotapu Hedenquist, 1991, Hveragerdi Pozo G3- Otake Pozo 7- Broadlands Pozo 13-Henley y Ellis 1983.

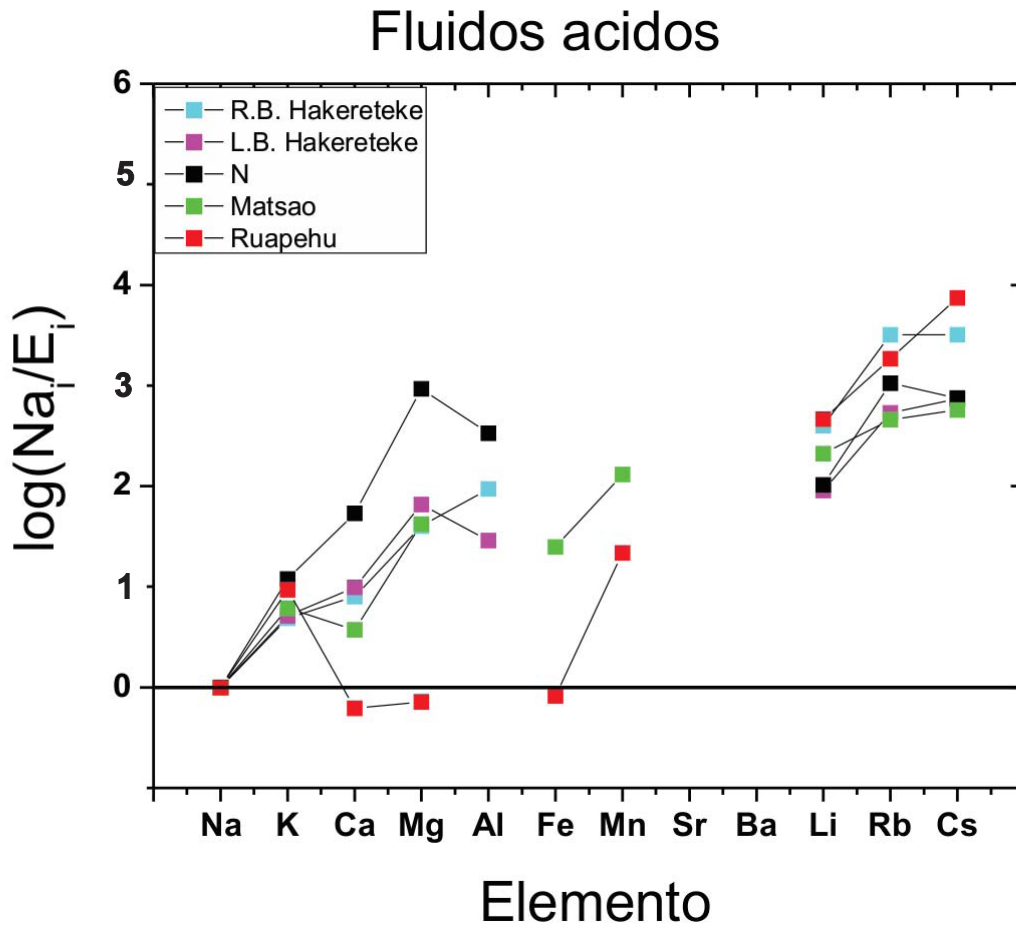


Figura 1.12. Elementos traza y mayores para sistemas hidrotermales, fluidos ácidos (donde E_i - concentración de elemento i, y Na_i es la concentración de sodio). Datos R.B. Hakereteke, L.B. Hakereteke, Venus Pool, Hedenquist, 1991, Matsao, Ruapehu, Crater Lake, Henley y Ellis 1983.

Tabla 1.10. Elementos traza y mayores en salmueras y en fluidos geotérmicos en cuencas sedimentarias, concentración en mg/kg, Temp. (°C), ((a) Pauwels et al., 1993, (b) Shanks III y Bischoff, 1977, (c) Ellis y Mahon 1977).

	Sitio	muestra en mg/kg	pH	Temp.	Na	K	Ca	Mg	Cl	SO4	Fe	Mn	Sr	Ba	Li	Rb	Cs	
Salmueras, Fluidos profundos	Soutz-sous-Forêts	KS228 (a)	5.8	--	28200	3320	6730	150	58500	215	232	--	480	12.3	123	25.1	15.7	
		KD005 (a)	5.2	--	27200	3210	6760	145	57000	205	53	--	--	12	122	--	--	
		KD006 (a)	5	--	28000	3280	6960	152	58100	220	7.5	--	--	--	12.5	126	28.8	12
		KD007 (a)	5.1	--	27900	3400	6930	152	58500	225	30	--	--	--	12.5	126	--	--
		4616 (a)	5.5	--	27800	3450	8400	140	60900	240	275	--	--	440	10	148	39	13.3
Salmueras, Fluidos profundos	Atlantis II	salmuera profunda de menor masa (b)	--	--	92600	1870	5150	764	2E+05	--	81	82	--	0.9	4.4	--	--	
		capa profunda de salmuera superior (b)	--	--	46900	1070	2470	1190	80040	--	0.2	82	--	--	--	--	--	--
	Salton sea	S2-14 (c)	--	250	54800	17700	28500	49	2E+05	10	1710	1500	421	210	209	--	--	
Fluidos geotérmicos en cuencas sedimentarias	Imperial	L2-28 (c)	--	--	50466	9555	18140	299	1E+05	--	3219	985	1500	2031	252	--	--	

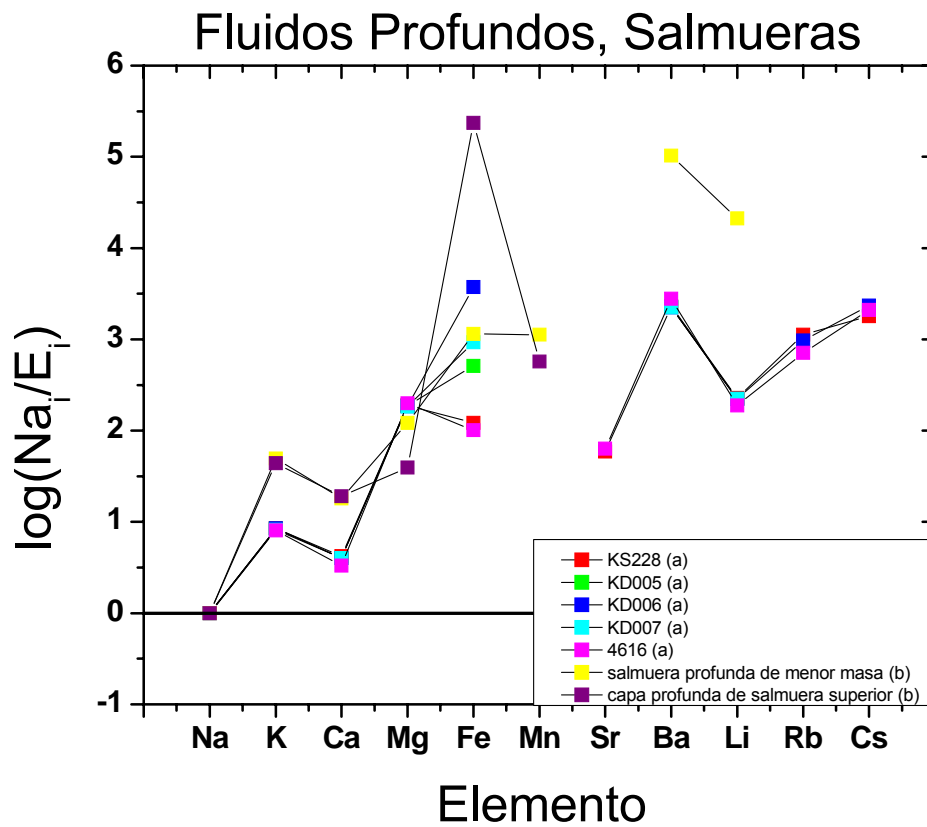


Figura 1.13. Elementos traza y mayores para salmueras, fluidos profundos (donde E_i - concentración de elemento i , y Na_i es la concentración de sodio). Datos KS228, KD005, KD006, KD007, 4616, Pauwels et al., 1993, salmuera profunda de menor masa capa profunda de salmuera superior, Shanks III y Bischoff, 1977.

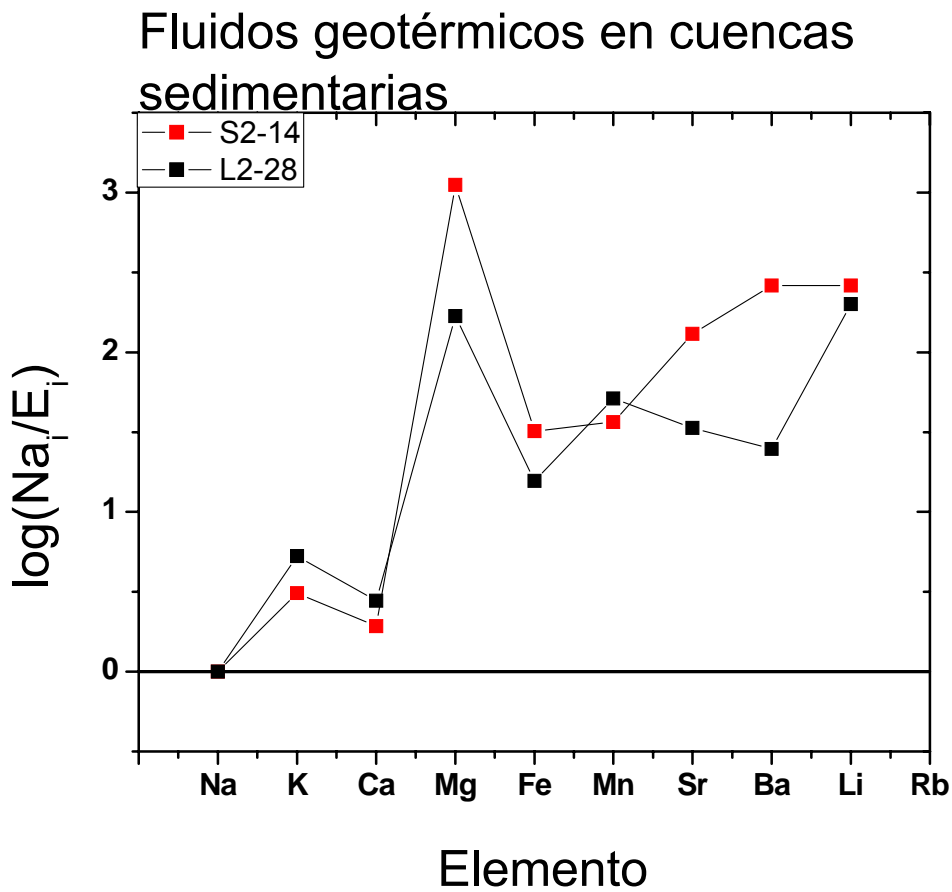


Figura 1.14. Elementos traza y mayores para fluidos geotérmicos en cuencas sedimentarias (donde E_i - concentración de elemento i , y Na_i es la concentración de sodio). Datos S2-14, L2-28, Ellis y Mahon, 1977.

Tabla 1.11. Elementos traza y mayores en aguas profundas calientes de áreas graníticas, concentración en mg/kg; Temp. (°C) (Michard, 1990).

Aguas profundas calientes de áreas graníticas		Temp.	Na	K	Ca	Mg	Li	Cl	SO ₄	Rb	Cs	Sr	Ba	As	Mn	Fe	
Zona	Sitio	115	64.3	2.6	1.6	0.0049	0.09	9.9	23.0	0.0359	0.0191	0.0263	0.007	0.0037	0.0004	0.002	
		113	64.3	2.6	1.7	0.0049	0.09	8.2	22.1	0.0342	0.0181	0.3505	0.005	0.0037	0.0003	0.003	
		83	41.3	1.0	2.2	0.0049	0.05	3.9	0	0	0.012	0.0086	0.0166	0.008	0.0269	0.0003	0.005
		85	41.3	0.9	2.2	0.0049	0.05	3.9	0	0	0.012	0.0086	0.0166	0.008	0.0172	0.0003	0.001
		121	49.4	2.3	1.4	0.0049	0.08	13.5	13.4	0.041	0.0309	0.028	0.006	0.0097	0.0002	0.002	0.002
Alpes, Francia-Italia	Sitio	121	82.7	3.7	4.0	0.0049	0.17	31.9	62.4	0.0769	0.0637	0.0657	5E-04	--	0.0003	0.004	
		125	632	29.7	61.3	0.1944	2.15	1081.2	28.8	0.5812	0.2525	2.1029	0.002	--	0.0035	0.017	
		125	418.2	19.5	30.5	0.0729	1.37	712.5	28.8	0.3504	0.1541	1.2267	0.001	--	0.0015	0.012	
		125	226.4	11.5	6.8	0.0122	0.69	301.3	28.8	0.2051	0.1063	3.9429	9E-04	--	0.0005	0.009	
Bulgaria	Sitio	51	41.4	0.5	2.4	0.0146	0.03	4.43	25.9	0.0024	0.0007	0.028	--	0.0015	0.0003	0.017	
		55	85.0	0.9	1.6	0.0194	0.06	5.8	94.1	0.0028	0.0003	0.0762	--	0.0005	0.0003	0.012	
		97	174.6	5.7	9.5	0.0608	0.17	18.6	265.9	0.0291	0.0226	0.2453	--	0.0004	0.0058	0.013	

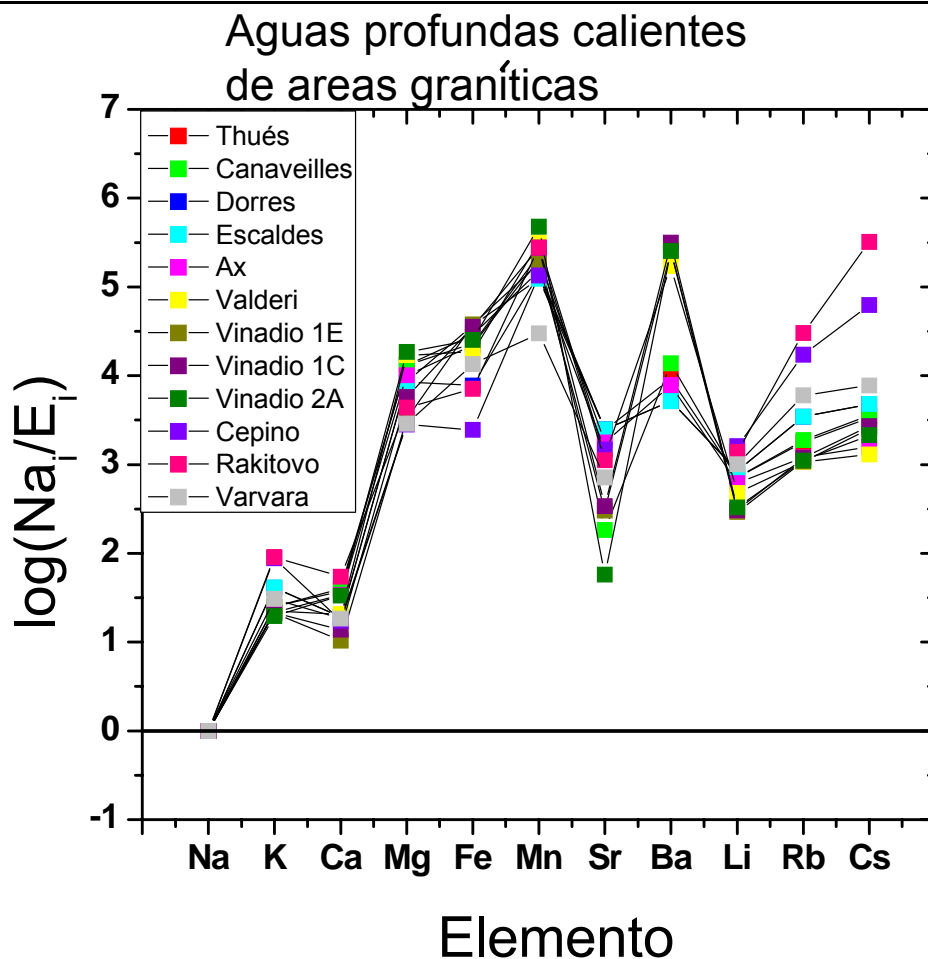


Figura 1.15. Elementos traza y mayores para aguas profundas calientes de áreas graníticas (donde E_i - concentración de elemento i , y Na_i es la concentración de sodio). Datos por Michard, (1990).

1.4 Estudios sobre tierras raras en fluidos hidrotermales

Michard y Albarede, (1986) presentan concentraciones de REE en soluciones de los respiraderos hidrotermales de la cordillera del Pacífico oriental y en campos geotérmicos del Tíbet y Bulgaria, ellos encontraron que la alcalinidad parece aumentar la solubilidad de REE pesadas, pero no mucho más de lo que la actividad hidrotermal podría extraer de la roca.

Johannesson et al, (1996) encontró que los iones metálicos libres (Ln^{3+} , Ln = serie de lantánidos) son la forma dominante de las REE disueltas en ácido y aguas hipersalinas subterráneas y que las especies de iones metálicos libres aumentan cuando aumenta la fuerza iónica. El ión sulfato es el ion inorgánico acomplejante dominante en estas aguas y el

complejo de sulfato (es decir, LnSO_4^+) sigue al ion metálico libre (Ln^{3+}) como la segunda forma más importante de REE disuelta en las aguas subterráneas ácidas hipersalinas. Los complejos de cloruro y fluoruro (LnCl^{2+} y LnF^{2+}), por otra parte, son mucho menos importantes. Los patrones de REE normalizado-esquistos (Johannesson et al., 1996) para las aguas subterráneas ácidas, hipersalinas, suelen exhibir enriquecimientos en las MREEs al igual que las aguas ácidas frescas del Lago Colour, en la isla Axel Heiberg, Territorios del Noroeste, Canadá.

El desarrollo de estos enriquecimientos de REE como función de la existencia de coloides orgánicos ricos en Fe o complejación de las REE con iones fosfato ha sido descartado por el bajo pH de estas aguas. En cambio, la disolución por las aguas ácidas de Fe-Mn de revestimiento o partículas en suspensión o reacciones sólido-líquido entre estas fases o fases secundarias dentro de los materiales del acuífero, así como la formación de complejos de sulfato es el mecanismo más probablemente responsable de los enriquecimientos de MREE.

En Lewis et al. (1997) podemos ver que las concentraciones de REE y patrones de roca volcánica fresca y alterada, de fluidos hidrotermales sulfatado-ácido y sulfatado-clorurado-ácido, y sus depósitos hidrotermales asociados del Parque Nacional de Yellowstone reflejan una serie de procesos. Las REE son claramente móviles en las circunstancias adecuadas durante la interacción agua-roca. La comparación de los niveles de REE en roca fresca y alterada muestra que en general las REE se han removido, con la excepción del Eu, que se ha desvinculado de la serie y enriquecido en la roca alterada, probablemente como resultado del intercambio de iones o de procesos de adsorción.

Las REE son fácilmente liberadas en la solución durante la disolución de minerales y/o de vidrio de rocas riolíticas en el entorno cercano a la superficie por la circulación de un fluido de bajo pH. La disolución preferencial de Eu a partir de las rocas volcánicas es sugerida por las anomalías positivas de Eu en los patrones de REE del sistema fluido/roca donde el Eu divalente no es probable que se presente cerca de la superficie, en bajo pH, y medio ambiente oxidante. Hay cierta tendencia para la ΣREE de las concentraciones a ser mayores en fluidos geotérmicos con pH más bajo, pero no hay una sola variable principal (por ejemplo, la concentración de un determinado ligando) que controle los niveles de REE

en las aguas sulfatadas-ácidas del Parque Nacional Yellowstone, EUA. No es poco el fraccionamiento de las REE en la interacción agua/roca, como se muestra en los patrones de REE ($\text{agua}_{(\text{fluidos hidrotermales})}/\text{roca}_{(\text{Lava Creek Tuff})}$), lo que indica que el principal agente acomplejante puede ser el sulfato, o que la movilidad de REE no ha sido aumentada por la presencia de agentes formadores de complejos. Las variaciones estacionales en las concentraciones de REE en los fluidos geotérmicos en gran parte son resultado de dilución variable de los fluidos por agua meteórica superficial.

La evidencia presentada en paginas previas indica (1) que el pH es el principal factor que afecta la capacidad de una fase fluida para movilizar y transportar las REE, (2) que la presencia de agentes acomplejantes no es importante (a menos que el agente acomplejante principal sea sulfato), pero que la presencia de material coloidal es importante, y (3) que el Eu puede ser fácilmente desacoplado de la serie restante de REE.

El pH más bajo ($\text{pH}=2$) fue encontrado en el Monument Geyser Basin (MGB) y Sylvan Springs en el área de Gibbon Geyser Basin (GGB), en estos sitios, también se tienen dos de las mayores concentraciones de ΣREE (320 y 1133 nmol/kg).

Bau et al. (1998) encontraron en un estudio hecho en el manantial Nishiki-numa, Hokkaido, Japón, que la característica más llamativa de esta agua rica en Fe, es la gran abundancia de oxígeno disuelto y elementos de tierras raras (ΣREE : 385 nM.) e Y (281 nM). Los patrones de REE e Y normalizados a condrita (CN por sus siglas en ingles Chondrite-normalized) (REY_{CN} ; Y insertado entre Dy y Ho) muestran una fuerte anomalía negativa Eu_{CN} , los patrones de REE incrementan ligeramente de La a Pr, y disminuyen sistemáticamente de Pr a Lu. La especiación de REY en el agua de manantial está dominada por los complejos de sulfato

La concentración de REE medida en el agua del manantial Nishiki-numa (ΣREE : 385 nmol/kg) es considerablemente más alta que en otras aguas naturales de baja temperatura como en cualquier agua de río. Incluso los ríos ricos en coloides orgánicos ofrecen concentraciones considerablemente menores de REE, como se muestra, por ejemplo, para el Västerdalälven en el centro de Suecia (ΣREE : 5.5 nM; Bau y Dulski, 1996). Sin embargo, la alta concentración de tierras raras de Nishiki-numa cae dentro del rango informado para aguas sulfatadas-ácidas del Parque Nacional Yellowstone, USA (Lewis et al., 1997) de pH's

más ácidos (2.0-3.5) y más calientes (70-93 °C) y por lo tanto puede ser una característica típica de manantiales sulfatados-ácidos.

En andesitas y basaltos las REE e Y son mucho más accesibles a los fluidos acuosos que los elementos alcalinos y alcalinotérreos. A menudo la inmovilidad relativa observada de REE e Y durante la alteración, es casi en su totalidad el resultado de la formación de fases secundarias.

La anomalía negativa de Eu_{CN} de fluidos de alteración de baja temperatura de andesita y basalto es un reflejo de la accesibilidad más baja de Eu en comparación con sus vecinos en la serie de REE. Esto sugiere que la anomalía positiva de Eu_{CN} de fluidos de alteración a alta temperatura, como las que emanan de las fumarolas marinas “black smokers”, es redox-respectivo, y los resultados de la predominancia del Eu divalente en el medio ambiente reductor y de alta temperatura se debe a esto.

Kato, (1999) hace un estudio sobre REE con el fin de diferenciar el origen de fluidos hidrotermales. Él encontró que los patrones de REE de minerales exoeskarn y calcita de los depósitos de Yoshiwara-Sannotake muestran una anomalía positiva de Eu y una alta relación (Pr/Yb), con un aumento considerable de ΣREE y la desaparición de la anomalía negativa de Ce, lo que implica que los fluidos son predominantemente de origen magmático. La anomalía de Ce, ya sea positiva (sufrir un enriquecimiento) o negativa (sufrir un empobrecimiento) sirven como un indicador, (i.e procesos de oxidación, una anomalía negativa de Ce indica (oxidación de $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$ y precipitación de Ce^{4+}), esta precipitación hace que el contenido de Ce disminuya de la muestra.

Moller et al. (2002) encontraron que la abundancia de REE en los campos geotérmicos de Larderello-Travale, Italia, en fluidos de alta entalpía está en los rangos de muy bajas concentraciones de 0.01 a 10 pmol/kg, las relaciones REY/Ca de los HEF (por sus siglas en inglés high-enthalpy fluids) en relación con proporciones correspondientes de la distribución de la roca fuente, indican que el factor de rendimiento va de 0.01 a 0.1 lo que indica que REY son en gran parte retenidos por los minerales de alteración.

En Gammons et al. (2003) podemos encontrar que el enriquecimiento de MREE normalizado-NASC (North American Shale Component) parece ser una característica común

de aguas ácidas, y esto ha sido previamente documentado en otros trabajos (p.e. Nordstrom et al. (1995), Gimeno et al. (1996, 2000), Johannesson et al. (1996), Bundy et al. (1996), Leybourne et al. (1998), Elbaz-Poulichet y Dupuy (1999), Johannesson y Zhou (1999), Verplanck et al. (1997, 1998a, 1999), y Worrall y Pearson (2001a)). En la mayoría de estos casos, el patrón observado es aquel en el que las concentraciones de REE normalizada-NASC van a aumentar entre LREE a MREE, para luego disminuir ligeramente a partir de MREE a HREE.

Varias hipótesis han sido propuestas para explicar el enriquecimiento en MREE observado en las aguas ácidas. La discusión se centra en si los patrones de REE observados en estas aguas se heredan de los minerales de origen con perfiles similares ("origen-controlado"), o es influenciado por la erosión y el transporte ("proceso-controlado").

Al igual que muchas aguas ácidas, los patrones de REE en Berkeley Pit se empobrecen en LREE cuando se normalizaron a esquisto. Sin embargo, un empobrecimiento favorable en HREE en relación a MREE no se muestra. El empobrecimiento de LREE podría ser debido a la partición de estos elementos en las superficies de precipitados secundarios que se forman en el lago, o en fases secundarias similares en fracturas y el lecho de roca erosionado que rodean el lago.

Samson y Wood 2005 muestran que las concentraciones absolutas de REE varían de un sistema a otro, pero tienen los siguientes rangos: LREE = 10^{-2} a 10^{-4} veces la condrita, Eu = 10^{-2} a 10^{-3} veces la condrita, y HREE = 5×10^{-4} a 5×10^{-5} veces la condrita, que se traduce en concentraciones del orden de ppb a ppt. Por lo tanto, las aguas geotermales normales son probablemente incapaces de producir la transferencia de grandes masas de REE, a menos que el tiempo-integrado en la relación agua-roca sea excepcionalmente alto (cf. Wood y Williams-Jones, 1994; Gammons et al, 1996).

Un factor que aparentemente es más importante que cualquier otro (incluyendo la temperatura, las concentraciones de varios ligandos, y la roca huésped) en el control de las concentraciones absolutas de REE en los sistemas continentales es el pH. Invariablemente, las mayores concentraciones de REE en los fluidos (generalmente 10^{-1} a 10^{-3} veces la condrita) se encuentran en fluidos de tipo sulfatados-ácidos que tiene un pH <4, y la mayor parte de las tierras raras parecen estar presentes en un estado disuelto. Un ejemplo extremo

es al lago cratérico muy ácido ($\text{pH} \sim 1$) del monte Ruapehu en Nueva Zelanda, que contiene $> 0,1$ veces la condrita de cada una de las REE (Madera y Shannon, datos no publicados). En las aguas cloruradas-bicarbonatadas con $\text{pH} > 4$, el contenido total absoluto de REE es casi siempre por debajo de 10^{-3} veces la condrita, y puede extenderse hasta por debajo del límite de detección (10^{-6} a 10^{-7} veces la condrita). Lo más importante a destacar es que, la mayor parte de la REE en estos fluidos está aparentemente asociada con partículas en suspensión, ya sea como minerales de REE o adsorbidos sobre la superficie de otros minerales, por lo que las concentraciones de REE disueltas son a menudo órdenes de magnitud menores que la concentración total de REE. Estos datos implican que, a excepción de las aguas con un pH inusualmente bajo, la capacidad de las aguas geotérmicas continentales para el transporte de grandes cantidades de REE en un marco de tiempo razonable es limitada.

Gammons et al., 2005 encontraron relaciones entre pH y tierras raras en una caldera volcánica en la Patagonia (Copahuea) con cambios de pH de hiper-ácido (< 2) a casi neutras en una distancia de > 40 km. Las tendencias generales en Fe, Al y otros elementos formadores de roca siguen patrones predictivos, con precipitación de Fe que ocurren en el rango de pH de 2,5 a 4, y precipitación de Al en el rango de pH de 4,5 a 6. Una comparación de los perfiles de REE en la fuente de aguas termales del Río Agrio Patagonia en 1997 y 2003 mostraron distintos cambios con el tiempo, tal vez relacionado con la inyección de episodios de roca volcánica fresca en el área de origen del sistema geotérmico. Antes de descargar a la superficie, los elementos de tierras raras (REE) se conservaron a través de la cuenca hasta la confluencia de un afluente que elevó el pH del Río Agrio por encima de 6,0. En aguas abajo de este punto, las concentraciones de disolución de las REE cayeron bruscamente, y las REE se dividieron en partículas en suspensión. El mecanismo dominante de atenuación de REE se cree que fue la adsorción sobre un reciente precipitado óxido de aluminio hidratado (HAO), con las LREE menos fuertemente absorbidas que las MREE y HREE. Este patrón general de adsorción selectivo de las REE más pesadas causó un cambio sutil en la forma de los perfiles de REE NASC-normalizado a ser ligeramente positivo en el Río Agrio arriba, a ser ligeramente negativa en el Río Agrio abajo. Una débil anomalía negativa de Ce se observó en muchas muestras, cada vez más fuerte en las partes bajas del río.

Respecto a la lixiviación de REE de rocas andesíticas con soluciones ácidas en las aguas del manantial termal Obuki (sistema geotérmico Tamagawa, Prefectura Akita, Japón), Sanada et al, (2006), encontraron que:

(1) Las variaciones a largo plazo de la concentración de REE en las aguas termales de Obuki fueron similares a las variaciones de concentraciones de SO_4^{2-} y Cl^- . Las concentraciones LREE en las aguas eran en particular, marcadamente sincrónicas con la concentración de SO_4^{2-} . (2) El grupo de minerales no-magnéticos, enriquecido en LREE y Eu (II), es fácilmente atacado por soluciones ácidas. Por lo tanto, estos elementos son fácilmente lixiviados de los minerales no magnéticos de las aguas ricas en H_2SO_4 . (3) La concentración de SO_4^{2-} , en las aguas del manantial termal Obuki ha variado mucho, mientras que el Cl^- ha cambiado solo ligeramente. Las LREE se disuelven de forma selectiva del grupo de minerales no-magnéticos cuando la concentración de SO_4^{2-} en las aguas termales se incrementa por la inyección de SO_2 derivado de los gases magmáticos.

Wood (2006) mostró que la acidez en las aguas de Rotokawa, zona volcánica de Taupo, Nueva Zelanda, es el resultado de la oxidación de H_2S en la superficie, al encuentro con las aguas meteóricas ricas en oxígeno. El lago cratérico Ruapehu es ácido debido a la entrada de volátiles magmáticos como HCl y SO_2 . Las concentraciones de REE en ambos tipos de agua son altos, van desde 10^{-3} a casi 1 veces la condrita. Los patrones de REE pesados normalizados a condrita en aguas de Rotokawa son paralelos a los de las rocas huésped, lo que sugiere un fraccionamiento muy pequeño por la interacción agua-roca. Sin embargo, las REE ligeras se agotan en relación con su roca huésped, lo que resulta en un patrón "ala de gaviota".

Los fluidos geotérmicos con bajo pH son capaces de transportar grandes cantidades de REE ($>10^{-3}$ veces la condrita), y la mayor parte de la carga de REE está, probablemente, presente en la solución como coloides. Las aguas sulfatadas-ácidas aumentan su acidez a través de la oxidación del H_2S en niveles superficiales, con un característico patrón "alas de gaviota" normalizada-condrita con una anomalía negativa de Eu (el cuerpo de gaviota) y REE pesadas y ligeras "las alas". La parte correspondiente a las REE pesadas es la estructura paralela a la de la roca, mientras que las REE ligeras se han empobrecido, a menudo considerablemente, en relación con la roca huésped. Por otro lado, las aguas hiper-ácidas de

cráteres volcánicos, donde la acidez es introducida por ácidos volátiles magmáticos, no siempre presentan este patrón “alas de gaviota” de REE. La mayor acidez de las aguas del Lago del Cráter en comparación con las de Rotokawa, por ejemplo, puede resultar en la disolución del magma o la roca-huésped con un mínimo fraccionamiento de REE, al menos durante algunos períodos de evolución del sistema.

Según Peiffer et al., 2011 el factor principal que está controlando la solubilidad de las REE en las aguas del volcán El Chichón es el pH. Sin embargo, el amplio rango de concentraciones en REE observado en las aguas del lago (de 9 a 98 $\mu\text{g/l}$) no está relacionado con las variaciones de pH dado que el lago tiene un pH bastante constante en el tiempo (2.1-2.6). El enriquecimiento marcado en REE del manantial AR (238 $\mu\text{g/l}$) tampoco corresponde a un pH más ácido de estos manantiales. Al contrario, el pH de estos manantiales es de 4.35 y es más alto que los del lago y manantiales AS. Este enriquecimiento en REE es comparable al de los lagos cratéricos ultra ácidos de los volcanes Kawah Putih (pH = 0.9, $\Sigma\text{REE} = 303 \mu\text{g/l}$), Maly Semiachik (pH = 1.2, $\Sigma\text{REE}=465 \mu\text{g/l}$), Ruapehu (pH = 0.9, $\Sigma\text{REE} = 1226 \mu\text{g/l}$) (Takano et al., 2004). Esta característica interesante de las aguas AR podría explicarse por la hidrogeología superficial de estos manantiales. Los manantiales AR son aguas meteóricas que interactuaron en superficie con los depósitos piroclásticos de la erupción de 1982 del Chichón. La anhidrita magmática contenida en estos depósitos tiene una concentración total de REE de 520 mg/kg, casi 4 veces superior a la concentración de REE de la pómez total de 1982 (145 mg/kg; Luhr et al., 1984); lo que explica el enriquecimiento en REE de las aguas rojas (AR) en comparación con los otros tipos de agua del Chichón.

Muchos estudios confirman que los factores conocidos que controlan la solubilidad de las REE son el pH, el tipo de roca encajonante, la temperatura, el tipo de ligandos y la presencia de minerales específicos, en la figura 1.16 se puede observar la tendencia en REE de algunos fluidos volcánicos e hidrotermales.

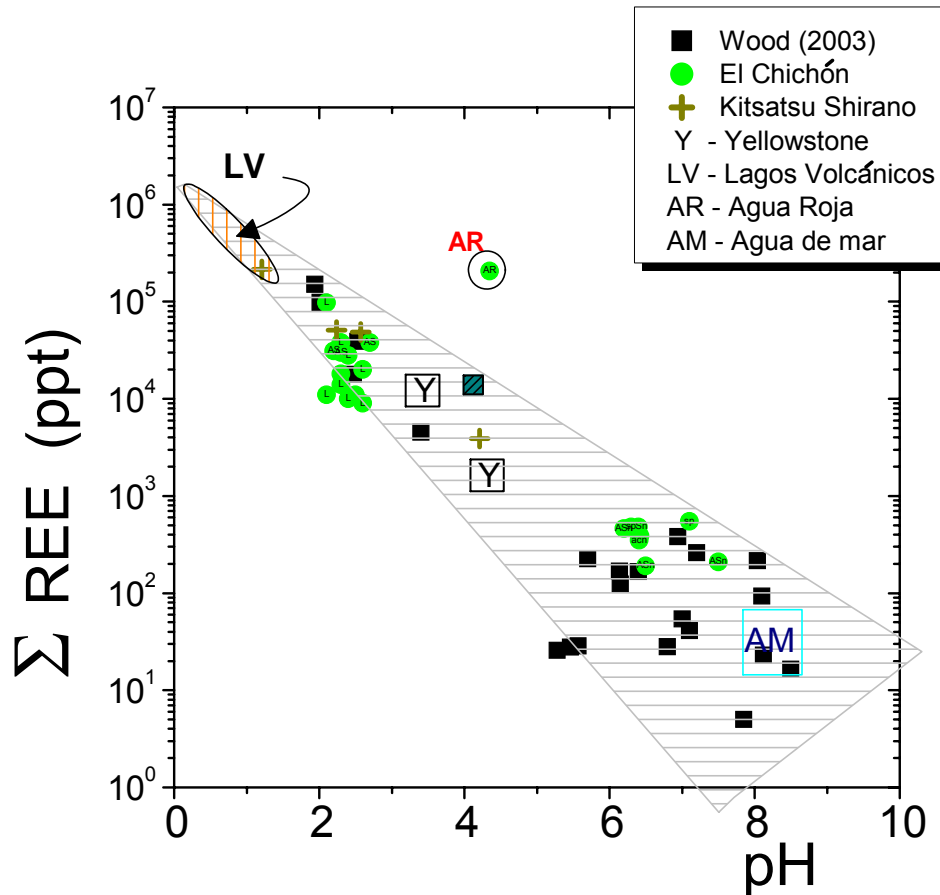


Figura 1.16. Σ REE vs pH para sistemas hidrotermales de altas temperaturas. AM - El valor del agua de mar. LV-el valor de lagos volcánicos. Datos por Wood (2003); El Chichón-Agua Roja-Peiffer et al., 2011; Yellowstone-Lewis et al., 1997; Kusatsu-shirane-Kikawada et al., 1993.

1.5 Comportamiento de boro en sistemas hidrotermales

Ellis y Mahon, (1977) encontraron que la presencia de Cl, F, S, B y también CO₂, Li, Rb y Cs en aguas de altas temperaturas era considerada como la evidencia de la extracción de estos elementos de la roca. A su vez, porciones importantes de boro y cloruro en las rocas se disuelven, aun antes, de existir alteración hidrotermal. En particular, basaltos y andesitas liberan boro y cloruro muy fácilmente. El flúor también es disuelto fácilmente de rocas volcánicas. Las concentraciones de As pueden ser bastante altas en aguas termales que circulan a través de rocas riolíticas (Ellis y Mahon, 1977).

Para constituyentes como cloruro y boro, donde una simple extracción, de la superficie y fracturas parece ocurrir, la concentración de los elementos en solución podría ser una proporción de la razón agua-roca. En áreas hidrotermales, la razón agua-roca de 10-20 es un valor real, con concentraciones de cloruro de varios cientos en mg/kg y de boro de 20-30 mg/kg, las cuales pueden ser producidas por la interacción del agua caliente con la roca volcánica (Ellis y Mahon, 1977).

Según Giggenbach (1991, 1992) el Cl y B en sus formas gaseosas HCl y H₃BO₃, entran en el sistema hidrotermal por contribución magmática. El contenido de boro en fluidos hidrotermales refleja la madurez del sistema ya que el boro sale en los primeros pasos del calentamiento del sistema, sistemas más viejos tienen menos boro y contienen relativamente más cloro (figura 1.17).

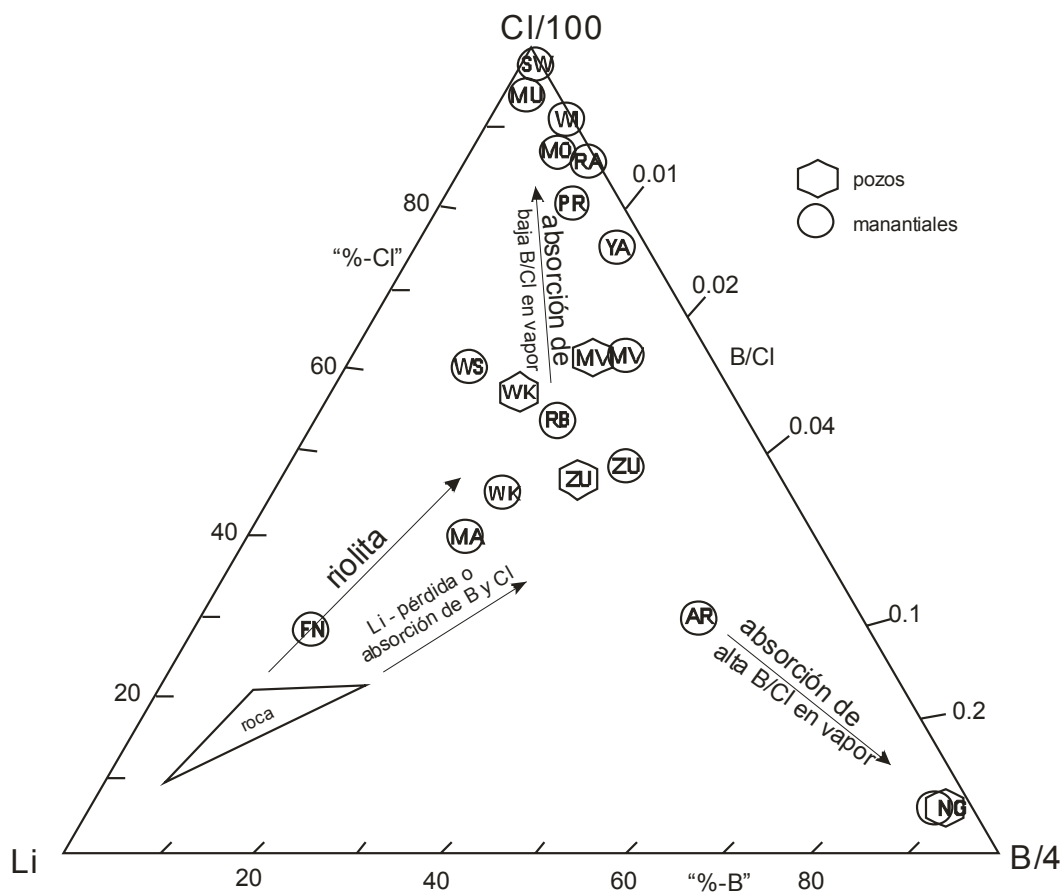


Figura 1.17. Contenido relativo de Cl, Li y B en aguas hidrotermales (modificada de Giggenbach, 1991).

El boro en aguas subterráneas meteóricas se encuentra normalmente a muy bajas concentraciones, como ión minoritario (BO_3); sin embargo, aportes naturales ligados al agua de mar, a salmueras, ciertos fluidos geotermales o ambientes evaporíticos pueden elevar apreciablemente su concentración hasta superar la concentración media del agua de mar.

Las altas concentraciones de boro que presentan algunas áreas geotermales, con diferente tectónica, litología y régimen hidrológico, ponen de manifiesto la relación de este elemento con procesos termales (Ellis y Mahon, 1977). Estos altos valores detectados en aguas termales pueden deberse a la alteración meteórica de rocas volcánicas y a la actividad hidrotermal o estar relacionadas con el lixiviado meteórico y/o hidrotermal de rocas ricas en boro, si bien se ha constatado que la temperatura es un factor que controla su liberación por interacción agua-roca (Arnorsson y Andresdottir, 1995).

El boro es una de las especies más conservativas y la relación cloro-boro tiende a ser bastante homogénea para fluidos derivados de un reservorio común como se muestra para los campos geotérmicos de Los Azufres Michoacán, Cerro Prieto, Tres Vírgenes y Los Humeros (figura 1.18) (Bernard, 2008) y para algunos fluidos volcánicos (figura 1.19).

Procesos evaporíticos concentran al boro y cloro y otros componentes conservativos con poco cambio de sus relaciones relativas, excepto posiblemente en altas concentraciones cuando precipitan el MgSO_4 y las sales del K-MgSO_4 .

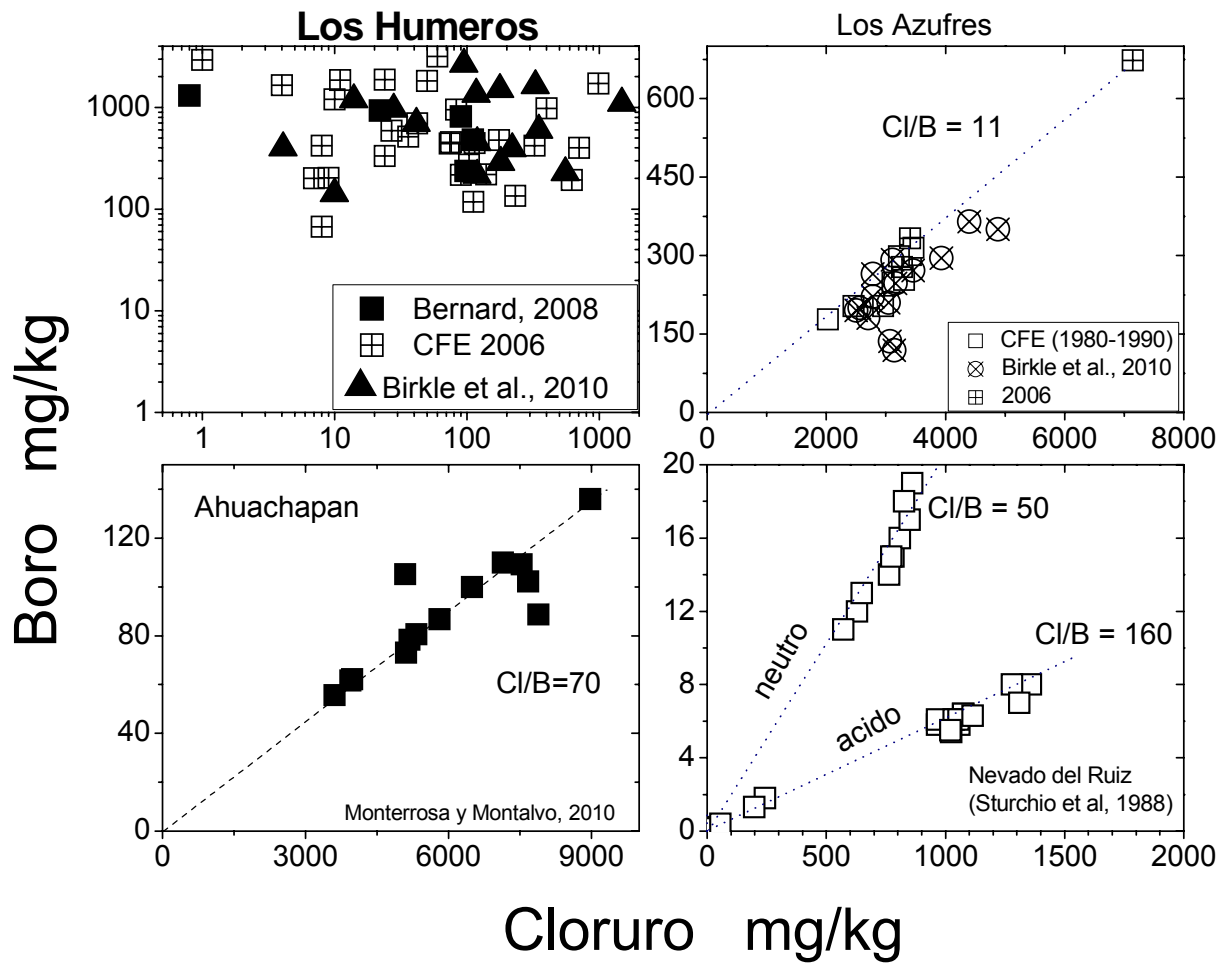


Figura 1.18. Relación boro vs cloruro en mg/kg en fluidos de Los Azufres CFE (1980-1990), (Bernard, 2008), Birkle et al., 2010, Ahuachapan, El Salvador (Monterrosa y Montalvo, 2010), Nevado del Ruiz, Colombia (Sturchio et al., 1988), y Los Humeros CFE 2006, (Bernard, 2008), Birkle et al., 2010, se muestra en un diagrama log-log, esto nos permite observar mejor la variabilidad de concentraciones.

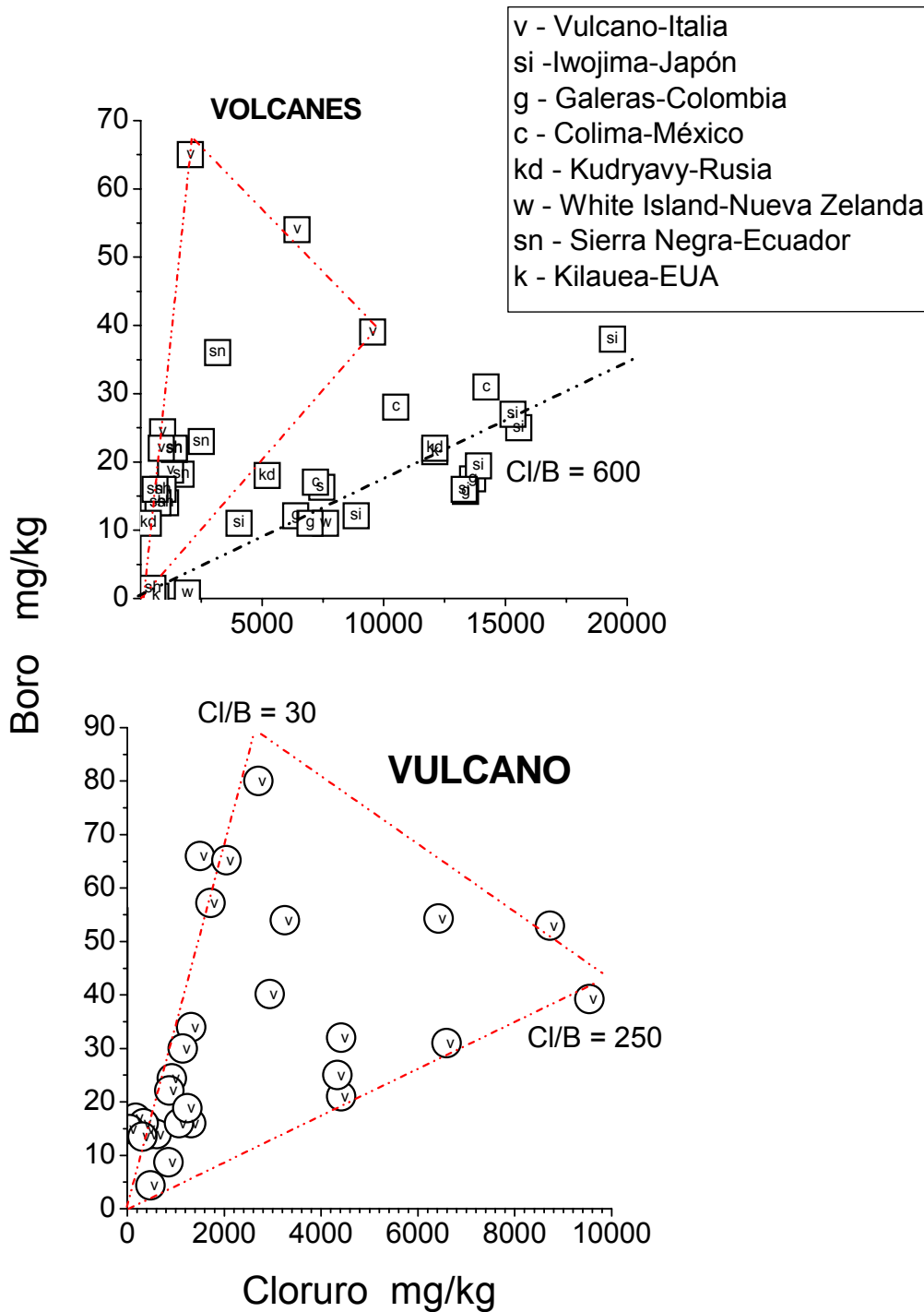


Figura 1.19. Relación boro vs cloruro en mg/kg para varios fluidos volcánicos. (Vulcano y Sierra Negra, (Taran datos personales); Iwojima, Galeras, White Island y Kilauea, (Goff and McMurtry, 2000;); Colima, (Taran et al., 2000;); Kudryavy, (Taran et al., 1995).

CAPITULO II

2. METODOLOGÍA

2.1 Introducción

Para poder concluir el presente estudio se han realizado las siguientes actividades: 1) trabajo de campo, 2) muestreo sistemático de las aguas y vapores, 3) análisis de los fluidos geotérmicos muestreados y de rocas del campo geotérmico de Los Humeros, análisis de Tierras raras y elementos traza, 4) estudios y experimentos de modelación.

Se realizaron mediciones de parámetros fisicoquímicos en campo como pH, conductividad, temperatura.

2.2 Muestreo de fluidos de pozos geotérmicos

El muestreo se realizó por dos métodos: 1) utilizando un miniseparador. 2) tomando la muestra de un separador industrial. Las muestras son tomadas siempre con un serpentín de acero inoxidable conectado, ya sea al miniseparador o al separador industrial. Se toman dos muestras de cada pozo geotérmico (dos pozos y tres Unidades de Los Humeros, y seis pozos de Los Azufres) una de vapor condensado y otra de agua separada. El pH, la conductividad y temperatura se miden en campo, la entalpía es un dato experimental.

El pH y la temperatura de los pozos se midieron con un pH-metro HACH (modelo sension156) y cuando la temperatura fue muy alta con un termopar digital. La corrección del pH se hace automáticamente para una temperatura de 25°C. La conductividad y salinidad se midieron con el mismo equipo HACH, expresado en mS/cm.

2.2.1 Aguas separadas y vapores

Para obtener una muestra representativa, es necesario coleccionar el agua y el vapor separadamente conociendo la presión de separación. Se usa un separador portátil. El

separador cuenta con válvulas de paso con las que se puede regular la separación del vapor y el agua, también se puede regular la presión del proceso de separación (Fig. 2.1).

En los pozos geotérmicos las muestras de agua separada fueron tomadas del miniseparador conectado directamente a la línea de descarga del cabezal, como se muestra en la figura 2.1. En ambos casos (con el miniseparador y el separador industrial) se igualaron las presiones de línea y del separador portátil con la presión de separación. Dos tipos de muestras de agua fueron tomadas, una tomada con el miniseparador y otra cuando hay un vertedero y a presión atmosférica (cuando hay condiciones de líquido dominante en el pozo, en LH y LA) (figura 2.1). Otra muestra fue tomada, esta es de condensados y se tomó con un serpentín de acero inoxidable conectado a la salida del vapor, el serpentín es sumergido en agua para poder condensar el vapor, junto con esta muestra se toma una muestra de gas seco para analizar isótopos de C en CO₂. Tres muestras de agua separada fueron tomadas de cada sitio: una para elementos traza, y otras dos para aniones y cationes. Las muestras para análisis de elementos traza fueron tomadas con un recipiente de plástico cuidando de no contaminarlas, esta muestra fue acidificada con ácido nítrico ultra puro, las muestras para cationes son acidificadas con ácido nítrico ultra puro. En todos los casos las botellas fueron enjuagadas con el agua con la que se llenara la botella, las tres muestras fueron conservadas en un lugar fresco y seco. Los procedimientos de muestreo se pueden encontrar en Arnórson et al., 2006.



Figura 2.1. Sitios de muestreo de agua separada, gases y condensados.

2.3 Análisis

Los análisis se elaboraron en tres laboratorios, en el laboratorio de vulcanología del Instituto de Geofísica-UNAM se analizaron iones mayores, boro, sílice y alcalinidad y en el laboratorio de Química analítica del Instituto de Geofísica-UNAM se analizó boro y sílice para verificar la técnica de boro y sílice que se acaba de implementar en el laboratorio de vulcanología. En el laboratorio del IG-UNAM se analizaron elementos traza y tierras raras por medio de ICP-MS.

2.3.1 Aguas separadas y vapores

Las concentraciones de especies mayores disueltas en las aguas se obtuvieron aplicando métodos de cromatografía líquida mediante un cromatógrafo Metrohm 761 Compact IC, con una columna Metrohm Asup-5 para aniones, y con una columna Metrohm METROSEP C4 100 para cationes.

Para medir aniones se utilizó un eluyente 4.8 mmol/L de Na_2CO_3 + 1.5 mmol/L de NaHCO_3 ; se utilizó H_2SO_4 100 mmol/L como regenerador de la columna de supresión y agua miliQ para limpiar las líneas para la columna Asup-5 (especificaciones de columna Metrohm)

y un eluyente para cationes 1.7mM de ácido nítrico + 0.7 mmol/L de ácido dipicolínico para la columna METROSEP C4 100 (especificaciones de columna Metrohm). Los análisis se elaboraron en el laboratorio de vulcanología del IGF-UNAM, en donde se analizaron los aniones (Cl, SO₄) y los cationes (Na, K, Mg, Ca) en agua y condensados (con un error máximo de ±7%, las curvas de calibración, la exactitud y precisión son reportados en el anexo 1 figuras 1, 2, 3 y tabla1).

El análisis de boro y sílice se llevó a cabo en un colorímetro Hach DR/890, en el laboratorio de vulcanología (Cromatografía de gases y líquidos).

El método de sílice nos dice, que el molibdato de amonio a pH 1.2 aproximadamente, reacciona con sílice y fosfatos presentes formando heteropoliácidos. El ácido oxálico destruye el ácido molibdofosfórico pero no el ácido molibdosilícico. La intensidad del color amarillo formado es proporcional a la concentración de sílice reactiva al molibdato de amonio. La cual se mide en un colorímetro Hach a la longitud de onda de 410 nm (StandarMethods, 2005). Adicionalmente a la técnica del StandarMethods, se hace una previa digestión alcalina para descomponer la sílice polimérica (Pang and Armansson - Analytical procedures and quality assurance for geothermal water chemistry, 2006) y analizar sílice total.

El análisis de boro se basa en el método del ácido carmínico, (Standard Methods, 1989) con un error del ±5%.

Este método se basa en la formación de un complejo colorido entre el ácido carmínico y el boro.

El complejo formado después es cuantificado en un colorímetro Hach a 610 nm.

Con el fin de comprobar nuestros datos, los análisis de boro y sílice también se elaboraron en el laboratorio de Química analítica del Instituto de Geofísica-UNAM en un espectrofotómetro marca HP-8452A con un error de ± 0.04 mg/kg para cada análisis, el boro determinado es boro elemental, el Si es analizado por el método del ácido Molibdo-Silícico.

La alcalinidad es definida como la suma de equivalentes en forma de bases que reaccionan con un ácido fuerte. Generalmente en las aguas naturales la alcalinidad está dada por los bicarbonatos, carbonatos e hidróxidos.

$$\text{Alcalinidad} \cong (\text{HCO}_3^-) + 2(\text{CO}_3^{2-}) + (\text{OH}^-) \quad (1)$$

En algunas ocasiones, algunas sales de ácidos débiles como boratos, silicatos y fosfatos o amoniaco pueden contribuir a la alcalinidad en caso de estar también presentes.

La alcalinidad se determina por titulación basada en el método 2320 del StandardMethods (2005).

El análisis de elementos traza (Li, Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Ag, Cd, Ba, Th, Pb), y tierras raras (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) en agua se llevo a cabo en el laboratorio del IG-UNAM en un ICP-MS Agilent 7500ce de acuerdo a procedimientos analíticos modificados de Eggins et al., 1997. Los límites de detección teóricos se presentan en la tabla 2.1 (la precisión, la exactitud reportados por el Lab de ICP-MS se presentan en el anexo1 en la tabla 3).

Las muestras de agua del campo fueron previamente acidificadas. El análisis se realizó con diferentes sistemas de introducción: con la cámara de nebulización tipo Scott para los elementos en concentración >0.1 ppb y con el novedoso sistema de desolvatación APEXQ+SPIRO (Elemental Scientific) para el análisis de tierras raras, este sistema. Con fines de control de la calidad, el análisis fue duplicado en alícuotas de muestra diluida 10 veces para los elementos en concentración >1 ppm y en alícuotas pre-concentradas unas 5-10 veces mediante evaporación parcial para elementos en concentración cercana a los límites de detección.

Los posibles efectos de la deriva instrumental y de matriz durante el análisis fueron controlados utilizando como estándar interno al In y Re en concentración de 15 ng/ml, introducido al equipo en paralelo con todas las soluciones analizadas. Los datos de la respuesta del equipo (cuentas por segundo, cps) fueron corregidos por las interferencias de óxidos isobáricos evaluados previamente, especialmente para el rango de masas de tierras raras, y por estándar interno.

Los estándares internacionales de rocas volcánicas naturales (BHVO-1, GSR-2, RGM-1) diluidas hasta 8,000 veces y estándares acuosos certificados (SPEX) fueron utilizados

para crear curvas de calibración entre 0.001 ng/g y 5 mg/L con coeficiente de correlación entre 0.98 y 0.999.

Con fines de aseguramiento de calidad, las muestras se analizaron en paralelo a los materiales de referencia NIST-SRM 1640, SERMIN1, VIDAC18 (Santos et al., 2008), SC REE-1 y PP REE-1 (Verplanck et al, 2001), asegurando $\pm 5\%$ de precisión evaluada como coeficiente de variabilidad en réplicas del estándar intercaladas entre las muestras y $\pm 2-25\%$ de diferencia entre el valor de referencia y el promedio del resultado del análisis (ver tabla anexa).

Los límites de detección se evaluaron en varias réplicas del agua desionizada (MiliQ, 18.2 Mega Oms) con 2% v/v de ácido nítrico triple destilado.

Tabla 2.1. Límites de detección teóricos para los elementos traza y tierras raras (concentraciones en $\mu\text{g/l}$).

Elemento	Límite de detección	Elemento	Límite de detección	Elemento	Límite de detección	Elemento	Límite de detección
Ba	0.005	Th	0.0005	Pb	0.0005	La	0.0005
Co	0.0005	U	0.0005	Rb	0.001	Ce	0.0005
Cr	0.0005	Y	0.0005	Sc	0.005	Pr	0.0005
V	0.0005	Yb	0.0005	Tm	0.0005	Nd	0.0005
Cs	0.0005	Lu	0.0005	Tb	0.0005	Sm	0.0005
Hf	0.005	Zr	0.0005	Dy	0.0005	Eu	0.0005
Nb	0.001	Sr	0.001	Ho	0.0005	Gd	0.0005
Ni	0.002	Ta	0.0005	Er	0.0005	Tb	0.0005

2.3.2 Análisis de roca

En el Laboratorio de Fluorescencia de Rayos X del Instituto de Geología-UNAM se hicieron los análisis de cloro en roca por medio de Fluorescencia de Rayos X. Los análisis de boro se elaboraron en dos laboratorios: en el Laboratorio del Departamento de Vulcanología, Instituto de Geofísica y en el laboratorio de Química analítica del Instituto de Geofísica.

Se utiliza la técnica de extracción de boro reportada en (Tonarini et al., 1997), la cual nos dice que las muestras en polvo fino (0.2-1.0g) son mezcladas con K_2CO_3 , en relación 5:1 con la roca, entonces se funde en un crisol de (Pt-Ir) a $\sim 1000^\circ C$. Después de enfriar, la pastilla de fusión es disuelta en 5-6 ml de agua ultra-pura a temperatura ambiente y transferida a botellas de polipropileno. Una fase insoluble, comprendiendo hidróxidos de metal de transición y carbonatos alcalinos, están presentes en muchas muestras, (e.g., rocas volcánicas). Este material sólido es separado y lavado repetidamente con agua ultra-pura, todo el lavado es combinado.

CAPITULO III

3. RESULTADOS

3.1 Introducción

Ellis y Mahon (1977) y Giggenbach (1988) presentaron una descripción completa de la naturaleza química de las aguas asociadas a sistemas hidrotermales de alta temperatura. En estas aguas termales normalmente la concentración de SiO_2 es alta, y solutos tales como boro, fluoruro, arsénico, amonio, ácido sulfhídrico y elementos traza están presentes en concentraciones elevadas, mayores a las que se detectan en aguas frías. El contenido de boro puede ser alto en aguas asociadas a rocas sedimentarias y sistemas recientes (por ejemplo, Los Humeros, Tello, 2005).

3.2 Elementos Mayores

Se presentan resultados hidrogeoquímicos de dos campos geotérmicos de alta temperatura Los Humeros y Los Azufres ubicados dentro del Cinturón Volcánico de México.

3.2.1 Los Humeros

Las muestras después de la condensación del vapor a presión atmosférica (tabla 3.1), presentaban una temperatura de 51 a 81°C, una salinidad del orden 102.7 a 610 mg/L, con una conductividad de 336 a 1240 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y el pH para las aguas de separador en un rango de 6.8 a 8. Con respecto a los iones se observa que el contenido relativo de cloruros varía de 12 a 95 mg/kg. El agua separada de Los Humeros presenta altas concentraciones de boro, que van de 198 a 1920 mg/kg.

Una característica de las unidades es que cada una tiene un separador industrial. El proceso de separación del fluido proveniente del pozo ocurre en estos separadores. El fluido de los pozos llega a este separador en donde se separan las dos fases (vapor y agua), enviando el vapor hacia la turbina y el agua a una piscina de enfriamiento. Los datos para las unidades son promedios de los pozos que integran a estas unidades y son colectados para

compararlos con los datos de los pozos individuales. Los pozos integrados a estas unidades son:

- 1) Unidad 2 (pozos 1,7 y 8).
- 2) Unidad 3 (pozos 6, 12 y 39).
- 3) Unidad 6 (pozos 11, 19, 20 y 34).

Tabla 3.1. Composición química de aguas separadas de pozos y Unidades. Ps – presión de separación; Ho-Entalpía; aniones y cationes en mg/kg; nd: no detectado; l.d: limite de detección = 0.01 mg/kg; EEN es el error de electroneutralidad en %. Muestreo hecho el 9-Diciembre-2009.

	H-1	H-32	U-2	U-3	U-6
pH	7.9	6.9	8	6.8	7.2
Ps (kg/cm ²)	~5	~5	~5	~5	~5
Ho (kJ/kg)	1296	2663	2661	2661	2661
Cond. (μ S/cm)	1100	336	1240	790	570
Na ⁺	239	100	241	121	98
NH ₄ ⁺	12	15	13	11	57
K ⁺	58	10.8	12	25	20
Mg ²⁺	0.04	0.007	0.02	0.01	0.02
Ca ²⁺	23	28.1	23	22	22
F ⁻	6.4	11	6.9	33	2
Cl ⁻	95	18	45	70	12
SO ₄ ²⁻	85	16	52	12	13
HCO ₃ ⁻	415	143	458	268	235
B	198	753	710	1920	500
SiO ₂	520	479	493	322	420
EEN	-5.8	-23.4	-7.7	8.7	-12.5

Los condensados de vapor conservan una parte importante de los componentes que caracterizan a los fluidos geotérmicos. Los componentes principales de esta fase se presentan en la tabla 3.2. Los condensados de vapor presentan bajas concentraciones en la mayoría de los componentes, el amonio presenta altas concentraciones que van de 25 a 116 mg/kg, la alcalinidad también se mantiene alta, con concentraciones que van de 95 a 240 mg/kg, las concentraciones de boro en la fase vapor son relativamente altas y van de 5 a 15 mg/kg, el pH es ~5 en todos los casos, con una conductividad de 169 a 473 μ S/cm; la temperatura medida a presión atmosférica varía de 25 a 36°C.

Tabla 3.2. Composición química de condensados de vapor de pozos de Los Humeros y Unidades. Aniones y cationes en mg/kg; nd: no detectado; l.d: limite de detección = 0.01 mg/kg.

vapor	H-1	H-32	U-2	U-3	U-6
pH	5.6	5.5	5.3	5.6	5.6
Ps (kg/cm ²)	27.9	53	8.2	10	7.9
Cond. (μS/cm)	472	178	169	473	300
Na ⁺	53	52	nd	nd	54
NH ₄ ⁺	42	116	102	25	47
K ⁺	nd	20	nd	nd	nd
Mg ²⁺	nd	nd	nd	nd	nd
Ca ²⁺	20	22	nd	nd	nd
SO ₄ ²⁻	9	5	7	7	4
HCO ₃ ⁻	210	120	95	240	130
B	nd	6	5	15	7
Cl ⁻	1.2	nd	1.1	1.2	1

La tabla 3.3, muestra análisis del pozo H-43 (Tovar, R. comunicación personal), los fluidos producidos por este pozo son ácidos. El origen de los fluidos ácidos en el campo geotérmico de Los Humeros se debe a que existe un desequilibrio químico, producido porque los fluidos de origen magmático no han sido neutralizados por la roca (p.e. Tello, 2005). Por el momento este pozo no se puede muestrear. Se están haciendo las adecuaciones necesarias para que se puedan aprovechar los fluidos de este pozo.

Tabla 3.3. Composición química del agua separada del pozo H-43 en mg/kg. AT: alcalinidad total en Meq./l. Datos proporcionados por CFE.

Fecha	pH	Cond. (μS/cm)	AT	Cl	HCO ₃	SO ₄	Na	K	Ca	Mg	B	SiO ₂	As	Fe
22/02/07	5.3	88	0.1896	2.5	11.5	36.5	0.21	0.53	0.62	0.065	1745	18	14.4	8.8
27/02/08	4.5	145	0.4266	31	0	44.5	0.58	0.36	0.55	0.04	957	22	9	8.2

3.2.2 Los Azufres

Las características físico-químicas durante el muestreo son, la conductividad de 7060 a 21100 μS/cm y el pH para las aguas separadas en un rango de 6.6 a 7.7. Se observa que el contenido relativo de cloruros varía de 2234 a 7320 mg/kg. Las concentraciones de boro van de 258 a 860 mg/kg (Tabla 3.4). Los datos de las entalpías son proporcionadas por la

Gerencia de proyectos geotermoelectricos (Sandoval F. comunicación personal) cerca de la fecha de muestreo.

Tabla 3.4. Composición química de aguas separadas de pozos (colectadas en el separador). Ps – presión de separación; H – entalpía; aniones y cationes en mg/kg; nd: no detectado; l.d: limite de detección = 0.01 mg/kg; EEN es el balance iónico (error de electroneutralidad en %); Muestreo hecho el 28-Enero-2009.

	Az-1a	Az-9	Az-22	Az-28	Az-51	Az-62
pH	7.4	7.3	7.1	7.7	6.6	7
Ps (kg/cm ²)	11.2	15.1	11.2	11.7	--	15.8
H (kJ/kg)	2300	1575	2010	2700	1315	1893
Cond. (μS/cm)	21100	11960	10740	11050	7060	10100
Temp. (°C)	59	75	56	65	69	60
Na ⁺	3648	2015	1620	1915	1198	1596
K ⁺	960	575	358	452	281	359
Mg ²⁺	0.138	<1	0.057	<1	<1	0.045
Ca ²⁺	8	nd	3.9	4	1.3	2.8
Cl ⁻	7320	3948	3548	3758	2234	3262
SO ₄ ²⁻	10	12	14	19	23	14
HCO ₃ ⁻	44	26	61	13	44	652
SiO ₂	1010	1200	950	850	1200	900
B	860	409	349	374	352	258
EEN	-6.8	-4.5	-11.9	-5.7	-3.9	-8.4

Los componentes principales de la fase vapor se presentan en la tabla 3.5. Los condensados de vapor presentan bajas concentraciones en la mayoría de los componentes, las concentraciones de boro en la fase vapor son relativamente altas y van de 2.17 a 6.7 mg/kg, con una conductividad de 52 a 230 μS/cm.

Tabla 3.5. Composición química de condensados de vapor de pozos (colectadas en el separador). Ps – presión de separación; H – entalpía; aniones y cationes en mg/kg; nd: no detectado; l.d.= 0.01 mg/kg; Muestreo hecho el 28-Enero-2009.

vapor	Az-9	Az-22	Az-28	Az-51	Az-62
pH	7	4.79	4.7	4.04	5
Temp. (°C)	63	35.5	26.3	38.5	65.5
Ps (kg/cm ²)	15.1	11.2	11.7	--	15.8
H (kJ/kg)	1575	2010	2700	1315	1893
Cond. (μS/cm)	230	79.2	63	52.9	97.1
Cl	nd	1.4	nd	nd	8.7
SO ₄	2.8	1	2.4	3.6	1.7
Na	nd	2.1	nd	1.3	nd
NH ₄ ⁺	5.6	7.2	6.5	9.8	9.7
HCO ₃ ⁻	22	12	59	37	57
B	6.68	6.39	6.28	2.17	6.32

3.3 Elementos Traza

Los elementos traза rara vez exceden las concentraciones de algunas centenas en partes por billón (10^{-9}). En cambio, para aguas termales de alta salinidad y temperaturas moderadas, los metales pesados son apreciables. Elementos formadores de roca como Mg, Al, Fe, Mn, están en bajas concentraciones, excepto en aguas de alta salinidad o acidez. Algunos elementos como el Fe y Al presentan altas concentraciones en los fluidos geotérmicos (i.e Fe 1-12 mg/kg, Guglieminetti, 1986; Fe 14.9 mg/kg, Kikawada et al., 2001; Al 797-1991 mg/kg, Fe 429-1215 mg/kg, Loppi, 2001).

La acidez del fluido puede hacer que elementos traза como, Fe, Co, Cr, Ni y Mn aumenten su concentración por contacto con la tubería de los pozos geotérmicos. En fluidos neutros o poco alcalinos las paredes de las tuberías están cubiertas con una película de sílice y minerales.

3.3.1 Los Humeros

Los elementos traза para el agua de pozo de Los Humeros se presentan en la tabla 3.6. La alta movilidad de los metales, la precipitación de minerales y las altas temperaturas condicionan las concentraciones de estos campos geotérmicos. El As generalmente es un elemento traза, pero en aguas geotérmicas se puede presentar en altas concentraciones. Las posibles causas de este alto contenido de As en las aguas geotérmicas es: 1) el arsénico proveniente de los gases volcánicos es emitido en las plumas y las fumarolas, 2) el arsénico en las rocas volcánicas es arrastrado por las aguas subterráneas enriquecidas por los gases volcánicos (López et al., 2012).

La movilidad de un metal depende de: 1) su capacidad de solubilizarse, 2) la acidez y temperatura del agua termal, 3) la precipitación en minerales de alteración. Tomando en cuenta estos tres principios se puede inferir de la figura 3.1, la cantidad de roca (metales) que se disuelven en un kg de agua termal. Las dos líneas en la figura 3.1 significan 1g de roca por kg de agua y 1000g de roca por kg de agua.

Tabla 3.6. Elementos traza y elementos mayores en aguas separadas de pozos y Unidades de Los Humeros. Concentración en µg/kg; el Cl, Na, K, Ca y Mg en mg/kg; Cd en ng/kg; nd: no detectado; na: no analizado.. Muestreo hecho el 2-Septiembre-2008.

	H-1	H32	U-2	U-3	U-6
Cl (mg/kg)	95	18	45	70	12
Na (mg/kg)	239	10	75	93	40
K (mg/kg)	58	nd	12	25	17
Ca (mg/kg)	23	nd	23	22	9.1
Mg (mg/kg)	0.041	0.007	0.025	0.014	0.03
Li	nd	127	3012	127	125
Be	nd	0.90	1.00	0.90	0.45
Al	64	2330	1381	3552	55
V	4	15	24	15	11
Cr	7	3.1	5.8	8.7	3.9
Mn	4	3.9	28.2	23.9	57.7
Fe	103	51	779	286	1146
Co	nd	nd	6	nd	nd
Ni	3	3	17	3	8
Cu	14	1710	14	9	96
Zn	51	9	7	3	4
As	84	28543	4097	26397	14209
Sr	2	6	8	3	1
Rb	1	76	nd	76	168
Mo	nd	9	nd	9	50
Cs	nd	56	1470	56	227
Cd	2	0.21	1	0.13	0.11
Ba	130	157	221	157	131
Pb	1	0.1859	0.2153	0.1670	0.0399
Th	nd	0.0122	0.0143	0.0122	0.0226

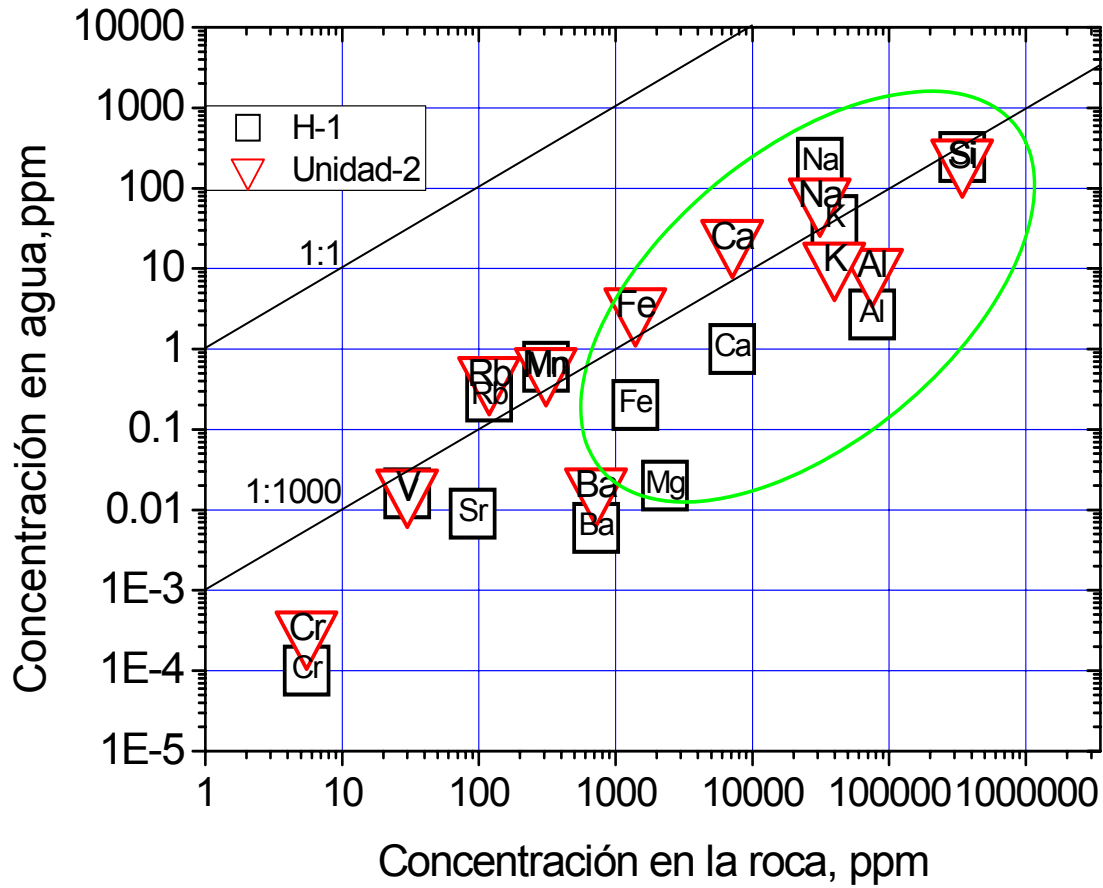


Figura 3.1. Elementos traza en el pozo H-1 y Unidad-2 de Los Humeros contra la concentración en la roca encajonante no alterada (Riolita). (La concentración de la roca se tomo de Verma, 2000).

La figura 3.2 muestra la distribución de los elementos traza y mayores para el campo geotérmico de Los Humeros con los coeficientes de enriquecimiento, normalizados a Al.

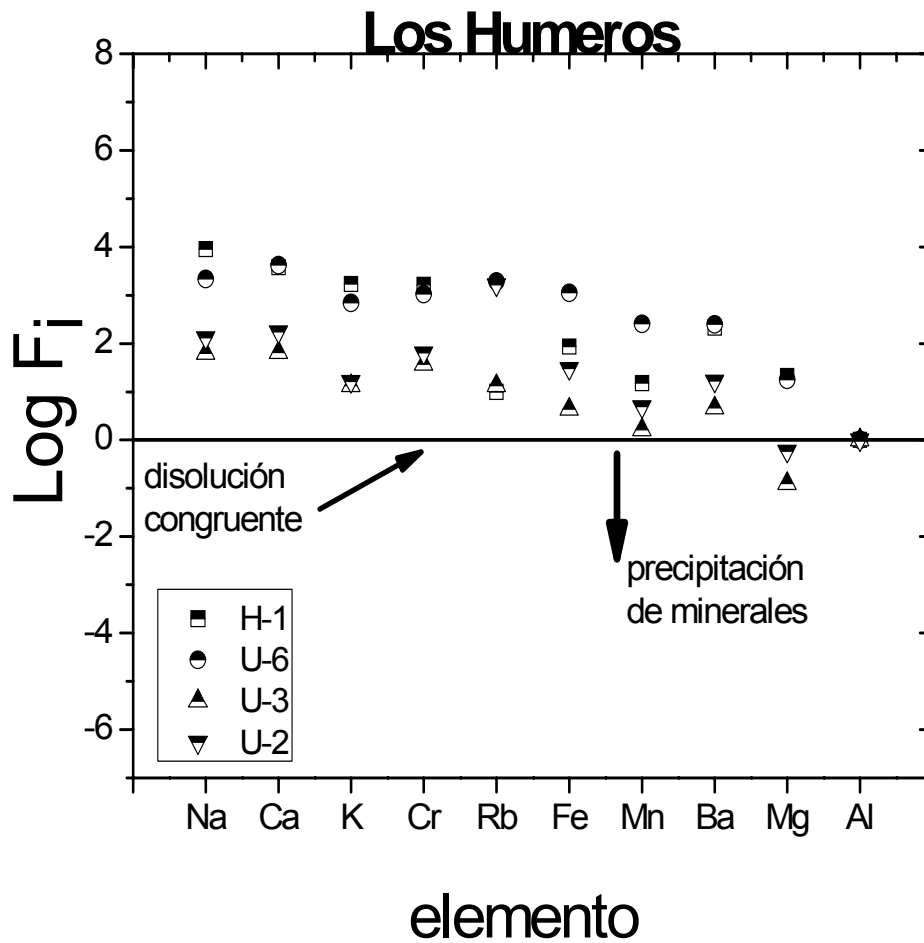


Figura 3.2. Coeficientes de enriquecimiento de elementos mayores y trazas normalizados-Al, para el campo geotérmico de LH ($F_i = (E_i / Al)_f / (E_i / Al)_r$, donde E_i - concentración de elemento i , y los subíndices f y r es líquido y roca, respectivamente).

3.3.2 Los Azufres

Los elementos traza para el agua separada de pozos de Los Azufres se presentan en la tabla 3.7. Algunos estudios hechos en campos geotérmicos alrededor del mundo, (ej. Nueva Zelanda -Broadlands y Rotokaua) muestran que el contenido de As que generalmente es un elemento traza, se presenta en altas concentraciones en aguas geotérmicas (Ellis y Mahon, 1977).

Tabla 3.7. Elementos traza en aguas separadas de pozos de Los Azufres. Concentración en $\mu\text{g}/\text{kg}$; el Cl, Na, K y Ca en mg/kg .; nd: no detectado. Muestreo hecho el 28-Enero-2009.

	AZ-1a	AZ-9	AZ-22	AZ-28	AZ-51	AZ-62
pH	7.4	7.3	7.1	7.8	6.6	7
Cl (mg/kg)	7320	3948	3548	3758	2234	3262
Na (mg/kg)	3648	2015	1620	1915	1198	1596
K (mg/kg)	960	575	358	452	281	359
Ca (mg/kg)	8	nd	3.9	4	1.3	2.8
Li	75800	400	36100	44200	27600	31700
Al	546	114	517	652	595	589
Cr	5.7	2.3	1.8	1.4	3.0	1.6
Mn	100	300	0	0	0	0
As	55850	614	38550	28520	21770	36090
Fe	974	2015	844	220	117	512
Co	nd	7.4	nd	nd	nd	nd
Ni	3.0	11.6	2.4	2.0	2.7	1.7
Cu	9.2	2.6	5.3	5.5	5.6	5.4
Zn	10.2	84.9	10.1	12.8	18.8	11.2
Rb	10280	24.6	4670	5250	3080	3980
Ag	0.359	0.069	0.159	0.857	0.5	0.282
Cd	0.615	0.148	0.161	0.934	0.301	0.137
Ba	23.5	15.6	12.1	9.6	9.7	11.9
Pb	0.6	11.9	0.5	1.5	1.3	1.9
Th	6.2	3.3	3.7	3.9	4.0	4.3

Arnorsson et al., (1983), Fournier (1977) demostraron que procesos tales como ebullición, desgasificación, enfriamiento, dilución con fluidos mas fríos y la cinética de las reacciones agua-roca, son los principales causantes de que algunos minerales se desvíen de

su estado de equilibrio original, y que a altas temperaturas se lleve a cabo el equilibrio entre solutos y minerales de alteración. Otro factor importante en la disolución o precipitación de minerales es el pH, cuando el pH aumenta existe una precipitación, y cuando disminuye una disolución.

El factor de enriquecimiento se define generalmente como:

$$F_i = (E_i / E_{REF})_f / (E_i / E_{REF})_r \quad (2)$$

donde E_i es la concentración del elemento i , E_{REF} es la concentración de un elemento de referencia y los subíndices f y r es fluido y roca, respectivamente. Se utiliza Mg o Al para poder hacer una comparación con diversos autores. La figura 3.3 muestra el coeficiente de distribución de elementos traza para los fluidos del campo geotérmico de Los Azufres normalizados a (Al).

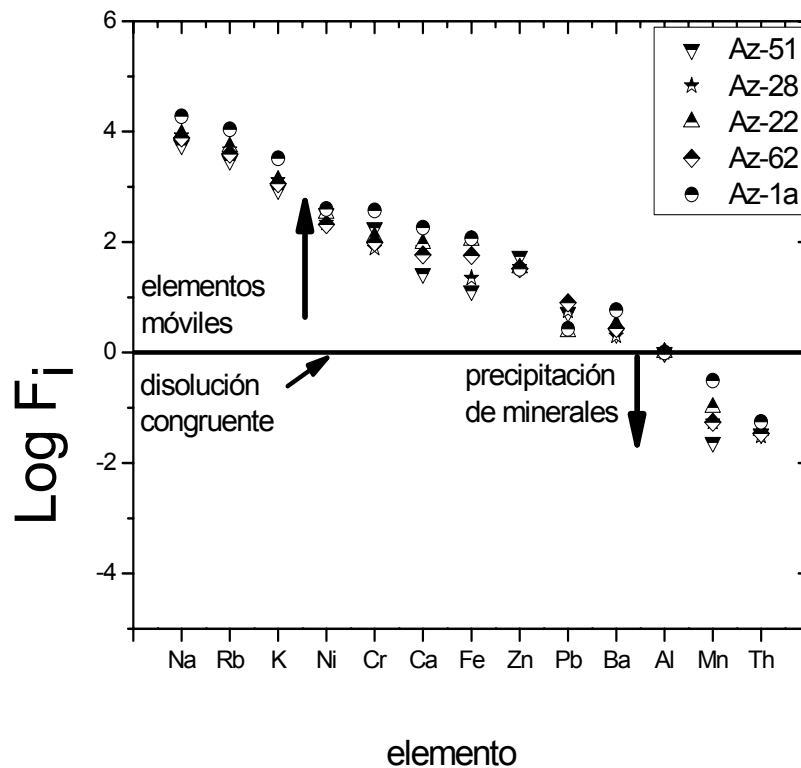


Figura 3.3. Coeficientes de enriquecimiento de elementos mayores y trazas normalizados-Al, para el campo geotérmico de LA ($F_i = (E_i / Al)_f / (E_i / Al)_r$, donde E_i - concentración de elemento i , y los subíndices f y r es líquido y roca, respectivamente).

Las figuras 3.4 y 3.5 muestran la movilidad relativa de algunos elementos mayores, traza y REE con respecto a Ti, el Ti ha sido elegido como el elemento de referencia, ya que muestra un comportamiento extremo (es decir, es el más encontrado en el residuo de meteorización) (Finlow-Bates y Stumpfl, 1981). Por lo tanto, un elemento de visualización de $MR > 1$ se considera enriquecido en la solución con respecto a Ti (Aiuppa et al, 2000) $MR =$ Movilidad Relativa.

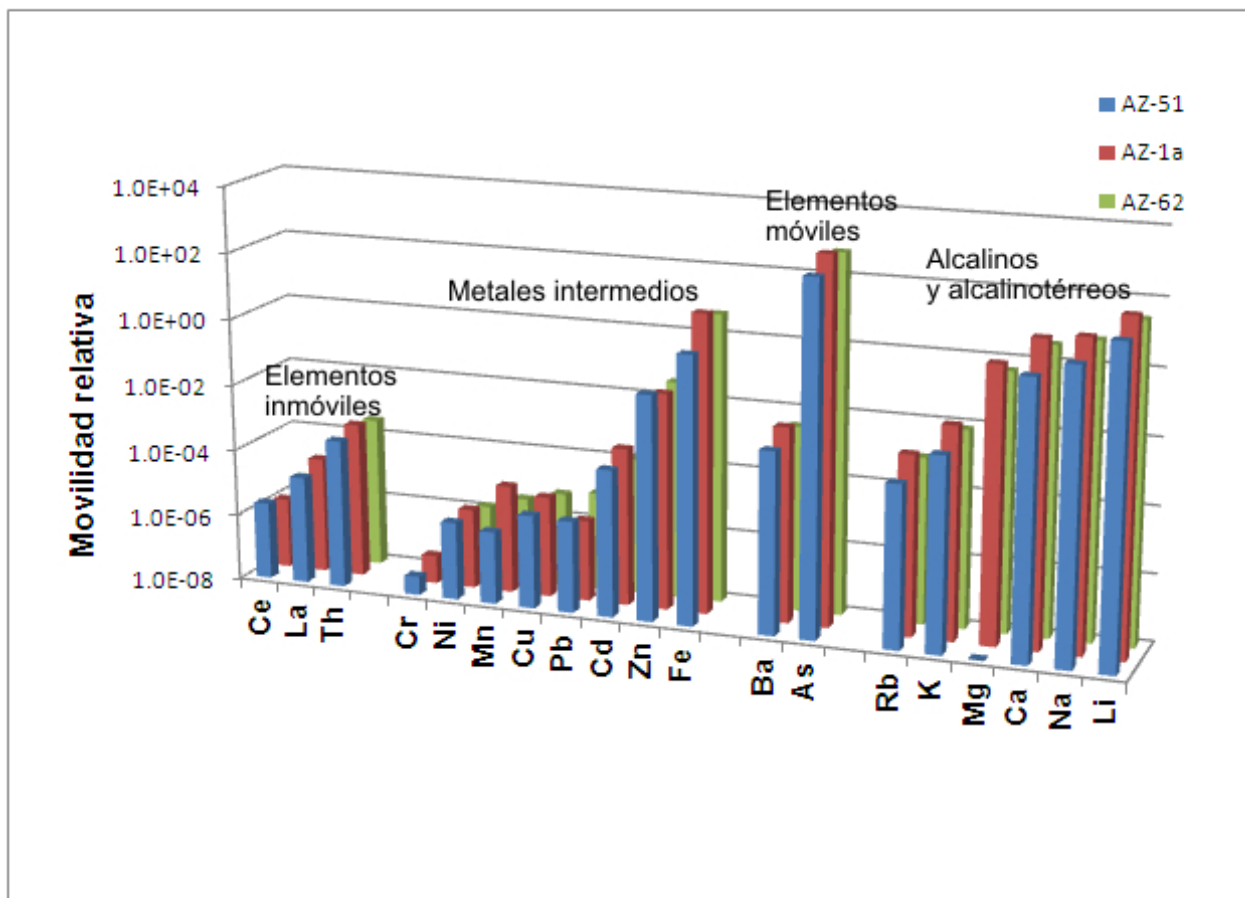


Figura 3.4. Movilidad relativa de elementos mayores, trazas y REE normalizados-Ti, para el campo geotérmico de Los Azufres ($MR = (X_i / Ti)_f / (X_i / Ti)_r$, donde X_i - concentración de elemento i , y los subíndices f y r es líquido y roca, respectivamente).

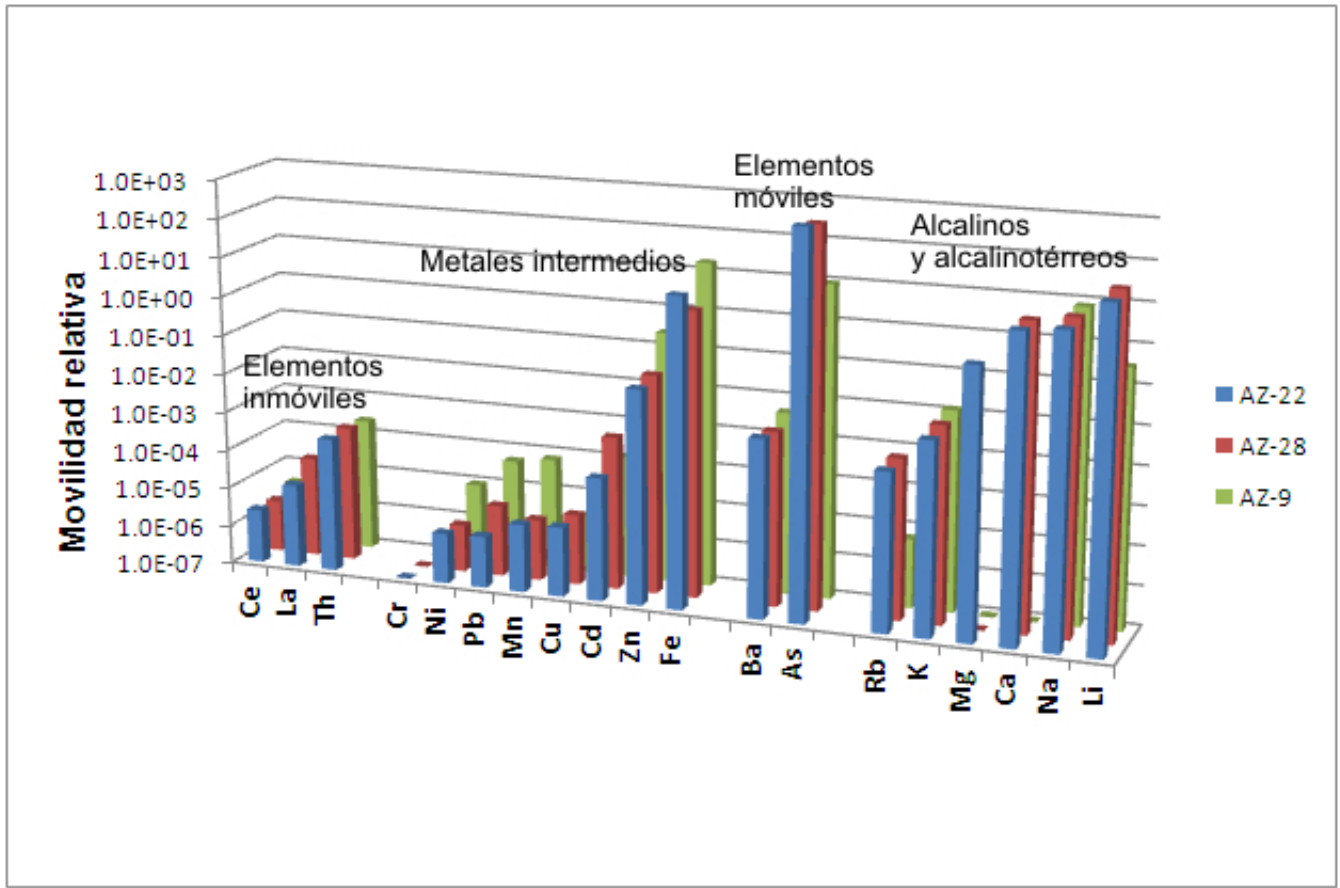


Figura 3.5. Movilidad relativa de elementos mayores, trazas y REE normalizados-Ti, para el campo geotérmico de Los Azufres ($MR = (X_i / Ti)_f / (X_i / Ti)_r$, donde X_i - concentración de elemento i , y los subíndices f y r es líquido y roca, respectivamente).

3.3.3 Manantiales termales dentro del CVTM

Se presenta una base de datos de concentraciones de elementos traza de manantiales que se encuentran dentro del Cinturón Volcánico Trans-Mexicano (tabla 3.8 y 3.9).

Tabla 3.8. Elementos traza del manantial Río Caliente (drenaje del campo de La Primavera), manantiales termales (Alcaparroza y Los Azufres) dentro de la caldera de Acozulco (Pue.), Jicolapa (Pue.), Pathé (Hgo.) y Apaceo el Alto (Qro.) concentración en $\mu\text{g}/\text{kg}$; el Cl esta en mg/kg ; nd: no detectado. Muestreo hecho en el 2006.

	Río Caliente (Jal.)	Chignahuapan (Pue.)	Alcaparroza (Pue.)	Los Azufres (Pue.)	Jicolapa (Pue.)	Pathé (Hgo.)	A.el Alto (Qro.)
pH	8	6	2.4	5.5	6.2	9	4.9
T°C	42	47.5	12.2	21.4	25.4	51	84
Cl (mg/kg)	126	106	8.6	7.8	7.7	144	91
Li	782	364.9	2.1	13.4	89.9	1234	686
Al	35	nd	10020	174	4	123	1662
Ti	0.05	nd	nd	nd	nd	0.04	0.08
Cr	0.33	nd	nd	nd	nd	0.3	1.05
Mn	109	29.8	584.6	1327	202	3	17
Fe	86	41	3246	3103	27	nd	609
Ni	1.5	<0.1	2.3	<0.1	nd	0.6	0.9
Cu	1.2	nd	nd	nd	0.3	0.3	1
Zn	12	<2	41.8	3	1.4	1.4	4.9
As	1262	14	<2	26	1.2	81	37
Rb	59	66	14.2	37.5	56	133	93
Sr	10	666.2	98.7	479.8	1092	96	61
Cd	0.17	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Sb	0.02	nd	nd	nd	nd	0.3	0.17
Cs	3	54.7	<0.1	<0.1	5	12	7.4
Ba	9	152	18.7	46	312	8.8	13
Hg	0.6	2.6	<0.1	<0.1	<0.1	1.7	1.4
Pb	0.15	nd	nd	nd	nd	0.05	0.4
Th	0.01	nd	nd	nd	nd	nd	nd
U	1.12	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Be	nd	<0.1	1.1	3.4	nd	nd	nd
V	nd	<0.1	2.7	<0.1	nd	nd	nd
Co	nd	<0.1	3.6	<0.1	nd	nd	nd
Se	nd	<0.3	<0.3	1.9	nd	nd	nd

Tabla 3.9. Elementos traza de manantiales del CVTM, Apaceo el Alto a (Qro.), Atotonilco (Jal.), Lago Negritos (Mich.), Los Hervores (Mich.), Los Negritos (Mich.) y San Marcos (Jal.) concentración en $\mu\text{g}/\text{kg}$; el Cl esta en mg/kg ; nd: no detectado. Muestreo hecho en el 2006.

	A.el Alto a (Qro.)	Atotonilco (Jal.)	Lago Negritos (Mich.)	Los Hervores (Zam. Mich.)	Los Negritos (Mich.)	San Marcos (Jal.)
pH	4.8	7.8	8.4	8.3	7.7	7.6
T°C	80	75	26	97	87	74
Cl (mg/kg)	93	37	645	450	362	442
Li	737	430	1490	583	1173	941
Al	326	73	475	129	7274	16
Ti	0.1	nd	nd	nd	nd	n.d.
Cr	0.339	0.38	0.7	0.4	0.4	0.4
Mn	3	46	7	7	125	96
Fe	46	38	387	23	nd	26
Ni	0.7	1.2	2	1.3	3.42	2.16
Cu	0.4	1	1.8	1.2	4.7	1.9
Zn	2	5	8	3	14	9
As	33	182	1890	390	1369	1008
Rb	92	37	233	158	37	182
Sr	52	234	493	381	690	609
Cd	nd	0.09	0.2	0.14	0.27	0.24
Sb	0.09	0.09	1.1	0.4	1.9	1.66
Cs	7	5	8	9	1	42
Ba	9	11	41	9	97	156
Hg	1.5	0.9	1.9	0.8	0.5	2.1
Pb	0.06	0.2	0.4	0.3	0.27	0.16

Las figuras 3.6, 3.7, 3.8, 3.9 y 3.10 muestran la movilidad relativa de algunos elementos mayores, traza y REE con respecto a Ti, de algunos manantiales termales que se encuentran dentro del CVTM. El manantial Rio caliente se encuentra cerca del campo geotérmico de La Primavera (Jalisco). Las características principales de este manantial son: temperatura de 42 °C, un pH de 8 y una conductividad de 1670 $\mu\text{s}/\text{cm}$.

Atotonilco es otro manantial que se encuentra en el estado de Jalisco, la temperatura de este manantial es de 75 °C, con un pH de 7.8 y una conductividad de 1763 $\mu\text{s}/\text{cm}$.

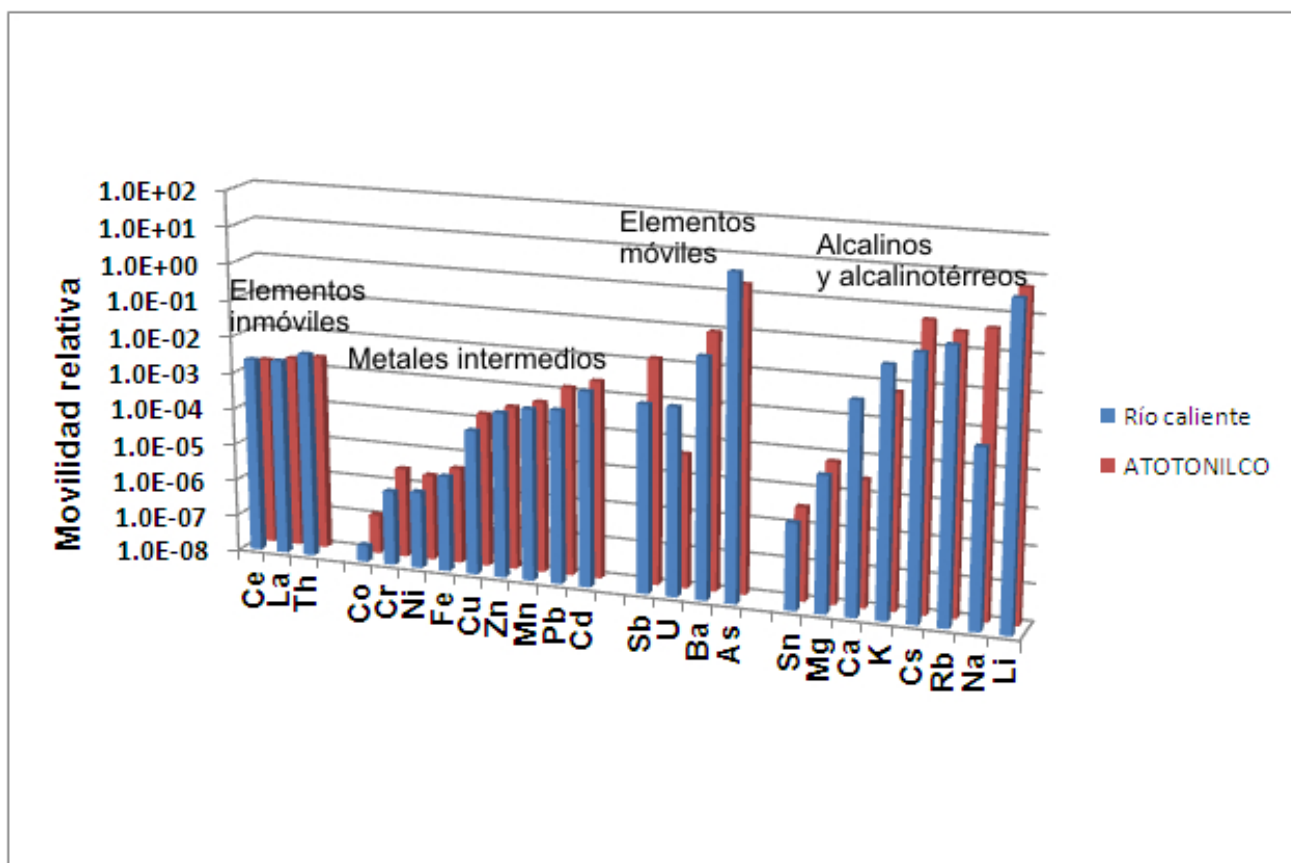


Figura 3.6. Movilidad relativa de elementos mayores, trazas y REE normalizados-Ti, para los manantiales termales Río caliente y Atotonilco (Jalisco) dentro del CVTM ($MR = (X_i / Ti)_f / (X_i / Ti)_r$, donde X_i - concentración de elemento i , y los subíndices f y r es líquido y roca, respectivamente).

La figura 3.7 muestra el Lago Negritos (Michoacán) con una temperatura de 26 °C, un pH de 8.4, y una conductividad de 3650 $\mu\text{S}/\text{cm}$. El lago Negritos es una formación que ocurre cerca (menos de un kilómetro) de un manantial de lodos negros (denominado Los Negritos), y Los Negritos (Michoacán) que tiene una temperatura de 87 °C, un pH de 7.7 y una conductividad de 1923 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

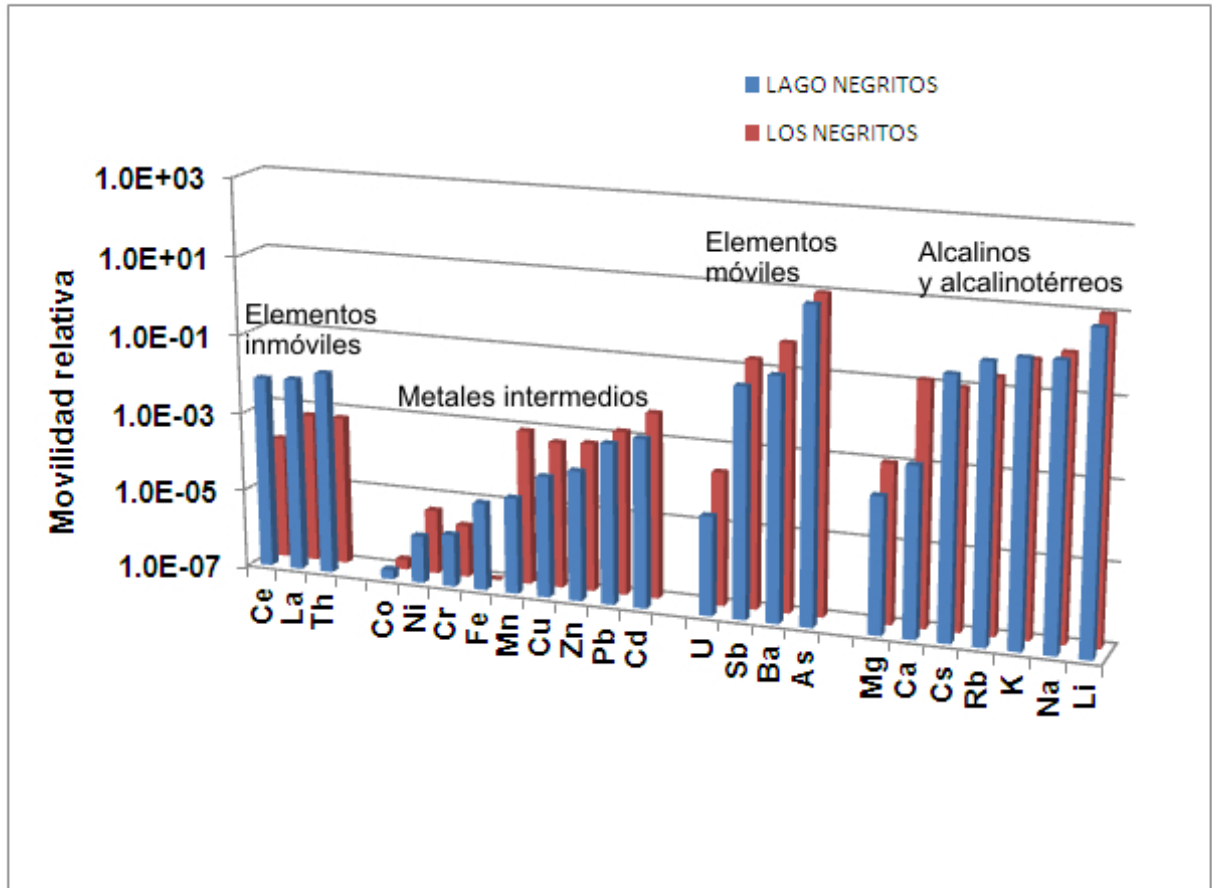


Figura 3.7. Movilidad relativa de elementos mayores, trazas y REE normalizados-Ti, para la manifestación termal Los Negritos, y el Lago Negritos (Michoacán) dentro del CVTM ($MR = (X_i / Ti)_f / (X_i / Ti)_r$, donde X_i - concentración de elemento i, y los subíndices f y r es líquido y roca, respectivamente).

La figura 3.8 muestra a San Marcos (Jalisco) con una temperatura de 74 °C, un pH de 7.6, y una conductividad de 5030 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y a Los Hervores (Michoacán) un vestigio de un pozo geotérmico, que tiene una temperatura de 88 °C, un pH de 8.3 y una conductividad de 2300 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

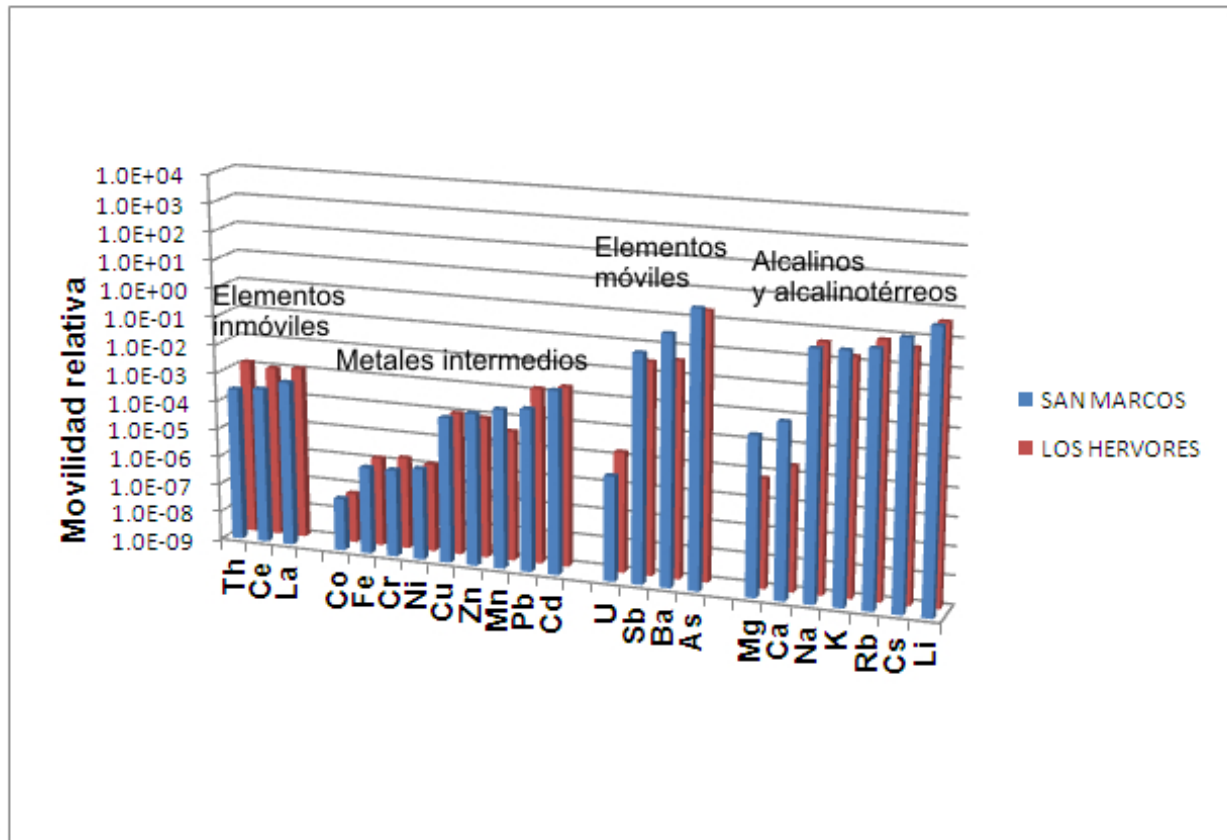


Figura 3.8. Movilidad relativa de elementos mayores, trazas y REE normalizados-Ti, para los manantiales termales Apaseo el Alto y Apaseo el alto a (Querétaro) dentro del CVTM ($MR = (X_i / Ti)_f / (X_i / Ti)_r$, donde X_i - concentración de elemento i, y los subíndices f y r es líquido y roca, respectivamente).

La figura 3.9 muestra el manantial termal de Apaseo el Alto y Apaseo el Alto a, localizado a 500 m del primero, ubicados en Querétaro. El manantial de Apaseo, presenta un pH de 4.9 y una temperatura de 84°C, con una conductividad de 1001 μ S/cm.

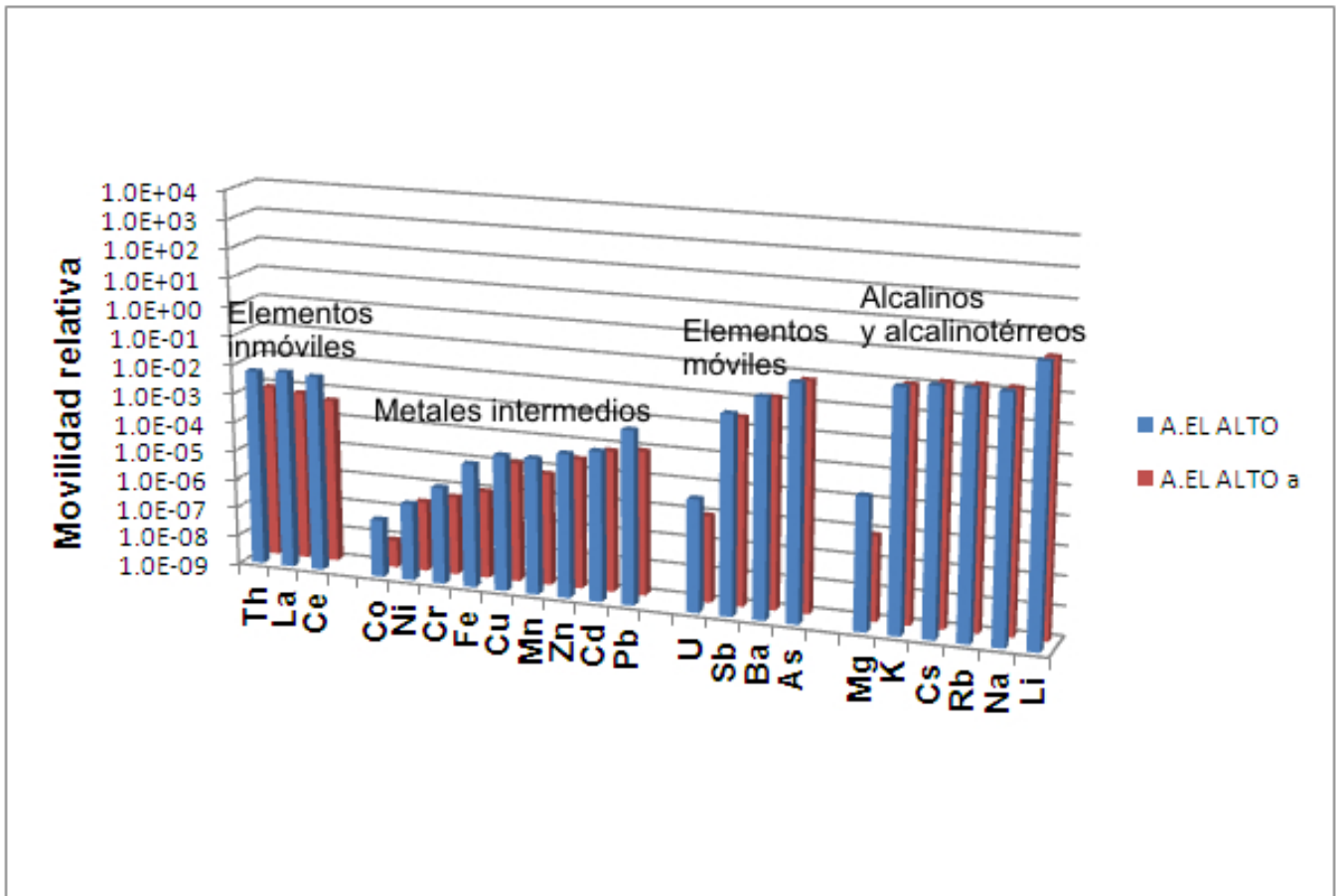


Figura 3.9. Movilidad relativa de elementos mayores, trazas y REE normalizados-Ti, para manantiales termales dentro del CVTM ($MR = (X_i/Ti)_f / (X_i/Ti)_r$, donde X_i - concentración de elemento i , y los subíndices f y r es líquido y roca, respectivamente).

La figura 3.10 muestra el manantial termal Pathé (Geiser) un vestigio de un pozo que se encuentra en Hidalgo, con un pH de 9, una conductividad de 1225 $\mu\text{S/cm}$ y una temperatura de 51°C. El manantial Laguna Parda en el campo Los Azufres (Michoacán) tiene una temperatura de 32.5 °C, un pH de 2.5 y una conductividad de 950 $\mu\text{S/cm}$.

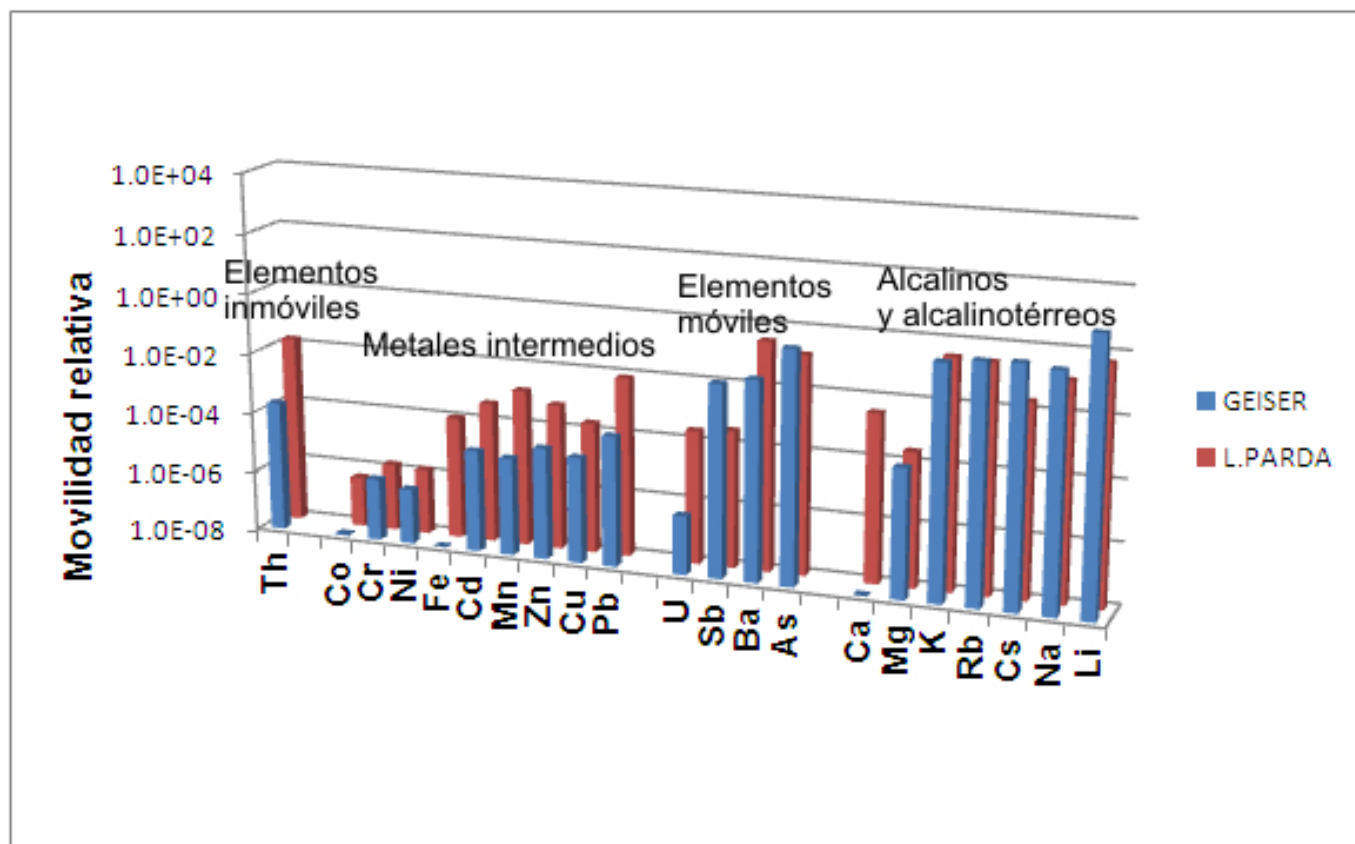


Figura 3.10. Movilidad relativa de elementos mayores, trazas y REE normalizados-Ti, para los manantiales termales Geiser (Hidalgo) y Laguna Parada (Michoacán) dentro del CVTM ($MR = (X_i / Ti)_f / (X_i / Ti)_r$, donde X_i - concentración de elemento i , y los subíndices f y r es líquido y roca, respectivamente).

3.4 Tierras raras

3.4.1 Los Humeros

La tabla 3.10, muestra el contenido de tierras raras en el agua separada del campo geotérmico de Los Humeros.

Tabla 3.10. Tierras raras en agua separada de la Unidad-2 de Los Humeros. Concentración en $\mu\text{g}/\text{kg}$.

	La	Ce	Pr	Sm	Eu	Gd	Tb
U-2	4.635	10.358	1.413	1.407	0.531	1.441	0.221
		Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		1.222	0.246	0.734	0.107	0.665	0.071

La figura 3.11 muestra el fluido de Los Humeros, normalizados a la roca encajonante de Los Humeros. La figura 3.12 muestra la roca encajonante de Los Humeros normalizada a condrita. Si se recalcularan las concentraciones a fluido total, las concentraciones serian una orden de magnitud menor, pero con las mismas concentraciones relativas y la forma del patrón seguiría siendo el mismo.

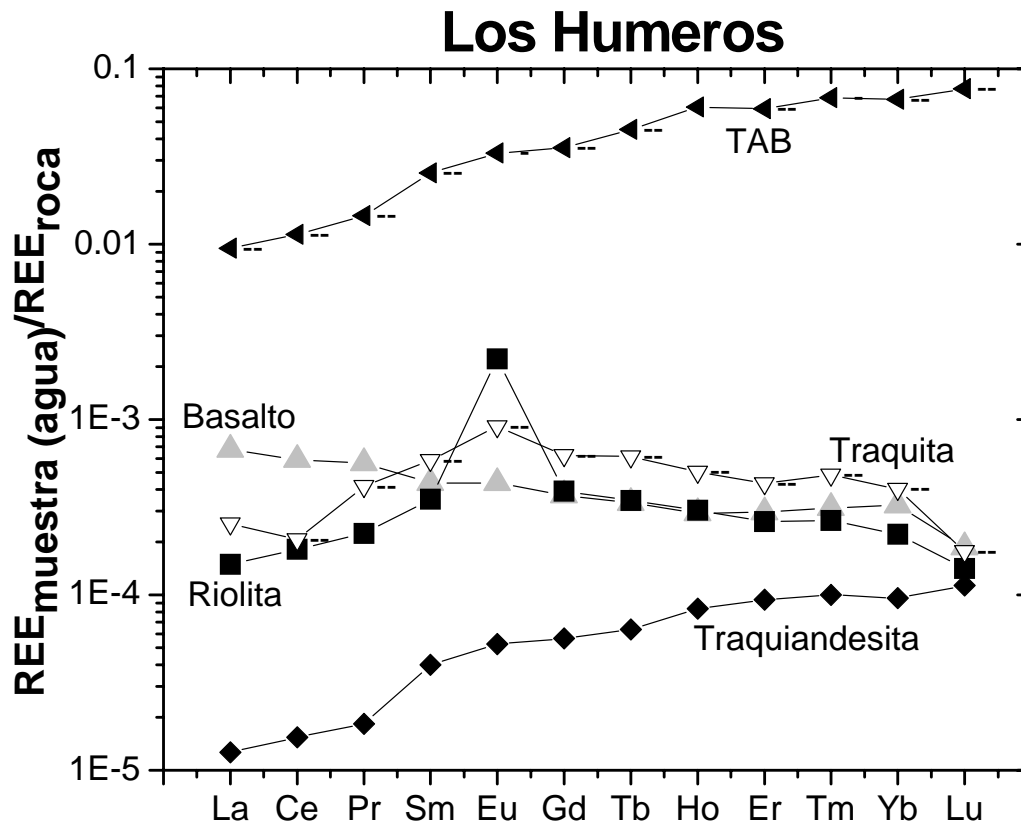


Figura 3.11. Tierras raras en fluidos de Los Humeros, normalizadas a la roca de Los Humeros (riolita, basalto, traquita, traquiandesita y Traquiandesita basáltica. La concentración de la roca se tomo de Verma, 2000).

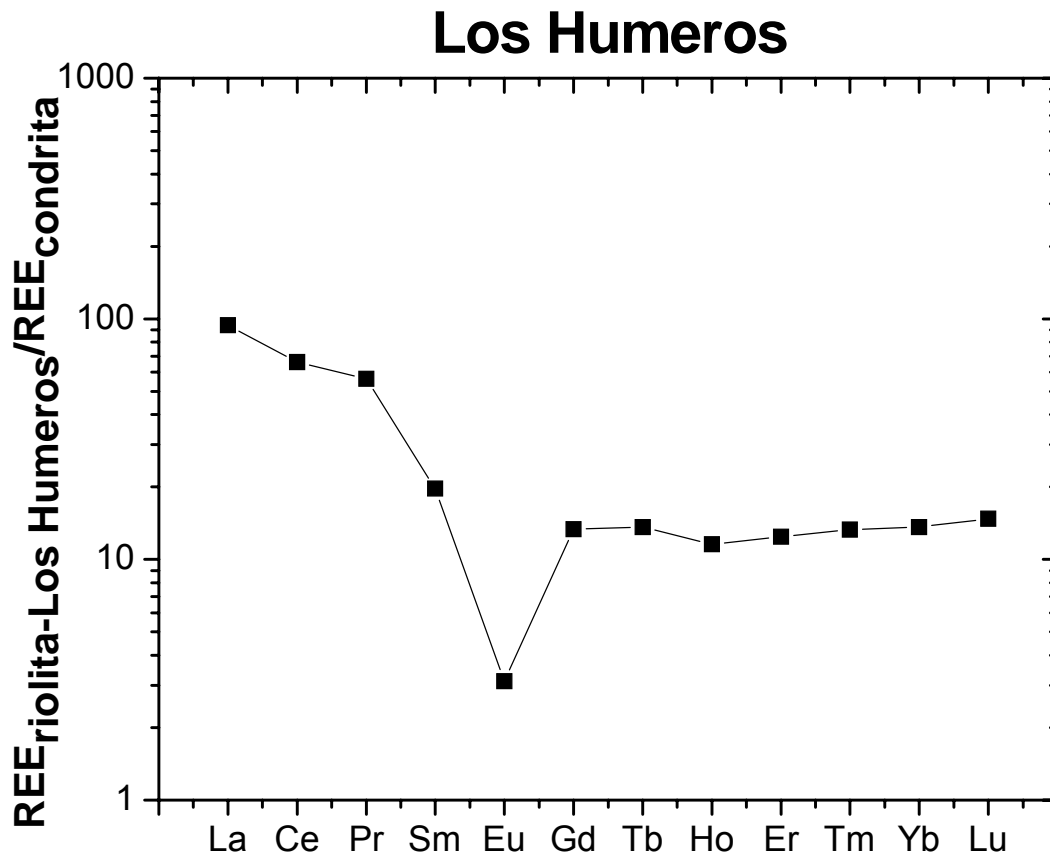


Figura 3.12. Tierras raras de Los Humeros en roca encajonante (riolita) normalizada a condrita. Valores de la condrita tomados de (McDonough y Sun, 1995).

3.4.2 Los Azufres

La tabla 3.11, muestra el contenido de tierras raras en aguas separadas del campo geotérmico de Los Azufres.

Los patrones de REE nos ayudan a identificar el empobrecimiento o enriquecimiento de algún elemento, el cual nos sirve para saber si una roca sufrió fraccionamiento. Para poder identificar el fraccionamiento es necesario hacer una normalización. En nuestro caso (Figura 3.13) se normalizaron a condrita (McDonough y Sun, 1995).

Tabla 3.11. Tierras raras en aguas separadas de pozos de Los Azufres. Concentración en µg/kg. Muestreo hecho el 28-Enero-2009; l.d.= limite de detección.

	AZ-1a	AZ-22	AZ-28	AZ-51	AZ-62	AZ-9
La	0.0817	0.1460	0.0755	0.0642	0.1735	0.0339
Ce	0.0259	0.0157	0.0365	0.0291	0.0259	0.0424
Pr	0.0078	0.0036	0.0064	0.0032	0.0023	0.0017
Nd	0.0093	0.0039	0.0167	0.0175	0.0089	0.0194
Sm	0.0078	0.0036	0.0064	0.0032	0.0036	0.0029
Eu	0.0024	0.0005	0.0008	0.0016	--	<l.d.
Gd	0.0048	0.0033	0.0039	0.0032	0.0035	0.0039
Tb	0.0028	0.0014	0.0022	0.0009	0.0018	<l.d.
Dy	0.0041	0.0012	0.0026	0.0017	0.0031	0.0027
Ho	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0.0006
Er	<l.d.	0.0009	0.0005	0.0006	0.0012	0.0005
Tm	<l.d.	<l.d.	<l.d.	--	<l.d.	<l.d.
Yb	0.0025	0.002	0.0023	0.0013	0.002	0.0015
Lu	0.0008	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.

La mayoría de los elementos de las tierras raras se encuentra en estado trivalente. El europio sin embargo, puede estar como ion Eu^{2+} , y puede sustituir al Ca en las plagioclasas durante el fraccionamiento ígneo. La cristalización de plagioclasa cálcica empobrece a los magmas en europio con respecto a otros elementos de las tierras raras. La anomalía de europio, puede entonces, usarse como indicador del fraccionamiento de un magma.

La figura 3.14 muestra la comparación del fluido de Los Azufres, normalizados a la roca encajonante de Los Azufres y a la condrita. La figura 3.15 muestra la roca encajonante de Los Azufres normalizada a condrita.

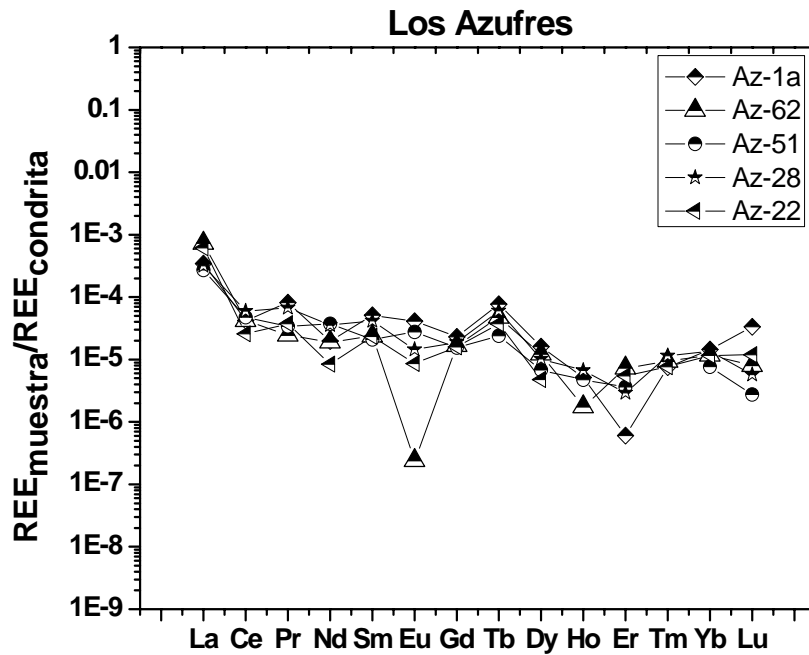


Figura 3.13. Tierras raras en agua separada de Los Azufres, normalizadas a condrita.

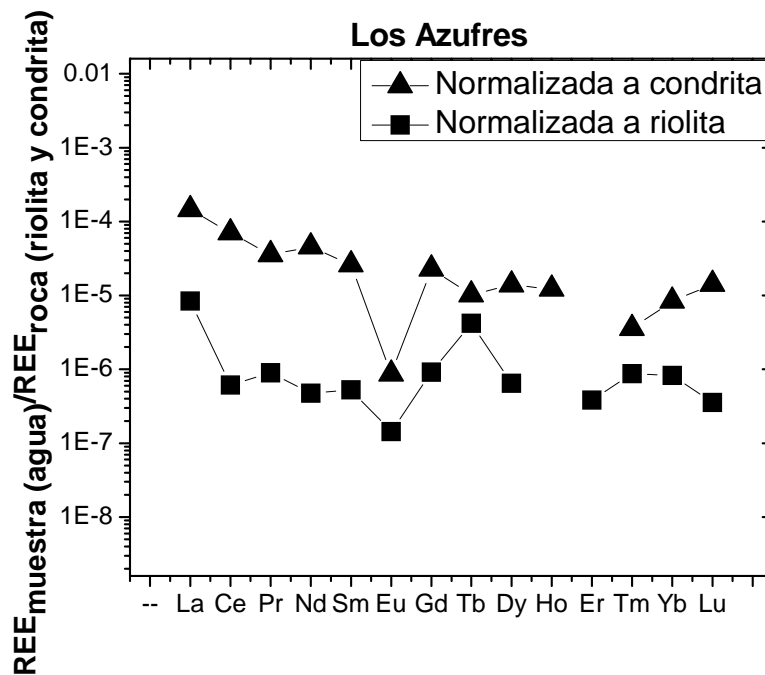


Figura 3.14. Tierras raras en agua separada de Los Azufres, normalizadas a la roca de Los Azufres (riolita) y a condrita.

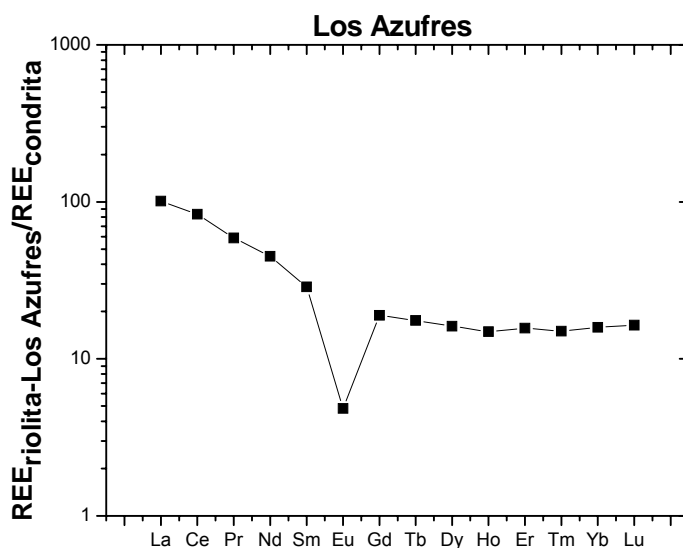


Figura 3.15. Tierras raras de Los Azufres en roca encajonante (riolita) normalizada a condrita.

3.4.3 Manantiales termales dentro del CVTM

La tabla 3.12, muestra el contenido de tierras raras en aguas separadas de manantiales que se encuentran dentro del CVTM. En nuestro caso (Figura 3.16) se normalizaron a condrita (McDonough y Sun, 1995).

Tabla 3.12. Tierras raras en aguas de manantiales termales que se encuentran dentro del CVTM. Concentración en µg/kg.

ppb	Atotonilco	Lago Negritos	Los Hervores	Los Negritos	Rio Caliente	San Marcos	Apaseo el alto	Alcaparroza	Azufres (Acoculco)
La	0.02193	0.25937	0.02726	0.01126	0.06456	0.01979	0.04054	13.0	12.56
Ce	0.04443	0.60913	0.05944	0.00605	0.15722	0.02392	0.07347	38.8	26
Pr	0.00644	0.07088	0.0072	0.00173	0.01859	0.00288	0.01029	4.4	4.2
Nd	0.02553	0.28979	0.03015	0.00632	0.07453	0.01174	0.03305	16.4	15.7
Sm	0.00779	0.06647	0.00692	0.0055	0.01912	0.00612	0.00916	3.0	2.9
Eu	0.0014	0.01233	0.00117	0.00233	0.00165	0.00571	0.00174	0.63	0.6
Gd	0.00862	0.06324	0.00485	0.00374	0.02087	0.00675	0.00968	2.6	2.5
Tb	0.00116	0.00978	0.00107	0.00046	0.00309	0.000819	0.00108	0.31	0.31
Dy	0.00684	0.05626	0.00573	0.00218	0.02084	0.00413	0.0059	1.5	1.4
Ho	0.00214	0.01338	0.00194	0.00137	0.00483	0.0016	0.00132	0.27	0.25
Er	0.00372	0.03003	0.00314	0.00188	0.01411	0.00385	0.00416	0.77	0.72
Tm	0.0006	0.00373	0.00059	0.000308	0.00234	0.00061	0.00062	0.09	0.09
Yb	0.0031	0.02456	0.0036	0.00101	0.01379	0.00268	0.00343	0.6	0.6

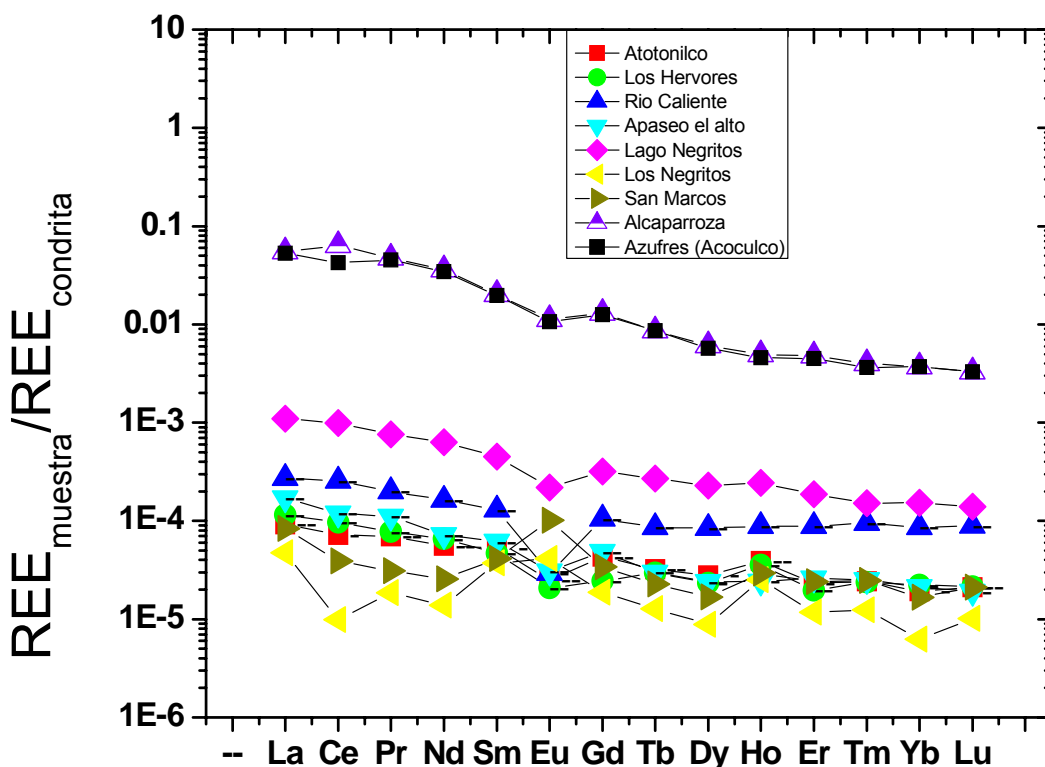


Figura 3.16. Tierras raras de manantiales termales dentro del CVTM normalizada a condrita.

3.4.4 Manantiales termales del Volcán El Chichón

Las aguas AC-ASn presentan las concentraciones más bajas de este grupo de manantiales, con menos de 0.6 µg/l, mientras que los manantiales AS y AR tienen una mayor concentración de REE. Los manantiales AS tienen una concentración total en REE (Σ REE) entre 30 y 38 µg/l. El enriquecimiento máximo en REE se encontró en las aguas AR con un Σ REE de 238 µg/l (Taran y Peiffer, 2009; Peiffer et al., 2011). La figura 3.17 muestra las REE de un grupo de manantiales que se encuentran en el Volcán El Chichón, las tierras raras se normalizaron a condrita (McDonough y Sun, 1995).

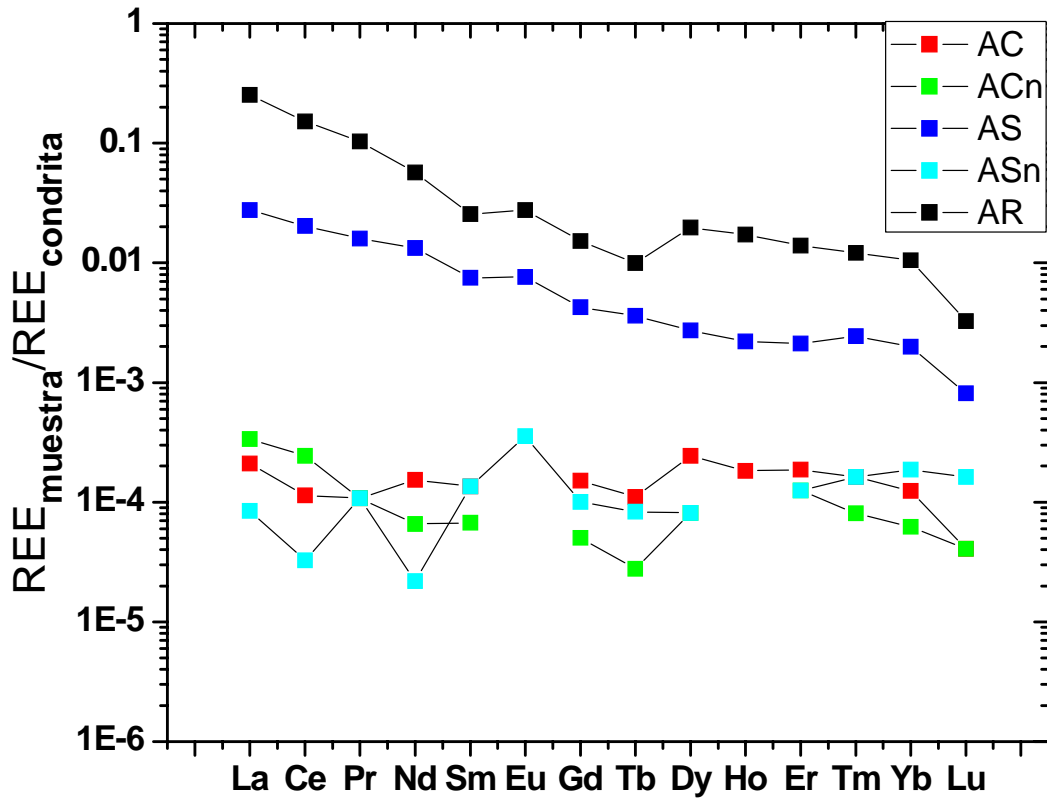


Figura 3.17. Tierras raras de manantiales termales del volcán el Chichón normalizadas a condrita. Datos por Taran y Peiffer, (2009); Peiffer et al. (2011).

3.5 Discusión: Elementos traza y Tierras raras

Entre Los Humeros y Los Azufres existen algunas similitudes, los dos campos tienen su zona de producción en rocas andesíticas principalmente, pero en Los Humeros los fluidos tienen contacto con calizas del basamento.

Al comparar las graficas de elementos traza de Los Humeros y Los Azufres, se observa que en Los Azufres todas las muestra tienen un comportamiento similar, en Los Humeros se observan dos tendencias, una formada por el pozo H-1 y U-6 y la otra por las unidades 2 y 3, el lago El Chichón tiene una tendencia de enriquecimiento en todos los elementos (figura 3.18).

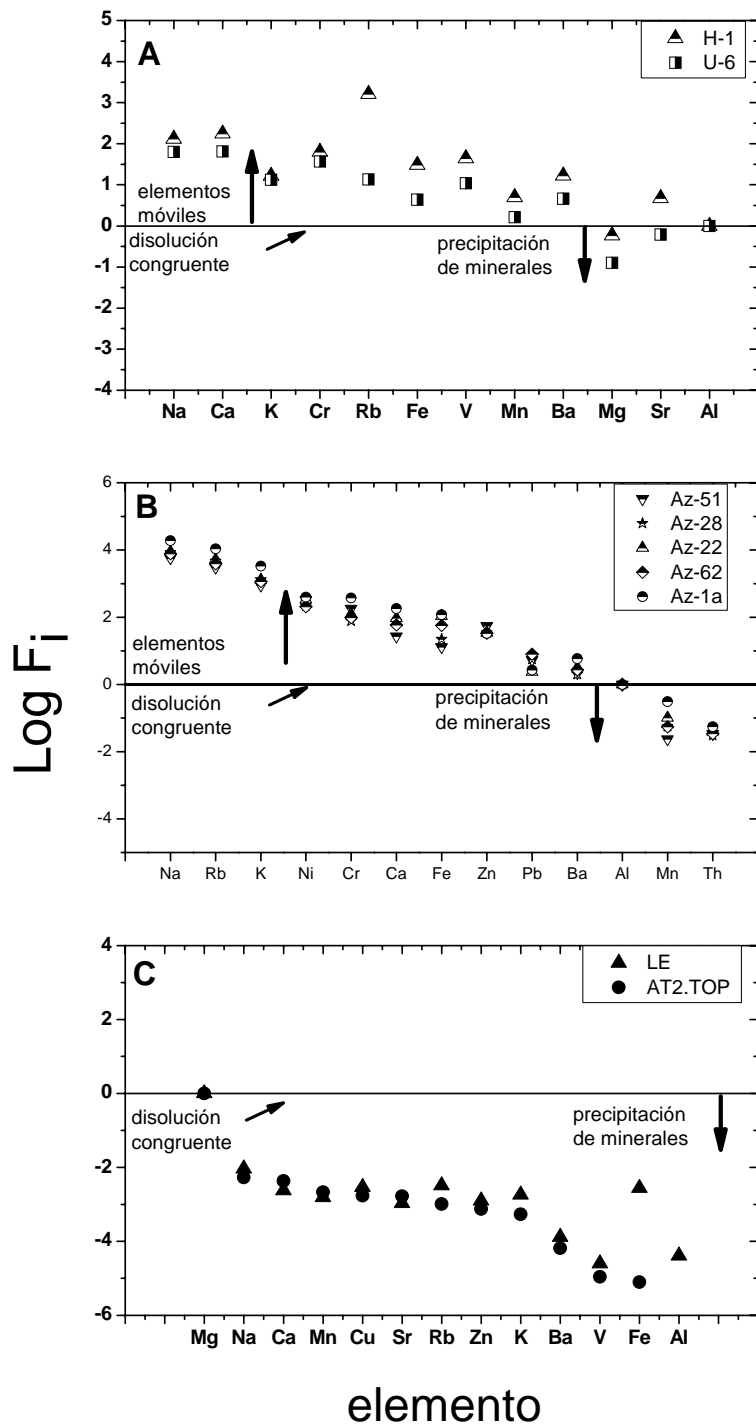


Figura 3.18. Coeficientes de enriquecimiento de elementos mayores y trazas normalizados-Al, para el campo geotérmico de Los Humeros (A), Los Azufres (B) y el lago del Chichón y un manantial (C) ($F_i = (E_i / Al)_f / (E_i / Al)_r$, donde E_i - concentración de elemento i, y los subíndices f y r es líquido y roca, respectivamente).

Al comparar las concentraciones de algunos elementos como Fe, Al, Co Ni y Mn de los pozos geotérmicos de Los Humeros, Los Azufres, y de las Unidades de Los Humeros, y los manantiales del CVTM (tabla 3.13), podemos encontrar que las concentraciones entre los manantiales ácidos Alcaparroza y A. el Alto son mayores que en el manantial Río caliente con pH 8. Si comparamos la concentración de Mn de los pozos de Los Humeros y Los Azufres con respecto al manantial Río Caliente, observamos que las concentraciones no son muy lejanas unas de otras, de 3.9-57.7 µg/kg para Los Humeros y de 100-300 µg/kg para Los Azufres, mientras que para el manantial Río Caliente es de 109 µg/kg. Si comparamos la concentración de Mn de los pozos con respecto del manantial Alcaparroza con un pH de 2.4 observamos que la concentración es mucho mayor que la de los pozos de Los Humeros y Los Azufres. Por lo tanto, evaluar una contribución de estos metales a los fluidos por contacto con la tubería es complicado, ya que si tomamos en cuenta la concentración de los manantiales (que no tienen contacto con tuberías) como una concentración de referencia, encontramos que las concentraciones son variables entre manantiales ácidos y no-ácidos de 17-584.9 µg/kg de Mn en los manantiales ácidos, y de 109 µg/kg de Mn en el manantial Río Caliente. Al mismo tiempo, si consideramos que las tuberías de los pozos están recubiertas por una capa de sílice y minerales, esta contribución, si ocurre, será en menor cantidad, siendo la concentración de estos elementos, muy cercana a la verdadera.

Tabla 3.13. Comparación de elementos traza entre en aguas de manantiales termales que se encuentran dentro del CVTM y pozos de Los Humeros y Los Azufres. Concentración en µg/kg; nd: no detectado.

Sitio	pH	pozo	Cr	Fe	Co	Ni	Mn
Los Humeros	7.9	H-1	7	103	nd	3	4
	6.9	H-32	3.1	51	nd	3	3.9
	8	U-2	5.8	779	6	17	28.2
	6.8	U-3	8.7	286	nd	3	23.9
	7.2	U-6	3.9	1146	nd	8	57.7
Los Azufres	7.4	AZ-1a	5.7	974	nd	3	100
	7.3	AZ-9	2.3	2015	7.4	11.6	300
	7.1	AZ-22	1.8	844	nd	2.4	0
	7.8	AZ-28	1.4	220	nd	2	0
	6.6	AZ-51	3	117	nd	2.7	0
A. el alto	4.9		1.05	609	nd	0.9	17
Alcaparroza	2.4		nd	3246	<0.3	2.3	584.6
Río Caliente	8		0.33	86	nd	1.5	109

La figura 3.19 (modificada de la Fig. 1.11) muestra los elementos traza y mayores de algunos manantiales termales que se encuentran dentro del CVTM, en esta gráfica se encuentran graficados datos de fluidos neutros (tabla 1.9) de zonas geotérmicas, y de los manantiales termales muestreados en el CVTM, los datos graficados en negro representan el comportamiento promedio de fluidos geotérmicos neutros y los datos en color son los datos de los manantiales muestreados en este estudio. Los manantiales, Apaseo el alto, Atotonilco, Lago negritos, Los negritos, Los Hervores, San Marcos, Pathé y Río caliente, son manantiales que gráficamente muestran ser fluidos termales neutros. Mientras que Alcaparroza, Jicolapa y Los Azufres se muestran fuera de este comportamiento.

La figura 3.20 (modificada de la Fig. 1.12), muestra los elementos traza y mayores de fluidos ácidos de zonas geotérmicas (tabla 1.9). Se grafican nuestros datos de manantiales termales que se encuentran dentro del CVTM para determinar su comportamiento frente a datos de otras zonas geotermiales. En el análisis gráfico encontramos que el manantial, Los Azufres, Jicolapa, Alcaparroza, son los que presentan un comportamiento similar a los fluidos ácidos de otras zonas geotermiales, lo cual se confirma con la gráfica 3.19, en donde estos mismos fluidos se encuentran fuera del comportamiento de un fluido neutro.

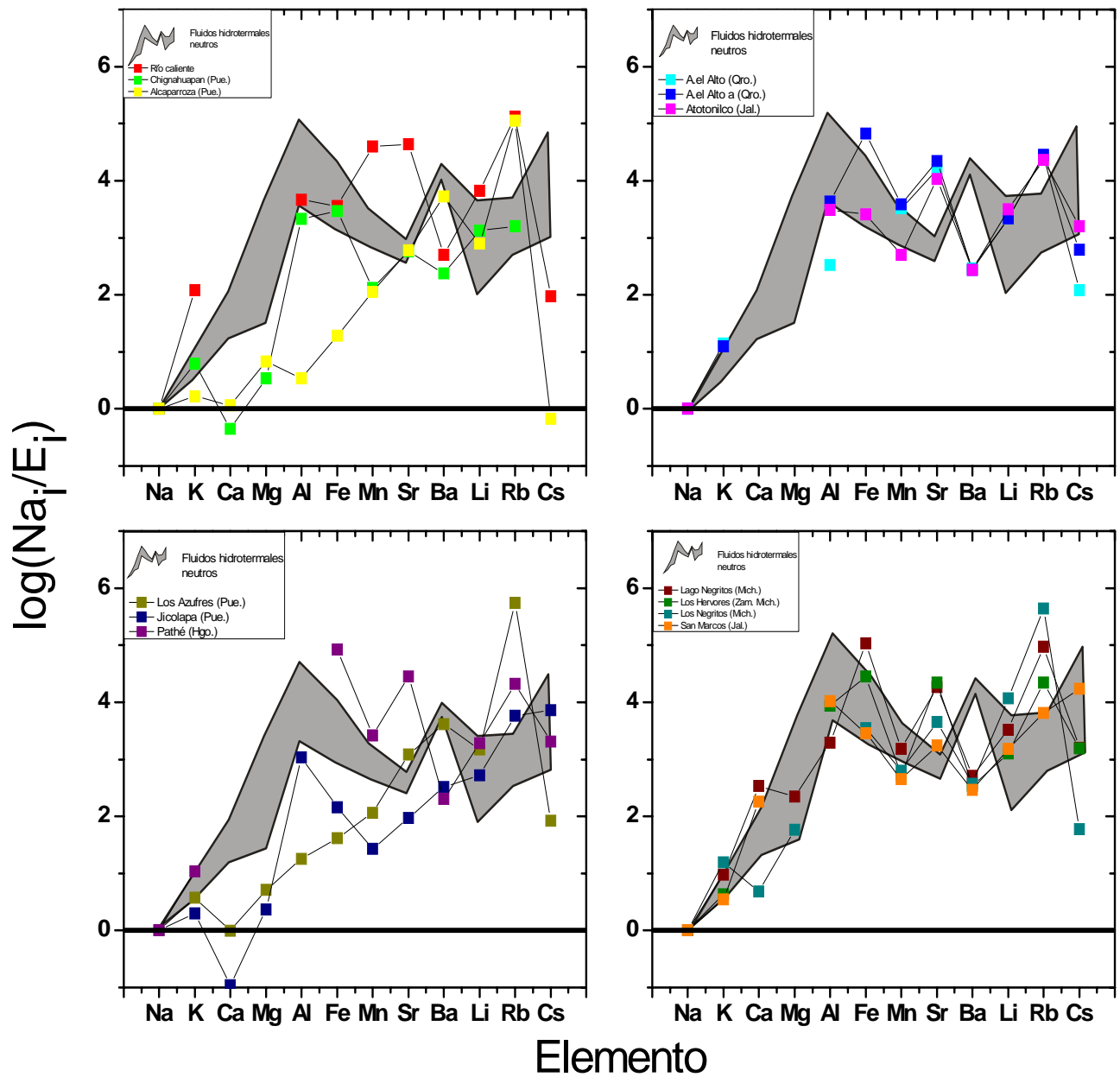


Figura 3.19. Log de Na_i/E_i de elementos traza y mayores de manantiales termales dentro del CVTM en color, (Bernard, 2008) y fluidos hidrotermales neutros de literatura área en gris (tabla 1.9) (donde E_i - concentración de elemento i , y Na_i es la concentración de sodio). Datos Martello, Pozzo vasca, Bartolo, (Aiuppa et al., 2000), N. Waitapu Pub-SE. Waitapu, (Hedenquist, 1991), Hveragerdi Pozo G3, Otake Pozo 7, Broadlands Pozo 13, (Henley y Ellis 1983).

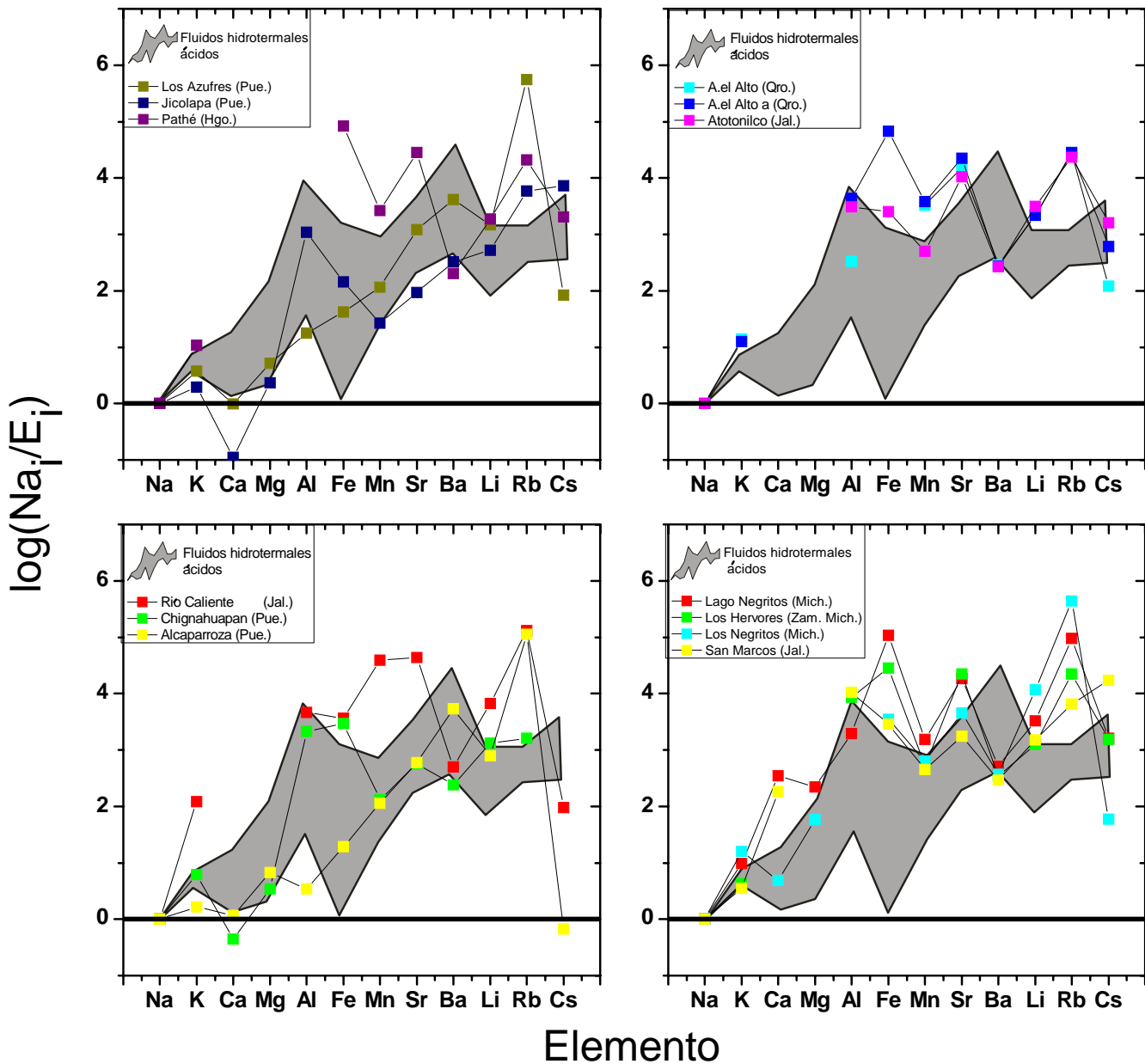


Figura 3.20. Log de Na_i/E_i de elementos traza y mayores de manantiales termales dentro del CVTM en color, (Bernard, 2008) y fluidos hidrotermales ácidos de literatura área en gris (tabla 1.9) (donde E_i - concentración de elemento i, y Na_i es la concentración de sodio). Datos R.B. Hakereteke, L.B. Hakereteke, Venus Pool, (Hedenquist, 1991), Matsao, Ruapehu, Crater Lake, (Henley y Ellis 1983).

En la figura 3.21 (modificada de la Fig. 1.13), podemos encontrar graficados fluidos con alta salinidad (salmueras) de distintas zonas geotérmicas junto con datos de manantiales termales que se encuentran dentro del CVTM, en estas gráficas vemos que la mayoría de los manantiales tienen un comportamiento distinto al de las salmueras, solamente cuatro manantiales, tienen un comportamiento similar, Los Negritos, Lago Negritos, San Marcos y Los Hervores.

En la figura 3.22 (modificada de la Fig. 1.14), podemos encontrar graficados fluidos de cuencas sedimentarias de distintas zonas geotérmicas junto con datos de manantiales termales que se encuentran dentro del CVTM, en estas gráficas vemos que todos los manantiales tienen un comportamiento distinto al de los fluidos en cuencas sedimentarias, solamente algunos elementos de algunos manantiales, tienen un comportamiento similar, pero en lo general ningún manantial provendría de un ambiente sedimentario.

En la figura 3.23 (modificada de la Fig. 1.15), podemos encontrar graficados fluidos profundos calientes de áreas graníticas junto con datos de manantiales termales que se encuentran dentro del CVTM, en estas gráficas vemos que todos los manantiales tienen un comportamiento distinto al de los fluidos calientes de áreas graníticas, y al igual que para los fluidos de cuencas sedimentarias gráfica 3.22 solamente algunos elementos (Fe, Mn, K y Mg) de algunos manantiales (Los Azufres, Jicolapa, Alcaparroza, Lago Negritos, Los Negritos, San Marcos y Pathé) tienen un comportamiento similar.

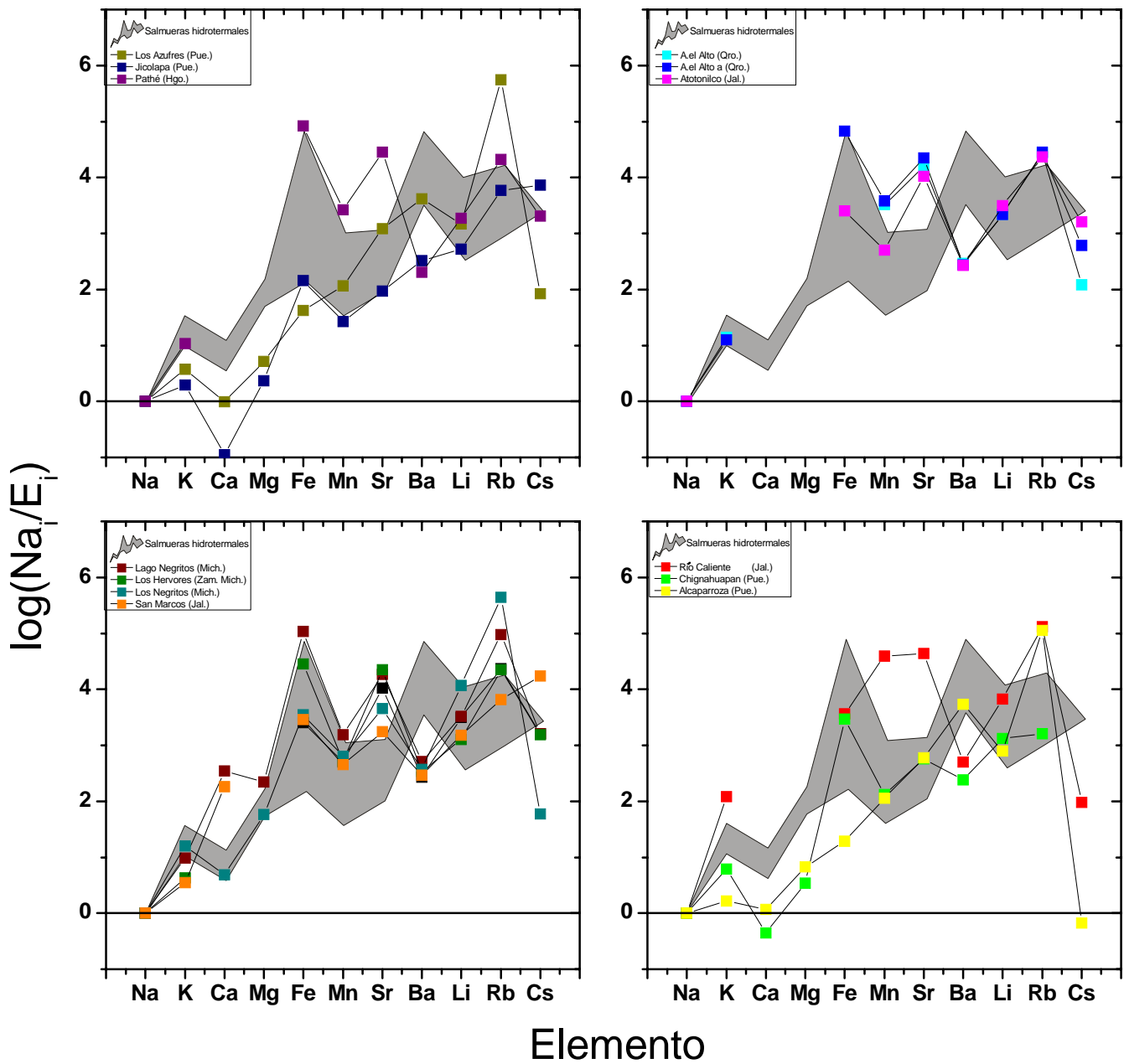


Figura 3.21. Log de Na_i/E_i de elementos traza y mayores de manantiales termales dentro del CVTM en color, (Bernard, 2008) y salmueras hidrotermales de literatura área en gris (tabla 1.10) (donde E_i - concentración de elemento i, y Na_i es la concentración de sodio). Datos KS228-KD005-KD006-KD007-4616 Pauwels et al., 1993, salmuera profunda de menor masa-capa profunda de salmuera superior Shanks III y Bischoff, 1977.

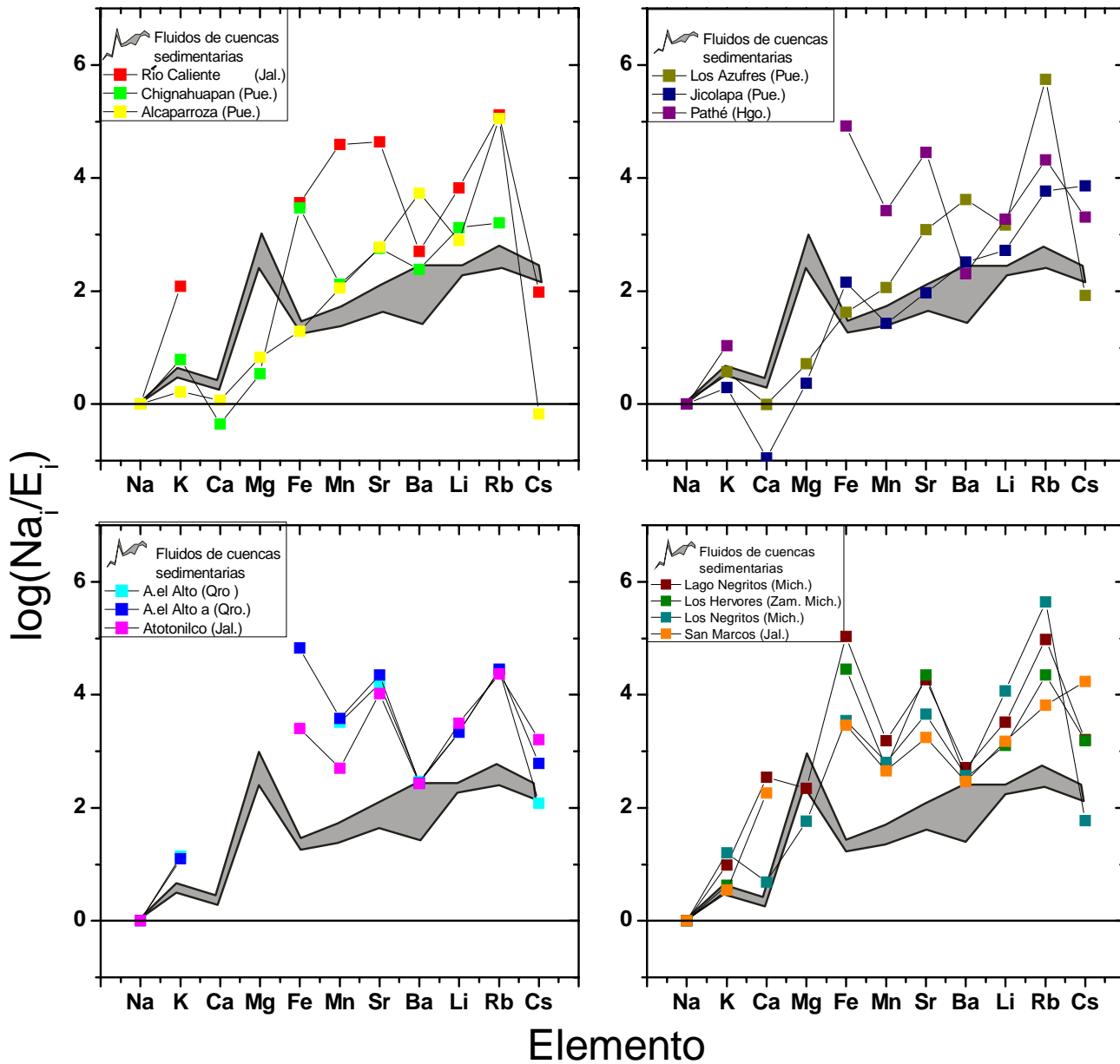


Figura 3.22. Log de Na_i/E_i de elementos traza y mayores de manantiales termales dentro del CVTM en color, (Bernard, 2008) y fluidos de cuencas sedimentarias de literatura área en gris (tabla 1.10) (donde E_i - concentración de elemento i , y Na_i es la concentración de sodio). Datos S2-14, L2-28, Ellis y Mahon, 1977.

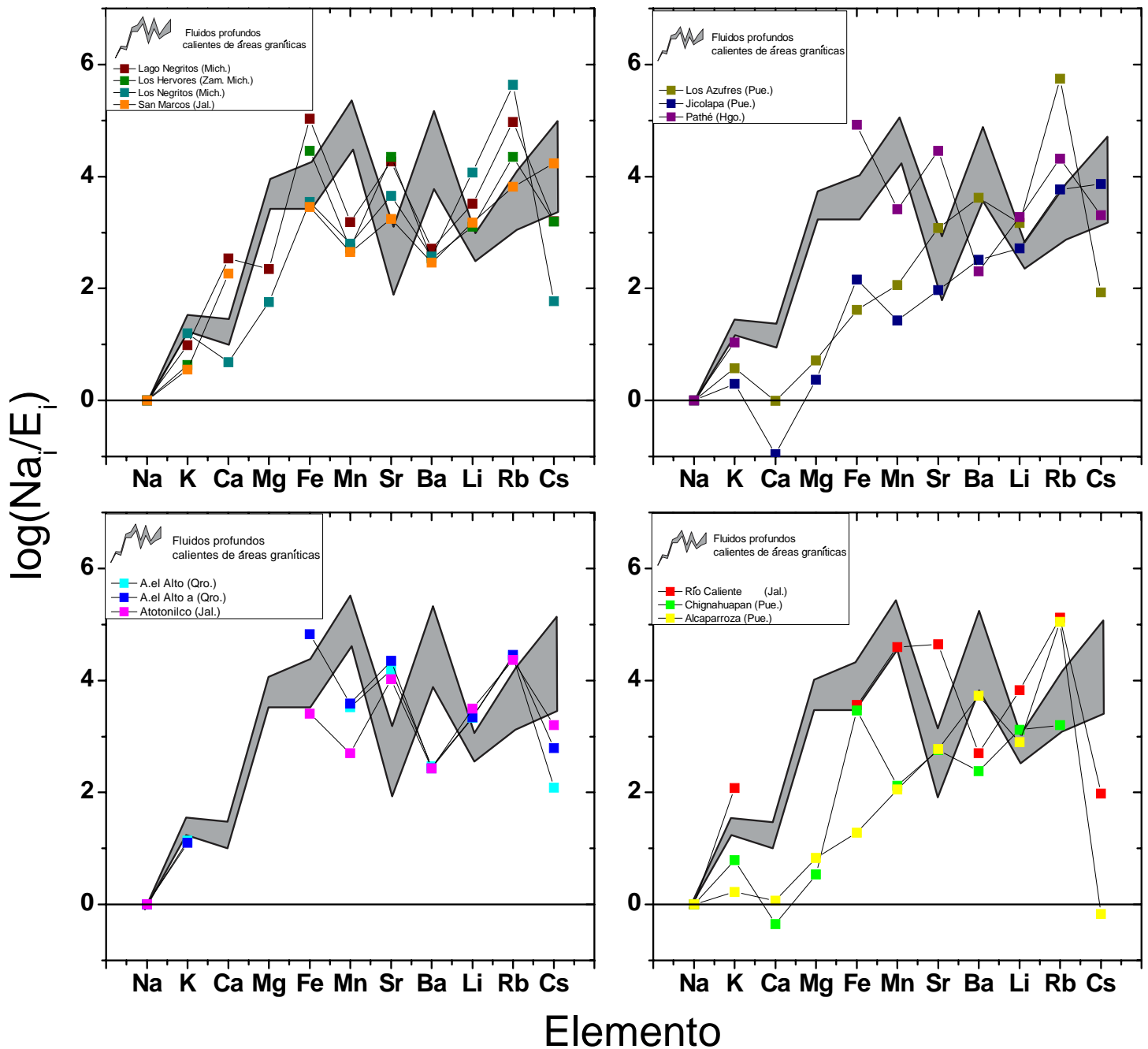


Figura 3.23. Log de Na_i/E_i de elementos traza y mayores de manantiales termales dentro del CVTM en color, (Bernard, 2008) y fluidos profundos calientes de áreas graníticas de literatura área en gris (tabla 1.11) (donde E_i - concentración de elemento i, y Na_i es la concentración de sodio). Datos por Michard, 1990.

La figura 3.24 muestra los principales rasgos geológicos del CVTM, y la ubicación de los manantiales termales muestreados en este estudio.

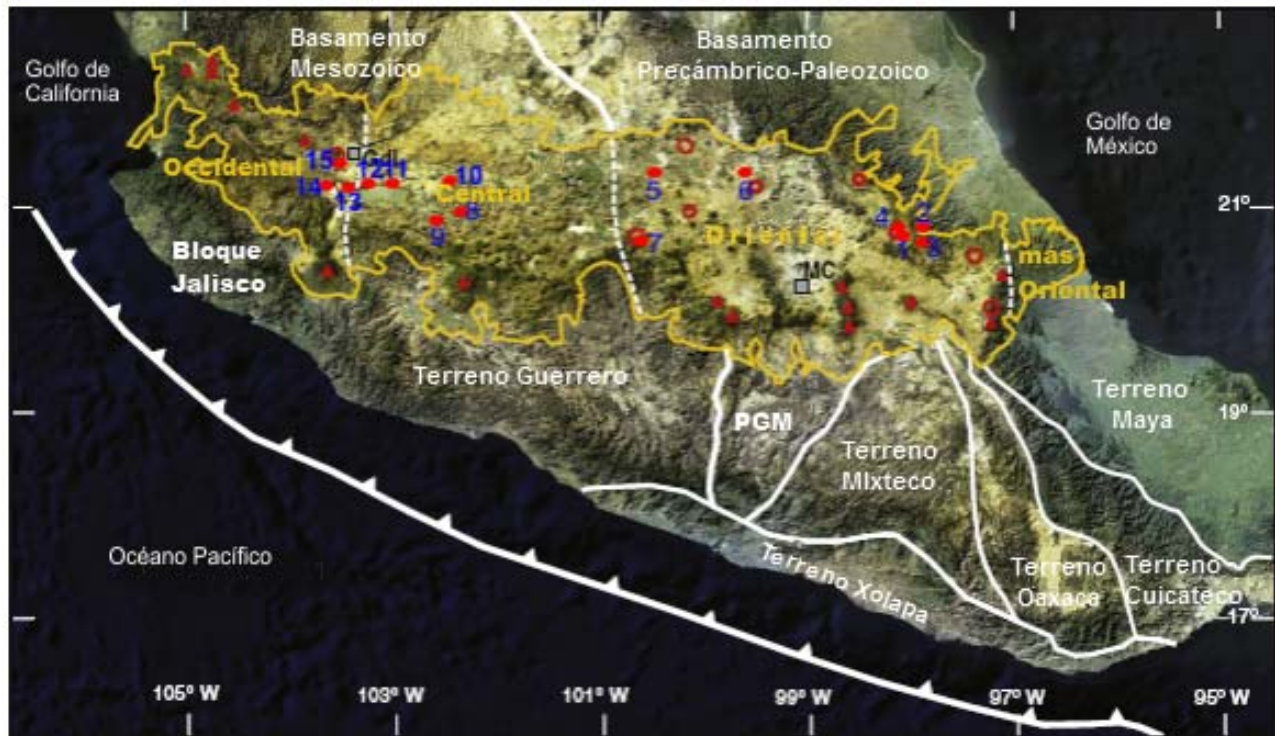


Figura 3.24. Geología del CVTM, junto con la ubicación de los manantiales termales muestreados en este estudio (ver nombre y número en la tabla 1.2) (Modificada de Ferrari et al., 2011).

Las concentraciones de tierras raras en Los Humeros y Los Azufres son diferentes. En Los Humeros las concentraciones de tierras raras en agua separada (U-2) son altas, y en Los Azufres el agua separada tiene concentraciones menores de tierras raras, a pesar de que la salinidad de Los Azufres es mayor que en Los Humeros.

El alto contenido de tierras raras en Los Humeros se puede deber a la presencia de fluidos ácidos, esto se puede corroborar con Wood (2003), quien encontró que el pH es el principal factor que puede modificar las concentraciones de las REE, a un bajo pH, mayor es la concentración de REE en los fluidos (Fig 1.16, Capítulo 1). Como se puede ver en la Figura 3.25, los fluidos de Los Humeros tienen un contenido total de 29 $\mu\text{g/l}$ en un pH superficial de 8, lo cual es contradictorio, ya que se esperaría que con este pH, que no es ácido la concentración de REE en Los Humeros fuera menor. Al hacer una comparación con el fluido ácido del manantial de Alcaparroza, el cual tiene un pH de 2.4 y un contenido total

de REE de 82 $\mu\text{g/l}$, podemos ver las concentraciones son similares (dentro del mismo orden de magnitud). Si hacemos una comparación con los fluidos de Los Azufres que tienen un pH de ~ 7 y una concentración total de REE de $\sim 0.13 \mu\text{g/l}$, se observa aquí una diferencia de dos órdenes de magnitud con respecto del contenido total de REE de los fluidos ácidos como el de Los Humeros y el manantial Alcaparroza Figura 3.25. Otros fluidos ácidos como el de la reserva termal de Waiotapu, Nueva Zelanda, con un pH de 2.4 y una concentración total de REE de 17.7 $\mu\text{g/l}$, presentan una mayor cantidad de REE con respecto a otros fluidos de la misma zona con un pH menos ácido o neutro, los cuales tienen una menor cantidad de REE, estos fluidos con pH de 5.5 y hasta 7.1 tienen concentraciones totales de REE de 0.02 y hasta 0.559 $\mu\text{g/l}$. Los fluidos ácidos del lago cratérico del volcán el Chichón en Chiapas, México, tiene fluidos ácidos con un pH de ~ 2 , con un contenido total de REE en sus aguas de 28 a 98 $\mu\text{g/l}$.

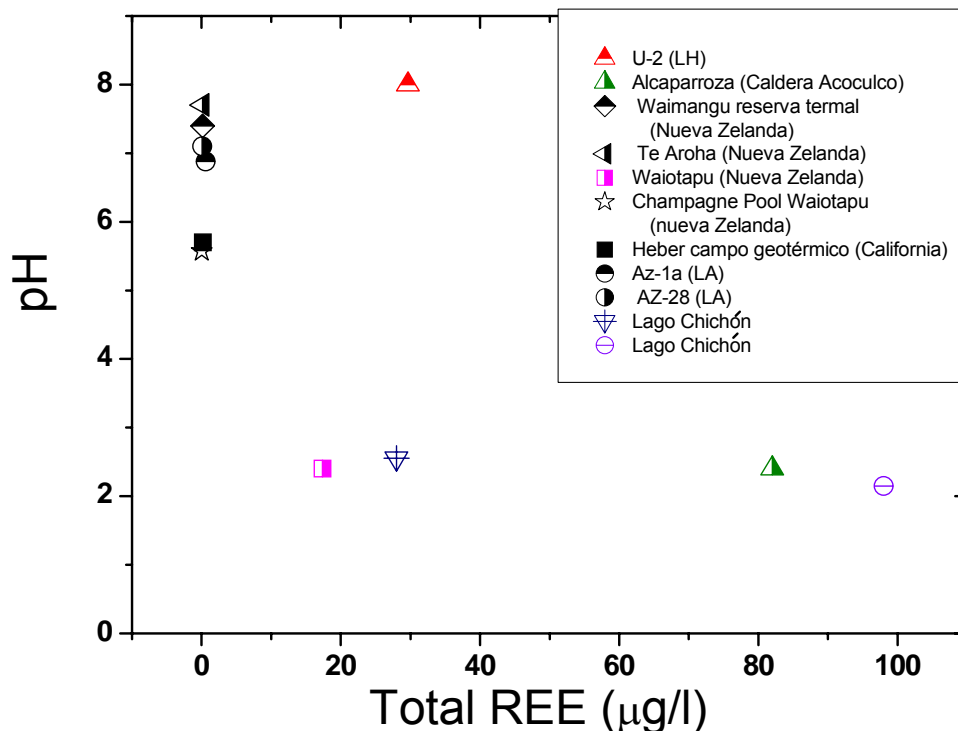


Figura 3.25. Concentración total de REE vs. pH para agua separada de pozos geotérmicos y agua de manantial.

La comparación de estos fluidos ácidos y neutros nos hacen suponer que en Los Humeros el origen de los fluidos es ácido y por esa razón tenemos tal cantidad de REE en los fluidos, y cuando viajan a la superficie hacia la zona de producción del pozo, algún proceso de neutralización ocurre, obteniendo un fluido con un pH ~7-8.

Por otra parte Wood (2003) encontró que las altas concentraciones de cloruro no parecen afectar fuertemente las concentraciones de REE, esto se puede ver en Los Azufres, en donde se tienen concentraciones de cloruro de 2234 hasta 7320 mg/kg, y el comportamiento de REE es el mismo, en Los Humeros se tiene una concentración de cloruro de 18 hasta 95 mg/kg Figura 3.26.

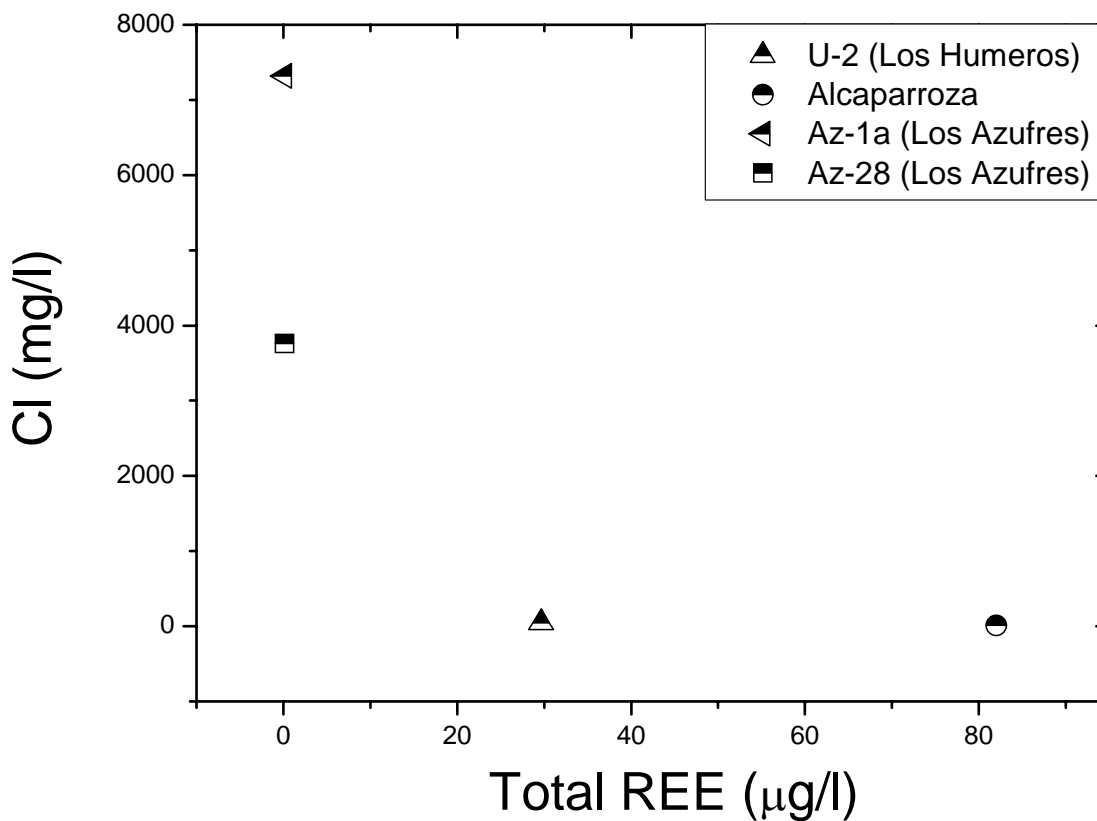


Figura 3.26. Concentración total de REE vs. Cl para agua separada de pozos geotérmicos y agua de manantial.

En los manantiales que se encuentran en el Volcán El Chichón podemos ver un comportamiento que confirma lo observado para fluidos ácidos y neutros, en la grafica 3.27

podemos ver dos grupos diferentes, uno al cual pertenecen los manantiales ACn, AC y ASn, que tienen un pH neutro y casi neutro (7.45, 5.77 y 7.54 respectivamente), y otro al cual pertenecen los manantiales AS y AR que tienen un pH ácido (2.7 y 4.35 respectivamente) (Taran y Peiffer, 2009; Peiffer et al., 2011), el comportamiento de estos manantiales deja ver que un fluido ácido tendrá una mayor cantidad de REE disueltas y que un fluido neutro tendrá menor cantidad.

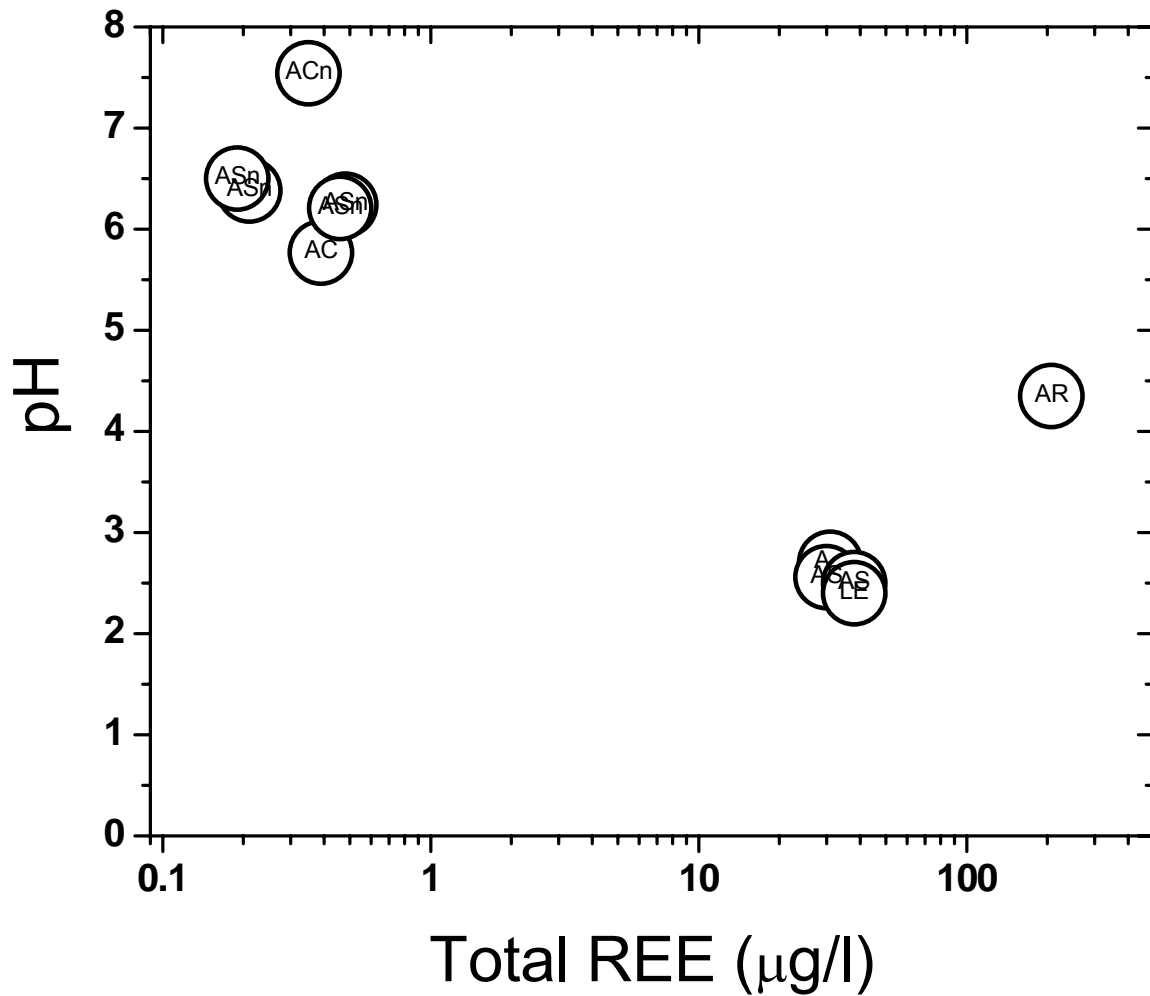


Figura 3.27. Concentración total de REE vs. pH para agua de manantiales del Volcán El Chichón. Datos por Taran y Peiffer, 2009; Peiffer et al., 2011.

La figura 3.28 (modificada de la Figura 1.16), muestra una zona de distribución de REE en fluidos hidrotermales de pH ácido hasta pH neutro. Algunos de los fluidos se encuentran cerca de la composición de fluidos de lagos volcánicos, otros se encuentran cerca de la composición del agua de mar, y existen dos puntos que presentan un comportamiento distinto a la mayoría de estos fluidos, representando la composición de Los Humeros y de Agua Roja (manantial del volcán el Chichón). Como ya se había mencionado el fluido de Los Humeros es un fluido con pH 8, pero tiene una concentración de REE mayor a lo esperado para este pH, por lo cual asumimos que este fluido se forma en un ambiente ácido y profundo, y que al viajar a la superficie, a la zona de aprovechamiento del campo geotérmico se neutraliza, si interpolamos, el fluido de Los Humeros tendría un pH de 4, muy similar al pH que se presenta en la tabla 3.3, en donde se presentan datos de la composición de un fluido ácido existente en Los Humeros. El otro punto con una característica distinta es AR, el cual según Peiffer et al. (2011), tiene este comportamiento porque las aguas meteóricas interactuaron en superficie con los depósitos piroclásticos de la erupción de 1982 del Chichón. La anhidrita magmática contenida en estos depósitos tiene una concentración total de REE de 520 mg/kg, casi 4 veces superior a la concentración de REE de la pómez total de 1982 (145 mg/kg; Luhr et al., 1984); lo que explica el enriquecimiento en REE de las aguas rojas (AR) en comparación con los otros tipos de agua del Chichón.

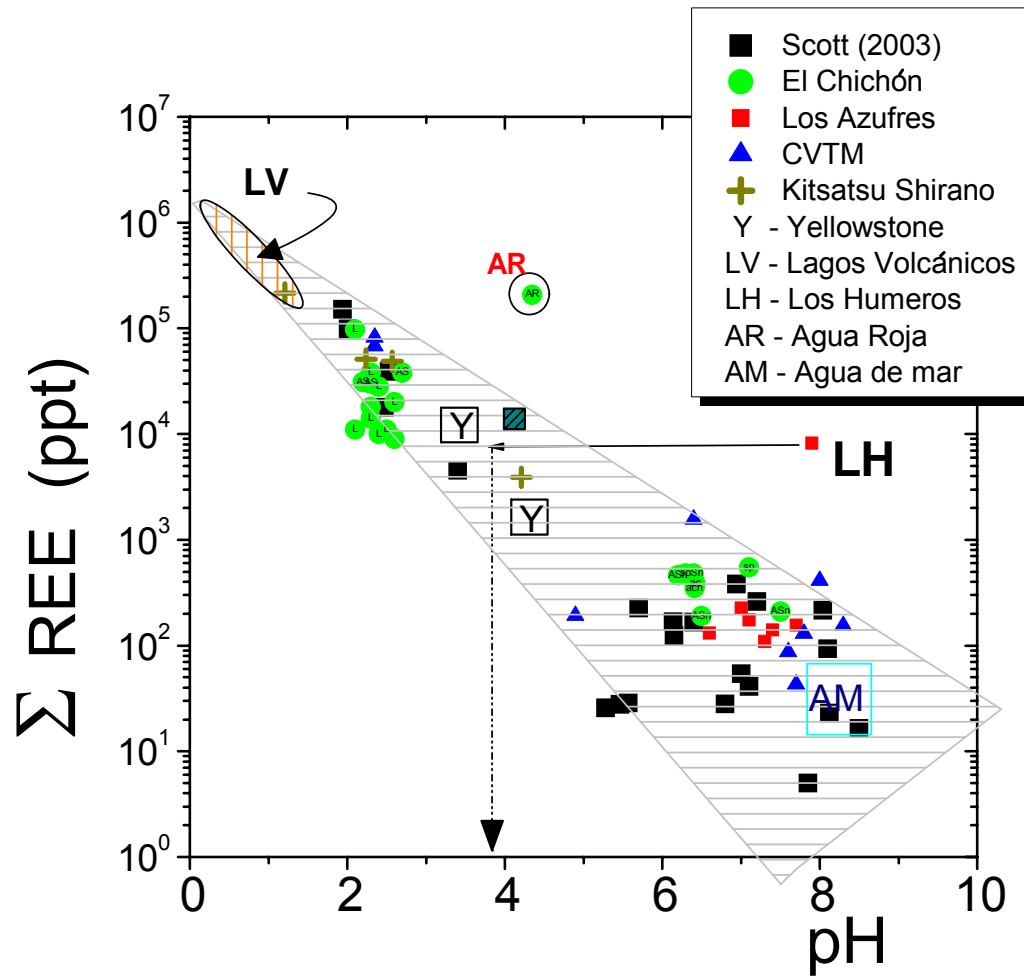


Figura 3.28. Σ REE vs pH para sistemas hidrotermales de altas temperaturas. AM - El valor del agua de mar. LV-el valor de lagos volcánicos. LH-Los Azufres-CVTM este estudio. Datos por Wood (2003); El Chichón-Agua Roja-Peiffer et al., 2011; Yellowstone-Lewis et al., 1996; Kusatsu-shirane-Kikawada et al., 1993.

3.6 Geoquímica de Boro

3.6.1 Los Humeros

Las concentraciones de boro en el fluido total de Los Humeros y Los Azufre son unas de las más altas en el mundo. Solo la concentración del fluido total del campo geotérmico Ngawa, en Nueva Zelanda, tiene concentraciones de boro comparables con los campos de México (860 mg/kg en Ngawa contra 200 mg/kg en Los Azufres y 150 mg/kg en Los Humeros, según nuestros datos, Tabla 3.17 y 3.13 respectivamente). Larderello es otro campo geotérmico en el que el B presenta grandes concentraciones ~200 mg/kg.

3.6.1.1 Boro en agua

Los Humeros es un sistema geotérmico mixto: con un acuífero agua-dominante (pozo H-1), y un acuífero vapor-dominante, con una entalpia en el fluido de más de 2660 kJ/kg. Portugal et al. (2002) encontraron la existencia de dos reservorios geotérmicos, uno de vapor a profundidad y otro menos profundo que produce mezcla de fluidos (vapor + líquido).

Una característica de Los Humeros, es el alto contenido de boro en las aguas separadas hasta 1920 mg/kg según nuestros datos (Tello (1992) ha reportado hasta 5000 mg/kg) tabla 3.14.

Tabla 3.14. Concentraciones extremas de boro en el campo geotérmico de Los Humeros; concentraciones en mg/kg; (Tello 1992; Arellano et al. 2003).

Referencia	Pozo	B	Cl ⁻
Tello 1992	H-10	5331	265
Tello 1992	H-30	5963	498
Tello 1992	H-7	2410	77
Tello 1992	H-9	2648	79
Arellano et al 2003	H-7	2665	95

En la tabla 3.15 se muestra el contenido de los elementos mayores en agua separada y vapor condensado del campo geotérmico de Los Humeros.

Tabla 3.15. Composición química de aguas separadas. Condensados de vapor, de pozos y unidades de Los Humeros. Ps – presión de separación; H – entalpía; aniones y cationes en mg/kg; l.d.= 0.01 mg/kg.

	H-1	H-32	U-2	U-3	U-6
pH	7.9	6.9	8	6.8	7.2
Ps (kg/cm ²)	~5	~5	~5	~5	~5
H (kJ/kg)	1296	2663	2661	2661	2661
Cond. (μS/cm)	1100	288	1240	790	570
Cl⁻	95	18	45	70	12
B	198	753	710	1920	500
Condensados de vapor					
	H-1	H-32	U-2	U-3	U-6
pH	5.6	5.5	5.3	5.6	5.6
Cond. (μS/cm)	472	333	213	527	341
SO ₄ ²⁻	9	5	7	7	4
B	nd	6	5	15	7
Cl⁻	1.2	1	1.1	1.2	1

En la tabla 3.16 se muestran las concentraciones de cloruro y boro recalculadas a fluido total del pozo H-1, el pozo H-32 y las Unidades, las diferencias se deben principalmente a la composición de los fluidos, el pozo H-1 es el que en la composición de sus fluidos tiene más agua líquida que vapor, la composición de los fluidos de los otros pozos es casi puro vapor.

Tabla 3.16. Contenido de boro en condensados de vapor y de aguas separadas de pozos y Unidades de Los Humeros en mg/kg. T°C= temperatura de separación; nd: no detectado.

Muestra agua	H-1	H-32	U-2	U-3	U-6
B	198	753	710	1920	500
Cl	95	18	45	70	12
Muestra vapor					
B	nd	6	5	15	7
Bv/Ba	nd	0.008	0.007	0.008	0.014
Cl/B en agua	0.479	0.023	0.063	0.036	0.024
T°C	175	175	175	175	175
boro total	160	20	19	53	17
cloruro total	65	1.3	2	2.5	1.2

La relación de boro vs cloruro nos puede dar una idea del origen de los fluidos, si se obtiene una relación lineal de boro vs cloruro indicaría que el origen del boro y cloruro

proviene de la misma fuente. Si al graficar boro vs cloruro no muestra esta relación lineal, posiblemente exista más de una fuente para estos fluidos. En la figura 3.29, se muestra la relación boro vs cloruro para fluidos del campo geotérmico de Los Humeros, muestreos de diferentes tiempos mostraron un comportamiento irregular (no lineal).

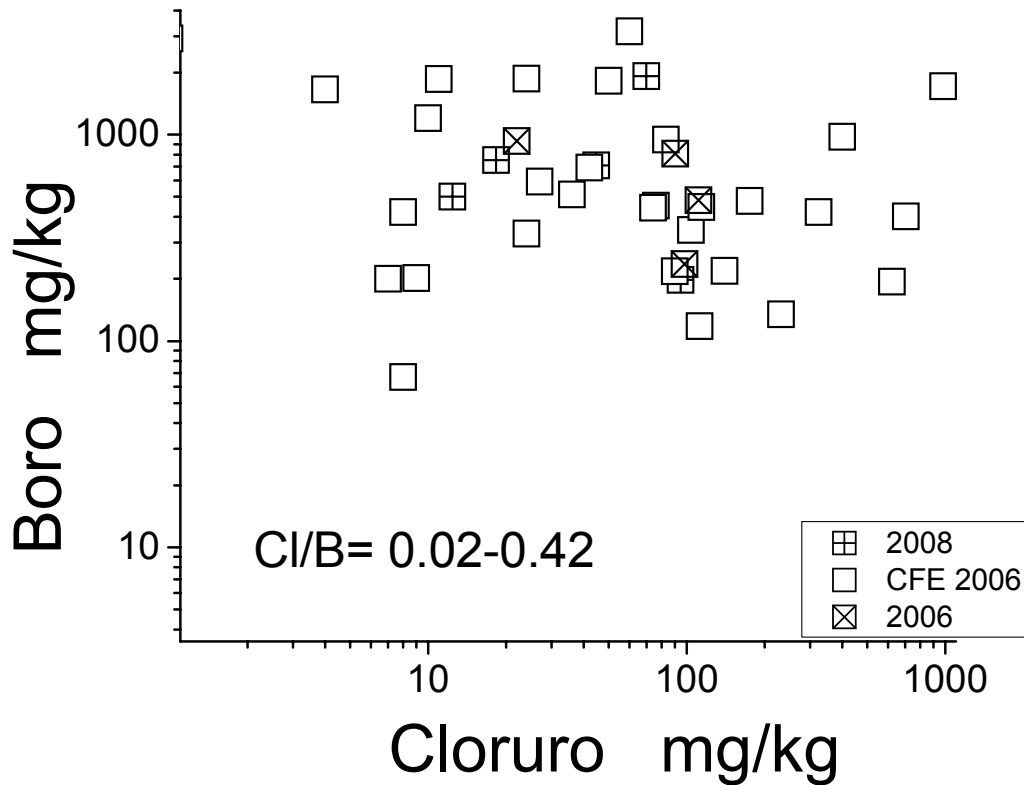


Figura 3.29. Relación boro vs. cloruro en mg/kg para pozos del campo geotérmico de Los Humeros (datos de 2006 y CFE 2006, tomados de Bernard, 2008; 2008 muestreo hecho en septiembre -2008).

En la tabla 3.17 se presentan datos de la composición de boro ($\delta^{11}\text{B}$ en por mil relativamente del estándar NBS) para pozos del campo geotérmico de Los Humeros. La figura 3.32 muestra el valor de $\delta^{11}\text{B}$ en distintos reservorios.

Tabla 3.17. Composición isotópica de B en pozos de Los Humeros.

Muestra	$\delta^{11}\text{B}$
H-1	-0.19
U-2	0.31
U-3	-1.72
U-6	-1.62

3.6.1.2 Boro en roca

El análisis de cloruro y boro en rocas se hizo en un núcleo del pozo H-12 de Los Humeros, este núcleo fue prestado por el Dr. Martínez-Serrano. Basándonos en la descripción y los estudios hechos por (Martínez-Serrano, 1993), en donde se describen los grados de alteración de la roca de este pozo a distintas profundidades como se muestra en la figura 3.30, se determinó analizar rocas de zonas con alteración hidrotermal y rocas con poca alteración, el grado de alteración de estas rocas se muestra en la figura 3.30.

La determinación de boro y cloro se realizó a muestras de las siguientes profundidades, 340, 660, 1100, 2020 y 2780 m de profundidad. El tipo de roca en donde se encuentran estas muestras son:

340m- Andesitas basálticas

660m- Tobas ácidas vítreas

1100m- Andesitas

2020m- Toba ácida poco consolidada

2780m- Granodiorita

Las concentraciones encontradas de boro y cloro en las rocas de Los Humeros se presentan en la tabla 3.18. Las Concentraciones de cloro se encuentran en un rango común para las rocas alteradas (Ellis y Mahon, 1977). Las concentraciones de boro (10 – 64 ppm) pueden ser consideradas como un poco elevados si las comparamos con las rocas ígneas de México (Hochstaedter et al., 1996;). Se encontró que no existe correlación entre cloro y boro. La cantidad de boro encontrado en la roca no está asociada a zonas de alteración, por ejemplo la muestra 1 que se encuentra en una zona con poca alteración, tiene una concentración alta, mientras que la muestra 3 y 4 que se encuentran en una zona con mayor alteración presentan una concentración menor de boro.

Se cree que la roca no es una de las fuentes de enriquecimiento de los fluidos.

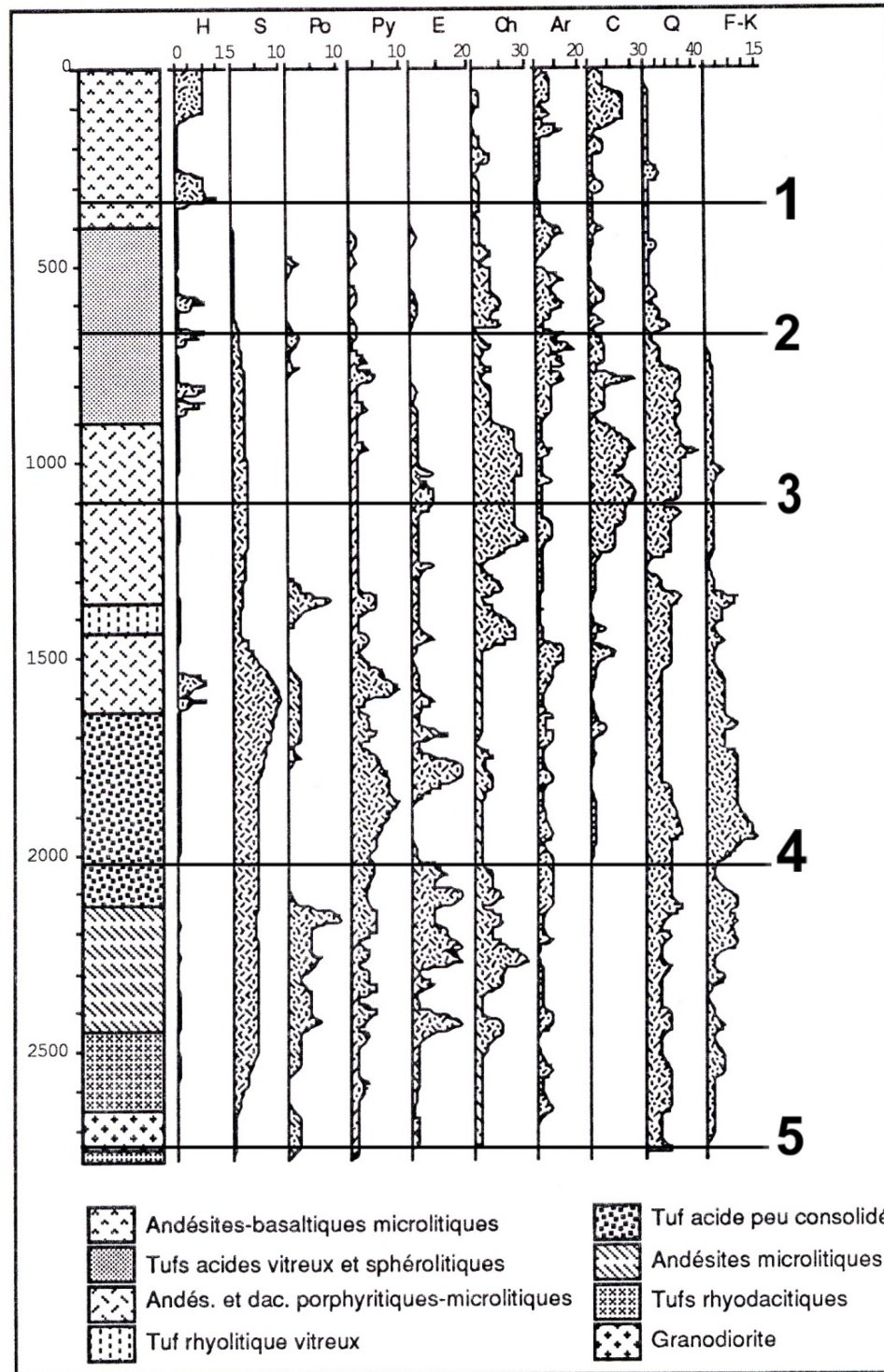


Figura 3.30. Variaciones de los porcentajes relativos de alteración en función de la profundidad en el pozo H-12. H= hematita, S=% de azufre, Po= Pirrotita, Py=pirita, E=epidota, Ch= clorita, Ar= mineral arcilloso, C= calcita, Q= cuarzo y F-K= feldespato-K. De 1500 a 2500m encontramos las rocas volcánicas con un alto grado de alteración hidrotermal (Modificada de Martínez-Serrano, 1993). Los números 1 – 5 corresponden a las muestras en la Tabla 3.16.

Tabla 3.18. Contenido de boro y cloro en rocas de Los Humeros en mg/kg.

Muestra	Boro (en otros estudios)	Boro	Cloro
1.- 340 (m)	5-14*	38.8	400
2.- 660 (m)	25-135**	23.8	480
3.- 1100 (m)	5-14*	10.5	170
4.- 2020 (m)	25-135**	64	400
5.- 2780 (m)	11**	9.7	750

*Gómez-Tuena et al. (2003), **Govindaraju (1994)

La figura 3.31 muestra la relación de boro vs cloruro para las rocas del pozo H-12 del campo geotérmico de Los Humeros. En la gráfica se observa que la concentración de cloruro y boro de las rocas no representa ninguna relación lineal, con $Cl > B$ y B/Cl de 0.05 a 0.16.

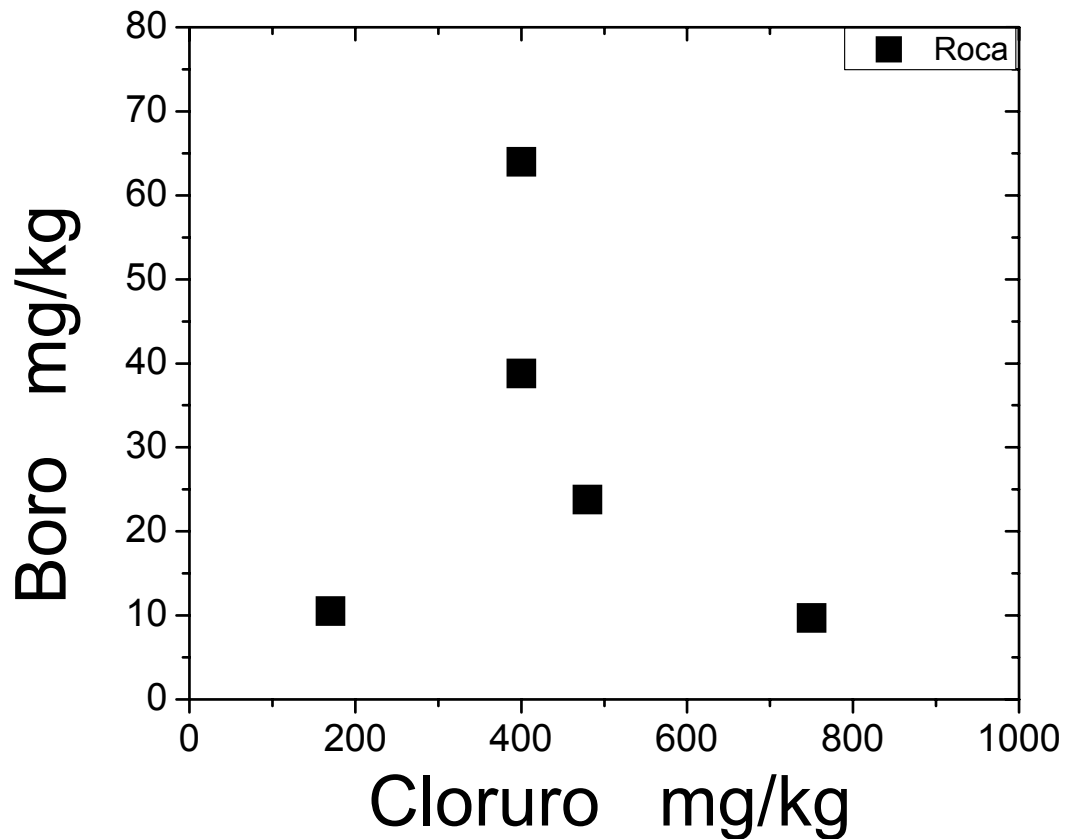


Figura 3.31. Relación boro vs cloruro en mg/kg para rocas del campo geotérmico de Los Humeros.

3.6.2 Los Azufres

La tabla 3.19 muestra el contenido de boro y cloruro y la composición isotópica de boro en las aguas separadas de Los Azufres, y también el contenido de boro en los condensados de vapor. En los condensados de vapor solo se muestran los elementos que presentan mayor concentración, estos son: Cl con concentraciones de 1 a 8.7 mg/kg, SO_4^{2-} con concentraciones de 1 a 3.6 mg/kg y boro con concentraciones de 2.2 a 21.9 mg/kg.

La naturaleza volátil del boro hace que algo de boro se encuentre en el vapor. El coeficiente de distribución experimental de boro entre vapor y agua $D^{v/l} = B_{\text{vap}}/B_{\text{liq}}$ se incrementa con la temperatura ($\sim 125^\circ$ a 250°C) y varía entre 0.004 y 0.1. La relación $D^{v/l} = B_{\text{vap}}/B_{\text{liq}}$ de boro entre agua y vapor de las aguas separadas de Los Azufres esta dentro del comportamiento teórico (tabla 3.19).

La concentración de solutos de los fluidos evaporados a presión de separación se pueden calcular a descarga total a partir de las ecuaciones de conservación del calor (entalpía) y masa Ec. 3 y 4 (Ellis & Mahon, 1977).

$$H = YH_v + (1-Y)H_a \quad (3)$$

$$y \quad Y = \frac{H - H_a}{H_v - H_a} \quad (4)$$

En donde:

H = entalpía del pozo H_a = entalpía del agua y H_v = entalpía del vapor utilizando el valor de Y podemos obtener el contenido de boro total y cloro total tabla 3.20. Un ejemplo se muestra a continuación:

$$B_{\text{Tot}} = Y B_{\text{vap}} + (1-Y) B_{\text{agua}} \quad (5)$$

Tabla 3.19. Contenido de boro y cloro en aguas separadas. Condensados de vapor. Coeficientes de distribución entre condensados de vapor y aguas separadas de pozos. Ps – presión de separación; H – entalpía; B y Cl⁻ en mg/kg; $\delta^{11}\text{B}$ -composición isotópica relativamente de NBS estándar en por mil; nd: no detectado.

Contenido de boro y cloro en aguas separadas						
	Az-1a	Az-9	Az-22	Az-28	Az-51	Az-62
pH	7.4	7.3	7.1	7.7	6.6	7
Ps (kg/cm ²)	11.2	15.1	11.2	11.7	--	12.2
H (kJ/kg)		1575	2010	1822	1315	1893
Cl ⁻	7320	3948	3548	3758	2234	3262
B	860	409	349	374	352	258
$\delta^{11}\text{B}$	-8.61		-8.14			-9.07
Condensados de vapor						
pH	4.7	7	4.8	4.7	4	5
Cl ⁻	nd	nd	1.4	nd	nd	8.7
SO ₄ ²⁻	8.1	2.8	1	2.4	3.6	1.7
B	9.5	6.7	6.4	6.3	2.2	6.3
Coeficientes de distribución entre condensados de vapor y agua de pozo						
B	860	409	349	374	352	258
Cl ⁻	7320	3948	3548	3758	2234	3262
Muestra vapor						
B	21.9	6.7	6.4	6.3	2.2	6.32
Bv/Ba	0.025	0.016	0.018	0.016	0.006	0.024
Cl/B en agua	8.5	9.6	10.1	10	6.3	12
T°C	186	200	186	188	-	190
Boro total	-	192	129	175	-	113
cloruro total	-	-	1273	-	-	1386

Tabla 3.20. Composición química de aguas separadas corregida a descarga total.

	Entalpía	tem.	y	boro agua	cloro agua	boro total	cloro total
Az-1a	--	186	--	860	7320	--	--
Az-9	1575	200	0.4	409	3948	192	1822
Az-22	2010	186	0.4	349	3548	129	1273
Az-28	1822	188	0.54	374	3758	175	1724
Az-51	1315	--	--	352	2234	--	--
Az-62	1893	190	0.57	258	3262	113	1386

En la tabla 3.21 se presentan datos del isótopo $\delta^{11}\text{B}$ para pozos del campo geotérmico de Los Azufres. Al igual que en Los Humeros, se tienen valores más ligeros que podría ser

una evidencia de fraccionamiento entre ácido bórico en el fluido hidrotermal y minerales de boro en la roca. Los valores negativos de $\delta^{11}\text{B}$ corresponden a boro magmático en ambos casos. Con una muy alta, relación $^3\text{He}/^4\text{He}$ casi como el manto, superior a $7R_a$ (Bernard, 2008; $R_a = 1.4 \times 10^{-6}$, la relación atmosférica).

Tabla 3.21. Composición isotópica de B en pozos de Los Azufres.

Muestra	$\delta^{11}\text{B}$
Az-1a	-8.61
Az-13	-8.78
Az-22	-8.14
Az-62	-9.07

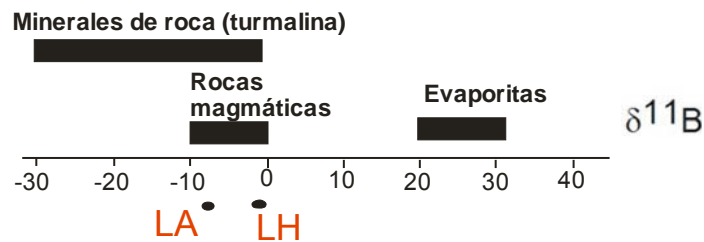


Figura 3.32. $\delta^{11}\text{B}$ en distintos reservorios. LA valor de $\delta^{11}\text{B}$ en Los Azufres y LH valor de $\delta^{11}\text{B}$ en Los Humeros.

La figura 3.33 muestra la relación entre $\delta^{11}\text{B}$ y Cl/B para una serie de sistemas hidrotermales del mundo, la relación entre $\delta^{11}\text{B}$ y Cl/B demuestra una tendencia de mezcla de valores magmáticos con agua de mar (sedimentaria).

Los datos de Los Azufres se trazan en la tendencia principal de los fluidos de los sistemas de agua dominante con $\text{Cl}/\text{B} > 1$. Los datos de Los Humeros no muestran ninguna dependencia en la relación Cl/B .

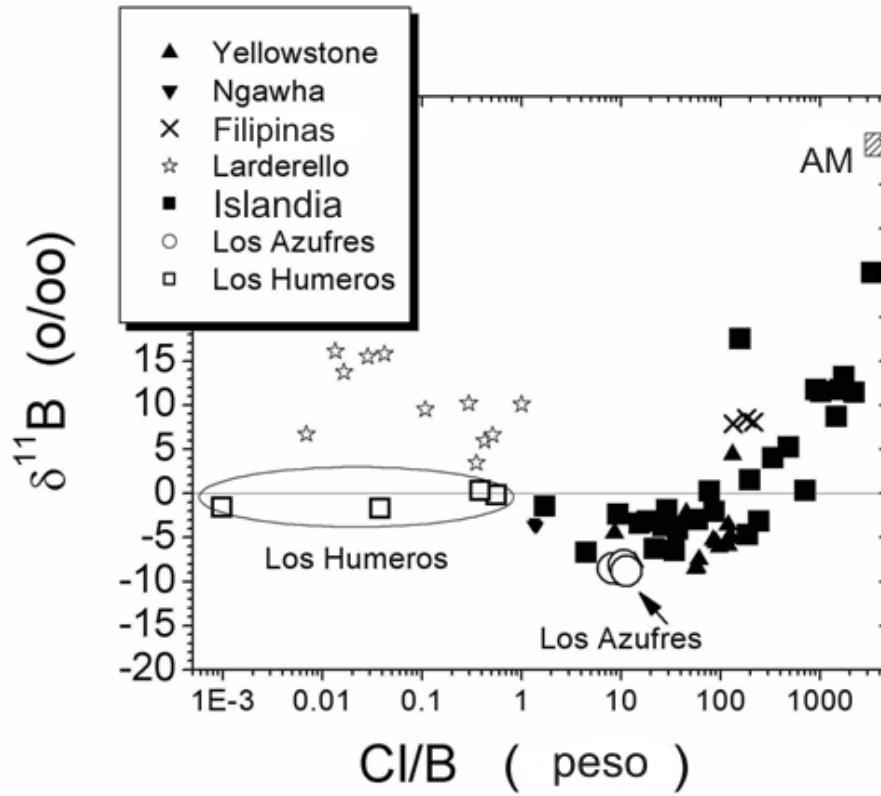


Figura 3.33. Composición isotópica de Boro vs. Cl/B (proporción de peso) en los fluidos de los sistemas hidrotermales de altas temperaturas, incluyendo Los Humeros y Los Azufres. AM - El valor del agua de mar. Datos por Palmer y Sturchio (1990); Aggarwal et al. (1992, 2000, 2003); Pennisi et al., 2001; Bayon et al. (2008).

CAPITULO IV

4. Boro en Los Humeros

4.1 Introducción

Una hipótesis sobre la existencia del alto contenido de boro en las aguas separadas de Los Humeros, es la existencia de un fluido ácido, el cual podría explicar el comportamiento de boro en el sistema Los Humeros.

Este sistema a diferencia de otros campos, tiene muy altas concentraciones de boro en las aguas separadas, bajas relaciones Cl/B, y no existe ninguna correlación entre Cl y B hecho que es común para otros campos geotérmicos.

La idea principal para explicar el comportamiento de boro en Los Humeros, es la existencia de una salmuera ácida en la profundidad, y un proceso de separación de fases (ebullición).

La idea del modelo de la separación de fases se basa en el conocimiento de la dependencia de temperatura de las solubilidades de ácido bórico y HCl en el agua.

4.1.1 Boro y cloruro en fluidos volcánicos e hidrotermales

Los fluidos hidrotermales calientes y profundos de pozos geotérmicos se caracterizan por un amplio rango de relaciones Cl/B, pero por lo general son entre 10 y 100 (e.g., Ellis y Mahon, 1977). Generalmente, el B y Cl tienen buena correlación, y todas las aguas Na-Cl de descarga dentro de un campo geotérmico incluyendo aguas termales y pozos geotérmicos muestran por lo general una sola tendencia lineal indicando una fuente común de B y Cl (e.g., Arnórsson and Andresdottir, 1995). Se puede sugerir que en la mayoría de los casos, la fuente de Cl y B en la descarga de aguas termales tiene un origen secundario: una solución hidrotermal la cual homogeniza el contenido de Cl y B y cuyo contenido es determinado por la interacción agua-roca y la contribución de fuentes adicionales como volátiles magmáticos, agua de mar, etc. Algunas veces puede ser la mezcla de dos tendencias como en los campos geotérmicos de Rotorua, Nueva Zelanda (Giggenbach y Glover, 1992) o en el volcán El Chichón (Taran et al., 2008) lo que indica la mezcla de dos o más aguas procedentes de diferentes acuíferos. El alto contenido de B en fluidos geotérmicos, ~800 mg/kg, y la baja

relación Cl/B ~ 1.4 (relación de peso) es reportada para el sistema hidrotermal de Ngawha, Nueva Zelanda (Ellis y Mahon, 1977; Sheppard, 1987; Aggarwal et al., 2003). Procesos de evaporación concentran el Cl y B y otros elementos conservativos en el agua residual con pequeños cambios en sus cantidades relativas. Varios gráficos de la correlación Cl-B para fluidos de diferentes sistemas geotérmicos se muestran en la Fig. 4.1a. Fluidos de sistema geotérmicos de Centro América (Zunil, Miravalles, Berlin) tienen una relación Cl/B similar, cerca de 50, mientras que fluidos de Los Azufres, México, son más enriquecidos en B con la relación Cl/B ~ 10 . Una alta relación Cl/B de ~ 1000 es reportada en Cerro Prieto, México, sistema hidrotermal caliente (e.g., Truesdell et al., 1981; no se muestran en el gráfico). Todos los datos se presentan para sistemas hidrotermales agua-dominante, donde los pozos drenan de un reservorio de agua caliente de una-fase o de un reservorio de dos-fases con una fracción de vapor baja. Los datos publicados sobre las concentraciones de Cl y B en fluidos de pozo de sistemas vapor-dominante son muy limitados y solo están disponibles para los campos Geysers y Larderello. El sistema tipo-caldera Krafla en Islandia es similar a Los Humeros en lo que respecta a la estructura hidrológica pero difiere de este último por el contenido muy bajo de B. El gráfico B-Cl para estos campos basado en datos de Truesdell et al. (1989) and Arnórsson y Andresdottir (1995) se muestran en la Fig. 4.1b. En contraste con los sistemas agua-dominante, las concentraciones de Cl y B en los fluidos de Geysers, Larderello y Krafla no están correlacionados.

Los gases volcánicos de alta-temperatura pueden ser considerados como un indicador de que la fuente magmática contribuye a los fluidos hidrotermales. Algunos datos de volcanes de arco andesíticos y más evolucionados se muestran en la Fig. 4.1c. Los gases volcánicos condensados normalmente tienen una relación en peso Cl/B > 500 . Los gases de volcanes con magmas contaminados con material de la corteza, como los volcanes italianos, se caracterizan por un alto contenido de B y una baja relación Cl/B (Vulcano, Fig. 4.1c). Se deduce de los datos de Goff y McMurtry (2000) y Taran et al. (1995) que la relación Cl/B en gases volcánicos se correlaciona bien con la relación Cl/B en las rocas asociadas, pero usualmente la relación Cl/B en la fase gas es más alta que la relación Cl/B en la roca asociada. Lo mismo ocurre con las aguas termales de Islandia (Arnórsson and Andresdottir, 1995).

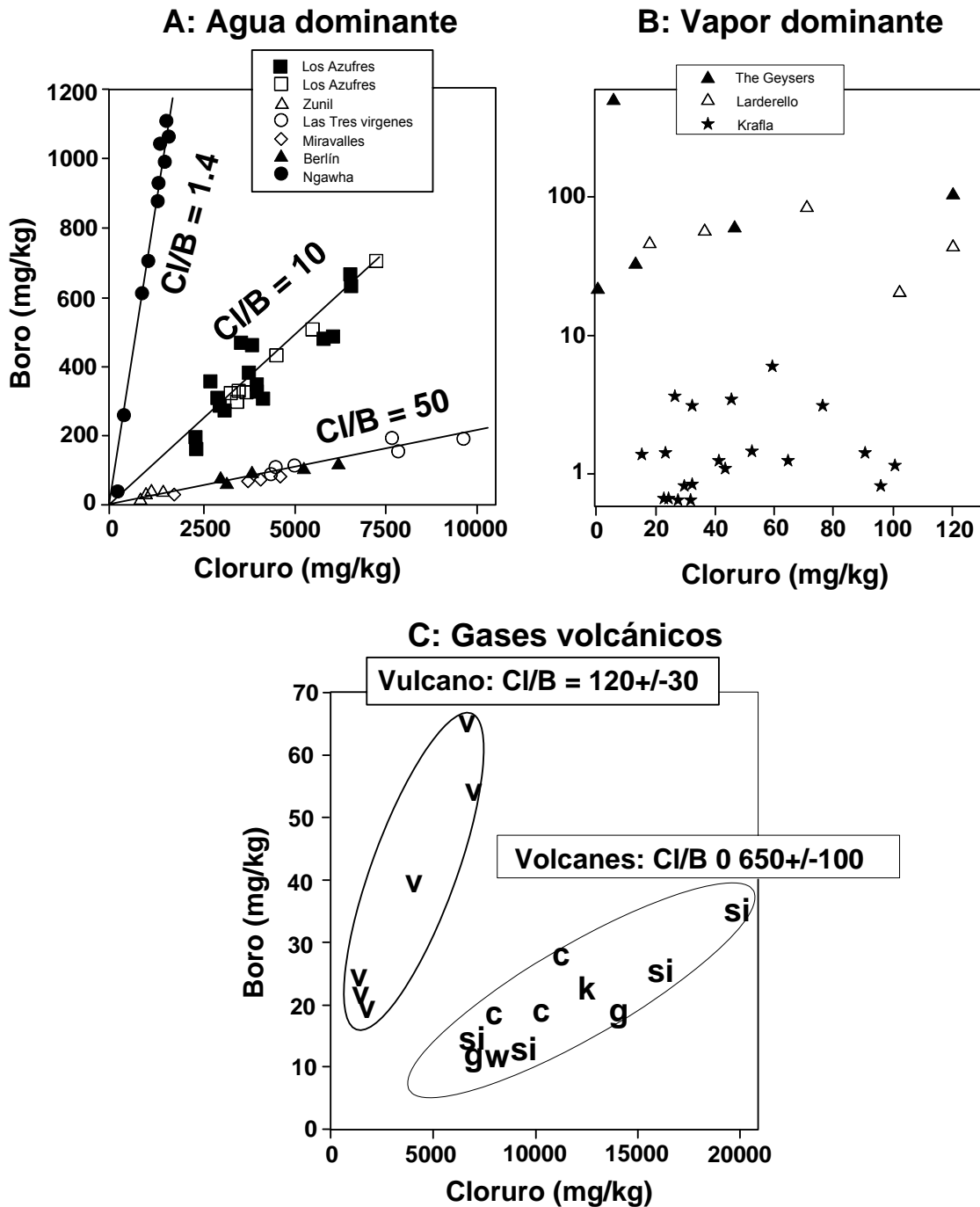


Fig. 4.1. Relaciones CI-B de fluidos geotérmicos (panel superior) y gases volcánicos (panel inferior). Los datos de los fluidos de los campos agua-dominante (A) son de Arellano et al. (2005) - Los Azufres, este trabajo - Los Azufres; Verma et al. (2006) - Las Tres Vírgenes, Marini et al. (2003) - Miravalles, Adams et al. (1990) - Zunil, Tenorio-Mejía et al. (1997) - Berlín, Sheppard (1987) y Aggarwal et al. (2003) - Ngawha. Los datos de los sistemas dominados por vapor y Krafla (B) son de Truesdell et al. (1989) y Arnórsson y Andresdottir (1995), respectivamente. C: Volcanes: v - Vulcano; si - Satsuma Iwojima, k - Kudryavy; c - Colima; w - Isla Blanca, g - Galeras. Los datos de los gases volcánicos son de Goff y McMurtry (2000), Taran et al. (1995, 2002).

4.2 Modelación termodinámica del comportamiento de boro en sistemas hidrotermales de alta temperatura con ebullición

4.2.1 Modelación del comportamiento de Boro en el acuífero de Los Humeros

4.2.1.1 Boro y cloro en los fluidos de Los Humeros

Varios análisis típicos de agua separada de los pozos de Los Humeros se muestran en la Tabla 4.1. Estas son muestras recolectadas en el periodo 2006-2007 y analizadas mediante técnicas estándar (i.e., Giggenbach and Goguel, 1989). En estas muestras los rangos de Cl van de 3.2 a 180 mg/kg y de B van de 214 a 932 mg/kg. La composición isotópica de B varía de +0.3‰ a -1.7‰ con un valor medio de -0.8 ± 1.6 (2σ). Detalles de los análisis de isótopos de B se pueden encontrar en Pennisi et al. (2000). Se nota que la composición isotópica de B no depende de la concentración de B. Los valores de $\delta^{11}\text{B}$ pueden indicar el origen magmático del B en los fluidos de Los Humeros (e.g., Palmer y Swihart, 2002; Leeman y Sisson, 2002) pero la fuente de B, una contribución directa del fluido magmático o lixiviación de rocas magmáticas, es imposible de distinguir.

Tabla 4.1. Composición química (mg/kg) de agua separada de pozos de Los Humeros. También se muestra la entalpía de los fluidos y la composición isotópica del agua separada. Muestras recolectadas en el periodo 2006-2007.

Pozo #	H-1	H-32	U-2	U-3	U-6
H (kJ/kg)	1280	2436	2726	2242	2081
pH	8.1	6.9	7.5	6.6	7.5
Na	269	10	150	168	196
K	44	2	32	28	40
Ca	1.2	0	2	0.9	0.5
Mg	0.012	0.007	0.08	0.02	0.02
Li	0.71	0.22	0.81	0.49	0.63
Rb	0.26	0.08	0.28	0.21	0.24
Cs	0.35	0.08	0.31	0.29	0.29
Cl	120	3.2	11.1	27	180
F	6.4	11	2	-	6.9
SO ₄	114	16	89	90	37
HCO ₃	361	143 ^a	222	325	203
B	214	932	295	725	380
As	4.7	29	-	-	-
SiO ₂	799	479	839	900	1000
$\delta^{11}\text{B}^b$	-0.2 ± 0.4	-	0.3 ± 0.5	-1.7 ± 0.4	-1.6 ± 0.4

^a El balance de carga es parcialmente proporcionado por 46 mg/kg de NH₄.

^b valores medios (y STD) de las dos mediciones independientes. La desviación estándar en la corrida de cada medición es inferior a 0,5 por mil (mismo diseño analítico como en Pennisi et al., 2000)

Los datos de las entalpías de los pozos individuales son tomados de reportes de CFE en el mismo periodo de tiempo. La entalpía es la cantidad de energía de un sistema termodinámico que éste puede intercambiar con su entorno. En un cambio de fase, por ejemplo de líquido a gas, el cambio de entalpía del sistema es el calor latente. La entalpía es una medida de la fracción de vapor en el reservorio aprovechada por el pozo (e.g., Ellis y Mahon, 1977; Nicholson, 1993). Para un reservorio de líquido, la entalpía del fluido debe de estar cerca de la entalpía del agua líquida a la temperatura del reservorio. Los fluidos que drenan por el reservorio de vapor-dominante, deben de tener la entalpía cerca a la entalpía del vapor saturado. Por ejemplo, el agua tiene una entalpía a 300 °C de ~1350 kJ/kg y el vapor saturado ~2750 kJ/kg (Keenan et al., 1969). Valores intermedios de entalpía indican que determinados pozos drenan de un reservorio de dos-fases con una fracción de vapor que se puede estimar si la temperatura del reservorio es conocida. La entalpía se puede medir directamente usando un separador y midiendo las relaciones de flujo de agua y vapor separadamente, o utilizando un dispositivo especial como una “boquilla de James” (James, 1970; Nicholson, 1993). La entalpía de fluidos geotérmicos usualmente es medida con un error relativo del 5-15% (e.g., Hirts et al., 1993).

Una serie de concentraciones de Cl y B y las entalpías del fluido de pozo, en el tiempo en el que se tomaron las muestras se presentan en la Tabla 4.3. La mayor parte de los datos ya han sido publicados. El mayor conjunto de datos se puede encontrar en Tello (1992, 2005), i.e., de la base de datos de CFE y de R.M. Barragán. Arellano et al. (2003) utilizó el mismo conjunto de datos. Un conjunto mucho mayor de datos se puede encontrar en reportes no publicados de CFE. La concentración de Cl y B en el fluido total (vapor separado + agua separada) es calculado usando datos de entalpías y condiciones de separación usando balances de masa y energía (e.g., Nicholson, 1993). Teniendo en cuenta los errores relativamente altos en la determinación de las entalpías y por lo tanto, las fracciones de vapor, las concentraciones calculadas del soluto en el fluido total (vapor + agua), especialmente a altas entalpías pueden tener errores relativos superiores al 100%.

La Fig. 4.2a-c muestra la relación Cl-B y la relación entre la entalpía y las concentraciones de Cl y B en el agua separada. En contraste con las correlaciones observadas en otros sistemas geotérmicos (agua-dominante), no se observa una correlación

en los fluidos de Los Humeros, similar a Los Geysers y Larderello campos vapor-dominante y el campo Krafla en Islandia (Fig. 4.1b). Las graficas Cl-entalpía y B-entalpía (Fig. 4.2b y c) de Los Humeros son diferentes. No existe una correlación entre Cl-entalpía y se observa una tendencia positiva en la gráfica B-entalpía. Una tendencia positiva similar ocurre, pero con concentraciones mucho más bajas de B, como informa Arnórsson y Andresdottir (1995), para el sistema geotérmico de Krafla (Fig. 4.2c, sección añadida). Estos resultados pueden ser interpretados por la invocación de al menos dos razones: (1) diferentes fuentes de Cl y B en los fluidos de Los Humeros y (2) diferente comportamiento de H_3BO_3 y Cl en la separación de fases (ebullición). Las rocas metamórficas en el basamento y tipo-scarn de la interfaz entre la piedra caliza y las intrusiones magmáticas (Verma, 2000; Arellano et al., 2003; Rocha et al., 2010) en la profundidad sería una posible fuente adicional para B. Sin embargo, hay dos argumentos fuertes en contra de esta posibilidad: (1) la composición isotópica de B no es consistente con una contribución significativa de calizas y más bien indica al B procedente de la lixiviación de una fuente magmática (Palmer and Sturchio, 1990; Tonarini et al., 2007). La composición magmática-dominante es apoyada por la composición $\delta^{13}\text{C}$ de CO_2 de alrededor de -3.5‰ V-PDB y una muy alta, relación $^3\text{He}/^4\text{He}$ casi como el manto, superior a 7Ra (Bernard, 2008; $\text{Ra} = 1.4 \times 10^{-6}$, la relación atmosférica). Algunas variaciones observadas en la composición isotópica de B podrían estar relacionadas con el fraccionamiento isotópico en ebullición; el isótopo más pesado ^{11}B prefiere la fase vapor, y esto puede ser una razón para el valor positivo de $\delta^{11}\text{B}$ en el fluido de la Unidad U-2 (Tabla 4.1) con la entalpía más alta (y por tanto, alta fracción de vapor) aunque todos los valores están dentro del error analítico. (2) De acuerdo a las características de explotación de los pozos de Los Humeros, las zonas de entrada principal se encuentran por encima de los estratos metamorfozados de caliza, que tiene una baja permeabilidad y es casi inalterada (e.g., Rocha et al., 2010). Por otro lado, el Cl y B pueden ser transportados con el vapor del acuífero principal vapor-dominante a través de fracturas o por la zona principal de flujo ascendente, donde el cuerpo intrusivo subyacente corta la piedra caliza que lo cubre, (Arellano et al., 2003; Gutierrez-Negrin e Izquierdo-Montalvo, 2010) de un acuífero inferior como HCl y H_3BO_3 . El HCl molecular tiene un coeficiente de distribución entre el vapor y el agua líquida > 1 (Truesdell et al., 1989; Simonson and Palmer, 1993; Palmer et al., 2004), y en alta temperatura y bajo pH el equilibrio: $\text{H}^+ + \text{Cl} = \text{HCl}^0$ (aq) se desplaza a la derecha (e.g., Simonson and Palmer, 1993;

Tagirov et al., 1997). Por lo tanto, la concentración de HCl° es mayor en soluciones de Cl^- producción a un pH bajo y por lo tanto, es mayor en el vapor producido por la ebullición de tal solución. La concentración de H_3BO_3 en la fase vapor depende solamente de la temperatura y la concentración de B de la fase agua (ver más abajo).

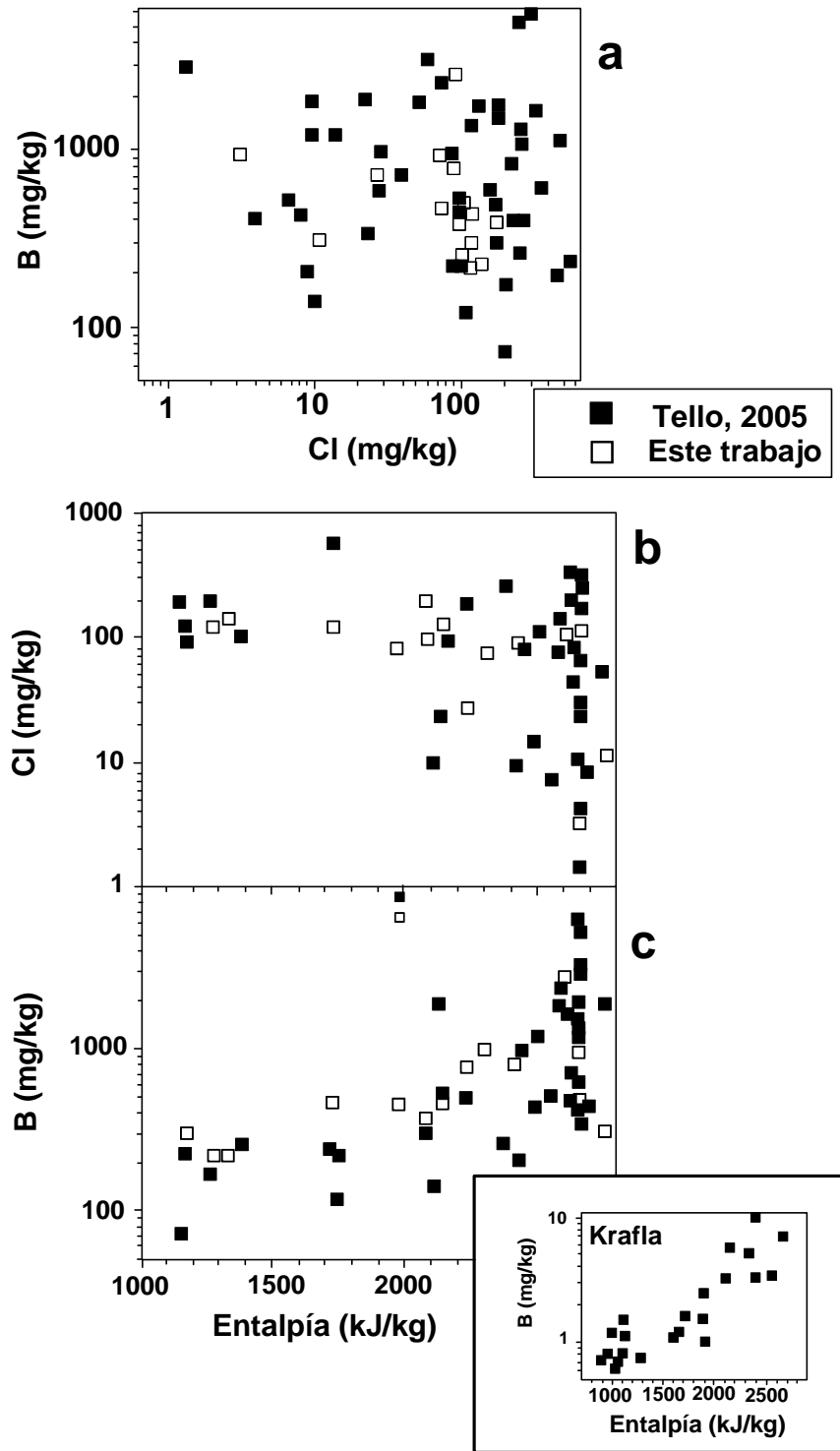


Fig. 4.2. (a) Relaciones Cl-B en aguas separadas de pozos geotérmicos de Los Humeros. (b y c) Cl y B en agua separada como función de la entalpía del fluido. Insertado es un diagrama B-entalpía para el campo geotérmico de Krafla (modificado de Arnórsson y Andresdottir, 1995).

4.2.1.2 Introducción teórica

Las soluciones neutras de NaCl tienen dos especies de Cl (disueltas) más abundantes: Cl⁻ y NaCl⁰: Na⁺ + Cl⁻ ↔ NaCl⁰. En la misma solución se presenta otra especie de Cl como HCl⁰ con la concentración (actividad) dependiendo de pH:



$$a_{\text{HCl}^0} = K_a a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-} \quad (7)$$

donde K_a es la constante de asociación de HCl⁰.

La ecuación (7) se puede re escribir como:

$$\log a_{\text{HCl}^0} = \log K_a + \log a_{\text{Cl}^-} - \text{pH} \quad (8)$$

Esto significa que la concentración de las moléculas neutras de HCl⁰ en la solución, aumentan con la disminución de pH. En las soluciones ácidas la concentración de HCl⁰ puede ser predominante.

La constante de asociación fue determinada experimentalmente en muchos estudios en el rango de temperaturas 0-450°C, pero los datos más recientes y generalizados se presentan en el artículo de Tagirov et al. (1997). La Tabla 21 muestra los datos de Tagirov et al. (1997) en el rango de temperaturas de 100 hasta 350°C sobre la línea de saturación (ebullición) de vapor de agua.

La partición de especies de Cl entre líquido y vapor se escribe utilizando un coeficiente de distribución, K_d :

$$K_d = m_v / m_l \quad (9)$$

donde m_v y m_l son las concentraciones (molalidades) de especies en la fase vapor y la fase líquida, respectivamente. Para las especies iónicas las K_d son $\ll 1$ en todo el intervalo de temperaturas, lo que significa, que los iones prefieren el líquido, pero no la fase de vapor. Las moléculas neutras pueden tener $K_d > 1$ y < 1 . Los gases “permanentes” como N_2 , CH_4 , H_2 , etc. tienen $K_d \gg 1$ (de $\sim 100,000$ a $T=100^\circ C$). Por la definición, $K_d = 1$ en el punto crítico ($374.15^\circ C$ para agua pura).

El coeficiente K_d para HCl^0 ha sido determinado experimentalmente por varios autores (p.e. un review de Palmer et al., 2004). Los datos más confiables son de Simonson y Palmer (1993). El problema con K_d para HCl^0 es que HCl^0 depende de la concentración de Cl^- y de pH. Para el coeficiente de partición de Cl total:

$$K_{tot} = m_{HClV} / (a_{H^+} a_{Cl^-}) \quad (10)$$

Simonson y Palmer (1993) derivaron una expresión:

$$\log K_{tot} = -13.4944 - 934.466/T - 11.00291 \log pw + 5.484 \log T \quad (11)$$

donde pw es la densidad de agua pura (g/cm^3) y T temperatura en K.

Por la definición (Palmer et al., 2004),

$$K_d = K_{tot}/K_a \quad (12)$$

En la Tabla 4.2 se presentan los valores de K_d calculados utilizando las Ec.(10) y Ec.(11). En la misma tabla se presentan los valores de K_d para ácido bórico (H_3BO_3) que es la especie de boro predominante en un rango de pH de 1 a 10.

Tabla 4.2. Constantes de equilibrio en ecuación (12) con funciones de temperatura según Tagirov et al. (1997) y la constante de partición para ácido bórico es como promedio de diferentes calibraciones tomadas en literatura ($\log K_d = -3.76 + 0.0092T^\circ C$).

T ^{°C}	log K _{tot}	log K _a	log K _d HCl ^o	log K _d H ₃ BO ₃
100	-1.69	0.81	-0.88	-3.30
150	-0.885	0.53	-0.35	-2.84
200	-0.105	0.10	-0.005	-2.35
250	0.70	-0.47	0.23	-1.92
300	1.62	-1.22	0.40	-1.46
350	2.98	-2.23	0.65	-0.54
374.15	5.88	-5.88	0	0

4.2.1.3 Descripción del modelo conceptual del campo

Suponemos que en la profundidad existe una salmuera hirviendo con temperatura T y concentraciones (supuestas) de NaCl, H_3BO_3 y H^+ (pH). Debido a la baja permeabilidad y según la hipótesis de Truesdell y White (1973) el vapor va a presentarse como un sistema estable, como en los sistemas dominantes de vapor (Larderello, The Geysers, Matsukawa). Si el vapor se forma a 350°C, la entalpía es 2564 kJ/kg. Cuando este vapor sube a una zona con temperatura, es decir, de 300°C, ocurre la condensación parcial, porque la entalpía de vapor a 300°C es 2749 kJ/kg. La fracción de agua al momento de su separación (150 °C) puede ser estimada como:

$$1-Y_0 = 1 - (2560 - 632)/(2740 - 632) = 0.09 \quad (13)$$

La mezcla tiene las concentraciones de Cl y B como en el vapor inicial. El boro y HCl van a estar re-distribuidos entre el vapor y el líquido respecto de la temperatura y fracción de líquido en la zona arriba del nivel de ebullición. Suponemos que esta zona, es la zona de producción y el fluido que alcanza el separador tiene la relación Cl/B exactamente igual que en la zona de producción. Además, este fluido interactúa con la roca encajonante y puede estar más mineralizado, con cationes y otros aniones como SO_4^{2-} y HCO_3^- . También, el fluido puede bajar su entalpía por diferentes razones. La distribución y re-distribución de Cl y B se pueden estimar utilizando los modelos de conservación de masa y modelación termodinámica para una composición de salmuera sencilla (NaCl, HCl y H_3BO_3). El modelo conceptual se presenta en la Fig. 4.3.

El modelo para un sistema cerrado (single-step steam separation - separación de vapor de simple etapa).

En un sistema con la conservación de masa tenemos:

$$C_o = C_v Y + C_a(1-Y) \quad (14)$$

donde C_o – concentración total de un componente, C_v – su concentración en vapor; C_a – su concentración en el agua; Y – la fracción de vapor de paso. Con $C_v/C_a = K_d$ (Ec 10) tenemos:

$$C_o = C_a(K_d Y - Y + 1) \quad (15)$$

$$C_a = C_o / (K_d Y - Y + 1) \quad (16)$$

$$C_v = C_o K_d / (K_d Y - Y + 1) \quad (17)$$

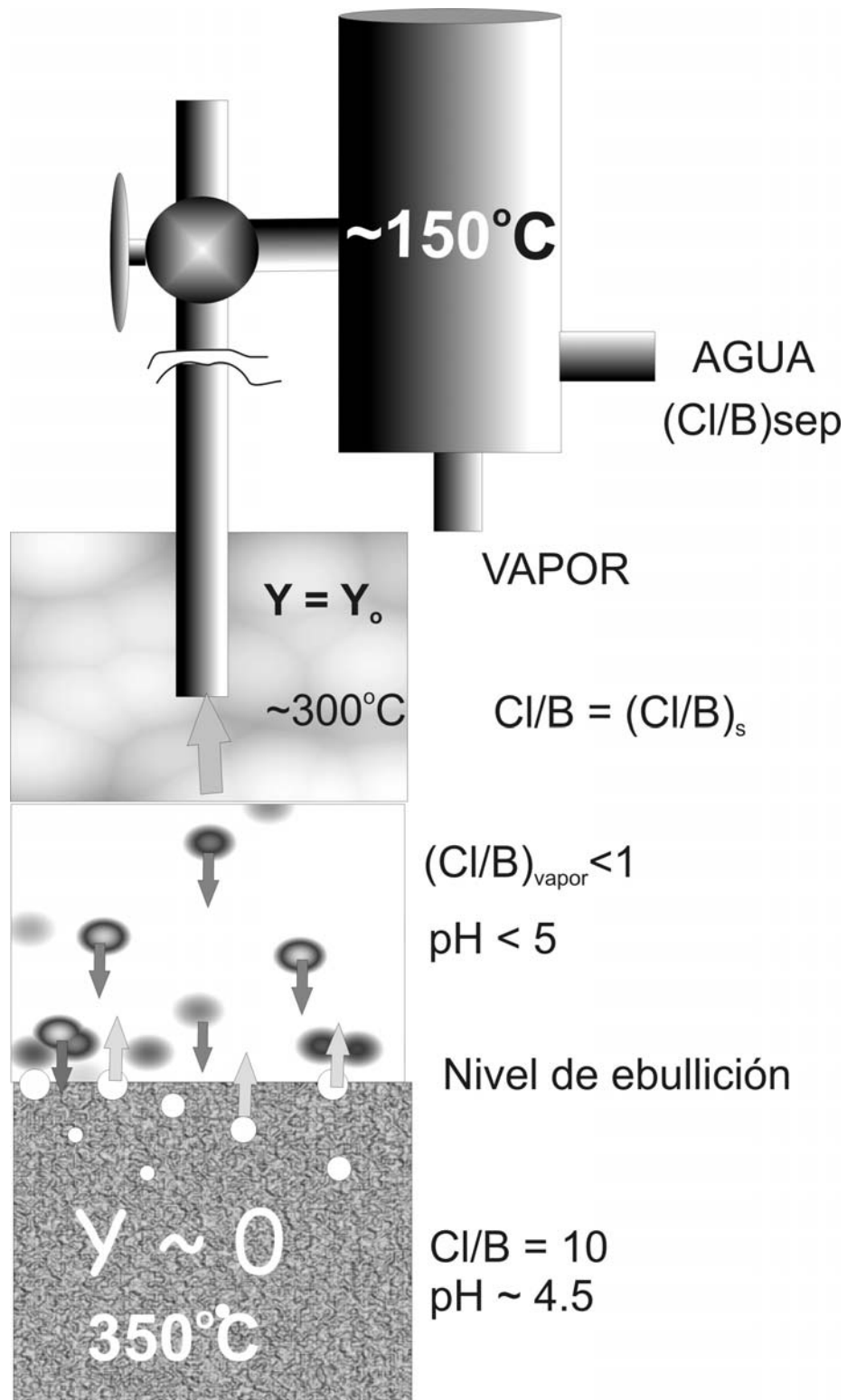


Figura 4.3. Modelo conceptual para la formación del fluido hidrotermal en el campo Los Humeros. La ebullición de la salmuera ácida (pH ≈ 4.5) con C/I/B = 10 a alta temperatura (~350°C) produce el vapor con C/I/B < 1. Este vapor es la base del fluido en las zonas de producción. La relación C/I/B en agua separada depende de la entalpía del fluido en la zona arriba del nivel de ebullición.

La concentración de ácido bórico en la salmuera no depende del pH y por eso la concentración inicial de boro, su coeficiente de distribución y la fracción de vapor son variables suficientes para calcular la concentración de boro en la fase vapor:

$$B_v = B_0 K_{d,B} / (K_{d,B} Y - Y + 1) \quad (18)$$

La concentración de HCl^0 depende del pH y la concentración inicial total de Cl (NaCl). Utilizando la Ec.10 se puede escribir:

$$\text{Cl}_v = a_{\text{Cl}} \cdot K_{d,\text{HCl}} 10^{\log K_a - \text{pH}} / (K_{d,\text{HCl}} Y - Y + 1) \quad (19)$$

Estas dos formulas aparentemente pueden servir para los cálculos de Cl/B en co-existentes vapor y agua, pero no es así, porque la actividad de Cl^- y el pH son variables debido del cambio de la fracción de fase líquido y la transferencia de HCl^0 a la fase vapor. El proceso no es lineal y el cálculo de a_{Cl^-} y pH como una función de la fracción de vapor no es posible analíticamente.

Por eso utilizamos la modelación termodinámica utilizando uno de los programas que existen para el cálculo de equilibrio químico en sistemas multifásicos (vapor, solución líquida, minerales).

4.2.1.4 Distribución de B y Cl entre el agua y el vapor

Las variaciones en Cl/B en el fluido total y el agua separada de Los Humeros (Tabla 4.3) están más probablemente relacionadas con la existencia de una salmuera ácida en la profundidad y un proceso de separación de fases (ebullición) con el particionamiento diferente de HCl y H_3BO_3 en la fase vapor. Evidencia indirecta de este proceso podría ser la relación entre la entalpía y la química del agua separada que se muestra en la Fig. 4.3. Concentraciones de boro en el agua separada de Los Humeros alcanza valores de hasta 5000 mg / kg (Tabla 3.12, Tello, 2005). Sin embargo, la media de concentración de B en el fluido total (vapor + agua) está cerca de 150 mg / kg, valor cercano a las concentraciones de B en el vapor supercalentado del campo vapor-dominante Los Geysers (D'Amore y Truesdell, 1979, 1984;. Truesdell et al, 1989). Este valor (150 mg/kg) puede indicar también una alta proporción inicial de vapor a punto de ebullición de la hipotética salmuera.

Tabla 4.3. Concentraciones de boro y cloruro (mg/kg) y relaciones Cl/B en peso y fluido total en aguas separadas de fluidos de pozos de Los Humeros. Presión de separación ~5-8 bar. Datos de entalpías de Tello (2005), Arellano et al. (2003) y reportes de Comisión Federal de Electricidad (CFE, 2009). U-2 y U-3 son varios pozos separados y unificados.

Datos de CFE (Tello, 2005; Arellano et al., 2003)

Pozo	Cl	B	Cl	B	Cl/B	H
H1	90	218	57	162	0.41	1179
H3	175	477	42	114	0.37	2242
H7	83	946	12	137	0.088	2441
H8	76	453	28	164	0.17	1981
H9	50	1822	-	-	0.027	2762
H12	41	695	2.2	37	0.059	2634
H15	7	199	0.6	18	0.035	2551
H16	4	402	0.2	16	0.0010	2663
H17	24	332	1	13	0.072	2663
H18	112	118	53	56	0.95	1747
H19	23	1873	6.6	536	0.012	2141
H20	114	446	4.5	18	0.26	2663
H23	194	194	63	63	0.31	2064
H30	9.7	1202	0.4	48	0.008	2661
H31	8.3	420	0.2	11	0.02	2689
H32	27	591	1.1	23	0.046	2663
H34	9	202	1.3	30	0.045	2436
H53	1.4	2929	0.1	115	0.0005	2663
H36	60	3168	2.4	125	0.019	2663
H36	10	1863	0.4	73	0.0054	2663

Este trabajo

Pozo	Cl	B	Cl	B	Cl/B	H kJ/kg
H1	120	214	83	148	0.56	1280
H1	120	292	89	216	0.41	1180
H6	101	380	6.6	185	0.27	2081
H7	95	2670	34	129	0.036	2600
H8	120	452	15	197	0.27	2142
H8	76	453	94	147	0.17	1981
H12	74	942	28	164	0.079	2305
H32	3.2	932	13	119	0.003	2663
H18	115	500	0.13	37	0.23	1730
U2	111	482	89	216	0.23	2665
U3	90	809	55	240	0.11	2436

Las concentraciones de B y Cl en la fase vapor se rigen por los coeficientes de distribución de H_3BO_3 y HCl entre el agua y vapor. El ácido bórico es la principal especie del B en soluciones con $pH < 8$. Por lo tanto, la concentración de B en la fase vapor a $pH < 8$

sólo depende de la concentración total de B en la fase líquida y el coeficiente de distribución: $K_d^{(B)} = m_{B,v}/m_{B,l}$ donde $m_{B,v}$ y $m_{B,l}$ son las concentraciones de B en el vapor y en el líquido, respectivamente. En una primera aproximación, la dependencia de la temperatura de $K_d^{(B)}$ se puede expresar como

$$\log K_d^{(B)} = 0.0083t \text{ } ^\circ\text{C} - 3.56 \quad (20)$$

Esta expresión es la mejor opción para una combinación de curvas propuestas por diferentes autores (Fig. 4.4a). Como se puede observar en la Fig.4.4a, el H_3BO_3 siempre prefiere la fase líquida, pero a altas temperaturas, cerca del punto crítico, una parte significativa de las particiones del B ($\geq 20\%$) están en la fase de vapor cerca de $350 \text{ } ^\circ\text{C}$. La concentración de B en la fase de vapor como resultado de separación de vapor de simple etapa se puede escribir como:

$$M_{B,v} = m_{B,0} K_d^{(B)} / (K_d^{(B)} Y - Y + 1) \quad (21)$$

donde B_0 es la concentración en el fluido total (vapor + líquido) y Y es la fracción de peso del vapor en la mezcla de vapor-agua. Esta expresión es derivada del balance de masa para un sistema cerrado en ebullición (e.g., Giggenbach, 1980).

La partición de Cl en el vapor en una cantidad importante sólo es posible como HCl. La partición de ácido clorhídrico se ha estudiado experimentalmente por Simonson y Palmer (1993) después de encontrar HCl en vapor supercalentado en los campos geotérmicos The Geysers y Larderello (Truesdell et al., 1989) y discutido en muchos estudios posteriores (ver Palmer et al. (2004) para revisión). Debido a que la concentración de la disolución de HCl en agua (HCl^0) depende de la concentración de Cl total y el pH, la concentración resultante de HCl en la fase de vapor es una función compleja de la temperatura, el pH y el Cl del agua en ebullición y la fracción vapor (entalpía) de la mezcla formada vapor-agua.

Concentración de Cl en la fase vapor depende de la actividad de la Cl total, a_{Cl^-} , y pH:

$$\text{Cl}_v = a_{\text{Cl}^-} K_d^{(\text{HCl})} 10^{\log K_a - \text{pH}} / (K_d^{(\text{HCl})} Y - Y + 1) \quad (22)$$

Aquí $K_d^{(\text{HCl})}$ es el coeficiente de distribución de HCl entre el líquido y el vapor:

$$K_d^{(\text{HCl})} = m_{\text{HCl},v} / m_{\text{HCl},l} \quad (23)$$

Y K_a es la constante de asociación de $H^+ + Cl^- = HCl$:

$$K_a = m_{HCl} / a_H^+ a_{Cl^-} \tag{24}$$

La dependencia de la temperatura de $K_d^{(HCl)}$ se muestra en la Fig. 4.4b utilizando K_a , como fue reportado por Tagirov et al. (1997) a la presión de saturación y datos de Palmer et al. (2004).

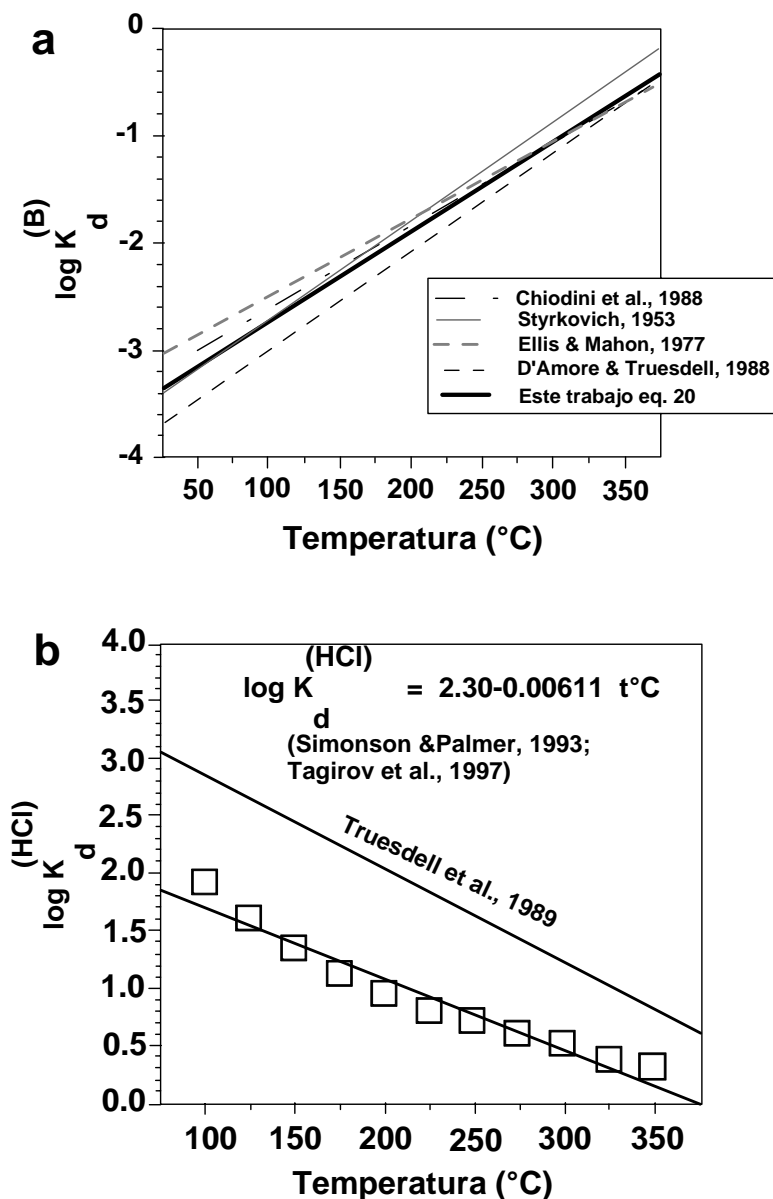


Figura 4.4. Dependencia de la temperatura de coeficientes de distribución entre vapor y agua líquida para ácido bórico (a) y ácido clorhídrico (b).

4.2.1.5 Modelación termodinámica

El programa HSC-7 (www.outotec.com) es un programa nuevo con una base de datos termoquímicos que tiene más de 20,000 compuestos. Este programa puede calcular los equilibrios en un sistema de varias fases, incluyendo la fase gaseosa, líquida y un juego de minerales. En este sentido el programa es parecido a los programas de Hch de Shvarov y Bastrakov (1999), y de CHILLER (Reed, 1984), pero al contrario de CHILLER el programa no puede hacer cálculos sobre la línea de saturación de agua, y por eso, para cada temperatura es necesario buscar la presión de co-existencia de vapor y líquido utilizando un número de iteraciones. Sin embargo, el HSC tiene muchos más datos termoquímicos recientes (corregidos) que los de CHILLER incluyendo los datos de especies de Boro, lo que le falta al CHILLER. Los datos de HCl en el HSC son nuevos, de Tagirov et al. (1997) mientras el CHILLER tiene su base de datos de 1992. Una ventaja de HSC es su adaptación a WINDOWS, mientras el CHILLER utiliza DOS, y la preparación de archivos de entrada y graficación de resultados en CHILLER son muy complicados.

El HSC utiliza para los cálculos de equilibrio dos programas diferentes, en la metodología. El programa GIBBS usa el método de minimización de la energía libre de Gibbs en todo el sistema, mientras el SOLVGASMIX guía la solución de un sistema de ecuaciones no-lineales para los constantes de equilibrio de reacciones básicas. Ambos programas (GIBBS y SOLVGASMIX) calculan las actividades de iones en la solución utilizando uno de los métodos: Debye-Huckel extendido (modelo de Davies) o el modelo semi-empírico de Pitzer (Helgeson, 1972) con una unidad que se llama Aqua Module.

4.2.1.6 Simulación por computadora

Una aplicación directa de la Eq. (22) es difícil ya que el pH y la actividad de Cl dependerá de la fracción de vapor: si tenemos una fracción de vapor mayor, mayor es la concentración de Cl y más bajo el coeficiente de actividad de Cl⁻ en la solución de líquido residual. Por lo tanto, el modelado termodinámico se llevó a cabo utilizando un código de computadora termoquímico HSC-7 (Roine, 2006). Una composición sencilla fue tomada: una solución de NaCl + H₃BO₃ + CO₂ (aq) (0.1 M, 0.05 M y 0.04 M, respectivamente) con una cantidad variable de HCl (0.0001 hasta 0.1 M). La razón de esta elección de NaCl y

concentraciones de H_3BO_3 se explica en la siguiente sección. El CO_2 disuelto es incluido porque la presencia de CO_2 proporciona un intervalo de fracciones de vapor a una temperatura de ebullición dada en un estrecho rango de presiones ligeramente inferiores a la presión de saturación para el agua pura. La temperatura de ebullición depende de la salinidad y de la concentración de los gases disueltos. Más salinidad – más alta la temperatura de ebullición. Más alto el contenido de gas disuelto – más baja la temperatura de ebullición. En el programa la temperatura es fija y no se puede dar en la entrada la fracción de vapor. Por eso, el programa automáticamente ajusta la concentración de CO_2 disuelta que corresponde a la temperatura. El resto de CO_2 se va a la fase de vapor con el contenido de vapor que corresponda al coeficiente de distribución (Henry) para CO_2 . La Tabla 4.4 muestra la composición de la solución inicial y de las especies químicas tomadas en cuenta por el programa. El código HSC calcula los múltiples componentes, en dos fases de equilibrio (vapor-agua) utilizando el programa SOLGASMIX (Eriksson, 1975) que minimiza el total de energía libre de Gibbs del sistema y utiliza una aproximación de Pitzer (1995) para el cálculo de los coeficientes de actividad. La base de datos termodinámicos de HSC para las especies y gases disueltos se elabora sobre todo a partir del conjunto de datos de SUPCRT (Johnson et al., 1992), actualizado por Sverjensky et al. (1997). Los datos de HCl° en la base de datos de HSC fueron modificadas de acuerdo a Tagirov et al. (1997).

Tabla 4.4. Archivo de entrada para el programa HSC-7. El caso de 0.1 mmol de HCl, 350°C, 0.1M de NaCl y 0.05M de H₃BO₃. 40 mmoles de CO₂ son agregados para ampliar la zona de ebullición.

	especie	temp °C	(moles)	mol%
Fase gas (vapor)	HBO ₂ (g)	350.000		
	CO ₂ (g)	350.000		
	H ₃ BO ₃ (g)	350.000		
	HCl(g)	350.000		
	H ₂ O(g)	350.000		
	NaCl(g)	350.000		
Fase liquida	H ₂ O	350.000	55.510	99.551
	CO ₂ (a)	350.000	0.040	0.072
	BO ₂ (-a)	350.000		
	B(OH) ₄ (-a)	350.000		
	Cl(-a)	350.000	0.100	0.179
	H(+a)	350.000	1.00E-07	0.000
	HCl(a)	350.000	0.0001	0.001
	H ₃ BO ₃ (a)	350.000	0.050	0.018
	NaCl(a)	350.000		
	HBO ₂ (a)	350.000		
	H ₂ BO ₃ (-a)	350.000		
	Na(+a)	350.000	0.100	0.179
	OH(-a)	350.000	1.00E-07	0.000
	HCO ₃ (-a)	350.000		

Los resultados a 350 °C se muestran en la Tabla 4.5. Las concentraciones de B en la fase de vapor no dependen del HCl añadido a la solución, es decir, el pH de la salmuera madre. Por el contrario, el pH de la fase líquida es proporcional a la cantidad de HCl añadido a la salmuera y la fracción de agua en la mezcla de vapor-agua. Las variaciones en la concentración inicial de NaCl de 0.1 M y 1.0 M (no se muestran) tienen un efecto insignificante sobre las concentraciones de HCl en la fase de vapor. El principal factor que controla estas concentraciones a cierta temperatura, es la cantidad añadida de HCl^o o el pH de la salmuera-NaCl. Por lo tanto, la concentración de B en la fase de vapor a la concentración de B determinado en la salmuera depende sólo de la temperatura de ebullición y las variaciones en la concentración de B de la salmuera, mientras que la concentración de HCl en la fase vapor a una temperatura determinada depende del pH de la salmuera Na-Cl.

Tabla 4.5. Resultados de la modelación. Separación de vapor de simple etapa de una solución (0.1 M NaCl, 0.05 M H₃BO₃, 0.04 M CO₂) a 350 °C y variables cantidades de HCl en diferentes fracciones de vapor. Todas las concentraciones en mg/kg.

H2O vapor	HCl ^o liquido	B liquido	HCl vapor	B vapor	pH	(Cl/B) _v	H kJ/kg
0.10							
0.90	1.4	2192	3.9	356	5.83	0.001	2478
0.88	1.4	1998	3.9	346	5.56	0.001	2455
0.83	1.4	1739	3.9	292	5.47	0.001	2409
0.74	1.4	1426	4.3	238	5.35	0.002	2335
0.60	1.8	1134	4.6	184	5.20	0.002	2209
0.45	1.8	864	5.3	151	5.06	0.003	2071
0.33	2.1	745	6.0	130	4.97	0.004	1968
0.26	2.1	691	6.4	119	4.91	0.005	1898
0.20	2.5	648	6.7	108	4.87	0.006	1850
1.0							
0.90	13.1	2192	38	356	4.83	0.01	2478
0.88	13.5	1998	38	346	4.58	0.01	2455
0.83	13.8	1739	40	292	4.47	0.01	2414
0.74	14.5	1426	42	238	4.35	0.02	2335
0.60	16.3	1134	47	184	4.20	0.02	2209
0.45	18.4	864	52	151	4.07	0.03	2075
0.34	20.2	745	58	130	3.98	0.04	1972
0.26	21.6	691	63	119	3.92	0.05	1898
0.20	23.0	648	66	108	3.88	0.06	1850
10							
0.91	131	2192	72	356	3.83	0.09	2481
0.88	134	1998	76	346	3.56	0.11	2454
0.83	138	1739	83	292	3.48	0.12	2412
0.75	145	1426	95	238	3.35	0.16	2338
0.61	163	1134	121	184	3.21	0.24	2212
0.45	184	864	157	151	3.07	0.34	2076
0.34	202	745	193	130	2.98	0.43	1971
0.26	217	691	221	119	2.92	0.49	1905
0.20	230	648	376	108	2.88	0.61	1852
100							
0.91	1308	2192	3829	356	2.84	0.9	2483
0.88	1329	1998	3829	346	2.58	1.0	2460
0.84	1368	1739	3935	292	2.50	1.2	2427
0.77	1432	1426	4112	238	2.40	1.5	2359
0.65	1597	1134	4538	184	2.28	2.1	2248
0.49	1772	864	5105	151	2.14	3.0	2111
0.37	1978	745	5707	130	2.05	4.0	1998
0.28	2152	691	6168	119	1.99	4.9	1921
0.22	2287	648	6558	108	1.95	5.5	1871

4.2.1.7 Aplicación a Los Humeros

Arellano et al. (2003) desarrollaron un modelo de "dos niveles" del sistema geotérmico de Los Humeros. Ellos suponen que un reservorio caliente ($> 300\text{ }^{\circ}\text{C}$) vapor-dominante subyace a un acuífero agua-dominante con un límite litológico (bajo tobas alteradas permeable) que separan los reservorios. Se puede suponer también que este vapor se deriva de la salmuera profunda con una salinidad desconocida; esta salmuera debería de estar por debajo del horizonte de piedra caliza, y el vapor se eleva hasta el reservorio vapor-dominante por encima de la capa de piedra caliza a través de fracturas o más contactos permeables entre la piedra caliza y cuerpos intrusivos (Fig. 4.5). Las concentraciones de boro en la salmuera se pueden estimar en alrededor de 4-5 veces mayor que la concentración media de B en el fluido total de la muestra de los pozos de Los Humeros. Con un valor de $\sim 100\text{-}150\text{ mg/kg}$ B en el fluido total, la concentración de B en la salmuera debe ser $\sim 500\text{-}600\text{ mg/kg}$. La razón de esta sugerencia es que el coeficiente de distribución de B entre el vapor y el líquido a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ es de $\sim 0,2$ (Ec. (1); Fig. 4.4a), y el fluido térmico aprovechado por los pozos geotérmicos que inicialmente fue puro vapor formado después de la separación de fases del líquido (Arellano et al., 2003). Se asume también que la salmuera es ácida con un pH que promueve la partición de HCl en el vapor. Este vapor se condensa y neutraliza parcialmente durante la interacción con la roca encajonante. Se desprende de la tabla 4.5 que, dependiendo de la fracción de vapor durante la ebullición primaria a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, las concentraciones calculadas de B en el vapor varían entre unos 100 a 300 mg/kg, lo que está cerca del rango de concentraciones de B determinadas en el fluido total (Tabla 4.3).

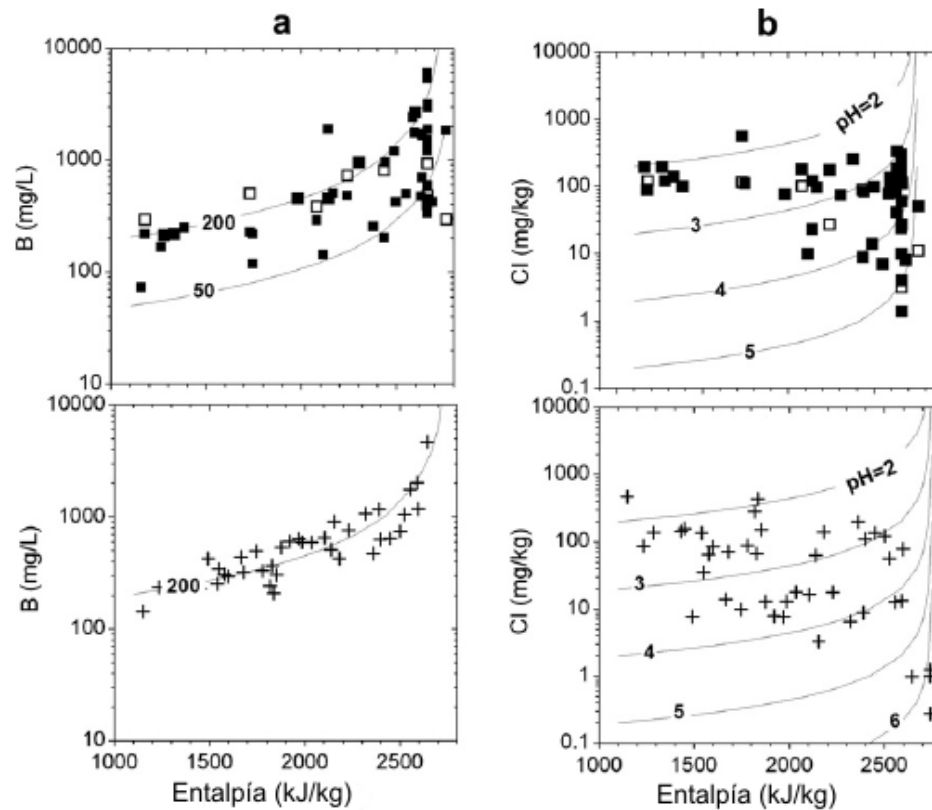


Figura 4.5. (a) Panel superior son los datos observados (lo mismo que la fig. 4.2c). El panel inferior muestra el resultado de la simulación “estocástica” de la separación del agua a 150 °C de fluidos de diferentes entalpías y una concentración aleatoria de B en el fluido total ($100 \text{ mg/kg} < B < 300 \text{ mg/kg}$). Líneas teóricas (Ec. (25)) corresponden a la concentración de B constante en el fluido total (50 y 200 mg/kg en el panel superior y 200 mg/kg en el panel inferior). (b) Panel superior son los datos observados para la relación Cl-entalpía en el agua separada (lo mismo que la figura. 4.2b). El panel inferior muestra los resultados de la simulación con el pH de la salmuera-matriz aleatoria ($2 < \text{pH} < 6$) y la condensación con la fracción de vapor aleatoria (entalpía). Líneas teóricas corresponden a concentraciones de HCl en el vapor inicial a diferentes pH (números de línea).

Tal modelo para el sistema geotérmico de Los Humeros se puede apoyar mediante la comparación de la composición química del agua separada de los pozos geotérmicos (Fig. 4.2) y las concentraciones simuladas de B y Cl en un proceso que puede ser llamado “estocástico”. En el modelo, las concentraciones de B en la fase de vapor varían desde 100 a 300 mg/kg y dependen de la fracción de vapor durante la ebullición inicial (separación de vapor de un solo paso) a 350 °C. Una serie aleatoria de concentraciones de B puede ser generada en la fase de vapor después de la primera ebullición dentro de este intervalo (100-300 mg/kg), utilizando una distribución uniforme o cualquier otra distribución. Otro proceso no controlado e independiente es la condensación de estos vapores en el acuífero productivo superior. Una vez más una serie aleatoria de fracciones de vapor (entalpías) se pueden

generar para el fluido final que se supone que es aprovechado por los pozos. Entonces, a un valor de entalpía le corresponde un valor de la concentración de B. Después de la "separación" de este fluido con la entalpía dada y la concentración de B a 150 °C una serie de concentraciones de B en el agua separada se puede calcular. Este proceso virtual corresponde a la separación de fluidos reales con separadores ciclónicos en el campo de Los Humeros para la producción de vapor seco. Si la concentración de HCl⁰ en la solución matriz era constante, el comportamiento de Cl y B en la fase vapor sería similar. Sin embargo, la acidez de la solución matriz disminuye como una partición de HCl en el vapor, y además, la acidez de la solución matriz puede variar debido a diferentes razones internas, tales como el grado local de neutralización de las rocas encajonantes y una inyección local de fluidos magmáticos. El cloruro en el líquido derivado, de acuerdo al modelo, está controlado por ambas variaciones, en el pH de la salmuera y en la fracción producida en la fase vapor. La simulación "estocástica" del comportamiento de Cl en la mezcla de vapor-agua del reservorio superior vapor-dominante, generalmente es la misma que la de B, pero teniendo en cuenta una variable adicional aleatoria, el pH de la salmuera profunda en ebullición. El rango de las variaciones de pH se elige entre 2 y 5, ya que corresponde aproximadamente a un intervalo de concentración de Cl en el fluido total (~1-100 mg/kg, ver Tabla 4.5). La concentración de Cl correspondiente en el vapor separado de la salmuera a 350 °C se ha calculado como $\log C_{Cl} \text{ (mmol/kg)} = 4 - \text{pH}$ (el mejor ajuste de los resultados de la modelización, Tabla 4.5).

Los resultados de la simulación y los datos observados se muestran en la figura. 4.5. El Cl observado y el comportamiento de B en función de la entalpía del fluido son las mismas que en la figura. 4.2b y c. Semejanzas entre los datos observados y simulados para el B (paneles superior e inferior de la figura. 4.5a, respectivamente), son consistentes con el modelo físico propuesto en el que el B es producido por la ebullición "inicial" a profundidad, incluyendo la suposición de la concentración inicial de B y la temperatura de ebullición. La dispersión de puntos del modelo (Fig. 4.5a, panel inferior) es proporcionada por la presunta distribución aleatoria de las concentraciones de B en el vapor inicial. Una línea que se muestra en el mismo dibujo corresponde a una concentración constante de B de 200 mg/kg en el vapor inicial de 350 °C, $m_{B,0}$. Esta línea se deriva del balance de masa en una separación de un solo paso de una mezcla de vapor-agua a 150 °C:

$$m_{B,w} = m_{B,o} / (K_d^{(B)} y - y + 1) \quad (25)$$

donde $m_{B,w}$ es la concentración de B en el agua separada y otra notación para la Eq. (20).

Dos líneas teóricas con concentraciones de B inicial de 50 y 200 mg/kg se muestran en el panel superior de la figura. 4.5a. Por lo tanto, podría sugerirse que la dispersión observada en las concentraciones de B puede ser causado por variaciones no controladas de la concentración inicial de B en el vapor “matriz”. A su vez, estas variaciones iniciales deben ser el resultado de ambas variaciones, en la fracción de vapor y la temperatura de ebullición a profundidad.

La simulación del comportamiento Cl-entalpía es todavía más dispersa que la observada en el agua separada de Los Humeros (Fig. 4.5b). Debe reiterarse que la concentración de Cl en el vapor separado de la salmuera, prácticamente no depende del Cl total en el rango de 0.1 a 1 M NaCl. Por lo tanto, es imposible predecir la salinidad de esta salmuera hipotética del modelo, sólo su contenido B. Una vez más, las líneas teóricas que corresponden a diferentes valores del pH de la salmuera hirviendo se muestran en ambos paneles de la figura. 4.5b.

La temperatura de ebullición puede ser una variable más que controla las concentraciones de B y HCl en la fase vapor. A temperaturas más bajas las concentraciones disminuyen, y viceversa. Una gama suave de las variaciones aleatorias de la temperatura ($\pm 5^\circ$) da el mismo patrón de conducta de B-entalpía y prácticamente no afecta la relación Cl-entalpía (no se muestra en las gráficas). El comportamiento del sistema a temperaturas cercanas al punto crítico (374 °C para el agua pura y 400 °C para una salmuera con una salinidad de 0.5 M de NaCl, Bischoff y Rosenbauer, 1988) es más complicado y más allá del alcance de este estudio.

4.2.2 Discusión

4.2.2.1 Limitaciones del modelo y de otros posibles procesos responsables desacoplamiento B-Cl

El modelo para el comportamiento de Cl-B en los fluidos de Los Humeros es consistente con la presencia de una solución ácida Na-Cl (salmuera) bajo el acuífero productivo. Este es el modelo más simple basado en la ebullición en un solo paso (sistema cerrado) de una solución NaCl + H₃BO₃ de pH variable. La adición de otros componentes a la solución no va a modificar los principales resultados de la modelización, porque (i) Cl y H₃BO₃ no son redox-dependiente y (ii) la partición de vapor, por definición, depende sólo de las concentraciones en la solución y el pH para Cl. Una aplicación de un mecanismo más complicado de separación de fases, tales como multi-etapa de ebullición-condensación o un mecanismo de Rayleigh requiere cálculos más sofisticados, que parece, no va a cambiar el resultado principal del desacoplamiento final Cl-B para las soluciones ácidas en ebullición. Mucho más interesante es la pregunta de, si o no pueden existir otros procesos naturales produciendo fluidos acuosos dentro de un sistema hidrológico único con un comportamiento que resulta independiente de Cl y B. Cualquier mezcla binaria resultará en una línea de mezcla ternaria con agua meteórica, como un miembro-final (cero concentraciones de ambos Cl y B) dará lugar a composiciones limitadas por dos líneas de mezcla binaria, limitada en un triángulo de mezcla como los datos de Rotorua, Nueva Zelanda (Giggenbach y Glover, 1992). Un aparente desacoplamiento Cl-B puede mostrar la mezcla de más de dos líquidos de diferentes fuentes, pero con al menos uno de los miembros-finales con una composición exótica de B muy alta y Cl muy baja. Podría ser, por ejemplo, la mezcla de agua de mar, agua meteórica y una solución de H₃BO₃. Por lo tanto, este mecanismo parece ser la mezcla improbable de los fluidos de Los Humeros.

Sin embargo, aún no hay evidencia directa de la existencia de una salmuera ácida en Los Humeros. Núcleos y cortes de algunas muestras de los pozos profundos no muestran alteración ácida (Izquierdo et al., 2005, 2009), aunque Flores et al. (2010) informó pirofilita en los núcleos profundos del H-43, así que las descargas del fluido de alta entalpía, y su agua separada (<5 % en peso) tiene un pH 5.4. No hay pozos de Los Humeros, produciendo aguas ácidas Cl-SO₄ como algunos pozos de Miravalles, Costa Rica (Marini et al., 2003) o

Tatun, Taiwán (Ellis y Mahon, 1977). Izquierdo et al. (2005) han sugerido que un pH bajo en algunos pozos de Los Humeros es el resultado de la explotación y la reinyección debido a la oxidación de H_2S o, como alternativa, una inyección directa de los volátiles magmáticos en el sistema. La reinyección y la oxidación del H_2S (por O_2 disuelto) contradicen la hipótesis de muy bajas concentraciones de SO_4 en las aguas separadas de Los Humeros. La inyección de fluidos magmáticos no se puede excluir, sin embargo esta hipótesis requiere una explicación de los altos contenidos de B en el fluido hidrotermal resultante. Por otro lado, la inyección podría ocurrir en un acuífero inferior agua-dominante conteniendo una salmuera con alta-salinidad y alto-B que resulta en la reducción del pH de la salmuera.

Un mecanismo más para el enriquecimiento irregular de B en los fluidos no se puede excluir. En las zonas secas de vapor sobrecalentado el B puede precipitar como ácido bórico, H_3BO_3 (sassolita), a temperaturas $<170\text{ }^\circ\text{C}$, como metaborato, HBO_2 , a $>170\text{ }^\circ\text{C}$ (por ejemplo, Grew y Arnovitz, 2002) o boratos complejos. La precipitación-sublimación de estos compuestos de B pueden controlar la concentración de B en el vapor hidrotermal. Este mecanismo requiere una fuente primaria de B y tiene también muchas incertidumbres que se aplicarán a Los Humeros.

4.2.2.2 Fuentes de boro en fluidos de Los Humeros

Según el modelo, la fuente de B en los fluidos de pozo de Los Humeros es una salmuera ácida caliente ($\geq 350\text{ }^\circ\text{C}$) por debajo del yacimiento principal productivo con un contenido de B no inferior a 500 mg/kg y una concentración desconocida de Cl. Las soluciones hidrotermales normales tienen concentraciones de B de 1 a 10 mg/kg en fluidos de los acuíferos basálticos de Islandia (Arnórsson y Andresdottir, 1995), concentraciones altas, $>100\text{ mg/kg}$, en fluidos de acuíferos compuestos de rocas sedimentarias y metamórficas (Larderello, Italia, The Geysers, California; Ngahwa, Nueva Zelanda) o de dacita-riolita rocas volcánicas (Los Azufres, México). El mayor contenido de B, hasta 1000 mg/kg, se reportó para el campo geotérmico Ngawha en Nueva Zelanda (Sheppard, 1987; Aggarwal et al, 2003). Aggarwal et al. (2003) sugieren que la fuente principal de B en Ngawha es la grauvaca, la roca encajonante, y el motivo de la alta concentración de B (hasta 1000 mg/kg) es una baja relación agua/roca deducida del alto cambio del isótopo de $\delta^{18}O$

(+11 ‰) de las aguas profundas en relación con el agua meteórica local. Leeman et al. (2005) reportaron hasta 240 mg/kg de B en condensados de 300 °C de gases volcánicos de Vulcano, Italia. Ellos interpretan estos valores como el resultado de la mezcla de un miembro-final magmático con ~70 mg/kg de B y vapor derivado de la ebullición de una salmuera modificada de agua de mar caliente, que estaba en contacto con riolitas y traquitas B-enriquecidas de Vulcano en baja relación fluido/roca. El alto contenido de B observado en los fluidos de Los Humeros (100-150 mg/kg en el fluido total de los pozos geotérmicos o ≥ 500 mg/kg en la salmuera madre hipotética) también puede ser el resultado de la mezcla del fluido magmático de la cámara magmática profunda, el calor y la fuente del fluido del sistema, y la lixiviación de las rocas encajonantes del acuífero profundo a una baja relación fluido/roca. De acuerdo con Arellano et al. (2003), Tello (2005) y Bernard (2008), la composición isotópica de O de los fluidos de Los Humeros muestra un gran cambio positivo en la línea de agua meteórica (hasta 7 ‰), indicando una baja relación agua/roca. Una contribución directa magmática de la cámara magmática también es evidente teniendo en cuenta las altas relaciones $^3\text{He}/^4\text{He}$ (7.5Ra, Bernard, 2008), "magmática" $\delta^{13}\text{C}$ de CO_2 (~3 ‰) y un cambio significativo del isótopo deuterio en fluidos hidrotermales (~ -60 ‰ en lugar del ~ -75 ‰ del agua meteórica local, Arellano et al, 2003; Tello, 2005; Bernard, 2008).

4.2.2.3 Contribución magmática y una posible concentración de cloruro en la salmuera profunda

Un diagrama generalizado δD vs $\delta^{18}\text{O}$ para los fluidos de Los Humeros se muestra en la Fig. 4.6. Según datos de Verma et al. (1998), Arellano et al. (2003), Tello (2005) y Bernard (2008), el fluido total (vapor + agua) se caracteriza por una media de δD ~-62 ‰ y $\delta^{18}\text{O}$ ~-3 ‰. Estos valores deben estar cerca de la composición isotópica del fluido matriz porque a tan altas temperaturas el fraccionamiento isotópico entre el agua líquida y el vapor es insignificante. La composición isotópica del agua meteórica local a esta altura (~3000 m sobre el nivel del mar) es δD ~-80 ‰ y $\delta^{18}\text{O}$ ~-11 ‰ (Verma et al, 1998; Tello, 1992; Bernard, 2008). Los fluidos magmáticos podrían ser el principal contribuyente de Cl en el sistema. Si este fluido magmático es similar a un fluido típico magmático en las zonas de subducción, el agua debe tener una composición isotópica similar al "agua andesítica" (Taran

et al, 1989;. Giggenbach, 1992), es decir, $\delta D \sim -20 \text{ ‰}$ y $\delta^{18}O \sim -6 \text{ ‰}$, y el contenido de Cl similar a la del agua de mar ($\sim 1 \text{ mol } \% \text{ o } 20000 \text{ mg/kg}$). Si es así, el fluido de Los Humeros tiene aproximadamente 25% del “agua andesítica” (Fig. 4.6) y en consecuencia 5000 mg/kg de cloruro. Observe que la relación Cl/B en este caso es 10, exactamente como en los fluidos termales profundos de Los Azufres (Fig. 4.1a), a 300 kilómetros al oeste.

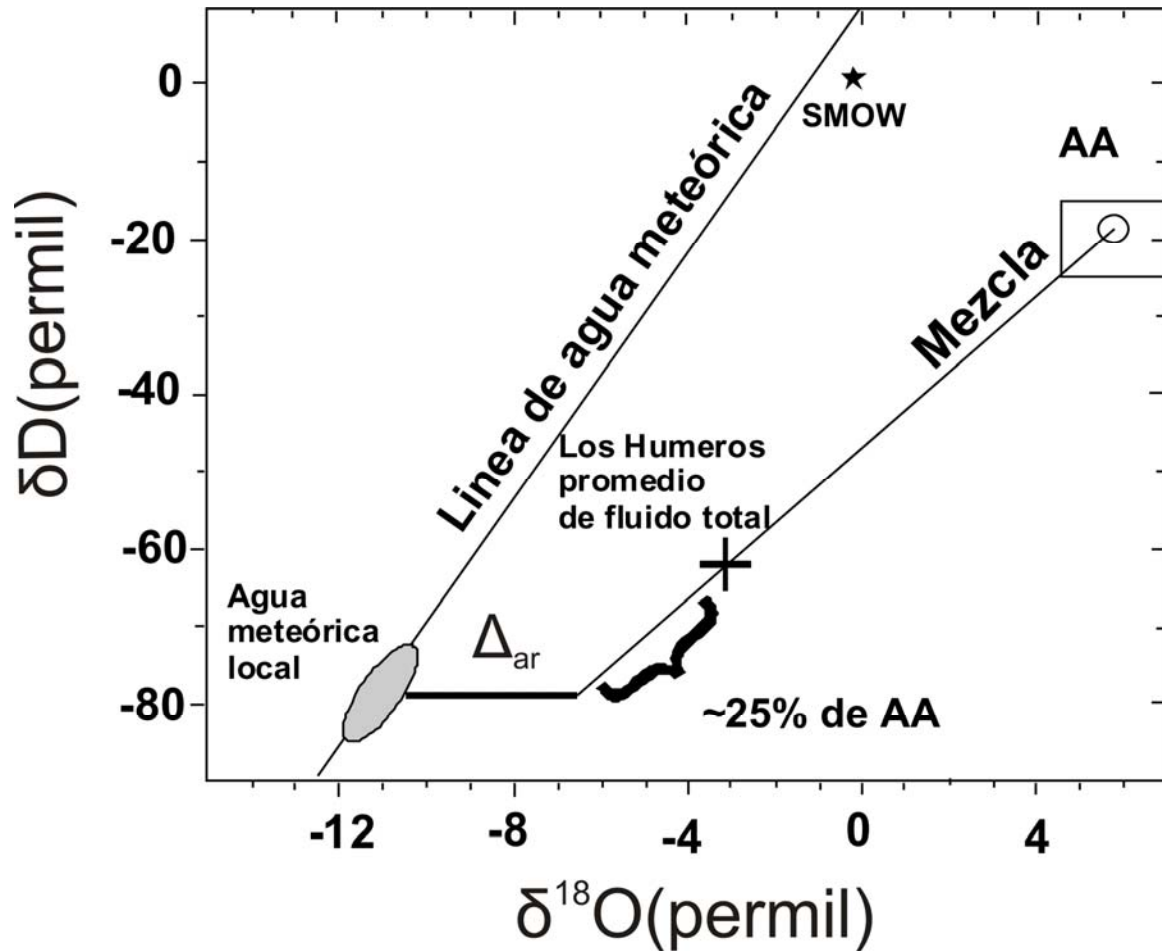


Figura 4.6. Diagrama generalizado δD - $\delta^{18}O$ para Los Humeros (LH) fluidos termales. AA – “agua andesítica” caja (Taran et al., 1989; Giggenbach, 1992); Δ_{ar} es el cambio isotópico de O debido a la interacción agua-roca; SMOW (por sus siglas en inglés)- Estándar Medio de Agua Oceánica. Datos de agua meteórica local y promedio de composición isotópica de fluidos de Los Humeros son de Tello (1992, 2005), Verma et al, (1998), Arellano et al, (2003) y Bernard (2008).

4.3 Conclusiones de modelación

1. Los fluidos geotérmicos del campo geotérmico de Los Humeros, México se caracterizan por una baja (<1) y extremadamente variable relación en peso Cl/B y concentraciones de B muy altas en el agua separada (g/L).
2. La composición isotópica de B ($-0.8 \pm 1.6 \text{ ‰}$) sugiere que su origen es magmático, aunque un origen sedimentario no se puede descartar. Un "desacoplamiento" Cl-B similar se muestra en los sistemas hidrotermales vapor-dominante de Larderello, Italia, Los Geysers, EE.UU. y Krafla, Islandia. Este último se caracteriza por una estructura hidrológica similar a la de Los Humeros y, como Los Humeros, produce vapor seco y una mezcla de vapor-agua. Sin embargo, las altas concentraciones de B en los fluidos de pozo se han reportado sólo para Los Humeros.
3. La salmuera hipotética, de acuerdo con los cálculos, debe tener una concentración de B cerca de 500-600 mg/kg, sin embargo, el contenido en Cl de la salmuera matriz no está limitado por el modelo. La concentración de HCl en la fase vapor en el modelo depende sólo del pH de la solución con un intervalo de 0,1 a 1 M de NaCl.
4. Los resultados de los modelos en términos de relaciones B-entalpía y Cl-entalpía mostraron un acuerdo cualitativo e incluso semi-cuantitativo con lo observado en las proporciones Cl/B y las relaciones entre la química y la entalpía de los fluidos.
5. La modelación termodinámica de ebullición de una salmuera de 0.1M de NaCl 0.05M de H_3BO_3 y una acidez variable a 350°C (la temperatura estimada y medida en los estudios previos) nos da las composiciones de vapor en el rango de lo que observamos, si el pH de la salmuera esta en el rango de 3-5.
6. La discusión de otros procesos que podrían ser responsables de la disociación de Cl y B en los fluidos hidrotermales normales ha demostrado que la mezcla de aguas de diferente origen no puede ser responsable de tal conducta. Por lo tanto, la presencia de un acuífero inferior lleno con fluido caliente enriquecido en B (500-600 mg/kg) con un pH variable de 3-5 es una situación probable de explicación de la conducta no solamente de Cl-B, también de algunas otras características de este campo geotérmico.

7. Suponiendo que sólo una fuente magmática de Cl en la solución matriz termal de Los Humeros y teniendo en cuenta la composición isotópica del agua de los fluidos de pozo, se puede especular que la salmuera matriz de Los Humeros tiene 5000 mg/kg Cl con una relación Cl/B 10, similar a los fluidos termales de Los Azufres, situado en el mismo Cinturón Volcánico Trans-Mexicano 300 km al oeste.

4.4 EVIDENCIAS DE LA EXISTENCIA DE UN FLUIDO ÁCIDO EN LOS HUMEROS

Una de las principales evidencias de que en Los Humeros existe un fluido ácido, es la cantidad de Tierras raras, que como ya vimos y según Wood (2003) el pH es el mayor controlador de la cantidad de Tierras raras en un fluido geotérmico.

En los dos campos Los Humeros y Los Azufres el pH es ligeramente alcalino, pero hay una gran diferencia, en LH tenemos 29 $\mu\text{g/l}$ de REE en el agua separada, a diferencia de Los Azufres en donde tenemos 0.13 $\mu\text{g/l}$ en el agua separada, en el manantial Alcaparroza, un manantial de origen profundo y con un pH de 2.4 tenemos una concentración total de REE de 82 $\mu\text{g/l}$, dejando ver que aunque en Los Humeros y Los Azufres el pH de muestreo es similar pH 7-8, la cantidad de REE de Los Humeros es dos órdenes de magnitud mayor, lo cual nos permite fortalecer la idea de una salmuera ácida profunda. El mecanismo de conservación de las altas concentraciones de REE después de la neutralización del agua profunda en los estratos más altos no es claro. Se necesitan más estudios y un muestreo más amplio de los pozos.

Otra evidencia es la proporcionada por personal del campo geotérmico de Los Humeros, Ing. Rigoberto Tovar (comunicación personal), quien nos proporciono unos análisis hechos del fluido del pozo H-43, el cual tiene un pH de 4.4-5.3, y la razón principal para que este fluido tengo un pH ácido es, la profundidad del pozo, este pozo a diferencia de otros pozos en la zona norte del campo geotérmico de Los Humeros, es perforado a 2,200 m, razón por la cual el fluido ácido profundo está alcanzando una zona más somera, este pozo como ya se mencionó anteriormente está cerrado debido a esta situación, por lo cual una evidencia clara de la existencia de este fluido ácido, es la que podemos mostrar al comparar la diferencia de contenido total de REE entre Los Azufres y Los Humeros.

La figura 4.7 muestra el campo geotérmico dividido en dos zonas, una en donde los pozos no sobrepasan una profundidad de 2,200 m, y es en donde se encuentra el pozo H-43, y la otra en donde la mayoría de los pozos tienen una profundidad de más de 2,200 m, pero ahí no se ha encontrado indicios de algún fluido ácido.

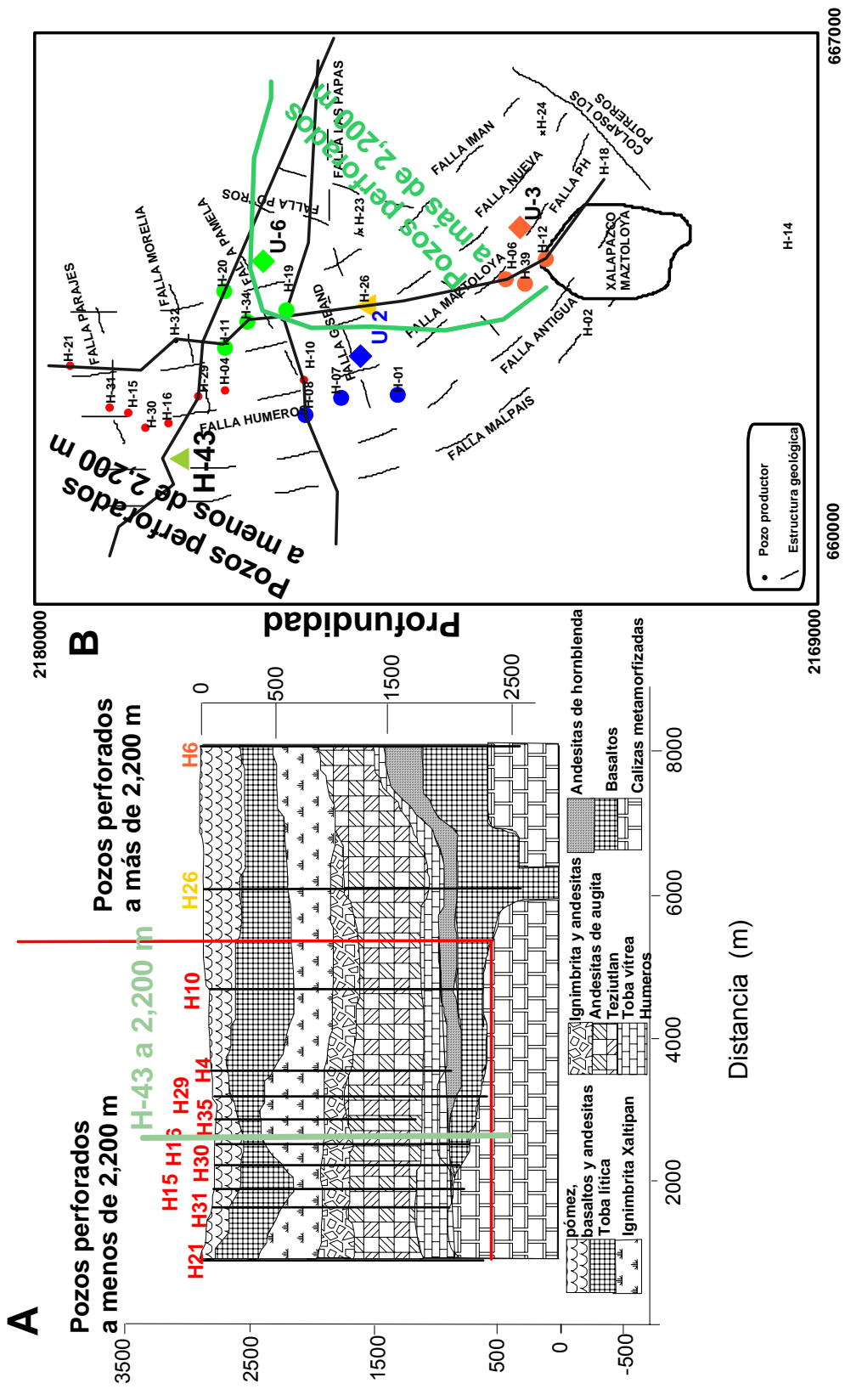


Figura 4.7. Sección geológica de Los Humeros con orientación NNW-SSE y longitud de 7 km. (Modificada de Cedillo, 1997) (A), y localización de los pozos (1, 2, 4, 6, 7, 8, 12, 15, 16, 19, 20, 21, 23, 24, 30, 31, 32, 34, 39 y 43) y unidades (2, 3 y 6) con la tectónica local (B) (Modificado de Cedillo, 2000).

La tabla (4.6) muestra datos de boro y de profundidad, como se ve en la mayoría la mayor cantidad de boro está asociada a pozos perforados a menos de 2,200 m de profundidad y se encuentran en la zona norte del campo.

Tabla 4.6. Concentraciones de B en aguas separadas en mg/kg y profundidad de los pozos a partir de la superficie en m.

Pozo	B	Profundidad < 2,200 m	Profundidad >2,200 m
24*	423		•
18*	118		•
23*	194		•
7*	946		•
12*	695		•
29*	513		•
9*	1823	•	
10*	1716	•	
30*	1203	•	
35*	2930	•	
36*	1864	•	
37*	1660	•	
33*	978	•	
7**	2665	•	
12**	942	•	
7***	2665		•
7***	4112		•
9***	960	•	
11***	1352	•	
12***	1930		•
15***	1042	•	
16***	1100	•	
19***	1100		•

*Tello, 2005; **Arellano et al., 2003; ***Barragan et al., 1991;

Según Izquierdo et al, 2008 los pozos perforados en el área del Colapso Central (CC) tienen un comportamiento diferente al de los que se localizan fuera de esta zona. Pozos en el CC producen fluidos de alta entalpía y mayor cantidad de vapor; además, en algunos pozos estos fluidos han producido corrosión en las tuberías provocando serios problemas. Mientras que pozos ubicados fuera del CC producen una mezcla de fluidos sin causar ningún efecto en las tuberías de producción.

Los pozos perforados en el CC han atravesado grandes espesores de Andesitas de Augita (AA), pero de sólo 100 m a 170 m de Andesitas de Hornblenda (AH) y un espesor aun más reducido de la unidad identificada como toba vítrea. Por otro lado, los pozos perforados fuera del CC cortaron la AA, la toba vítrea y un considerable espesor de (AH). Esta observación puede considerarse opuesta al hecho de que los pozos con baja fracción de líquido producen de la AH y se encuentran localizados principalmente en la zona del CC, mientras que los pozos que producen mayor fracción de líquido producen de

la AA, pero en ellos generalmente la AH presenta un mayor espesor (Izquierdo et al, 2008).

En la zona del CC se han reportado las mayores temperaturas, medidas y calculadas. Esto hace pensar que esta zona es la más cercana a la fuente de calor, la cual además de transmitir calor transfiere volátiles que ascienden a través de la AH y se mezclan con el fluido de la AA. Por otro lado, la zona del CC parece tener en general una mayor permeabilidad, sea primaria o secundaria, lo que favorece la movilidad de fluidos profundos (Izquierdo et al, 2008).

Por su parte, el pozo H-43 se perforó en el segundo semestre de 2007. Se localiza en la zona norte del campo, a 315 m al SSE del pozo H-37 y 378 m al W-NW del H-33, en las coordenadas UTM X: 661,240, Y: 2,178,060. Es un pozo vertical con una profundidad total de 2200 m. Su objetivo estructural fue interceptar la zona de fracturamiento asociada al sistema escalonado N-S (fallas Malpaís, Antigua y La Cuesta con caído al oriente) así como la asociada al colapso de Los Potreros, de dirección NE-SW, que define una zona de interés de 1300 a 2200 m de profundidad (p.e Flores et al, 2011).

Durante el desarrollo de la perforación se obtuvieron 206 muestras de canal que fueron estudiadas al microscopio, detectándose la presencia de biotita o de mica blanca potásica (muscovita y pirofilita), lo cual podría indicar la presencia de fluidos ácidos (p.e Flores et al, 2011).

4.5 CONCLUSIONES

1. La composición de elementos traza en las aguas separadas de pozos de Los Azufres, con respecto de la riolita de Los Azufres presentan un comportamiento muy parecido, independiente de la localización del pozo. Esto significa que el fluido hidrotermal de Los Azufres (sus cationes de elementos traza) se formó principalmente debido a la interacción con la riolita. En Los Humeros existen dos tendencias, posiblemente de la interacción con basaltos y rocas del basamento.
2. Los Humeros tiene un mayor contenido de tierras raras con respecto de Los Azufres, aun a pesar de que Los Azufres tiene una mayor salinidad. Esto se puede deber a la existencia de un fluido ácido en la profundidad, debajo de las zonas de productividad en Los Humeros.
3. El fluido normalizado a las rocas de Los Humeros (traquiandesita y trquiandesita basáltica) muestra una tendencia negativa indicándonos un empobrecimiento en tierras raras ligeras.
4. Los manantiales Lago Negritos, Río Caliente, Apaseo el alto, Los Hervores y Atotonilco, presentan un enriquecimiento en LREE y un ligero empobrecimiento en HREE, con una anomalía negativa en Eu. Mientras que los manantiales San Marcos y Los Negritos tienen un comportamiento distinto, estos manantiales presentan un empobrecimiento en sus LREE y en las HREE, con una anomalía positiva en Eu, esto nos dice que estos fluidos están en contacto con rocas que sufrieron un proceso de alteración hidrotermal. Las altas concentraciones de Alcaparroza y Azufres (Acoculco), están relacionadas con los bajos pH's de estos manantiales.
5. Se mostró que en el campo geotérmico de Los Azufres existe una relación lineal entre Cl/B, indicando una fuente común para estos elementos. Este comportamiento es típico para los sistemas hidrotermales dominados por agua líquida, con una única fuente de fluido hidrotermal.
6. En Los Humeros no existe una relación lineal entre Cl/B. Los fluidos de los Humeros tienen altas, hasta muy altas concentraciones de boro en aguas

separadas de 198 a 1920 mg/kg y hasta 5000 mg/kg (Tello 1992), y relaciones Cl/B 0.03 a 0.4.

7. Los isótopos de boro $\delta^{11}\text{B}$, muestran que los fluidos de Los Humeros y Los Azufres son de origen magmático ($\delta^{11}\text{B} \sim -1\text{‰}$ en Los Humeros y $\delta^{11}\text{B} \sim -8\text{‰}$ en Los Azufres).
8. La modelación de un fluido hidrotermal profundo (salmuera) en condiciones de acidez variable y ebullición, demostró que los datos del campo y los de la modelación son muy parecidos, indicándonos que el modelo de ebullición de una salmuera ácida profunda, es adecuado para el campo Los Humeros.

BIBLIOGRAFÍA

Adams, A., Goff, F., Trujillo, P.E., Counce, D., Medina, V., Archuleta, J., Dennis, B. (1990) Hydrogeochemical Investigations in Support of Well Logging Operations at the Zunil Geothermal Field, Guatemala. Los Alamos National Laboratory Report 008930.

Aguirre Díaz, G. J., Zuñiga-Davila, R., Pacheco-Alvarado, F. J., Guzmán-Speziale, M., Nieto-Obregón, Jorge., (2000) El Graben de Querétaro, México. Observaciones de Fallamiento Activo. GEOS, vol, 20. No, 1. p. 2-7.

Aguirre Díaz G.J., López Martínez M., (2000a) La Caldera de Apaseo, Guanajuato. Geología y Geocronología de una nueva caldera en el sector central del Cinturón Volcánico Mexicano. 2da Reunión Nacional de Ciencias de la Tierra, Puerto Vallarta, Nov.

Aiuppa, A., Dongarra, G., Capasso, G., Allard, P. (2000) Trace elements in the thermal groundwaters of Vulcano Island (Sicily). Journal of Volcanology and Geothermal Research 98, pp, 189–207.

Aggarwal, J.K., Palmer, M.R. & Ragnarsdottir, K.V. (1992) Boron isotope composition of Iceland Hydrothermal systems. In Y.K. Kharaka, Y. K. & A.S. Maest (eds.), Proc. Symposium on Water-rock Interaction 7, Park City, UT, 13-18 July 1992. Rotterdam: Balkema.

Aggarwal, J.K., Palmer, M.R., Bullen, D., Arnorsson, S. & Ragnarsdottir V. (2000) The boron isotope systematics of Icelandic geothermal waters: 1. Meteoric water charged systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64: 579-585.

Aggarwal, J.K., Sheppard, D., Mezger, K., & Pernicka, E. (2003) Precise and accurate determination of boron isotope ratios by multiple collector ICP-MS: origin of boron in the Ngawha geothermal system, New Zealand. *Chemical Geology* 199: 331-342.

Arellano, V.M., García, A., Barragán, R.M., Izquierdo, G., Aragón, A., Nieva, D. (2003) An updated conceptual model of the Los Humeros geothermal reservoir (Mexico). *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 124, pp, 67-88.

Arellano, V.M., Torres, M.A., Barragán, R.M. (2005) Thermodynamic evolution of the Los Azufres, Mexico, geothermal reservoir from 1982 to 2002 *Geothermics.*, 34, 592-616.

Armienta M.A., Talavera O., Villaseñor G., Espinosa E., Pérez-Martínez I., Cruz O., Ceniceros N. y Aguayo A. (2004). Environmental behavior of metals from tailings in shallow rivers: Taxco, central Mexico, Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy Section B—Applied Earth Science, 113, 76–82.

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

Arnórsson, S. and Andrésdóttir, A. (1995) Processes controlling the distribution of boron and chlorine in natural waters in Iceland. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 59, No. 20, pp. 4125-4146.

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

Bau, M., Dulski, P. (1996) Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *Precambrian Research* 79, pp. 37-55

Bau, M., Usui, A., Pracejus, B., Mita, N., Kanai, Y., Irber, W., Dulski, P. (1998) Geochemistry of low-temperature water–rock interaction: evidence from natural waters, andesite,

and iron-oxyhydroxide precipitates at Nishiki-numa iron-spring, Hokkaido, Japan. *Chemical Geology* 151, pp. 293–307.

Bayon, F.E.B, See, F.S., Magro, G. & Pennisi, M. (2008) Noble gases and boron isotopic signatures of the Bacon-Manito geothermal fluid, Philippines. *Geofluids* 8: 230-238.

Barragán, R.M., Cervantes, M., Díaz, R., Garduño, V.H., González, E., Holguín, S., Meza, F., Nieva, D., Oliver, R., Rosas, N., Sampedro, J.A. (1989) Caracterización del fenómeno de corrosión-obtención de pozos de Los Humeros. Informe IIE/11/3753/I para la CFE, Instituto de Investigaciones Eléctricas, Cuernavaca, México, 83 p. Inédito.

Barragán, R.M., Nieva, D., Santoyo, E., González, P., Verma, P.M. y López, M. (1991) Geoquímica de fluidos del campo geotérmico de Los Humeros (México). *Geotermia*. Vol. 7, pp. 23-47.

Barragán, R.M., Arellano, V.M., Portugal, E., Sandoval, F., Segovia, N. (2005) Gas geochemistry for the Los Azufres (Michoacán) geothermal reservoir, México. *Annals of Geophysics*, vol. 48, N. 1, pp. 145-157.

Barragán, R.M., Arellano, V.M., Portugal, E., Sandoval, F. (2005a) Isotopic ($\delta^{18}\text{O}$, δD) patterns in Los Azufres (Mexico) geothermal fluids related to reservoir exploitation. *Geothermics* 34, pp. 527–547.

Bernard, R.R.A., (2008) Nuevos Datos Geoquímicos de Yacimientos de Alta Temperatura del Cinturón Volcánico Mexicano: isótopos de helio, boro, nitrógeno y elementos traza. Instituto de Geofísica. UNAM. Tesis de Maestría.

Birkle, P., and Merkel, B. (2000) Environmental Impact by Spill of Geothermal Fluids at the Geothermal Field of Los Azufres, Michoacán, Mexico. *Springer, Water, air, and Soil Pollution*, 124, pp. 371-410.

Birkle, P., Bundschuh J., Sracek, O. (2010) Mechanisms of arsenic enrichment in geothermal and petroleum reservoirs fluids in Mexico. *Water Research* 44, p. 5605-5617.

Bischoff, J.L., Rosenbauer, R.J. (1988) Liquid–vapor relations in the critical region of the system NaCl–H₂O from 380 to 414 °C: a refined determination of the critical point and two phase boundary of seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 2121–2126.

Bundy, M.E., Oreskes, N., Hanchar, J.M., (1996). Origin of convexupward REE trends in bog seep and mine effluent waters in Paradise Basin, San Juan Mountains, CO. *Abstr. Programs - Geol. Soc. Am.* 28, A-469.

Carrillo Martínez. (1998) Normal faulting in the Pathé geothermal area, Central Mexico, *Geofísica Internacional*, vol.37, No. 2, pp. 103-111.

Cedillo, F. (1997) Geología del subsuelo del campo geotérmico de Los Humeros, Pue. Reporte Interno HU/RE/03/97. CFE. GPG. Residencia de Los Humeros, Puebla.

Cedillo, F. (2000) Hydrologic Model of the geothermal reservoirs From Los Humeros, Puebla, México. *Proceedings World Geothermal Congress 2000 Kyushu - Tohoku, Japan, May 28 - June 10, 2000*.

Chiodini, G., Comodi, P., Giaquinto, S. (1988) Ammonia and Boric acid in steam and water. Experimental data from Geothermal wells in the Phlegrean fields, Naples, Italy. *Geothermics*, Vol 17, No. 5/6, pp. 711-718.

Christensen, O.D., Capuano R.A., Moore, J.N. (1983) Trace-element distribution in an active hydrothermal system, Roosevelt hot springs thermal area, UTAH, *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 16. pp. 99–129

Cruz, C. V. A., (1998) Química de las aguas del Campo geotérmico de "La Primavera", Jal. Facultad de Ingeniería. UNAM. Tesis.

D'Amore, F., Truesdell, A.H. (1979) Models for steam chemistry at Larderello and The Geysers. In: Proc. 5th Workshop Geothermal Res. Ing., Stanford, pp. 283–297.

D'Amore, F., Truesdell, A.H., (1984) Helium in the Larderello geothermal fluid. *Geothermics* 3, 227–239.

D'Amore, F., Truesdell, A.H., (1988) A review of equilibrium constants for gaseous species of geothermal interest. *Science Geologique Bulletin*, 4, pp. 213–224.

Delgado, G. H., (1992) Geology of the Chapal Graben, Mexico. Institute of Geology and Paleontology. Faculty of science. Tohoku University. Tesis.

Demant, A., (1978) Características del Eje Neovolcánico Transmexicano y sus problemas de interpretación: *Revista Instituto de Geología*, 2, 172-187.

De la Cruz, V., Castillo, D. (1986) Estudio geológico de la zona geotérmica de la Caldera de Acoculco. CFE.GPG. Departamento de Exploración, Informe 36/86.

Downs, T., (1958) Fossil vertebrates from Lago de Chapala, Jalisco (resumen), en XX Congreso Geológico Internacional, Memorias: México, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología, 7, 75-77.

Eggins, S.M., Woodhead, J.D., Kinsley, L.P.J., Mortimer, G.E., Sylvester, P., McCulloch, M.T., Hergt, J.M. and Handler, M.R. (1997) A simple method for the precise determination of ≥ 40 trace elements in geological samples by ICPMS using enriched isotope internal standardisation. *Chemical Geology*, 134(4): 311-326.

Ellis, A.J., and Mahon, W. A. J., (1977) Chemistry and Geothermal systems, Academic Press, INC.

Elbaz-Poulichet, F., Dupuy, C. (1999) Behaviour of rare earth elements at the freshwater – seawater interface of two acid mine rivers: the Tinto and Odiel (Andalucia, Spain). *Appl. Geochem.* 14, 1063– 1072.

Eriksson, G. (1975) Thermodynamic studies of high temperature equilibria. XII. SOLGASMIX, a computer program for calculation of equilibrium compositions in multiphase systems. *Chem. Scr.*, 8, pp. 100–103.

Estrada, M. C y Sandoval, F. (2010) Comportamiento Geoquímico del campo geotérmico Los Humeros, Puebla, Hasta el 2009. CFE. Reporte interno. DEX-DGQ-HU-02-10.

Ferrari, L., Garduño, V., Pasquaré, G., Tibaldi, A., (1991) Geology of Los Azufres caldera, Mexico, and its relations with regional tectonics: *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 47, 129-148.

Ferrari, L., Orozco-Esquivé, T., Manea, V., Manea, M. (2011) The dynamic history of the Trans-Mexican Volcanic Belt and the Mexico subduction zone. doi:10.1016/j.tecto.2011.09.018

Ferriz, H. y Mahood, G.A. (1984) Eruption rates and compositional trends at Los Humeros volcanic center, Puebla, México, *J. Geophys. Res.*, Vol. 89, pp. 8511-8524.

Finlow-Bates, T., Stumpfl, E.F. (1981) The behaviour of so-called immobile elements in hydrothermally altered rocks associated with volcanogenic submarine-exhalative ore deposits. *Miner. Deposita* 16, 319–328.

Flores, M., Ramírez, M., Tovar, R., Sandoval, F. (2010) The Neutralization of acid fluids: an alternative of commercial exploitation wells on Los Humeros geothermal field. In: Proc. World Geothermal Congress, Bali, Indonesia.

Flores, M. C., Montes, M., Medina, F., López, C. (2011) Resultados de la prueba de neutralización de fluidos ácidos en el pozo H-43, campo geotérmico de Los Humeros, Pue. *Geotermia*, Vol. 24, No.2, pp. 32-38.

Fournier, R. O. (1977) *Chemical Geothermometers and Mixing Models for Geothermal Systems*. *Geothermics*, Vol. 5, pp. 41-50.

Gammons, C.H., Wood, S.A., and Williams-Jones, A.E. (1996) The aqueous geochemistry of the rare earth elements and yttrium: VI. Stability of neodymium chloride complexes from 25 to 300°C: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 60, p. 4615-4630.

Gammons, C.H., Wood, S.A., Jonas, J.P., Madison, J.P. (2003) Geochemistry of the rare-earth elements and uranium in the acidic Berkeley Pit lake, Butte, Montana. *Chemical Geology* 198, pp, 269– 288.

Gammons, C.H., Wood, S.A., Pedrozo, F., Varekamp, J.C., Nelson, B.J., Shope, C.L., Baffico, G. (2005) Hydrogeochemistry and rare earth element behavior in a volcanically acidified watershed in Patagonia, Argentina. *Chemical Geology* 222, pp, 249– 267.

García, E.G. (2000) *Modelo del Estado Térmico Inicial del Campo Geotérmico de Los Azufres, Michoacán, México*. Dirección General de Estudios de Posgrado. Programa de Posgrado en Ciencias de la Tierra. Entidad: Instituto de Geofísica. Tesis de Doctorado.

Garduño, M.V., (1985) *Análisis estructural de la zona norte del campo geotérmico de Los Azufres, Mich.* CFE.GPG. Departamento de Exploración. Informe 19/85. Inédito. 15 p.

Giggenbach, W.F. (1988) Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Ca-Mg geoindicators. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 2749-2765.

Giggenbach, W.F. y Goguel, R.L. (1989) *Collection and Analysis of Geothermal and Volcanic water and gas Discharges*. Report No. CD 2401, Department of Scientific and industrial Research, Petone, New Zeland.

Giggenbach, W.F., (1991) *Chemical techniques in geothermal exploration. Applications of geochemistry in geothermal reservoir development. Series of technical guides on the use of geothermal energy*, by Franco D'Amore, 119-142.

Giggenbach, W.F. and Glover, R.B. (1992) Tectonic regime and major processes governing the chemistry of water and gas discharges from The Rotorua geothermal field, New Zealand. *Geothermics*, Vol. 21, No. 1/2, pp. 121-140.

Giggenbach, W.F., (1992) *The composition of gases in geothermal and volcanic systems as a function of tectonic setting*. Water-Rock Interaction, Kharaka & Maest, Balkema Rotterdam, ISBN 90 5410 075 3, 873-878.

Gimeno, M.J., Auque, L.F., Nordstrom, D.K., Bruno, J. (1996) Rare earth element (REE) geochemistry and the tetrad effect in the naturally acidic waters of Arroyo del Val, northeastern Spain. *Abstr. Programs - Geol. Soc. Am.* 28 (7), 468.

Gimeno, M.J., Auque, L.F., Nordstrom, D.K. (2000) REE speciation in low-temperature acidic waters and the competitive effects of aluminum. *Chem. Geol.* 165, 167– 180.

Goff, F., McMurtry, C. (2000) Tritium and stable isotopes of magmatic waters. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 97, 347–396.

Gómez-Tuena, A., LaGatta, A. B., Langmuir, C. H., Goldstein, S. L., Ortega-Gutiérrez, F., and Carrasco-Núñez. G. (2003) Temporal control of subduction magmatism in the eastern Trans-Mexican Volcanic Belt: Mantle sources, slab contributions, and crustal contamination, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 4(8), 8912, doi:10.1029/2003GC000524.

González-Partida E. (1999) Comportamiento de fluidos en un sistema hidrotermal actual: Caso Los Azufres, Mich. México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*. Vol. 16, No. 2, pp. 208-216.

González-Partida, E., Barragán-R, R.M., Nieva-G, D. (1993) Análisis geoquímico-isotópico de las especies carbónicas del fluido geotérmico de Los Humeros, Puebla, México. *Geofísica Internacional*. vol. 32, Num. 2, pp. 299-309.

González-Partida, E. (2000) Evidencias de evolución de un fluido básico a ácido a partir del análisis de la alteración hidrotermal del campo geotérmico de Los Azufres, Michoacán, *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, volumen 17, 76-82.

González-Partida, E. (2001) Especies sulfurosas del sistema hidrotermal actual del campo geotérmico de Los Azufres, Michoacán: Distribución y comportamiento isotópico. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*. Vol. 18, No. 1, pp. 103-110.

González-Partida E., Carrillo, Ch. A., Levresse, G., Tello, H.E., Venegas, S. S. y Ramírez, S. G. Verma, P. M., Tritlla, J., Camprubi, A., (2005) Hydro-Geochemical and isotopic fluid evolution of the Los Azufres geothermal field, Cental Mexico. *Applied Geochemistry*. 20, pp. 23-39.

Govindaraju, K. (1994) 1994 compilation of working values and samples description for 383 geostandars. *Geostand Newslett* 18A: 1-158.

Grew, E.S. & Anovitz, M. (2002) L.M. *Reviews in Mineralogy* volume 33, Boron Mineralogy, Petrology and Geochemistry, Mineralogical Society of America.

Guglielminetti, M. (1986) Mofete Geothermal Field. *Geothermics*, Vol. 15, No. 5/6, pp. 781-790.

Gutiérrez-Negrín, L.C.A. (1991) Recursos geotérmicos en La Primavera, Jalisco. *Ciencia y Desarrollo*. Vol. XVI, No. 96, pp. 57-69.

Gutiérrez-Negrín, L.C.A. (1988) The La Primavera, Jalisco, México, Geothermal Field. *Geothermal Resources Council, TRANSACTIONS*, vol, 12. Oct.

Gutierrez-Negrin, L.C.A., Izquierdo-Montalvo, G., (2010) Review and update of the main features of the Los Humeros geothermal field, Mexico. In: *Proc. World Geothermal Congress 2010, Bali, Indonesia, 25–29 April, 2010*.

Gutierrez-Negrin, L.C.A., Maya-González, R and Quijano-León, J. L (2010) Current Status of Geothermics in Mexico. In: *Proc. World Geothermal Congress 2010, Bali, Indonesia, 25–29 April, 2010*.

Hedenquist, J. W. (1991) Boiling and dilution in the shallow portion of the Waiotapu geothermal system, New Zealand. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 55, pp. 2753-2165

Helgeson, H.C. (1972) Kinetics of mass transfer among silicates and aqueous Solutions: *Geochim. Cosmochim. Acta* 35, pp, 421-469.

Henley, R. W., Ellis, A. J. (1983) Geothermal Systems Ancient and Modern: A Geochemical Review. *Earth-Science Reviews*, 19. pp, 1—50.

Hernández Lombardini, S. I. (1996) Variaciones en la composición geoquímica de las rocas de La Primavera, Jalisco, como resultado de la alteración hidrotermal. Tesis F.I., UNAM. México.

Hirts, P., Lovekin, J., Buck, C., Adams, M. (1993) Enthalpy and mass flowrate measurements for two-phase geothermal production by tracer dilution techniques. In: *Proc. 18th Workshop on Geothermal Reservoir Engineering, Stanford*, pp. 17–27.

Hochtaedter, A. G., Ryan, G. F., Luhr, J. F., Hasenaka, T. (1996) On B/Be ratios in the Mexican Volcanic Belt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 60. No. 4, pp. 613-628.

Izquierdo, G., Portugal, E., Arellano V., Aragon A. (2005) The Los Humeros geothermal field: on the acidity of fluids. In: Proc. World Geothermal Congr. 2005, Antalya, Turkey, 24–29 April, 2005.

Izquierdo, G., Arellano, V. M. Aragón, A. (2008) Características mineralógicas y microtermométricas del yacimiento geotérmico de Los Humeros, Pue., México. *Geotermia*, Vol. 21, No.2, pp, 2-10.

Izquierdo, G., Gutierrez-Negrin, L.C.A., Aragon, A. (2009) Considerations on the origin of acid fluids in Los Humeros geothermal field, Pue, Mexico. *Geotherm. Resour. Council Trans.* 33, 59–62.

James, R. (1970) Factors controlling borehole performance. *Geothermics* 2, 1502–1515.

Johannesson, K.H., Lyons, W.B., Yelken, M.A., Gaudette, H.E., Stetzenbach, K.J. (1996) Geochemistry of rare earth elements in hypersaline and dilute acidic natural terrestrial waters: complexation behavior and middle rare-earth element enrichments. *Chem. Geol.* 133, pp, 125–144.

Japanese International Cooperation Agency (JICA), (1989) Evaluación del yacimiento geotérmico en La Primavera. 122 pp.

Johannesson, K.H., Zhou, X., (1999) Origin of middle rare earth element enrichments in acid waters of a Canadian High Arctic lake. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 153– 165.

Johnson, J.W., Oelkers, E.H., Helgeson, H.C. (1992) SUPCRT 92: a software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species and reactions from 1 to 5000 bars and 0 to 1000 °C. *Comput. Geosci.* 18, 899–947.

Kato, Y. (1999) Rare Earth Elements as an Indicator to Origins of Skarn Deposits: Examples of the Kamioka Zn-Pb and Yoshiwara-Sannotake Cu(-Fe) Deposits in Japan. *Resource Geology* , vol. 49, no. 4, 183–198.

Keenan, G.H., Keyes, F.G., Hill, P.G., Moore, J.G. (1969) *Steam Tables*. John Wiley and Sons, NY.

Kikawada, Y., Oi, T., Honda, T., Ossaka, T. and Kakihana, H. (1993) Lanthanoid abundances of acidic hot spring and crater lake waters in the Kusatsu-Shirane volcano region, Japan. *Geochem. J.* 27, pp. 17-31.

Kikawada, Y., Ossaka, T., Oi, T., Honda, T. (2001) Experimental studies on the mobility of lanthanides accompanying alteration of andesite by acidic hot spring water. *Chemical Geology*. 176, pp, 137–149.

Kikawada, Y., Kawai, S., Oi, T. (2004) Determination of arsenic and bromine in hot spring waters by neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 261, No. 2, p, 381-386.

Leeman, W.P., Sisson, V.B. (2002) Geochemistry of boron and its implications for crustal and mantle processes. In: Grew, E.S., Arnovitz, L.M. (Eds.), *Boron: Mineralogy, Petrology and Geochemistry*. *Rev. Mineral.*, vol. 33, pp. 645–708.

Leeman, W.P., Tonarini, S., Pennisi, M., Ferrara, G. (2005) Boron isotopic variations in fumarolic condensates and thermal waters from Vulcano Island, Italy: implications for evolution of volcanic fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69 (1), 143–163.

Leybourne, M.I., Goodfellow, W.D., Boyle, D.R. (1998) Hydrogeochemical, isotopic, and rare earth element evidence for contrasting water– rock interactions at two undisturbed Zn–Pb

massive sulphide deposits, Bathurst Mining Camp, N.B., Canada. *J. Geochem. Explor.* 64, 237–261.

Lewis, A.J., Palmer, M.R., Sturchio, N.C., Kemp, A.J. (1997) The rare earth element geochemistry of acid-sulphate and acid-sulphate-chloride geothermal systems from Yellowstone National Park, Wyoming, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 61, No. 4, pp. 695-706.

López, D., Bundschuh, J., Birkle, P., Armienta, M.A., Cumbal, L., Sracek, O., Cornejo, L., Ormachea, M. (2012) Arsenic in volcanic geothermal fluids of Latin America. *Science of the Total Environment*, 429, pp. 57–75.

López-Hernández, A. (1991) Análisis estructural y aportes al conocimiento volcánico en la Sierra de La Primavera, Jal. Tesis de Maestría. F.C. UNAM. 80 pp.

López, H. A. (1991a) Geología de Los Azufres. *Geotermia. Rev. Mex. De Geoenergía*. Vol. 7-3. pp, 50-57.

López, H. A. (1991b) Análisis estructural del campo geotérmico de Los Azufres, Mich. Interpretación de datos superficiales y del subsuelo. Informe 11/91. CFE.GPG. Depto. de Exploración. 35 p.

López-Hernández, A., García-Estrada, G., Aguirre-Díaz, G., González-Partida, E., Palma-Guzmán, H., Quijano-León, Q. L. (2009) Hydrothermal activity in the Tulancingo–Acoculco Caldera Complex, central Mexico: Exploratory studies. *Geothermics*, 38. pp, 279–293.

Loppi, S. (2001) Environmental distribution of mercury and other trace elements in the geothermal area of Bagnore (Mt. Amiata, Italy). *Chemosphere*, 45, pp, 991-995.

Luhr, J.F., Carmichael, I.S.E., Varekamp, J.C. (1984) The 1982 eruptions of El Chichón volcano, Chiapas, Mexico: mineralogy and petrology of the anhydrite-bearing pumices. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 23, 69–108.

Mahood, G., (1981) A summary of the geology and petrology of the Sierra La Primavera, Jalisco, Mexico: *Journal of Geophysical Research*, 86, 10137-10152.

Mahood, G., Truesdell, H., Templos, L. (1983) A Reconnaissance Geochemical Study of La Primavera Geothermal area, Jalisco, Mexico, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 16, pp 247-261.

Marini, L., Yock Fung, A., Sanchez, E. (2003) Use of reaction path modeling to identify the processes governing the generation of neutral Na–Cl and acidic Na–Cl–SO₄ deep geothermal liquids at Miravalles geothermal system, Costa Rica. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 128, 363–387.

Martínez-Serrano R., (1993) Caractérisation minéralogique, géochimique et isotopique du champ géothermique de Los Humeros, Mexique. Thèse Doctorat INPL-CNRS, Nancy, France, 233 pp.

Martínez-Serrano R.G., Jacquier, B. y Arnold, M. (1996) The $\delta^{34}\text{S}$ composition of sulfates and sílfides at the Los Humeros geothermal system, México and their applications to physicochemical fluid evolution. *Journal of Volcanology and geothermal Research*, vol. 73, pp. 99-118.

McDonough, W.F. and Sun, S.S. (1995) The Composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120(3-4): 223-253.

Michard, A. and Albarède, F. (1986) The REE content of some hydrothermal fluids. *Chemical Geology*, 55, pp, 51—60.

Michard, G. (1990) Behaviour of major elements and some trace elements (Li, Rb, Cs, Sr, Fe, Mn, W, F) in deep hot waters from granitic areas. *Chemical Geology*, 89. pp, 117-134.

Möller, P., Dulski, P., Morteani, G. (2002) Partitioning of rare earth elements, yttrium, and some major elements among source rocks, liquid and vapor of Larderello-Travale Geothermal Field, Tuscany (Central Italy). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 67, No. 2, pp. 171–183.

Möller, P., Morteani, G., Dulski, P., Preinfalk, C. (2009) Vapour/liquid fractionation of rare earths, Y^{3+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} and borate in fluids from the Piancastagnaio geothermal field, Italy. *Geothermics* 38: 360–369.

Monterrosa, M., Montalvo, F.E. (2010) Sustainability analysis of the Ahuachapán geothermal field: management and modeling. *Geothermics* 39, pp, 370–381.

Negendak, J. F. W., Emmerman, R., Krawczyk, R., Mooser, F., Tobschall, H. y Wehrle, D. (1985) Geological and geochemical investigations on the eastern Transmexican Volcanic Belt. *Geofis. Internacional*. 24, 4. pp 477-575.

Nicholson, K.N. (1993) *Geothermal Fluids. Chemistry and Exploration Techniques*. Springer-Verlag.

Nieva, D., Verma, M., Santoyo, E., Barragan, R.M., Portugal, E., Ortiz, J. and Quijano, J.L. (1987) Chemical And Isotopic Evidence Of Steam Upflow And Partial Condensation in Los Azufres Reservoir. *PROCEEDINGS, Twelfth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering Stanford University, Stanford, California, January 20-22*.

Nieva, D and Quijano, J.L. (1991) *Aplicaciones de Geoquímica to the Study of Geothermal Resources in Mexico: Case Study of Los Azufres Field. Series of technical guides on the use of geothermal energy*, by Franco D'Amore, 299-316.

Nordstrom, D.K., Carlson-Foszcz, V., Oreskes, N., (1995) Rare earth element (REE) fractionation during acidic weathering of San Juan Tuff, Colorado. *Abstr. Programs - Geol. Soc. Am.* 27, A-199.

Palmer, R.H., (1926) Tectonic setting of the Lago Chapala: *Pan American Geology*, 45, 125-134.

Palmer, M.R., Swihart, G.H. (2002) Boron isotope geochemistry. An overview. *Rev. Mineral.* 33, 709–744.

Palmer, D.A., Simonson, J.M., Jensen, J.P. (2004) Partitioning of electrolytes to steam and their solubilities in steam. *Aqueous Systems at Elevated Temperatures and Pressures: Physical Chemistry in Water, Steam and Hydrothermal Solutions* D.A. Palmer, R. Fernández-Prini and A.H. Harvey (editors).

Palmer, M.R. & Sturchio, N.C. (1990) The boron isotope systematic of the Yellowstone National park *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54: 2811-2815.

Pang, Z-He and Armansson, H. (2006) Analytical procedures and quality assurance for geothermal water chemistry. United Nations University, Geothermal Training Programme Reykjavik, Iceland.

Pauwels, H., Fouillac, C., Fouillac, A-M. (1993) Chemistry and isotopes of deep geothermal saline fluids in the Upper Rhine Graben: Origin of compounds and water-rock interactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 51, pp. 2737-2749.

Peiffer, L., Taran, Y.A., Lounejeva, E., Solís-Pichardo, G., Rouwet, D., Bernard-Romero, R.A. (2011) Tracing thermal aquifers of El Chichón volcano-hydrothermal system (México) with $^{87}Sr/^{86}Sr$, Ca/Sr and REE. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, vol. 205, 55-66

Pennisi, M., Leeman, W.P., Tonarini, S., Nabelek, A., Pennisi, P. (2000) Boron, Sr, O, and H isotope geochemistry of groundwaters from Mt. Etna (Sicily)—hydrologic implications. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 961–974.

Pennisi, M., Magro, G., Adorni-Braccesi, A. & Scandiffio G. (2001) Boron and Helium isotopes in geothermal fluids from Larderello (Italy). *Proceedings 10^o International Symposium on Water Rock Interaction, Villasimius, Italy.*

Pitzer, K.S. (1995) *Thermodynamics*, third ed. McGraw-Hill.

Polyak, B.G., Kononov, V.I., Prasolov, E.M., Sharkov, I.V., Prol-Ledesma, R.M., Gonzalez, A., Razo, A., Molina-Berbeller, R. (1985) First estimations of terrestrial heat flow in the TMVB and adjacent areas based on isotopic composition of natural Helium. *Geofísica Internacional*, vol. 24, No. 4, pp. 465-476.

Portugal, E., Izquierdo, G., Barragán, R.M., Romero, B.I. (2002) Hydrodynamic model of Los Humeros geothermal field, Mexico, based on geochemical, mineralogical and isotopic data. *Geofísica Internacional*, Vol. 41, Num. 4, pp. 415-420.

Reed, M., and Spycher, N. (1984) Calculation of pH and mineral equilibria in hydrothermal waters with application to geothermometry and studies of boiling and dilution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 48, pp. 1479-1492.

Rocha, S., Ramirez, G., Jimenez, E., Pulido, C. (2010) Results of geological-geophysics drilling of the well H-43, geothermal field Los Humeros, Pue, Mexico. In: *Proc. World Geothermal Congr. 2010, Bali, Indonesia*, pp. 1–11.

Roine, A. (2006) *HSC Chemistry*. <www.outotec.com>.

Rosas-Elguera, J., Ferrari, L., López-Martínez, M., Urrutia-Fucugauchi, J., (1997) Stratigraphy and tectonics of the Guadalajara region and triple-Junction area, western México: *International Geology Review*, 39(2), 125-140.

Sanada, T., Takamatsu, N., Yoshiike, Y. (2006) Geochemical interpretation of long-term variations in rare earth element concentrations in acidic hot spring waters from the Tamagawa geothermal area, Japan. *Geothermics* 35, pp. 141–155.

Samson, I.M., Wood, S.A. (2005) *The Rare Earth Elements: Behaviour in Hydrothermal Fluids and Concentration in Hydrothermal Mineral Deposits, Exclusive of Alkaline Settings*. GAC Short Course Notes 17, pp. 269-298.

Santos, R., Canto Machado, M.J., Cortez, L. (2008) SERMIN1 and VIDAC18: Two Proposed Reference Materials for Rare Earth Element Determination in Groundwater. *Geostandards and Geoanalytical Research* 32, 181-191.

Shanks III, W. C., Bischoff, J. L. (1977) Ore transport and deposition in the Red Sea geothermal system: a geochemical model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 41, pp 1507-1519.

Sheppard, D.S. (1987) Geochemistry and exploration of the Ngawha geothermal system, New Zealand. In: *Proc. 12th Workshop on Geothermal Reservoir Engineering*. Stanford University, Stanford, California, January 20–22. SGP-TR-109.

Shvarov, Y. V., and Bastrakov, E. N. (1999) HCh: a software package for geochemical equilibrium modelling. *User's Guide: Australian Geological Survey Organisation, Record 1999/25*, 61 p.

Simonson, J and Palmer, D. (1993) Liquid-vapor partitioning of HCl (aq) to 350°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 57, pp. 1-7.

Standard Methods (1989) For the examination of water and wastewater. Ed. By Lenore S. Clesceri, Arnold E. Greenberg and R.Rhodes Trussell. 17th Edition.

Standard Methods (2005) For the examination of water and wastewater. Ed. By Lenore S. Clesceri, Arnold E. Greenberg and R.Rhodes Trussell. 21th Edition.

Sturchio, N.C., Williams, S.N., Garcia, N.P., Londono, A.C. (1988) The hydrothermal system of Nevado del Ruiz volcano, Colombia. *Bull Volcanol* 50, pp 399-412.

Sverjenski, D.A. (1994) Zero-point-of-charge prediction from crystal chemistry and solvation theory. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, p. 3123.

Sverjensky, D.A., Shock, E.L., Helgeson, H.C. (1997) Prediction of the thermodynamic properties of aqueous metal complexes to 1000 C and 5 kb. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 1359–1412.

Takano, B., Suzuki, K., Sugimori, K., Ohba, T., Fazlullin, S.M., Bernard, A., Sumarti, S., Sukhyar, R., Hirabayashi, M. (2004) Bathymetric and geochemical investigation of Kawah Ijen Crater Lake, East Java, Indonesia. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 135, 299-329.

Taran, Y.A., Pokrovsky, B.G., Dubik, Y.M., (1989) Isotopic composition and origin of water in andesitic magmas. *Trans. (Doklady) Acad. Sci. USSR* 304, 440–443.

Taran, Y.A., Hedenquist, J.W., Korzhinsky, M.A., Tkachenko, S.I., Shmulovich, K.I. (1995) Geochemistry of magmatic gases from Kudriavy volcano, Iturup, Kuril Islands. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, pp, 1749–1761.

Taran, Y.A., Bernard, A., Gavilanes, J.C., Africano, F. (2000) Native gold in mineral precipitates from high-temperature volcanic gases of Colima volcano, México: *Applied Geochemistry*, 15(3), pp, 337-346.

Taran, Y., Inguaggiato, S., Varley, N., Capasso, G., and Favara., R. (2002) Helium and carbon isotopes in thermal waters of the Jalisco block, Mexico, *Geofis. Int.*, 41, 459–466.

Taran, Y., D. Rouwet, S. Inguaggiato, A. Aiuppa, (2008). Major and trace element geochemistry of neutral and acidic thermal springs at El Chichón volcano, Mexico. Implications for monitoring of the volcanic activity. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 178, 224-236.

Taran, Y.A., Peiffer, L. (2009) Hydrology, hydrochemistry and geothermal potential of El Chichón volcano-hydrothermal system, Mexico. *Geothermics* 38, 370-378.

Tagirov, B. R., Zotov, A. W., Akinfiev, N. N. (1997) Experimental study of dissociation of HCl from 350 to 500°C and from 500 to 2500 bars: Thermodynamic properties of HCl⁰(aq). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 61, No. 20, pp. 4267-4280.

Tello, H.E. (1986) Geoquímica de la zona geotérmica de la Caldera de Acoculco, Puebla. CFE: Departamento de Exploración. Informe 34-86.

Tello, H. E. (1992) Características Geoquímicas e Isotópicas de los fluidos producidos por los pozos de Los Humeros, Puebla, México. *Geotermia, Rev. Mex. Geoenergía*, Vol. 8, No.1, pp. 3-48.

Tello, H.E. (2005) Estado de equilibrio Solutio-Mineral y saturación de Minerales de alteración en Fluidos Geotérmicos de alta Temperatura. División de Estudios de Posgrado Facultad de Ingeniería. UNAM. Tesis de Doctorado.

Tenorio-Mejia, J., D'Amore, F., Gerardo, J.Y. (1997) Understanding the hydrological processes of the Berlin geothermal field, El Salvador, based on isotopic data. In: *Proc. 22nd Workshop Geothermal Reservoir Engineering*. Stanford University, Stanford, California.

Tonarini, S., Pennisi, M., Leeman, W. P. (1997) Precise boron isotopic analysis of complex silicate (rock) samples using alkali carbonate fusion and ion-exchange separation. *Chemical Geology* 142, pp, 129-137.

Tonarini, S., Agostin, S., Doglioni, C., Innocenti, F., Manetti, P. (2007) Evidence for serpentinite fluid in convergent margin systems: the example of El Salvador (central America) arc lavas. *Geochem. Geophys. Geosyst.* Q09014. doi:10.1029/2006GC001508.

Truesdell, A.H., White, D.E. (1973) Production of superheated steam from Vapor-Dominated Geothermal reservoirs. *Geothermics*, 2, pp, 154-173.

Truesdell, A.H., Thompson, J.M., Copley, T.B., Nehring, N.L., Janik, C.J. (1981) The Origin Of The Cerro Prieto Geothermal Brine. *Geothermics*, Vol. 10, No. 3/4, pp. 225- 238.

Truesdell, A.H., Haizlip, J.R., Armannson, H., D'Amore, F. (1989) Origin and transport of chloride in superheated geothermal steam. *Geothermics*, Vol. 18, No. 1/2, pp. 295-304.

Truesdell, A.H. (1991) The origin of high-temperature zones in vapor-dominated geothermal systems Proc. 16th Workshop on Geothermal Reservoir Engineering Stanford University, California (1991), pp. 15–20.

Valentino, G.M., Stanzione, D. (2003) Source processes of the thermal waters from the Phlegraean Fields (Naples, Italy) by means of the study of selected minor and trace elements distribution. *Chemical Geology* 194, p, 245– 274

Verma, M.P., Tello, E., Arellano, V., Nieva, D. (1998) Acidic fluid in Los Humeros geothermal reservoir. A preliminary outlook. In: Proc. 23rd Workshop on Geothermal Reservoir Engineering, Stanford University. Stanford, California, pp. 234–239.

Verma, S. P. (2000) Geochemical evidence for a lithospheric source for magmas from Los Humeros caldera, Puebla, Mexico. *Chemical Geology*. 164, 35-60.

Verma, S. P., Santoyo, E., and Velasco-Tapia, F. (2002) Statistical evaluation of analytical methods for the determination of rare-earth elements in geological materials and implications for detection limits. *International Geology Review*, 44 (4): 287-335.

Verma, S.P., Pandarinath, K., Santoyo, E., González-Partida, E., Torres-Alvarado, I.S., Tello-Hinojosa, E. (2006) Fluid chemistry and temperatures prior to exploitation at the Las Tres Vírgenes geothermal field, Mexico. *Geothermics* 35, 156–180.

Verplanck, P.L., Nordstrom, D.K., Taylor, H.E., Wright, W.G. (1997) Nonconservative nature of rare earth elements in an acidic alpine stream, upper Animas River basin, Colorado. *Abstr. Programs - Geol. Soc. Am.* 29 (6), 152.

Verplanck, P.L., Nordstrom, D.K., Taylor, H.E. (1998) Partitioning of rare earth elements between colloids and acid waters. *Abstr. Programs - Geol. Soc. Am.* 30 (7), 254.

Verplanck, P.L., Nordstrom, D.K., Taylor, H.E. (1999) Overview of rare earth element investigations in acid waters of U.S. Geological Survey abandoned mine lands watersheds. U.S. Geol. Survey, Water-Resources Investigations Report, vol. 99-4018A, pp. 83– 92.

Verplanck, P.L., Antweiler, R.C., Nordstrom, D.K., Taylor, H.E. (2001) Standard reference water samples for rare earth element determinations. *Appl. Geochem.* 16, 231-244.

Viggiano, G.J.C. (1987) Régimen de flujo en base a mineralogía autigénica en el campo geotérmico de Los Azufres, Michoacán. *Geotermia. Rev. Mex. De Geoenergía.* Vol. 3, pp. 4-6.

Viggiano, G.J.C. y Gutiérrez, N. L. C. A. (1995) Comparison between two contrasting geothermal fields in México: Los Azufres and Los Humeros. Proc. Of the World Geothermal Congreso, 1995. Florence, Italy, pp. 1575-1579.

Villa Merlo S. J. Chacón Franco, M. y Orozco Medina, G. (1987) Utilización de la relación atómica Na⁺/K⁺ para identificar zonas de mayor actividad hidrotermal en el campo geotérmico de la Primavera, Jalisco. *Gotermia. Rev. Mex. De Geoenergía*. Vol. 3, No. 3, pp 241-244.

Wood, S.A. (2003) The geochemistry of rare earth elements and yttrium in geothermal waters. In S.F. Simmons and I. Graham, eds., *Volcanic, Geothermal, and Ore-Forming Fluids: Rulers and Witnesses of Processes within the Earth*. Soc. Econ. Geol. Spec. Publ. No. 10, p. 133-158.

Wood S.A. (2006) Rare earth element systematics of acidic geothermal waters from the Taupo Volcanic Zone, New Zealand. *Journal of Geochemical Exploration* 89, pp, 424–427.

Wood, S.A., and Williams-Jones, A.E. (1994) The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium. 4. Monazite solubility and REE mobility in exhalative massive sulfidedepositing environments: *Chemical Geology*, v. 115, p. 47-60.

Worrall, F., Pearson, D.G. (2001) The development of acidic groundwater in coal-bearing strata: Part 1. Rare earth element fingerprinting. *Appl. Geochem.* 16, 1465– 1480.

Yañez-García, C. (1980) Informe geológico del proyecto geotérmico Los Humeros-Derrumbadas. Estados de Puebla y Veracruz. Informe interno. CFE. GPG. 59p.

Yañez, G. C. and S. G. Durán, (1982) Exploración de la región geotérmica Los Humeros-Las Derrumbadas, Report CFE, 90 p.

Zarate-del Valle, P. F. y Simoneit, B. R. T. (2005) La generación de petróleo hidrotermal en sedimentos del Lago Chapala y su relación con la actividad geotérmica del rift Citlala en el estado de Jalisco, México, *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, vol, 22. No. 3. pp, 358-370.

ANEXO A

1 Curvas de calibración HPLC

Se muestran las graficas obtenidas de la calibración, hecha para F⁻, Cl⁻, SO₄²⁻ (Figuras A1, A2 y A3) respectivamente, junto con la correlación entre los estándares.

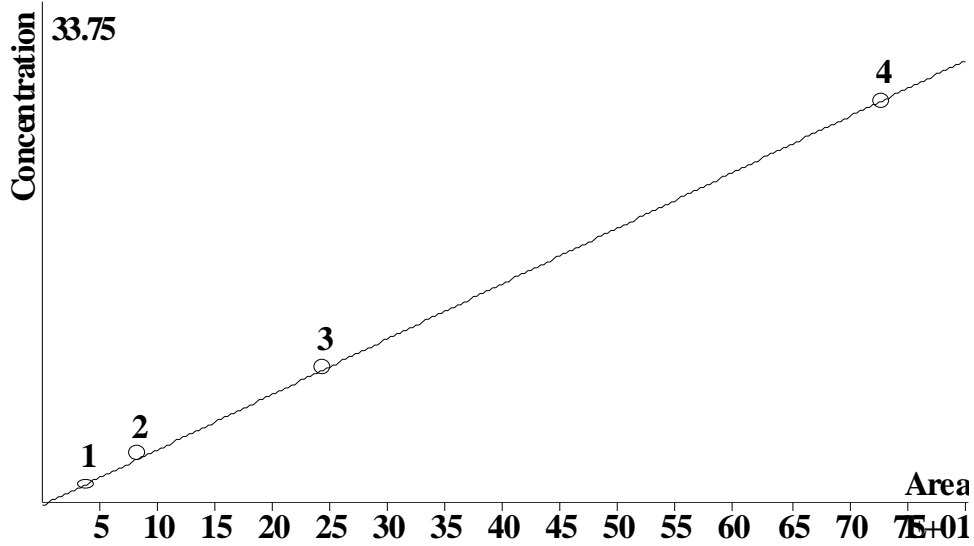


Figura A1. Curva de calibración para Fluoruro (correlación de los estándares (Corr. 0.99989)).

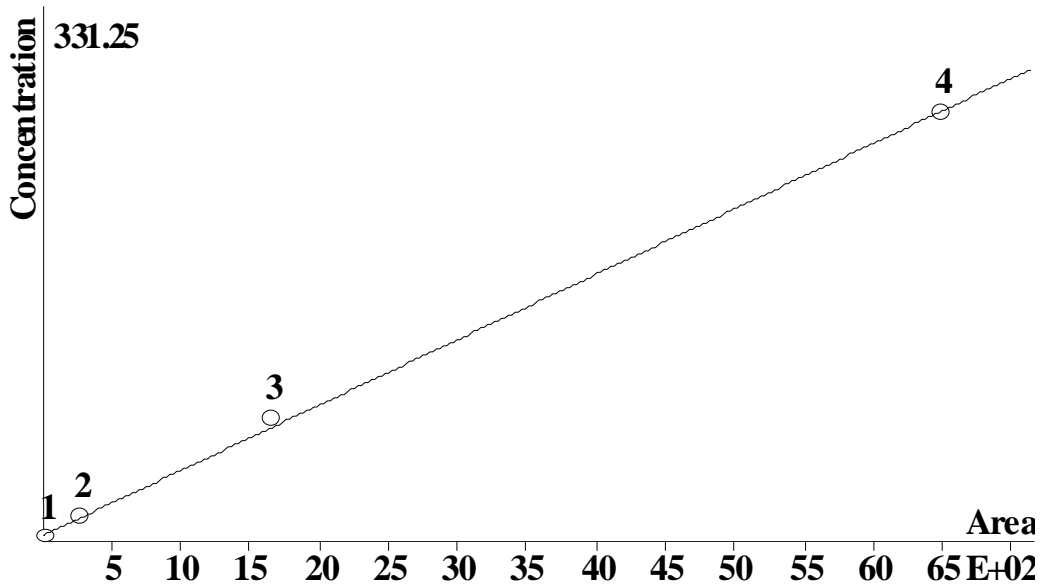


Figura A2. Curva de calibración para Cloruro (correlación de los estándares (Corr. 0.99958)).

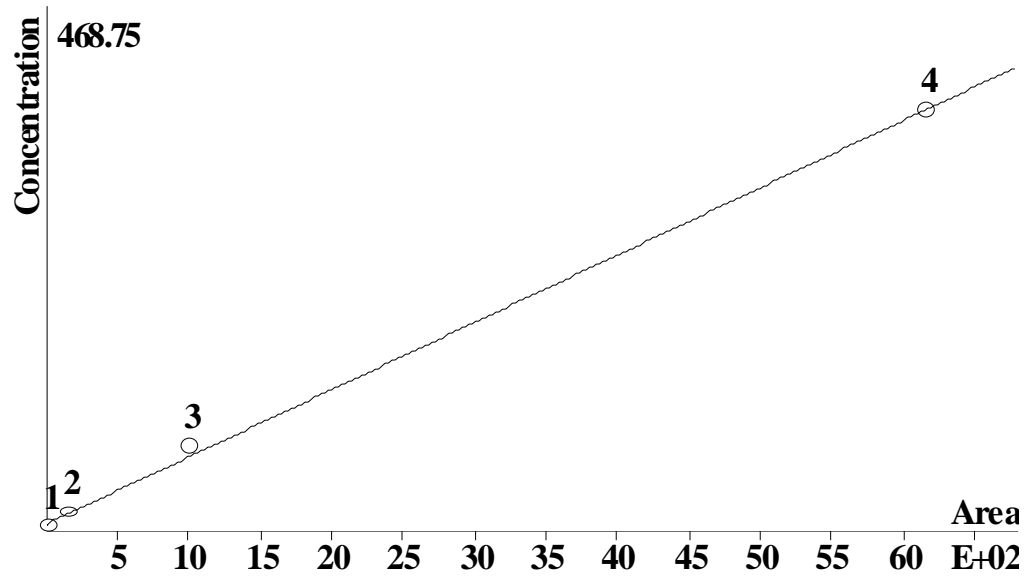


Figura A3. Curva de calibración para Sulfato (correlación de los estándares (Corr. 0.99933)).

La figura A4 muestra un cromatograma obtenido con el cromatógrafo de líquidos Metrohm 761 Compact IC.

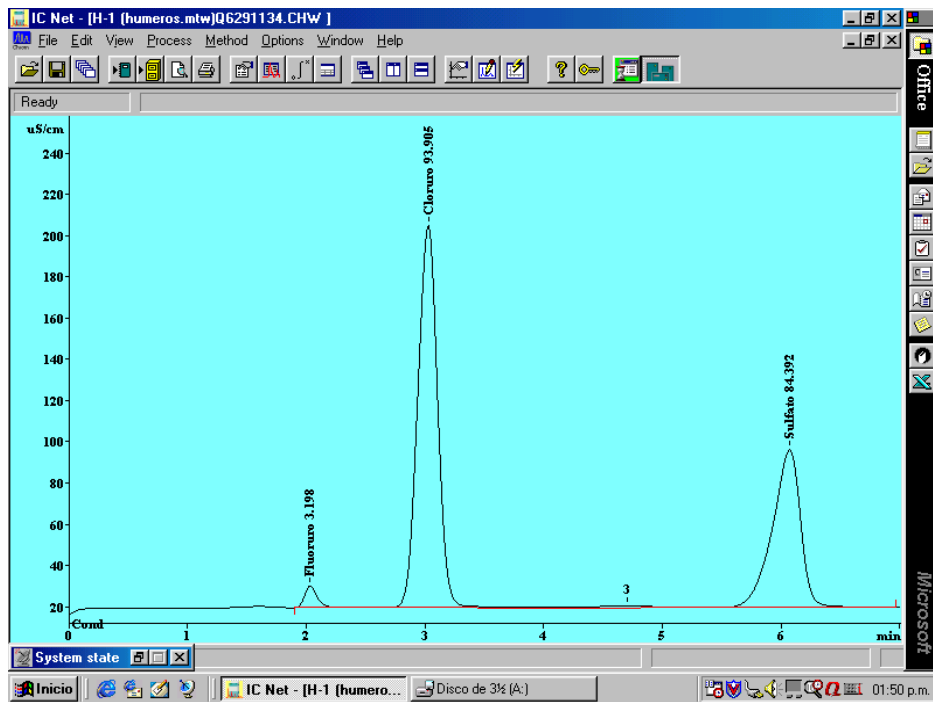


Figura A4. Cromatograma obtenido del análisis de una muestra de Los Humeros.

La Tabla A1 muestra la calidad de los datos obtenidos para el pozo H-1, se muestra la incertidumbre, la desviación estándar y la desviación estándar relativa.

Tabla A1. Estadística para algunos aniones del agua separada del pozo H-1; concentraciones en mg/kg.

	Cl	SO4
H-1	91.37	80.71
	91.51	80.79
	91.49	80.67
	91.53	80.73
	91.52	80.77
	91.44	80.67
	91.43	80.66
	91.45	80.37
	91.36	80.67
	91.51	80.79
promedio	91.461	80.683
Desviación estándar	0.0614	0.1213
Desviación estándar de la media	0.0194	0.0384
Incertidumbre tipo A	0.0450	0.0890
RSD%	0.0671	0.1503

Con el fin de mantener un control de calidad de los análisis hechos por cromatografía, se sigue un procedimiento para verificar si las condiciones de análisis siguen siendo adecuadas. Esta verificación consiste en analizar un estándar distinto a la curva, antes de empezar a analizar muestras y después de haber analizado de 5-10 muestras. Si el análisis del estándar de verificación tiene un error mayor al 10 %, se hace una nueva calibración. La Tabla A2 muestra el control de calidad para los análisis de aniones.

Tabla A2. Estándares de verificación para aniones y cationes.

	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
Estándar de verificación	3	10	10	10	10	10	10
Análisis de estándar de verificación	3.02	9.99	10.06	10.1	9.6	10.5	10.6
Error absoluto	0.02	-0.01	0.06	0.1	-0.4	0.5	0.6

2 Precisión y exactitud de los datos de ICP-MS

El procedimiento de análisis se realizó de acuerdo a procedimientos analíticos modificados de Eggins et al (1997).

Con fines de aseguramiento de calidad, las muestras se analizaron en paralelo a materiales de referencia tabla A3.

PP REE-1 from Spring Creek in the West Shasta mining district of northern California (Verplanck et al, 2001).

Tabla A3. Datos de exactitud reportados por el Laboratorio de ICP-MS del Instituto de Geología; las concentraciones se reportan en mg/kg.

Exactitud	PPREE	Xref = VALOR DE REFERENCIA	Desviación
Li	0.00520	0.00600	-0.0008
B	<0	nd	--
Al	11.3	11.5	-0.2
Cr	<0	<0.4	--
Mn	5.8	5.3	0.5
Fe	86.2	68.3	17.9
Co	0.122	0.098	0.024
Ni	0.024	0.022	0.002
Cu	0.0021	0.0004	0.002
Zn	0.41	0.49	-0.08
As	0.0011	0.0015	-0.0004
Rb	0.0028	0.0025	0.0003
Ag	0.00006	<0.008	--
Cd	0.00045	0.00041	0.00004
Ba	0.0086	0.0071	0.0015
Pb	0.00005	0.00014	-0.00009
Th	0.0001	0.00011	-0.00001
U	<0	0.00014	--

ANEXO B

Geochemistry of boron in fluids of Los Humeros and Los Azufres hydrothermal systems, Mexico

R.A. Bernard-Romero & Y.A. Taran

Instituto de Geofísica, Universidad Nacional Autónoma de México, México

M. Pennisi

Istituto di Geoscienze e Georisorse, CNR, Pisa, Italy

ABSTRACT: Separated water from geothermal wells of high-temperature geothermal fields Los Humeros and Los Azufres in Mexico are unusually rich in boron. According to the isotopic composition, boron in both fields has magmatic origin. Since the Los Humeros fluids, in contrast to Los Azufres, do not show any correlation between B and Cl and have $Cl/B < 1$, a mechanism is proposed based on the B and Cl partitioning between a deep acidic brine and the upper steam reservoir.

1 INTRODUCTION

High-temperature hydrothermal systems Los Humeros and Los Azufres located within Trans-Mexican Volcanic belt (Fig. 1) are characterized by very high concentrations of boron in thermal fluids. Geothermal wells from the water-dominated Los Azufres system discharge fluids with up to 400 mg/kg of boron in the total fluid, but with a nearly constant Cl/B weight ratio ~ 10 (Arellano et al. 2005). In contrast, the predominantly vapor-dominated Los Humeros system is characterized by the irregular Cl/B weight ratio from 0.02 to 0.5 ($B > Cl$). Separated water from Los Humeros wells sometimes contains up to 5000 mg/kg of boron (Arellano et al. 2003, this work) and $Cl < 100$ mg/kg.

It is generally accepted that boron in hydrothermal fluids is originated mostly from two sources:

from magmatic fluids feeding hydrothermal aquifers with heat, volatile components, and boron extracted from local reservoir rocks. High-temperature volcanic gases are characterized by constant Cl/B supporting the idea about a common magmatic source for Cl and B in volcanic and hydrothermal gases. Therefore, boron behavior in Los Humeros fluids should be explained whether by a specific mechanism of the steam-water partitioning at depth and/or by an additional independent source of B.

Here, we present data on boron and chloride concentrations and boron isotopes in fluids from Los Azufres and Los Humeros geothermal wells and propose a possible elucidation for the lack of correlation between Cl and B in Los Humeros fluids.

2 CL/B IN VOLCANIC AND HYDROTHERMAL FLUIDS

High-temperature volcanic gases from andesitic and more evolved arc volcanoes usually have Cl/B ratio > 500 (Fig. 2). Gases from volcanoes with magmas contaminated by crustal material like Italian volcanoes are characterized by a higher B content and lower Cl/B ratios (Vulcano, Fig. 2). It follows from data reported by Goff and McMurtry (2000) that Cl/B in volcanic gases correlates well with Cl/B in associated rocks but usually $((Cl/B)_{fluid} > (Cl/B)_{rock})$.

Deep hot hydrothermal fluids from geothermal wells are characterized by a wide range of Cl/B ratios, but they are usually, between 10 and 100. Generally, B and Cl are well correlated, and all Na-Cl waters discharging within a geothermal field



Figure 1. Trans-Mexican Volcanic Belt (TMVB) and location of Los Humeros (LH) and Los Azufres (LA) geothermal fields.

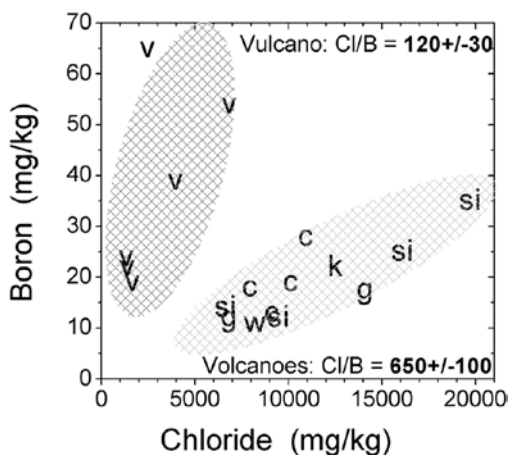


Figure 2. Correlation between Cl and B in high-temperature volcanic gases. V—Vulcano; C—Colima; G—Galeras; SI—Satsuma Iwojima; K—Kudryavy; W—White Island. From Taran et al. (1995) and Goff and McMurtry (2000).

including hot springs and geothermal wells show a single linear trend indicating a common source of boron and chloride. The highest boron content in the total fluid ~ 1000 mg/kg and the lowest Cl/B ~ 1 was reported for Ngawha geothermal system in New Zealand (Ellis & Mahon 1977).

3 BORON AND CHLORIDE IN LOS AZUFRES AND LOS HUMEROS FLUIDS

Relationships between B and Cl in separated water from geothermal wells of Los Azufres and Los Humeros are shown in Figure 3. It should be noted that the concentration of dissolved species in the total fluid can be estimated as $C_s(1-Y_s)$ where C_s is the concentration of a specie in separated water and Y_s is the weight fraction of the separated steam. Using data on the fluid enthalpies (Arelano et al. 2005) one can estimate that the deep water of the Los Azufres liquid-dominated aquifer contains about 1700 mg/kg of Cl and ~ 160 mg/kg of B. The B-Cl correlation for Los Azufres shown in Figure 3 is simply an evidence for fluids of different enthalpies (steam fractions). The Los Humeros case is more complicated. Very high concentrations of B in separated water of Los Humeros fluids are usually associated with very low water fraction and hence, low concentration of B in the total fluid. This concentration could be estimated as 100–200 mg/kg, similar to Los Azufres fluids, and only 15–50 mg/kg in the steam phase at 300°C. These values can be estimated using data on enthalpies and the temper-

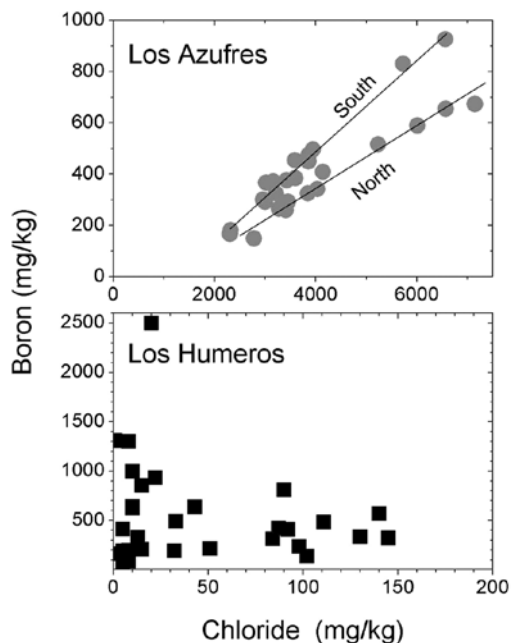


Figure 3. Cl-B relationships in separated waters from geothermal wells of Los Azufres and Los Humeros. Two trends for Los Azufres are observed for the Northern and Southern sections of the field.

ature dependence of the distribution coefficient of B between steam and water. However, the concentrations of B in Los Humeros, in contrast to Los Azufres, are accompanied with low and irregular Cl concentrations from 10 to 100 mg/kg.

4 ORIGIN OF BORON

The isotopic composition of boron in the fluids from Los Humeros and Los Azufres is -0.8‰ (± 1) and -8.5‰ (± 0.1), respectively (Table 1). These $\delta^{11}\text{B}$ values are associated to average Cl/B ratios of 0.2 and 10 in the two sites. According to values reported for the Pacific arc lavas, the average $\delta^{11}\text{B}$ of Los Humeros fluids falls within the range reported for Central America volcanic rocks (Doglioni et al. 2009), while the lighter isotopic signature of Los.

Azufres falls in the range -7‰ to -9‰ that has been measured for Cascades and Andes volcanic rocks. There are no data on $\delta^{11}\text{B}$ in magmas of the TMVB, however, the isotopic composition measured in fluids from the two study sites could be consistent with the geological setting, suggesting a different contribution of crustal material and hydrous fluids from the subducting slab to the TMVB magmas (Doglioni et al. 2009).

Table 1. Isotopic composition of boron ($\delta^{11}\text{B}$ ‰ relative to NBS standard) and Cl and B concentrations (mg/kg) in separated waters from Los Humeros and Los Azufres geothermal wells.

Well n°	$\delta^{11}\text{B}$	B	Cl
Los Humeros			
H-1	-0.2 ± 0.4	179	98
H-2	0.3 ± 0.5	295	111
H-3	-1.7 ± 0.4	725	27
H-6	-1.6 ± 0.4	1105	1.0
Los Azufres			
Az-1a	-8.6 ± 0.5	816	7860
Az-13	-8.5 ± 0.5	666	5420
Az-22	-8.1 ± 0.5	333	3450
Az-62	-8.8 ± 0.5	278	3062

5 POSSIBLE MECHANISMS OF Cl/B VARIATIONS IN FLUIDS OF LOS HUMEROS

The behavior of Cl/B in the water-dominated Los Azufres system is similar to many other geothermal systems in the world and is the result of a common source for Cl and B in hydrothermal fluids associated with magmatic plutons feeding hydrothermal systems with heat and volatiles. Los Humeros system is not a water-dominated system, but it also differs from “classic” vapor-dominated systems like Larderello (Italy) and The Geysers (USA) by the heterogeneity of phase conditions at depth. On the other hand, Los Humeros is similar to Larderello in some important geological and water-rock interaction aspects. Both systems are associated with limestones. Scarn-type contacts between limestone and magmatic rocks were reported for deep levels of the aquifer of Los Humeros (Martinez-Serrano 2002). Another similarity is the presence of acidic HCl-bearing fluids at both Larderello and Los Humeros fields (Truesdell et al. 1988). Truesdell et al. (1988) reported the composition of the acidic steam condensates from Larderello with Cl from 20 to 120 mg/kg and B from 120 to 500 mg/kg and no correlation between Cl and B.

It can be suggested that the acidity of hydrothermal fluids formed due to the incomplete neutralization of host rocks by a mixture of the condensed magmatic fluid and meteoric water is the main reason for the variation of Cl/B in hydrothermal steam. The apparent Cl distribution between liquid and vapor is a strong function of pH (Simonsen & Palmer 1993), whereas the distribution of B is practically pH independent. On the other hand, both steam-water partition coefficients (for HCl and H_3BO_3) are temperature-dependent (Simonsen & Palmer 1993, Leeman et al. 1992). The deepest

parts of the Los Humeros and Larderello aquifers are thought to be partially filled with the boiling acidic brine. The heterogeneity in pH of the brine (due to different reasons including water/rock ratio, sulfur precipitate, degassing) should cause a variable transfer of HCl in the steam phase, but the partition of boric acid depends only on temperature. At 300–350°C the steam-water partition coefficient for H_3BO_3 is close to 0.2 (Leeman et al. 1992), which indicates that at 15–50 mg/kg of B in the deep steam phase, concentration of B in the brine should be 100–250 mg/kg.

Another reason for lacking correlation between Cl and B in Los Humeros fluids would be the existence of an additional source of boron in B-bearing minerals associated with the scarn sequence found at depth. These minerals can be considered as primary traps for magmatic boron and then as a secondary source of boron in hydrothermal fluid.

6 CONCLUDING REMARKS

Relationships between $\delta^{11}\text{B}$ and Cl/B ratio (Fig. 4) for a number of hydrothermal systems over the world in general demonstrate a mixing trend from magmatic values to seawater (sedimentary) values. The opposite trend directions for Iceland and Larderello, Italy (Aggarwal et al. 1992, 2000; Pennisi et al. 2001) are most probably related to different endmembers. In the case of water-dominated systems of Iceland, relatively Cl-poor magmatic-meteoric mixture mixes with Cl-rich, B-poor

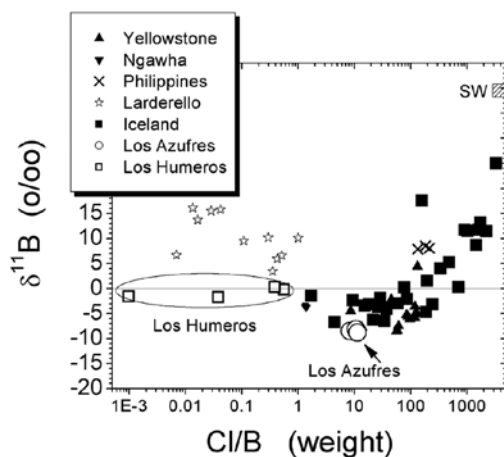


Figure 4. Boron isotopic composition vs. Cl/B (weight ratio) in fluids of high-temperature hydrothermal systems including Los Humeros and Los Azufres. SW—seawater value. Data by Palmer and Sturchio (1990); Aggarwal et al. (1992, 2000, 2003); Pennisi et al. (2001); Bayong et al. (2008).

seawater. In the case of the vapor-dominated system of Larderello, Cl- and B-rich magmatic fluid is mixed with a Cl-free, B-rich vapor derived from a sedimentary source.

Data for Los Azufres are plotted on the main trend for fluids from water-dominated systems with Cl/B > 1. Data for Los Humeros do not show any dependence on the Cl/B ratio, supporting the idea about fractionation of Cl and boric acid at boiling of a brine of variable acidity.

More work is needed to resolve the behavior of boron in high-temperature vapor-dominated aquifers.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by grant from DGAPA-UNAM # IN100709. Authors thank the personal of the Los Humeros campus for the assistance in sampling geothermal wells.

REFERENCES

- Aggarwal, J.K., Palmer, M.R. & Ragnarsdottir, K.V. 1992. Boron isotope composition of Iceland Hydrothermal systems. In Y.K. Kharaka, & A.S. Maest (eds.), *Proc. Symposium on Water-rock Interaction 7, Park City, UT, 13–18 July 1992*. Rotterdam: Balkema.
- Aggarwal, J.K., Palmer, M.R., Bullen, D., Arnorsson, S. & Ragnarsdottir V. 2000. The boron isotope systematics of Icelandic geothermal waters: 1. Meteoric water charged systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64: 579–585.
- Aggarwal, J.K., Sheppard, D., Mezger, K., & Pernicka, E. 2003. Precise and accurate determination of boron isotope ratios by multiple collector ICP-MS: origin of boron in the Ngawha geothermal system, New Zealand. *Chemical Geology* 199: 331–342.
- Arellano, V.M., Garcia, A., Barragan, R.M., Izquierdo, G., Aragon, A. & Nieva, D. 2003. An updated conceptual model of Los Humeros geothermal reservoir (Mexico). *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 124: 67–88.
- Arellano, V.M., Torres, M.A. & Barragan, R.M. 2005. Thermodynamic evolution of the Los Azufres, Mexico, geothermal reservoir from 1982 to 2002. *Geothermics* 34: 592–616.
- Bayong, F.E.B., See, F.S., Magro, G. & Pennisi, M. 2008. Noble gases and boron isotopic signatures of the Bacon-Manito geothermal fluid, Philippines. *Geofluids* 8: 230–238.
- Dogliani, C., Tonarini, S. & Innocenti, F. 2009. Mantle wedge asymmetries and geochemical signatures along W-and E-NE directed subduction zones. *Lithos* 113: 179–189.
- Ellis, A.J. & Mahon, W.A.J. 1977. *Chemistry and Geothermal Systems*. New York: Academic Press.
- Goff, F. & McMurtry, C. 2000. Tritium and stable isotopes of magmatic waters. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 97: 347–396.
- Leeman, W.P., Vocke, R.D. & McKibben, M.A. 1992. Boron isotopic fractionation between coexisting vapor and liquid in natural geothermal system. In Y.K. Kharaka, & A.S. Maest (eds.), *Proc. Symposium on Water-rock Interaction 7, Park City, UT, 13–18 July 1992*. Rotterdam: Balkema.
- Martínez-Serrano, R.G. 2002. Chemical variations in hydrothermal minerals of the Los Humeros geothermal system. *Geothermics* 31: 579–612.
- Palmer, M.R. & Sturchio, N.C., 1990. The boron isotope systematic of the Yellowstone National park. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54: 2811–2815.
- Pennisi, M., Magro, G., Adorni-Braccesi, A. & Scandiffio G. 2001. Boron and Helium isotopes in geothermal fluids from Larderello (Italy). *Proceedings 10° International Symposium on Water Rock Interaction, Villasimius, Italy*.
- Simonson, J.M. & Palmer, D.A. 1993. Liquid-vapor partitioning of HCl(aq) to 350°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57: 1–7.
- Taran, Y.A., Hedenquist, J.W., Korzhinsky, M.A., Tkachenko S.I. & Shmulovich, K.I. 1995. Geochemistry of magmatic gases from Kudryavy volcano, Iturup, Kuril Islands. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59: 1749–1761.
- Truesdell, A.H., Haizlip, J.R., Armansson, H. & D'Amore, F. 1988. Origin and transport of chloride in superheated geothermal steam. *Proc. Deposition of Solids in Geothermal Systems, Reykjavik, 1988*.



Tracing thermal aquifers of El Chichón volcano–hydrothermal system (México) with $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, Ca/Sr and REE

L. Peiffer ^{a,*}, Y.A. Taran ^a, E. Lounejeva ^b, G. Solís-Pichardo ^b, D. Rouwet ^c, R.A. Bernard-Romero ^a

^a Instituto de Geofísica, Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F., México

^b Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F., México

^c Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, Sezione di Palermo, Italy

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 December 2010

Accepted 10 June 2011

Available online 28 June 2011

Keywords:

Hydrochemistry

Geothermal systems

Sr isotopes

REE

El Chichón volcano

ABSTRACT

The volcano hydrothermal system of El Chichón volcano, Chiapas, Mexico, is characterized by numerous thermal manifestations including an acid lake, steam vents and boiling springs in the crater and acid and neutral hot springs and steaming ground on the flanks. Previous research on major element chemistry reveals that thermal waters of El Chichón can be divided in two groups: (1) neutral waters discharging in the crater and southern slopes of the volcano with chloride content ranging from 1500 to 2200 mg/l and (2) acid to neutral waters with Cl up to 12,000 mg/l discharging at the western slopes. Our work supports the concept that each group of waters is derived from a separate aquifer (Aq. 1 and Aq. 2). In this study we apply Sr isotopes, Ca/Sr ratios and REE abundances along with the major and trace element water chemistry in order to discriminate and characterize these two aquifers. Waters derived from Aq. 1 are characterized by $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios ranging from 0.70407 to 0.70419, while Sr concentrations range from 0.1 to 4 mg/l and Ca/Sr weight ratios from 90 to 180, close to average values for the erupted rocks. Waters derived from Aq. 2 have $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ between 0.70531 and 0.70542, high Sr concentrations up to 80 mg/l, and Ca/Sr ratio of 17–28. Aquifer 1 is most probably shallow, composed of volcanic rocks and situated beneath the crater, within the volcano edifice. Aquifer 2 may be situated at greater depth in sedimentary rocks and by some way connected to the regional oil–gas field brines. The relative water output (l/s) from both aquifers can be estimated as Aq. 1/Aq. 2 = 30. Both aquifers are not distinguishable by their REE patterns. The total concentration of REE, however, strongly depends on the acidity. All neutral waters including high salinity waters from Aq. 2 have very low total REE concentrations (<0.6 $\mu\text{g}/\text{l}$) and are characterized by a depletion in LREE relative to El Chichón volcanic rock, while acid waters from the crater lake (Aq. 1) and acid AS springs (Aq. 2) have parallel profile with total REE concentration from 9 to 98 $\mu\text{g}/\text{l}$. The highest REE concentration (207 $\mu\text{g}/\text{l}$) is observed in slightly acid shallow cold Ca SO_4 ground waters draining fresh and old pyroclastic deposits rich in magmatic anhydrite. It is suggested that the main mechanism controlling the concentration of REE in waters of El Chichón is the acidity. As low pH results from the shallow oxidation of H_2S contained in hydrothermal vapors, REE distribution in thermal waters reflects the dissolution of volcanic rocks close to the surface or lake sediments as is the case for the crater lake.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

El Chichón (17°21'36"N; 93°13'40"W) is a small volcano in the state of Chiapas, Mexico, well known because of its catastrophic eruption in 1982. The volcano is an object of comprehensive studies since then (Luhr et al., 1984; Taran et al., 2008) including recent studies of the hydrothermal activity and estimations of geothermal potential of the volcano hydrothermal system (Taran and Rouwet, 2008; Mazot and Taran, 2009; Taran and Peiffer, 2009; Mazot et al.,

2011). According to Taran et al. (2008) and Taran and Peiffer (2009), in addition to hydrothermal activity in the crater, five groups of thermal springs discharge Na–Ca–Cl– SO_4 waters with Cl concentration ranging from 1500 to 2200 mg/l at southern slope of the volcano, 1–2 km from the crater rim. One group of hot springs at the western slopes of the volcano, at the base of the youngest extrusive NW dome, discharges acid to neutral water with chlorine content up to 12,000 mg/l with distinct Cl/B, Cl/Br, Cl/Ca and Cl/Mg ratios (Taran et al., 2008). Thus at least two thermal aquifers feed the thermal springs discharging from the slopes of El Chichón volcano. One more group of hot springs was discovered in 2009 on the western flank of El Chichón, with chemical characteristics similar to the latter group and probably originating from the same aquifer.

* Corresponding author. Tel.: +52 55 5622 4145; fax: +52 55 5550 2486.

E-mail address: loic.peiffer@gmail.com (L. Peiffer).

In order to understand characteristics of both aquifers and sources of dissolved constituents, we conducted a study on Sr isotopic compositions in waters from El Chichón volcano. Numerous publications, most of them dealing with weathering and hydrologic flow paths in non thermal areas, recognize Sr isotope ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ as a powerful natural tracer during water rock interaction (e.g., Shand et al., 2009 and references therein). Sr does not suffer significant mass fractionation owing to its high atomic mass, unlike the isotopes of the lighter elements such as H, C, N, O and S. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio allows identifying water flow paths as well as phenomena of mixing between waters having distinct Sr isotopic signature. Several studies also focus on Sr isotopes from geothermal sites (Elderfield and Greaves, 1981; Vuataz et al., 1988; Goff et al., 1991; Graham, 1992; Pauwels et al., 1997; Grimes et al., 2000). However, few studies exist on $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in hydrological systems of active volcanoes. At Mount Etna, a wide range of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios (from 0.7035 to 0.7088) in groundwater was observed related to the mixing of waters belonging to two distinct aquifers: a basaltic one with the lowest value of 0.70348 and a sedimentary one with a higher ratio of ≥ 0.708 (Pennisi et al., 2000). Ishikawa et al. (2007) reported Sr isotopic compositions of thermal waters and lake of Zao volcano corresponding to waters in contact with Quaternary volcanic rocks and pre Tertiary granitic rocks.

In addition to $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ data, we also discuss Ca/Sr ratios in El Chichón waters as well as major, trace and rare earth elements concentrations. The solubility of REE is mainly controlled by pH of the water but also depends on wall rock nature, specific mineralogy, complexing ligands (Cl, SO_4 , F) and temperature (Michard, 1989; Lewis et al., 1997; Wood, 2006). The diversity of fluids found at El Chichón with distinct pH, composition and temperature offers a good opportunity to identify parameters controlling REE solubility.

2. Geology and hydrothermal manifestations Of El Chichón

El Chichón is located in Chiapas State (México) at the extreme north west of the Chiapanecan Volcanic Arc (CVA), between the Central American Volcanic Arc (CAVA) to the south and the Trans Mexican Volcanic Belt (TMVB) to the north. Origin of volcanism at El Chichón has been attributed to the Cocos plate subduction beneath the North American plate along the Middle American Trench (Luhr et al., 1984; Manea and Manea 2008). Another hypothesis invokes the tectonic extension in this area related to the triple junction between the North American, Caribbean, and Cocos plates (Nixon, 1982; García Palomo et al., 2004).

Morphology of this low elevation volcano (1100 m asl) results from a complex assemblage of pyroclastic deposits and several domes all having a trachyandesitic composition with a very constant chemical composition (Tepley et al., 2000; Andrews et al., 2008). Four main structures are recognized: the 'Somma' crater rim (0.2 Ma), the 1982 crater, the south west dome (217 ± 9 ka) and the north west dome presenting a collapse structure (97 ± 10 ka) (Canul et al., 1983; Duffield et al., 1984; García Palomo et al., 2004; Layer et al., 2009; Fig. 1).

The El Chichón basement is composed of Late Jurassic to Lower Cretaceous evaporites (anhydrite + halite). These deposits were found at 2200 m depth in a borehole drilled by the Mexican national petroleum company (PEMEX), ~7 km east of the volcano. Evaporites are widely dispersed in the uppermost 4 km of the Chiapas crust and thus might have a great importance in the chemistry of hydrothermal fluids. This evaporite unit is covered by Middle to Late Cretaceous dolomitic limestones and Middle Miocene claystones and siltstones to sandstones (Cañul and Rocha, 1981; Duffield et al., 1984; García Palomo et al., 2004; Layer et al., 2009). The area is affected by three fault systems: sinistral strike slip E W faults whose San Juan Fault passes through El Chichón, normal faults (Chapultenango fault system) creating a half graben geometry and dextral strike slip N S

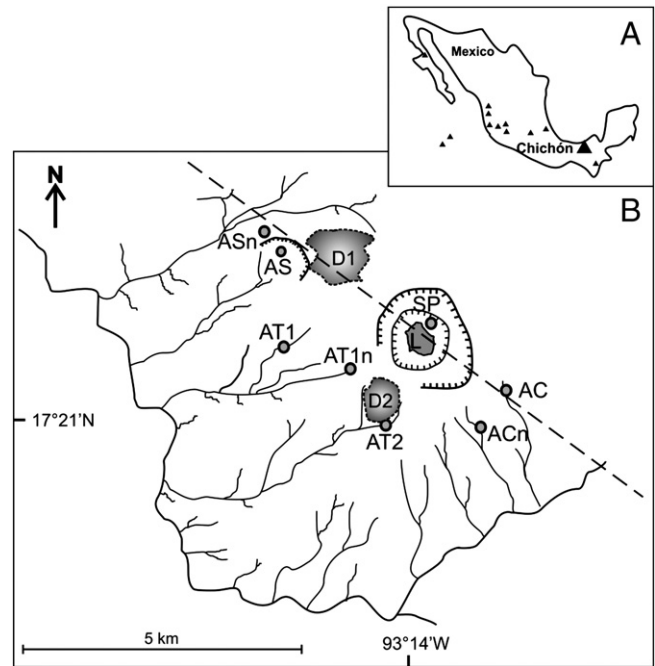


Fig. 1. Map of thermal manifestations at El Chichón volcano. AC, ACn, AT1, AT2 AT1n, AS, ASn and SP are thermal springs. L: lake. D1 and D2: NW and SW dome. Indented lines: 1982 and 'Somma' crater rims (from inside to outside).

fault (García Palomo et al., 2004). A new regional fault called 'Chichón Catedral' fault was recently discovered (Macías et al., 2010; Mazot et al., 2011). This fault of NW SE orientation could be the main structure controlling the volcanic and hydrothermal activity of El Chichón as it goes through AC spring, the crater, AS springs and NW dome (Fig. 1).

Since the nineties, El Chichón thermal waters and gases have been periodically sampled to monitor the volcanic activity (Taran et al., 1998; Tassi et al., 2003; Rouwet et al., 2008; Taran et al., 2008). The 1982 crater hosts a warm and acid lake (~32 °C, pH 2.5), fumaroles at boiling temperatures and warm to boiling hot springs including neutral boiling SP springs ('Soap Pool'). These SP springs periodically discharge near neutral Cl rich water (Cl content June 2010 = 3400 mg/l) to the lake as described by Rouwet et al. (2008).

Outside the crater, all thermal occurrences are present on SE to NNW flank of the volcano (Fig. 1, Taran and Peiffer, 2009). From east to west are located: Agua Caliente (AC), Agua Caliente new (ACn), Agua Tibia 2 (AT2), Agua Tibia 1 new (AT1n), Agua Tibia 1 (AT1), Agua Salada (AS). All these springs with discharge temperature between 35 and 80 °C appear at the contact between volcanic rocks and sedimentary basement. AC (AC, ACn), AT1 (AT1, AT1n) and AT2 springs are of Na Ca Cl SO_4 type with near neutral pH. AC and AT1 chlorine content vary between 1500 and 2200 mg/l. AT2 are more diluted with Cl concentration of 600–1600 mg/l. AS waters are also of Na Ca Cl SO_4 type but with variable pH (2–7) and higher Cl concentration (2500–12,000 mg/l, Taran et al., 2008; Taran and Peiffer, 2009; Table 1). A new group of springs called ASn (for Agua Salada new) was discovered during the June 2009 field campaign. This group is located ~600 meters west from AS springs and separated from these last ones by a collapse structure of the NW dome.

All around the volcano, cold spring waters with reddish iron hydroxides are abundant. These waters, called AR ('agua roja' for red waters) are superficial ground waters leaching pyroclastic deposits of the last eruptions. These deposits are known to have high content in magmatic anhydrite (>2 wt.% in 1982 deposits; Luhr et al., 1984). Chemical composition of AR waters thus presents high concentrations of Ca and SO_4 (up to 2000 mg/l) with ~1:1 molar ratio (Taran et al., 1998).

A small thermal ground with weak steam vents and bubbling steam heated pools was discovered in 2009 in the upper part of the canyon of Agua Salada springs. The only other bubbling springs located at the slopes of the volcano are Agua Caliente (Taran et al., 1998). All the other flank thermal springs discharge degassed waters with no gas bubbles.

3. Methodology

Temperature (± 0.1 °C), pH (± 0.05 units) and conductivity ($\pm 2\%$) of springs were measured by an Orion multimeter. In the field, spring waters were filtered through 0.45 μ m MILLIPORE filters into 250 ml plastic bottles for anions and into ultra pure HDPE Nalgene flasks, with 5 μ l of ultra pure HNO₃, for cations and trace elements. Major species (Na, K, Ca, Mg, Cl, SO₄) were analyzed by a Metrohm 761 ion chromatograph. Alkalinity (expressed as HCO₃⁻ concentrations) was measured by titration with 0.1 N HCl. SiO₂ was determined by the colorimetric technique using ammonium molybdate. Trace element (including rare earth elements) analysis was performed by ICP MS (Agilent 7500 CE). All determinations used the external standard calibration method, with Re and In as the internal standards. The accuracy of the results ($\pm 5\%$) was obtained by analyzing certified reference materials. A gypsum precipitate was sampled at the outlet of AS springs; its structure was confirmed by X ray diffraction. The distribution in REE of the gypsum was also analyzed. For that purpose, a certain quantity (7.73×10^{-3} mol/l) of this gypsum was dissolved in acidified distilled water (2% HNO₃) to produce a concentration in Ca and SO₄ of the same order of magnitude (310 mg/l Ca, 742 mg/l SO₄)

to that observed in AS waters to allow a direct comparison of REE patterns for gypsum and AS waters.

For Sr isotope measurements, 1 to 15 ml of the samples (depending on Sr concentrations) were first evaporated to dryness in PTFE beakers. The residue was dissolved in 8 N HNO₃ and centrifuged for 30 minutes. Samples were eluted on Sr Spec (EICHRON Company) ionic interchange PFA columns to extract and purify the Sr. Sr isotope ratios were then determined using a Finnigan MAT262 thermal ionization mass spectrometer equipped with 8 Faraday collectors at the Laboratorio Universitario de Geoquímica Isotópica (LUGIS), Instituto de Geofísica, UNAM. Isotopic measurements were made in static collection mode. Sr was loaded as chlorides on rhenium filaments and measured as metallic ions. The measured raw ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr values were normalized to a ⁸⁶Sr/⁸⁸Sr value of 0.1194. The ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr of the NBS987 standard throughout this study was 0.710237 ± 0.000024 ($1\sigma_{\text{abs}}$, n = 403). Total procedure blank was 0.5 ng Sr.

4. Results

4.1. Major and trace elements composition: ASn springs

A compilation of chemical compositions (major and trace elements) of El Chichón thermal and AR waters is presented in Tables 1 and 2. Monitoring of springs during 1995–2009 did not reveal large compositional variations (Taran et al., 1998; Taran et al., 2008; Rouwet et al., 2009; Taran and Peiffer, 2009). The new ASn springs are of Na–Ca–Cl type with near neutral pH, high Cl content up to 12,000 mg/l during the dry season (December–June) and of ~5000 mg/l during rainy season, low SO₄ content (<140 mg/l) and low Mg (<13 mg/l).

Table 1
Major elements and ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr in El Chichón waters and volcanic rock.

Sample	Date	T(°C)	pH	SiO ₂	Na	K	Ca	Mg	Al	Fe	Sr	Ba	HCO ₃	Cl	SO ₄	F	B	Br	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	Ref
AC	Jan-97	71	6.42	172	816	109	623	51	0.9	0.3	3.5	0.13	191	2230	451	0.47	23	19	0.70414	1
AC	Jun-04	67	6.41	147	749	94	530	47	na	0.04	3.1	0.12	0	1643	698	0.65	14	1.8	0.70413	1
AC	Nov-06	70.6	5.77	251	708	93	462	49	0.01	5.2	4.4	0.09	293	1459	733	0.57	18	3.2	na	2
ACn	Jun-08	57	7.45	159	656	60	368	49	0.12	5.7	4.2	0.08	196	1504	456	na	17	na	na	3
AT1	Jun-04	78.2	5.61	152	806	111	483	71	na	4.2	3.1	0.09	201	1812	746	0.63	18	2.8	na	1
AT1n	Jun-08	50	7.74	191	704	90	514	49	<0.02	4.9	2.6	0.07	103	1827	525	na	16	na	na	3
AT2	Nov-06	46.5	5.85	133	334	30	427	27	0.01	5.5	3.9	0.05	122	803	738	1.14	9	1.6	0.70419	2
AT2	Nov-06	36	5.35	99	246	21	369	22	0.03	0.01	3.1	0.08	76	583	618	0.38	7	1.6	na	2
AT2	Mar-07	35.4	5.15	93	349	25	477	26	0.12	0.03	3.5	0.10	49	911	797	0.3	9	1.5	na	2
AS	Jun-04	78.7	5.46	134	3486	357	848	28	na	0.93	30	0.77	214	7022	162	0.59	27	14	na	1
AS	Mar-05	73	5.56	na	3312	337	851	22	na	1.6	50	0.94	195	6858	175	bdl	bdl	21	0.70532	1
AS	Jun-04	58.2	2.18	225	4830	488	1181	40	na	3.4	46	0.55	0	10003	590	0.61	38	27	na	1
AS	Mar-05	73	2.27	na	4231	429	1092	45	na	1.4	60	0.39	0	8848	665	bdl	bdl	24	0.70531	1
AS	Jun-09	51	2.7	na	2124	233	488	19	42	18	27	0.16	0	4162	389	bdl	18	13	na	4
AS	Jun-09	58.5	2.56	na	1180	156	272	0.5	12	2.1	15	0.28	0	2449	376	bdl	9	na	na	4
AS	Jun-09	53.2	3.03	na	1927	215	450	4	17	4.6	23	0.22	0	3975	319	bdl	14	na	0.70542	4
AS	Jun-10	53	2.5	171	4560	497	1089	4.3	9	25	68	0.4	0	11586	544	bdl	23	na	na	4
ASn	Jun-09	75.4	7.54	na	4711	446	1173	2	0.004	na	78	2.1	142	10051	65	bdl	na	na	0.70534	4
ASn	Nov-09	71.7	6.38	122	2750	279	579	11	0.003	2.6	33	0.59	101	5352	93	bdl	19	na	na	4
ASn	Nov-09	70.4	6.24	118	2480	227	402	13	0.01	2.5	32	0.5	na	4680	94	bdl	21	na	na	4
ASn	Jun-10	78.2	6.21	100	4795	442	1427	<1	0.008	2.1	67	1.8	126	11978	140	bdl	31	na	na	4
ASn	Jun-10	78.2	6.5	53	4890	447	1344	3.6	na	2.3	na	na	98	11496	137	bdl	35	na	na	4
SP	Jun-04	98	6.31	284	1775	277	591	93	0.04	1.3	4.4	0.84	60	4118	206	0.2	40	5.3	0.70409	1
SP	Mar-07	98	7.07	105	1401	215	365	64	na	na	na	na	43	3028	264	0	na	6.4	0.70407	2
SP	Nov-09	na	7.41	na	954	146	216	27	0.03	1.9	2.3	0.13	na	1842	316	bdl	35	na	0.70408	4
SP	Jun-10	81	6.87	120	1193	229	480	33	0.008	3.4	4.3	0.42	42	3412	329	bdl	16	na	na	4
LE	Abr-98	34.4	2.15	199	1233	191	545	98	na	5	1.6	0.11	0	2795	755	0.35	36	na	na	1
LE	Jun-04	32	2.22	263	813	126	365	39	1.1	8	2	0.21	0	1970	467	0.42	na	2.3	na	1
LE	Mar-05	31	2.1	na	248	41	119	18	na	16	0.7	0.06	0	535	605	0.38	bdl	0	na	1
LE	Nov-06	26	2.48	108	79	14	45	8	3	7	0.3	0.04	0	135	327	0.45	4.4	na	na	2
LE	Mar-07	29.2	2.57	138	488	68	216	21	6	9	1.8	0.16	0	1149	332	0.95	16	2.4	0.70407	2
LE	Nov-09	na	na	85	15	4	15	2	3	1.4	0.1	0.14	0	25	132	bdl	0.4	na	0.70407	4
LE	Jun-10	34.6	2.25	79	209	48	120	22	9	16	4	0.05	0	483	1304	1.2	7	na	na	4
AR	Jan-97	23.5	3.7	43	16.3	12.7	277	16	1.2	0.33	3.6	na	bdl	3.7	710	0.16	bdl	na	na	5
AR	Jan-97	24	6.07	32	13.7	11.7	151	18	0.48	0.08	0.9	na	12	3.7	387	0.12	0.6	na	na	5
AR	Nov-09	26	4.35	113	11	12	311	2	2.8	52	1.4	0.14	0	4.7	780	bdl	0.01	na	0.70407	4
Rock	1982	na	na	558905	16545	5811	56540	13145	95000	44700	1073	824	na	1288	14859	na	na	na	0.70406	6

Concentrations in mg/l; bdl – below limit detection; na – not analyzed; Ref. – reference – 1. Taran et al. (2008), 2. Rouwet et al. (2009), 3. Taran & Peiffer (2009), 4. This work, 5. Taran et al. (1998), 6. Luhr et al. (1984). Sr isotopic data all analyzed during this study, excepting rock analysis from Andrews et al. (2008).

Table 2
Trace elements in El Chichón waters and volcanic rock.

Sample	Date	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Sc	Mo	Cd	Sb	Tl	Pb	Li	Rb	Cs	Hf	Nb	Ta	Zr	Ref
AC	Jan-97	0.2	7	4.7	944	0.3	3	215	4.5	18	na	1.6	3.2	0.1	bdl	na	0.2	793	1.9	1.6	0.07	0.19	0.04	1.16	1
AC	Jun-04	bdl	5	1.2	640	0.3	6	3.9	30	37	16	na	na	0.2	bdl	bdl	0.1	790	480	na	na	na	na	na	2
AC	Nov-06	na	0.9	0.2	2030	1.4	1	0.8	3.7	5	na	na	2.6	bdl	bdl	na	0.2	1505	666	236	na	na	na	na	3
ACn	Jun-08	0.2	12	0.8	2406	2.1	16	5.0	8.3	11	39	43	1.8	1.8	0.01	na	0.3	771	1144	511	0.09	0.27	0.04	2	1
AT1	Jun-04	bdl	6	1	4836	0.6	18	9.6	16	10	6.6	na	na	0.2	bdl	bdl	0.2	1347	744	na	na	na	na	na	2
AT1n	Jun-08	0	17	0.4	2256	1.4	12	4	13	13	36	na	bdl	bdl	0.01	na	bdl	981	na	na	na	na	na	na	1
AT2	Nov-06	na	1.3	0.5	4754	8	5	12.8	42	2	na	na	1.5	bdl	bdl	na	bdl	596	243	99	na	na	na	na	3
AT2	Mar-07	bdl	3.5	bdl	6224	6	12	119	120	1	na	na	0.3	0.8	bdl	na	bdl	516	175	63	na	na	na	na	3
AS	Jun-04	bdl	26	38	9421	27	49	57	230	146	54	na	na	3.5	bdl	160	3.5	9410	3898	na	na	na	na	na	2
AS	Mar-05	0.4	na	2.8	7374	1	na	na	na	16	na	na	na	0.1	0.25	46	na	4683	2861	na	na	na	na	na	2
AS	Mar-05	0.8	39	40	13690	35	21	10	77	81	na	na	na	1.1	0.3	137	0.6	6837	4920	na	na	na	na	na	2
AS	Jun-09	0.0	12	29	11616	1	14	22	2	118	na	19	2.2	0.3	200	na	0.1	2491	1333	524	0.07	0.19	0.04	1.25	1
AS	Jun-09	0.7	18	48	5880	35	22	30	77	141	na	58	0.7	0.7	na	na	1.1	1536	2719	1048	0.07	0.20	0.04	1.17	1
AS	Jun-09	1.2	24	51	9266	6	17	14	92	47	na	38	0.05	0.4	86	na	0.6	2179	3554	1470	0.07	0.20	0.04	1.24	1
AS	Jun-10	na	25	21	11494	23	34	15	167	72	103	39	0.1	1.2	na	108	21	8195	3229	1623	na	na	na	na	1
ASn	Jun-09	na	24	3	2878	4	26	8	8	136	123	23	1.1	0.3	na	168	0.3	10779	3553	2152	na	na	na	na	1
ASn	Nov-09	0.1	17	3	4904	2	16	2.8	7	118	na	21	0.3	0.1	na	na	0.5	3111	4730	2464	0.07	0.19	0.04	1.15	1
ASn	Nov-09	0.06	21	2	5531	2	15	2.5	7	133	na	23	0.4	0.2	na	na	0.2	3210	3895	1882	0.07	0.19	0.04	1.14	1
ASn	Jun-10	21	3	3	4693	4	22	7	10	244	102	26	0.3	0.2	na	135	0.6	9154	2994	1801	na	na	na	na	1
SP	Jun-04	bdl	10.4	1.4	5137	1	16	18	38	33	15	na	na	bdl	1.6	4.1	1.2	2423	1875	na	na	na	na	na	2
SP	Nov-09	0.2	23	0.3	6249	1	12	1.5	1.3	8	na	86	bdl	0.1	276	na	0.2	1309	1758	323	0.07	0.19	0.04	1.14	1
SP	Nov-09	0.03	5	0.2	5273	bdl	11	1.2	55	15	na	0.1	0.3	0.1	62	na	0.7	1202	970	320	0.09	0.21	0.04	1.85	1
SP	Jun-10	bdl	15	3	2786	1	9	4	3	11	23	86	0.1	0	na	0.4	0.4	2033	1343	375	na	na	na	na	1
LE	Abr-98	0.1	20	7	2630	1	3	4	31	60	5.4	6.5	3.9	5.4	1	0.6	1.0	248	343	151	0.01	0.12	0.11	0.04	2
LE	Jun-04	bdl	15	0.9	3517	9	10	9	47	50	5.3	na	na	7.8	bdl	bdl	1.6	1149	862	na	na	na	na	na	2
LE	Mar-05	0.2	31	0.8	2040	1	1	4	45	125	0.1	na	na	0.1	0.3	0.1	0.5	240	285	na	na	na	na	na	2
LE	Nov-06	na	12	0.3	1217	1	0.4	6	11	60	0.2	na	0.6	bdl	0.38	na	bdl	196	99	25	na	na	na	na	3
LE	Mar-07	0.1	7	bdl	3654	17	6.2	163	162	37	0.3	na	0.2	1.7	0.23	na	bdl	815	452	96	na	na	na	na	3
LE	Nov-09	0.4	8	4	973	1	3.3	0.2	25	6	na	15	bdl	0.2	254	na	0.1	42	33	9	0.07	0.19	0.04	1.14	1
LE	Jun-10	bdl	38	3	2275	2	4	4	32	82	4	34	0.1	0.04	na	0.05	0.6	355	245	70	na	na	na	na	1
AR	Nov-09	0.82	40	1.1	3362	23.8	14	8	105	0.9	na	16	0.0	0.1	290	na	0.1	12	39	0.5	0.08	0.19	0.04	1.17	1
Rock	1982	na	162000	4600	1208000	10000	17000	35000	81000	na	na	8200	2000	na	na	na	16000	na	87000	4200	4600	2000	940	120000	4

Concentrations in ng/l fro waters and in mg/kg for rock and minerals; bdl – below detection limit; na – not analyzed; Ref. – reference – 1. This work, 2. Taran et al. (2008), 3. Rouwet et al. (2009), 4. Luhr et al. (1984).

These waters are unique for El Chichón being the only neutral waters to have such a high salinity. AS waters are similar in composition to ASn springs with an exception of their acid to near neutral pH (2.2–5.6) and higher content in SO_4 (up to 665 mg/l). These differences in composition between AS and ASn springs result from the superficial oxidation of H_2S , present in hydrothermal vapor, leading to an acidic pH and higher SO_4 concentrations.

Major element concentrations of ASn springs are compared with those from other thermal flanks springs (AC, AT), crater lake, SP and AR springs using Schoeller diagrams (Fig. 2). According to these diagrams, the AS/ASn waters are clearly distinct from the others. AC AT and SP springs have a similar pattern meanwhile the lake composition is generally parallel to that of SP springs (except for sulfate) affected by dilution. This fact supports the finding by Taran et al. (1998) and Rouwet et al. (2004) that the salinity of the lake is mainly controlled by the discharge of SP springs.

Na, K and Cl are more concentrated in AS and ASn waters while Mg is generally more concentrated in AC AT springs such as in lake and SP waters. Lowest SO_4 values are associated with ASn springs while the highest are found in lake, AC AT and AR waters. AR waters show low concentrations in most elements except Ca and SO_4 as the result of leaching of pyroclastic deposits rich in anhydrite (up to 2 wt.%) by these waters. AR waters can mix with the deeper water when these ones reach the surface. AC AT waters seem to have suffered this mixing as their peak in Ca and SO_4 are similar to AR peaks for the same elements.

Fig. 3 shows Na normalized enrichment factors relative to the average El Chichón volcanic rock for some major and trace elements in El Chichón waters AR springs show enrichment in all trace elements in comparison to thermal springs, with the exception of As and alkali elements Li, Cs, and Rb (Table 3). Arsenic depletion is probably due to the adsorption of As on Fe oxyhydroxides that precipitate from the AR waters (Stollenwerk, 2003). Neutral springs (AC + AT, SP) as well as lake waters display a remarkably similar enrichment pattern such as the acid AS and neutral ASn springs. However, it can be seen that Sr

in AS and ASn springs is a half order of magnitude more enriched while Mg is more than 2 orders of magnitude less enriched. Neutral ASn waters patterns differ from AS waters by significant depletion in Fe and Al and to a lesser extent in some other transition elements such as Cr, Mn, Sc, Cu, Zn, Mo.

Applying Na/K and K/Mg geothermometer (Giggenbach, 1988), ASn waters show similar Na/K and K/Mg equilibrium temperature around $\sim 230^\circ\text{C}$ and could represent the deep mature hydrothermal fluid. In contrast, AC AT SP waters with higher Mg contents are immature waters with Na/K and K/Mg equilibrium temperatures of 250°C and 100°C , respectively, indicating that equilibrium has not been attained.

4.2. Strontium geochemistry

El Chichón waters exhibit a wide range of Sr concentrations: AC AT SP L AR waters have less than 5 mg/l of Sr meanwhile AS and ASn present Sr concentrations from 15 to 78 mg/l (Table 1).

The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of El Chichón waters can be divided in three groups (Table 1). Crater thermal waters (lake and SP) as well as AR waters have $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values of 0.70407–0.70409. Neutral thermal springs from the southern flank (AC + AT) have ratios of 0.70413–0.70419. Finally, AS and ASn springs present higher values of 0.70531–0.70542.

Data on $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in volcanic and sedimentary rocks at El Chichón are available from Andrews et al. (2008). They give for 1982 eruption pumices a mean value of 0.70406. In older deposits they observed a slight increase of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ with time from 1982 values to ~ 0.70421 for rocks of 3100 y. BP. Plagioclase is the most abundant mineral (<10 vol.% to >20 vol.%) in erupted rocks from El Chichón. Andrews et al. (2008) reported for plagioclase values around 0.7040 with variations of ~ 0.0015 resulting from recharge events in the magmatic chambers. Tepley et al. (2000) showed $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios for magmatic anhydrite around ~ 0.7040 . No other data of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ are available for other minerals. Limestone and sandstone underlying volcanic rocks have

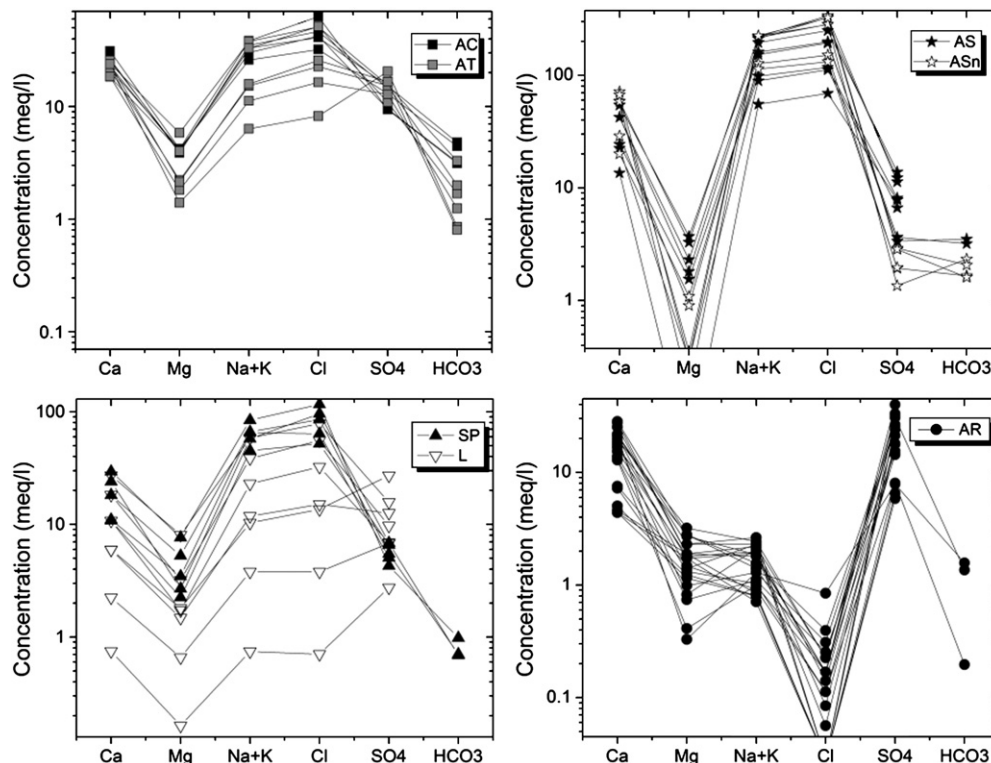


Fig. 2. Schoeller diagram for thermal and AR waters of El Chichón.

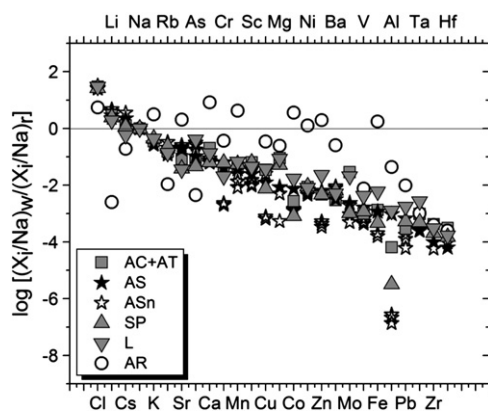


Fig. 3. Na-normalized enrichment factors. Xi: concentration of element I, which is present in both the water (w) and the rock (R). Na is used as reference for normalization due to its conservative behavior.

isotopic ratios of 0.70757 and 0.71396, respectively (J.L. Macías, unpublished data) while for evaporites with Jurassic Cretaceous age a value of 0.7068 is generally accepted (Peterman et al., 1970). No data are available for evaporites underlying El Chichón.

4.3. Rare Earth Elements

Table 3 shows the Rare Earth Element (REE) concentrations of all types of waters from El Chichón as well as those of the gypsum precipitate from AS springs, volcanic rock, magmatic anhydrite and plagioclase. Concentrations of REE in lake waters from Taran et al. (2008) and Morton Bermea et al. (2010) are also presented for comparison.

The pH seems to be the main factor controlling REE concentrations in El Chichón waters. Neutral waters (SP, AC, ASn) have the lowest total concentrations in REE (Σ REE) being less than 0.6 $\mu\text{g/l}$. In contrast, acid waters (lake, AS and AR) contain higher concentrations. Acid AS springs have Σ REE up to 38 $\mu\text{g/l}$. The reason invoked by previous researchers (Michard, 1989; Lewis et al., 1997; Wood, 2006) is that a

low pH enhances mineral solubility and reduces adsorption phenomena leading to higher dissolved concentrations in REE. Acid lake waters show important variations with time in Σ REE. The lake sampled in September 2007 and April 2008 have 9 and 11 $\mu\text{g/l}$ of Σ REE, respectively. Morton Bermea et al. (2010) give similar concentrations for the lake sampled in October 2006 (11 $\mu\text{g/l}$), January (14 $\mu\text{g/l}$) and April 2008 (10 $\mu\text{g/l}$). The crater lake of April 1998 (Taran et al., 2008), March 2007, June and November 2009, and June 2010 have higher concentrations of 98, 38, 18, 20 and 28 $\mu\text{g/l}$, respectively.

The AR waters, despite not representing the most acidic waters at El Chichón (pH > 3.7), present the highest concentrations in REE with 238 $\mu\text{g/l}$. These concentrations are comparable to those observed in very acid volcanic lakes such as Kawah Putih (pH = 0.9, Σ REE = 303 $\mu\text{g/l}$), Maly Semiachik (pH = 1.2, Σ REE = 465 $\mu\text{g/l}$), Ruapehu (pH = 0.9, Σ REE = 1226 $\mu\text{g/l}$) (Takano et al., 2004).

5. Discussion

5.1. Evidence of two distinct aquifers

AC AT SP springs and the lake have similar $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values to El Chichón volcanic rocks, thus suggesting that these waters are fed from an aquifer consisting of local volcanic deposits (Aquifer 1, Aq. 1; Fig. 4A). These deposits are stratified and correspond to different Plinian events. The deeper and older pumice layers are richer in radiogenic Sr than the more superficial and younger layers (Fig. 4B). AC AT waters ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$: 0.70413–0.70419) are probably equilibrated with deeper volcanic layers with ages of 550 to 900 years B.P. (0.704191–0.704155), and SP L waters ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$: 0.70407–0.70409) with the younger deposits from 1982 eruption ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$: 0.704060; Andrews et al., 2008). Although these layers have distinct Sr isotopic signature, their Sr concentration are similar between 846 and 1052 mg/kg (Andrews et al., 2008). Therefore, Sr concentrations observed in AC AT waters and in SP L are also quite homogenous (~1.4 mg/l, Table 1).

Sr isotopic ratios of AS/ASn waters cannot be directly correlated to any rock type from El Chichón. These springs have intermediate $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0.70531–0.70542) between sedimentary rocks (limestone:

Table 3
Rare Earth Elements in El Chichón thermal, non-thermal waters, volcanic rock and minerals.

Sample	Date	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Σ REE	Ref
AC	Jun-09	0.05	0.07	0.01	0.07	0.02	<0	0.03	0.004	0.06	0.01	0.03	0.004	0.02	0.001	0.39	1
ACn	Jun-09	0.08	0.15	0.01	0.03	0.01	<0	0.01	0.001	0.02	0.00	0.02	0.002	0.01	0.001	0.35	1
AS	Jun-09	6.55	12.47	1.48	6.10	1.11	0.43	0.85	0.13	0.67	0.12	0.34	0.06	0.32	0.02	31	1
AS	Jun-09	4.64	10.36	1.41	6.64	1.41	0.53	1.44	0.22	1.22	0.25	0.73	0.11	0.66	0.07	30	1
AS	Jun-10	6.32	15.48	2.01	6.98	1.75	0.41	1.57	0.23	1.25	0.25	0.63	0.08	0.56	0.09	38	1
ASn	Jun-09	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.003	0.02	0.00	0.02	0.004	0.03	0.004	0.21	1
ASn	Nov-09	0.36	bdl	bdl	bdl	bdl	0.01	bdl	bdl	0.0002	bdl	0.02	0.01	0.07	bdl	0.48	1
ASn	Nov-09	0.33	bdl	bdl	bdl	bdl	0.02	bdl	bdl	bdl	bdl	0.02	0.01	0.07	bdl	0.46	1
ASn	Jun-10	0.05	0.03	bdl	bdl	0.02	bdl	0.03	0.003	0.01	0.003	0.01	bdl	0.03	0.01	0.19	1
SP	Nov-09	0.35	bdl	bdl	bdl	bdl	0.04	bdl	bdl	bdl	bdl	0.02	0.01	0.06	bdl	0.48	1
SP	Nov-09	0.38	bdl	bdl	bdl	bdl	0.08	bdl	bdl	0.002	bdl	0.023	0.008	0.06	bdl	0.55	1
LE	Abr-98	21	44	5	14	4	1	4	bdl	3	bdl	1	bdl	1	bdl	98	2
LE	Oct-06	2.05	4.1	0.52	2.19	0.48	0.15	0.50	0.08	0.43	0.09	0.25	0.04	0.23	0.04	11	3
LE	Mar-07	8.66	14	1.80	7.63	1.46	0.38	1.59	0.22	1.19	0.26	0.75	0.10	0.52	0.09	38	1
LE	Dec-07	1.73	3.37	0.46	1.71	0.39	0.10	0.35	0.04	0.28	0.06	0.17	0.03	0.14	0.03	9	1
LE	Jan-08	2.47	5.12	0.68	2.96	0.67	0.19	0.68	0.11	0.61	0.13	0.36	0.06	0.35	0.06	14	3
LE	Apr-08	2.51	3.88	0.52	2.02	0.41	0.12	0.41	0.05	0.32	0.08	0.23	0.03	0.17	0.03	11	1
LE	Apr-08	1.84	3.72	0.47	1.93	0.43	0.13	0.43	0.07	0.35	0.08	0.22	0.02	0.20	0.02	10	3
LE	Jun-09	3.93	7.53	0.77	2.53	0.51	0.15	0.39	0.05	0.79	0.16	0.43	0.07	0.47	0.03	18	1
LE	Nov-09	4.73	7.84	0.83	3.71	0.63	0.26	0.50	0.09	0.55	0.10	0.32	0.05	0.34	0.02	20	1
LE	Jun-10	4.59	11	1.37	5.84	1.29	0.26	1.28	0.18	1.03	0.21	0.58	0.07	0.55	0.09	28	1
AR	Nov-09	60	93	9.60	26	3.77	1.56	3.03	0.36	4.86	0.94	2.23	0.30	1.69	0.08	207	1
Gypsum	Jun-10	1.35	5	1.05	6.35	1.61	0.38	1.43	0.20	1.02	0.17	0.35	0.03	0.14	0.03	20	1
Volcanic rock	1982	30	59	7	27	5.6	1.6	4.6	0.7	3.9	0.8	2.2	0.32	2.05	0.34	145	4
Magmatic anhydrite	1982	159	259	na	77	13.18	3.75	na	0.62	5.69	na	na	na	2.04	na	520	4
Plagioclase	1982	5.5	7	na	1.40	0.19	0.68	na	0.02	<0.2	na	na	na	0.05	<0.04	15	4

Concentrations in ng/l for waters and in mg/kg for rock and minerals; bdl – below detection limit; na – not analyzed; Ref. – reference – 1. This work, 2. Taran et al. (2008), 3. Morton-Bermea et al. (2010), 4. Luhr et al. (1984).

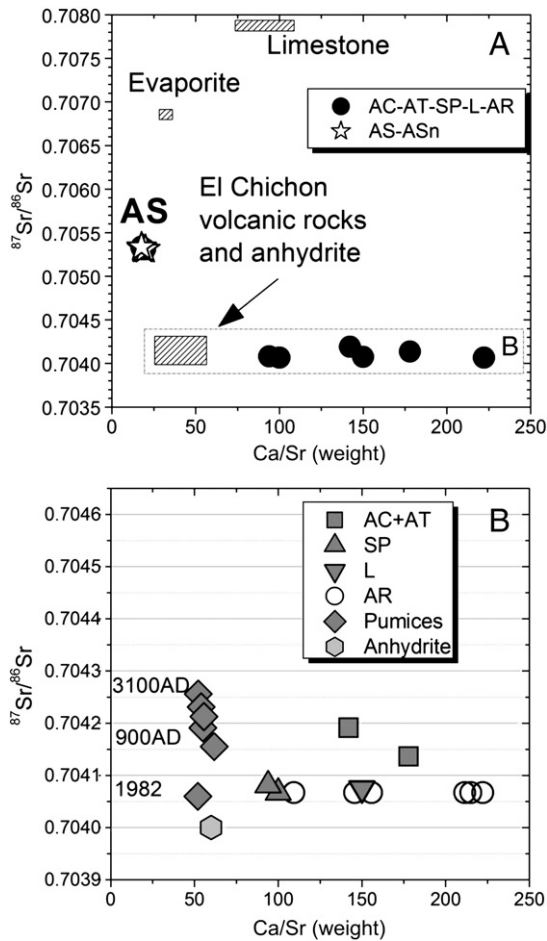


Fig. 4. A. Ca/Sr vs $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in El Chichón waters. B. Enlargement on AC-AT-SP-L-AR values. Magmatic anhydrite from 1982 eruption and pumices isotopic value are also plotted with their respective ages from Andrews et al. (2008).

0.70757, evaporite: 0.7068, siltstone: 0.71396) and volcanic rock values (Fig. 4A). Two hypotheses are considered here. The first hypothesis suggests that the deep waters from a sedimentary aquifer mix with waters from the volcanic aquifer. In Fig. 5, we model the mixing between two end members as it was described by Faure (1977). M1 corresponds to waters from the volcanic aquifer (3 mg/l Sr, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$: 0.7041) while M2 corresponds to waters from a sedimentary aquifer having an original $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ value successively similar to limestone (0.7085) and evaporite values (0.7068). The

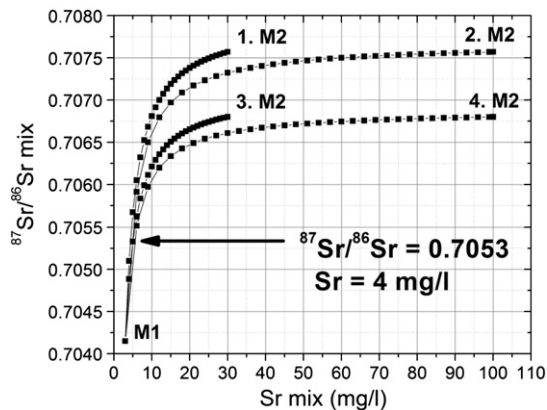


Fig. 5. Mixing model (Faure, 1977) between Aq.2 waters and Aq.1 waters. See explanations in the text.

concentration in Sr in this aquifer being unknown, two hypothetical concentrations are chosen: 30 mg/l and 100 mg/l. These values are within the range given by Birkle et al. (2009) for oil related brines of the Tabasco oil gas field, 100 km to the north. Four cases for M2 endmember are thus considered. In this model, the resulting mixed water with $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of 0.7053, such as observed for AS springs, would have a Sr content of about 4 mg/l, much lower than the concentrations observed in AS springs (~30 mg/l). Increasing Sr concentrations and changing $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values of M2 practically does not affect the Sr content of the mixed water and give similar results. Therefore, the hypothesis of a simple mixing between waters from a sedimentary and a volcanic aquifer is unlikely. In this model, the possibility of an aquifer located in the claystone and siltstone/sandstone layers is discarded because of the low permeability of such rocks. At El Chichón, all the thermal waters located on the flanks of the volcano discharge at the contact between volcanic deposits and the claystone and siltstone/sandstone layers due to the low permeability of these layers.

The other hypothesis considers that AS/ASn waters come from a deep sedimentary aquifer located within the limestone and/or evaporite horizon (Aquifer 2, Aq. 2) that may contain a significant proportion of volcanic rocks associated to the activity of the volcano and particularly, the NW dome. A similar case was observed by Connolly et al. (1990a,b) for the Alberta Basin formation waters. They found in some formation waters, as well as in their carbonate wall rock of Cretaceous age, high Sr concentrations with surprisingly low $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios (~0.7058). It was suggested that volcanism in the area during the Cretaceous could have constituted a source of sediments resulting in a low isotopic value for the sedimentary rocks. At El Chichón, the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ value of the sedimentary rocks hosting the Aq. 2 may be influenced by the presence of roots of the NW dome and intrusive bodies, explaining the intermediate $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values between volcanic and sedimentary rocks. The possible resurgence of the water from this deep aquifer in surface could be possible due to the higher permeability of fractured rocks. The Chichón Cathedral Fault associated to the NW dome collapse structure may have induced such a higher permeability (Fig. 1).

Taran and Peiffer (2009) used the chloride inventory method to estimate the total discharge and heat output from the El Chichón thermal springs. They measured for the springs AC and AT (fed by Aq. 1) a total discharge of ~220 l/s of hot water with 1550–2200 mg/l Cl. Considering a concentration in Cl of 12,000 mg/l for the springs AS and ASn (fed by Aq. 2), their total discharge would be of ~7 l/s. The aquifer 2 discharge is thus estimated to be about 30 times less important than Aq. 1. However, due to the large volume of limestone and evaporite rocks in the region surrounding El Chichón as well the presence of numerous oil reservoirs, this aquifer may have a very large extent.

5.2. The origin of Sr enrichment and Ca/Sr ratio

One striking characteristic of the waters from Aq. 2 is their very high concentration of Sr (up to 80 mg/l, mean value ~30 mg/l) with low Ca/Sr ratios (17–28). In contrast, Aq. 1 waters present much lower Sr concentrations (<4.5 mg/l) and much higher Ca/Sr ratios (90–180) (Fig. 4). The Ca/Sr ratio of Aq. 2 is lower than the one of El Chichón total volcanic rocks (50–55), magmatic anhydrite of the 1982 eruption (60) and Ca/Sr values in marine limestone (~150) and actual seawater (~50) (Luhr et al., 1984; Andrews et al., 2008; Jones et al., 2008; Fig. 4).

To understand the Sr enrichment and low Ca/Sr ratios, our data are compared with those from waters and rocks of different geothermal sites and volcano hydrothermal systems (Table 4 and references therein). The waters are classified after their wall rock type and their composition. It is generally noted that Ca/Sr ratios of waters differ from the associated wall rock value. Specific mineralogy and

Table 4
Data compilation of dispoible Ca/Sr ratio in thermal waters from various sites. Concentrations in mg/l.

Site	Lake(L)/Springs(S)/ Well (W)	Date	pH	Cl	SO ₄	Ca	Sr	Ca/Sr	Rock in contact:Ca/Sr	Ref.
<i>A. Volcanic (magmatic) wall-rock</i>										
<i>A.1. Acid–sulfate waters ASC</i>										
Ijen	L	1999	0.1	22099	66855	769	15	51	Andesitic	1
	L	2007	0.0	23685	69293	763	16	49	Andesitic	2
Keli Mutu	L (Tap)	1992	1.8	2670	9780	599	2	300	Andesitic: 181	3
	L (Tin)	1992	0.4	25100	48900	869	11	79	Andesitic	3
Kawah Putih	L	14/8/1995	<0.5	12600	11615	96	1.4	71	Basaltic–andesitic: 222	4
	L	2/7/1996	0.9	9800	10065	144	1.2	122		
Copahue	S	3/15/1997	0.4	10600	64200	1100	15	71	Basaltic–andesitic: 80–100	5
	S	11/26/1999	0.2	6800	45400	800	14	56		
	S	7/16/2000	0.8	8400	51400	610	17	36		
	S	11/23/2004	1.5	3800	8800	630	6	107		
Maly Semiachik	L	1995	1.2	22146	59305	1106	7	160	Andesitic	6
Pinatubo	L	27/09/1995	1.9	1781	941	240	1.9	129	Andesitic: 89	7
<i>A.2. Acid–sulfate waters AS</i>										
Zao	L	5/6/2002	3.2	3.7	313	129	0.119	1084	Andesitic	8
	S (Shin-Funkiko)	5/6/2002	2.1	2.86	243	34.8	0.051	689	Andesitic	
<i>A.3. Neutral-chloride waters (± Ca–SO₄)</i>										
Kelud	L	5/2000	6.3	222	504	157	0.8	196	Basaltic–andesitic:121	9
Pinatubo	L	6/10/1991	6.0	1029	1727	598	3	195	Andesitic: 89	7
	L	1/4/2000	6.0	1569	686	117	0.7	172	Andesitic	
	S (crater SE)	3/2/2001	7.5	2390	439	19.8	0.2	90	Andesitic	
Etna	S	1997–1998	6.8	141	73	28	0.2	140	Basaltic: 62	10
Ten Thousand Smokes	S (Magei Creek)	3/8/1982	6.8	279	330	116	0.6	204	Dacitic–andesitic	11
Krafla	W (K13)	26/10/1997	8.6	15	448	6	0.031	194	Basaltic	12
Seltjarnarnes	W (4)	6/1975	8.6	554	204	132	0.6	220	Basaltic	13
Ascension Island	W (ws87–7)	2/2/1987	5.5	47100	411	10428	202	52	Volcanic (alkaline)	14
<i>B. Volcanic/sedimentary wall-rock</i>										
Mammoth Corridor	S (Bear Creek)	1989–1990	5.8	42.8	869	507	3.6	143	Volcanic/limestone	15
	S (La Duke)	1989–1990	6.7	37.5	1228	334	4.5	75	Volcanic/limestone	
Lassen Park	S (Growler)	3/9/1982	8.0	2430	90	59.8	0.98	61	Volcanic/sedimentary	16
El Tatio	S	2004	6.4	7684	45	300	4.4	68	Volcanic/evaporite	17
Salton Sea	W (S2–14)	1986	5.1	157500	53	28500	421	68	Evaporite/lacustrian–fluvial	18
<i>C. Sedimentary wall-rock (oil reservoir)</i>										
Alberta basin, Canada	W (6–5–49–6 W5)		7.9	8890	Nd	163	17	10	Carbonaceous sandstone	19
	W (6–7–56–20 W4)		7.9	44500	Nd	2040	217	9	Sandstone/shale	
	W (6–31–50–4 W5)		8.5	61700	273	2180	323	7	Limestone	
Jujo–Tecominoacán oil reservoir	W (J–3A)	08/2003	5.7	218000	<60	52200	2750	19	Dolomite + anhydrite	20
	W (J–5)	08/2003	5.2	183000	<60	45400	1940	23		
Bindley oil field	W (Everton 1)		7.8–8.1	22900	2310	1540	43	36	Limestone	21
	W (Everton 2)		7.8–8.1	23000	3150	1530	43	36		
Central Missouri groundwaters	S (Blue Lick)	1986	7.0	14200	1240	1350	41	33	Carbonate/sandstone	22
	W (Boone's Lick)		6.8	11700	1380	1120	36	31		
El Chichón waters	L	03/2007	2.6	1149	332	216	1.8	120	Trachyandesitic: 50–55	23
	S (AC)	06/2006	5.8	1459	733	462	4.4	105	Trachyandesitic: 50–55	
	S (ASn)	11/2009	6.4	5352	93	579	33	18	Trachyandesitic/limestone (150)/evaporite	
	S (AS)	06/2004	2.2	10003	590	1181	46	26		

Ref. – reference: 1. Takano et al. (2004), 2. van Hinsberg et al. (2010) 3. Pasternack and Varekamp (1994), 4. Sriwana et al. (2000), 5. Varekamp et al. (2009), 6. Takano et al. (2000), 7. Stimac et al. (2004), 8. Ishikawa et al. (2007), 9. A. Bernard, personal communication, 10. Giammanco et al. (1998), 11. Keith et al. (1992), 12. Gudmundsson and Arnórsson (2005), 13. Elderfield and Greaves (1981), 14. Adams (1996), 15. Sorey and Colvard (1997), 16. Thompson (1985), 17. Fernandez-Turiel et al. (2005), 18. Williams and McKibben (1989), 19. Connolly, Walter, Baadsgaard and Longstaffe (1990a), 20. Birkle et al. (2009), 21. Chaudhuri et al. 1987, 22. Banner et al. (1989), 23. this work.

incongruent dissolution probably control the Ca/Sr in waters. For waters in contact with volcanic rocks, the acid chloride sulfate waters present the highest concentrations in Sr varying from 1 to 17 mg/l (Kawah Ijen, Keli Mutu, Kawah Putih, Maly Semiachik and Pinatubo crater lakes and Copahue springs). Their Ca/Sr ratios vary from 36 to 300. Note that AS Asn waters, having a much lower salinity in comparison to these acid waters, present much higher Sr concentrations (up to 80 mg/l). Acid sulfate springs from Zao volcano present very low Sr concentrations (0.1 mg/l) and thus much higher Ca/Sr (~1100). The neutral chloride waters, with exception of Ascension island, present low concentrations between <1 and 3 mg/l with Ca/Sr ratios between 90 and 220 (Kelud, Pinatubo, Etna, Ten Thousand Smokes, Krafla, Seltjarnarnes). The Ascension island hot waters sampled from a geothermal well are contaminated by altered sea water enriched in both Ca and Sr with the seawater ratio ~52.

The few data available for Sr concentrations in waters in contact with both volcanic and sedimentary systems show that, except for the Salton Sea case with high concentrated brines, Sr concentrations are generally low and between <1 and 5 mg/l, with Ca/Sr ratios between 61 and 143 (Mammoth Corridor, Lassen Park, El Tatio). These neutral waters present similar Sr concentration ranges as neutral waters in contact with pure volcanic rocks. Salton Sea waters are much more concentrated in Sr (421 mg/l) but present similar Ca/Sr ratio (68) as other waters.

Formation waters from sedimentary basins (for the most part oil reservoir brines) show the most enriched concentration in Sr from 17 to 2750 mg/l. Their Ca/Sr ratios are the lowest ones, between 7 and 36.

Ca/Sr ratios from El Chichón waters are compared to those of Table 4 in Fig. 6. It can be seen that Ca/Sr ratios of Aq. 2 waters (AS and

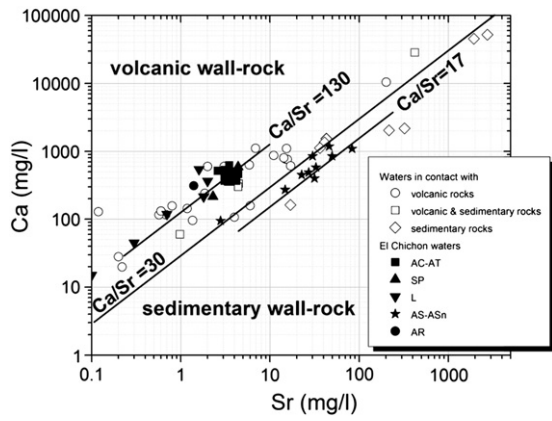


Fig. 6. Ca vs Sr concentrations in El Chichón waters and other sites from Table 3.

ASn) fall in the Ca/Sr ratio range for sedimentary waters with Ca/Sr lower than ~30. Ca/Sr ratio of Aq. 2 waters thus consolidate the hypothesis that these waters and their high content in Sr come from a sedimentary horizon. Furthermore, they could be associated to some oil brines taking into account that the area surrounding the volcano is known to be an area exploited for oil gas resources. Values of Ca/Sr for Aq. 1 waters (AC, AT, SP, L) correspond to Ca/Sr of waters in contact with volcanic rocks, Ca/Sr ratios are always $\gg 30$ with a mean value of 130.

The only study discussing the temporal variations of Ca/Sr ratios in volcanic waters is the one of Varekamp (2008). He noticed changes in Ca/Sr ratios in Copahue hot springs and in Caviahue lake before, during and after the 2000 eruption. The hypothesis given is a control of these ratios by anhydrite/gypsum precipitation and/or dissolution. In order to verify if some mineral controls could govern Ca/Sr in El Chichón waters, saturation indices of various minerals were checked using SOLVEQ code (Reed, 1982) as well as the HSC Chemistry code (Roine, 2006). At sampling temperature, the acid AS waters are slightly undersaturated with respect to anhydrite/gypsum, while celestine is clearly undersaturated (Fig. 7). We found deposits of gypsum at the AS spring vents evidencing the close to saturation state of this mineral in these waters. Nevertheless, this gypsum has a Ca/Sr value of 112, quite different from ~20 observed for the AS waters. No Sr mineral such as celestine was found in association with these precipitates. For neutral ASn waters, the modeling indicates that calcite and strontianite both reach saturation close to the vent temperature (70–80 °C) while anhydrite/gypsum reaches saturation at a higher temperature of 170 °C. Celestine is undersaturated for the

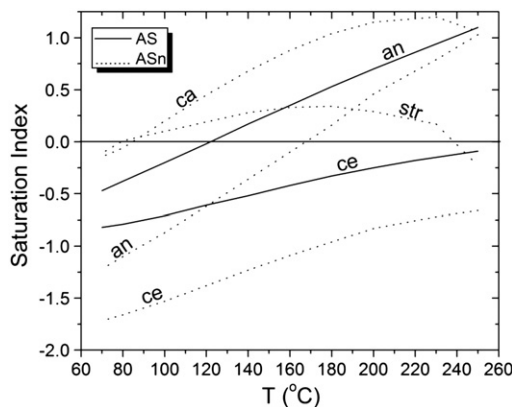


Fig. 7. Saturation indices vs temperature for acid AS (solid line) and neutral ASn waters (dotted line). Abbreviations for minerals: ca – calcite, an – anhydrite, str – strontianite, ce – celestine.

entire temperature range due to low concentration of SO₄ in these waters (Fig. 7).

We also calculated the Ca/Sr ratio of a neutral fluid being in contact with the limestone and evaporite rocks under a range of temperature from 25 to 250 °C. For that purpose, we considered the reaction of 1 liter of water with one mole of calcite and one mole of gypsum/anhydrite. We also added 0.05 mole of strontianite and celestine as the source of dissolved Sr in water. The water/rock ratio in that case is ~1/4. With that proportion, the Ca/Sr ratios vary with temperatures from ~80 to 130 from 70 °C to ~100 °C, to 30 at 230 °C. Correspondingly, the Ca/Sr ratios observed in AS and ASn springs (Aq. 2) would reflect the equilibration of these waters at temperature of 230 °C with limestone and evaporite rocks presenting Sr minerals. This temperature of equilibrium corresponds to that calculated with Na/K and K/Mg geothermometer.

5.3. Superficial processes inferred from Rare Earth Elements

Rare Earth Elements distribution in waters from El Chichón does not allow discrimination of the two aquifers. The reason is the pH dependence of the REE solubility. At El Chichón, water acidity is a superficial phenomenon due to the near surface oxidation of H₂S present in hydrothermal vapors. The REE patterns in El Chichón waters thus reflect the water rock interaction near surface and not at depth. The control of complexing ligands such as Cl, SO₄ and F on the REE solubility was also considered but the lack of correlation between the ratio La/Yb and Cl, SO₄, F concentrations in waters from El Chichón suggests that complexing processes don't affect REE solubility (Wood, 2003). Furthermore, no correlation was observed with temperature.

Fig. 8 represents the REE patterns for waters and the gypsum precipitate. All these patterns are normalized to chondrite. The distribution of volcanic rock, plagioclase and magmatic anhydrite from the 1982 eruption (Lühr et al., 1984) are also plotted. It can be seen that AR water patterns parallel the magmatic anhydrite patterns. The high concentrations in REE in these waters (Σ REE = 207 µg/l) is thus

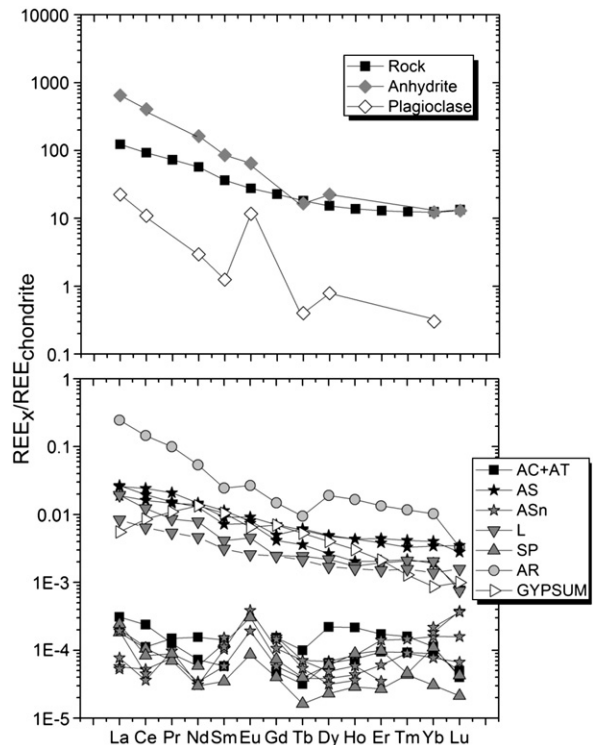


Fig. 8. REE distribution in waters, mineral and rocks from El Chichón normalized to chondrite.

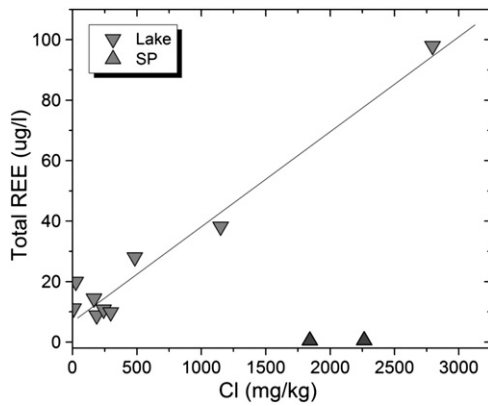


Fig. 9. Total REE concentrations in lake and SP waters against Cl concentrations. A positive linear correlation is observed between total REE and Cl for lake waters. Cl-rich waters discharged by SP springs to the lake enhance the lake salinity. As a consequence, the lake water becomes more reactive with the wall-rocks and sediments and higher quantity of REE are leached.

probably due to the leaching of this magmatic anhydrite, having higher contents in REE compared to the volcanic rocks ($\Sigma\text{REE} = 520$ vs 145 mg/kg).

The AS and lake waters present patterns parallel to the volcanic rocks. Neutral waters have irregular pattern but nevertheless exhibit generally a horizontal profile corresponding to depletion in LREE in

comparison to the volcanic rock. This depletion was already observed by Takano et al. (2004) and explained as a secondary result of the alteration state of the wall rock. LREE being more incompatible than the HREE, they are preferentially lixiviated during the first alteration stages. A positive anomaly in Eu is also observed and could be related to the plagioclase dissolution or redox effect (Wood, 2003). The REE distribution of the gypsum solution (with $\Sigma\text{REE} = 20$ µg/l) show a depletion in LREE as well as in HREE.

The lake shows very variable concentrations in REE (ΣREE from 9 to 98 µg/l) which are correlated to the Cl concentration (25 to 2795 mg/l) of the lake (Fig. 9). The high and low Cl concentrations in the lake correspond to the SP springs periods of discharge to the lake described by Rouwet et al. (2008). However, the low concentrations in REE in SP springs (<0.6 µg/l) do not suggest that these springs are directly feeding the lake with REE. A possible explanation is that when SP springs are discharging water to the lake, the lake salinity increases which makes the waters more reactive with respect to the wall rock and lake sediments. In such periods of SP activity, the REE content of the lake is thus higher than in period of non activity of SP springs.

6. Conclusions

The existence of two distinct aquifers within the El Chichón volcano hydrothermal system is clearly evidenced in this study. AC AT thermal springs located on the SE to W volcano flanks and SP springs from the crater are fed from a shallow aquifer Aq. 1 while springs located on the NW slopes belong to another deeper aquifer

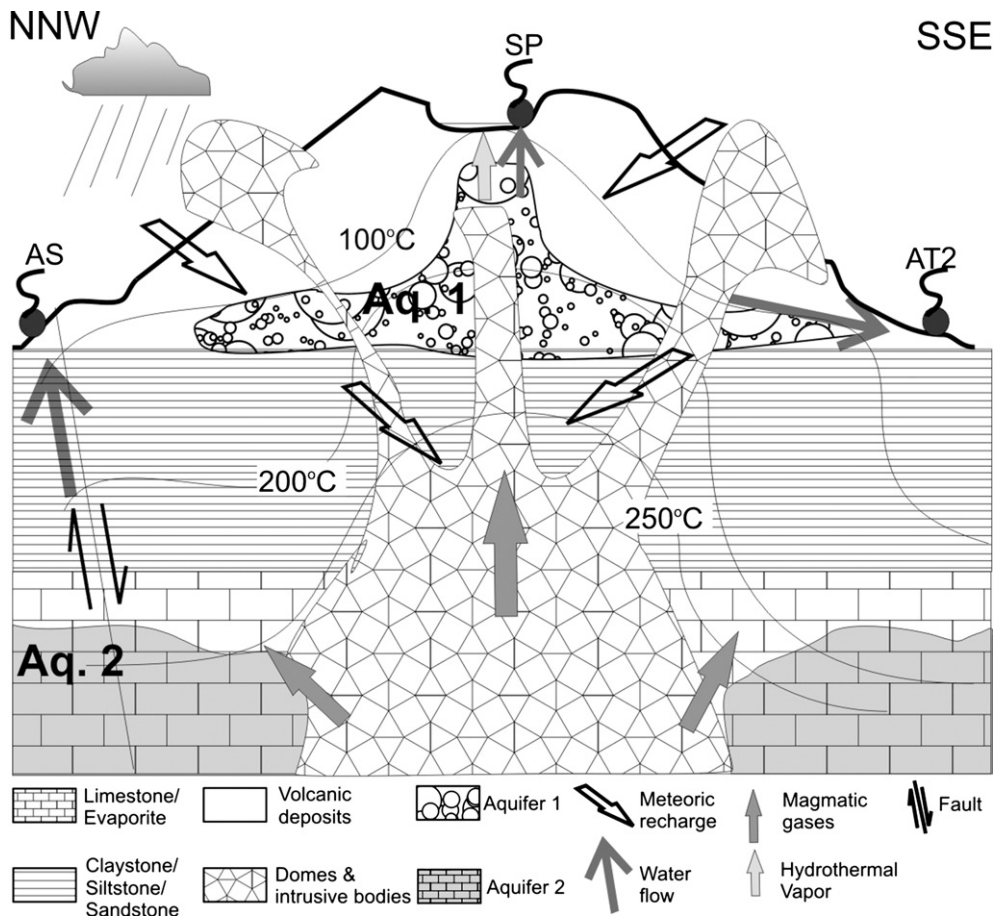


Fig. 10. Schematic NNW-SSE cross-section of El Chichón volcano (not drawn to scale). Aquifer 1 (Aq.1) is situated below the crater and composed of volcanic deposits. Deep magmatic gases rise through the volcanic conduit of the 1982 eruption and condense into Aq.1. making the Aq. 1 waters immature. Aquifer 2 (Aq.2) is located at greater depth in sedimentary rocks (limestone + evaporite) mixed with volcanic rocks related to the NW dome roots and intrusive bodies. Its extent is unknown but could very large due the generalized presence of sedimentary rocks in the area surrounding the volcano. The resurgence of Aq.2 waters is possible due to a fractured zone associated to the Chichón-Catedral Fault and the NW dome collapse structure. Aq. 2 waters represent the deep mature fluid equilibrated at ~230 °C.

Aq. 2. Na/K and K/Mg geothermometers indicate that waters from Aq. 1 are immature, probably due to interaction of ground water with the magmatic gas condensate inside the volcano edifice. Aquifer 2 could represent the deep mature fluid equilibrated at around ~230 °C.

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of AC AT SP waters correspond to the volcanic rocks values, suggesting that Aq. 1 is a volcanic aquifer. Concerning AS ASn waters, Sr isotopic compositions do not directly correspond to that of the rock types observed at El Chichón and are intermediate between volcanic rock and sedimentary rock compositions. Furthermore, AS ASn springs show high concentrations in Sr with low Ca/Sr in comparison to AC AT SP springs. The hypothesis of mixing between waters from a sedimentary aquifer with waters from a volcanic aquifer was considered but does not allow observing those intermediate $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios with so high Sr concentrations in the resulting mixed fluids.

We thus propose the model of two aquifers which are spatially isolated (Fig. 10). Aquifer 1 is constituted of volcanic rocks and located below the crater. This aquifer feeds the SP springs present in the crater and indirectly the lake. Aquifer 2 stands at deeper depth at the bottom of the NW dome. It is constituted of sedimentary rocks (limestone/evaporite) probably mixed with volcanic rocks related to the NW dome roots and intrusive bodies.

The Ca/Sr ratios confirm the distinction of both aquifers and suggest that Aq. 2 waters could be similar to oil waters. The Ca/Sr ratios for Aq. 1 waters are typical of those observed in thermal waters in contact with volcanic rocks. Furthermore, Ca/Sr ratio of Aq. 2 waters could depend on the temperature of equilibration of the water with an assemblage of calcite gypsum/evaporite and strontianite/celestine.

Finally, rare earth elements prevent distinction between aquifers because of their pH dependence. As the acidity in el Chichón springs results from the shallow oxidation of hydrothermal vapor, REE reflect superficial conditions and their enrichment and distribution are related to the leaching of superficial volcanic rocks or pyroclastic deposits. The REE content of the crater lake is correlated to the Cl content of the water. When the lake is fed by SP springs, the lake gets more saline but also richer in REE. With a higher salinity, lake waters are probably more reactive and leach larger quantity of REE coming from the lake sediments. The superficial cold and slightly acid AR waters are the more enriched in REE due to the lixivation of REE rich magmatic anhydrite from the 1982 pyroclastic deposits.

Acknowledgements

This work is a part of the doctoral thesis of the first author. It was supported by the PAPIIT UNAM grant # IN100709. The study was also partially supported by a project with the Federal Mexican Commission of Electricity (CFE) as a part of geothermal exploration of El Chichón volcano (contract no. 9400047770). We thank people from Chapulteango and Ostuacan village for the field assistance. Reviews by F. Goff and S. Inguaggiato were constructive and very useful.

References

- Adams, M.C., 1996. Chemistry of fluids from Ascension #1, a deep geothermal well on Ascension Island, South Atlantic Ocean. *Geothermics* 25, 561–579.
- Andrews, B.J., Gardner, J.E., Housh, T.B., 2008. Repeated recharge, assimilation and hybridization in magmas erupted from El Chichón as recorded by plagioclase and amphibole phenocrysts. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 175, 415–426.
- Banner, J.L., Wasserburg, G.J., Dobson, P.F., Carpenter, A.B., Moore, C.H., 1989. Isotopic and trace element constraints on the origin and evolution of saline groundwaters from central Missouri. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 383–398.
- Birkle, P., Martínez, B.G., Milland, C.P., Eglinton, B., 2009. Origin and evolution of formation water at the Jujo-Tecminoacán oil reservoir, Gulf of Mexico. Part 1: chemical evolution and water–rock interaction. *Appl. Geochem.* 24, 543–554.
- Cañul, R.F., Rocha, V.L., 1981. Informe geológico de la zona geotérmica de “El Chichónal”. Chiapas. Com. Fed. de Electr., Morelia, México. Informe 32–81 38 pp.
- Chaudhuri, S., Broedel, V., Clauer, N., 1987. Strontium isotopic evolution of oil-field waters from carbonate reservoir rocks in Bindley field, central Kansas, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 45–53.
- Connolly, C.A., Walter, L.M., Baadsgaard, H., Longstaffe, F.J., 1990a. Origin and evolution of formation waters, Alberta Basin, western Canada, sedimentary basin. I. Chemistry. *Appl. Geochem.* 5, 375–395.
- Connolly, C.A., Walter, L.M., Baadsgaard, H., Longstaffe, F.J., 1990b. Origin and evolution of formation waters, Alberta Basin, western Canada, sedimentary basin. II. Isotope systematics and water mixing. *Appl. Geochem.* 5, 397–413.
- Duffield, W.A., Tilling, R.I., Cañul, R., 1984. Geology of El Chichón Volcano, Chiapas, Mexico. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 20, 117–132.
- Elderfield, H., Greaves, M.J., 1981. Strontium isotope geochemistry of Icelandic geothermal systems and implications for sea water chemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 2201–2212.
- Faure, G., 1977. Principles of Isotope Geology. John Wiley & Sons.
- Fernandez-Turiel, J.L., Gimeno-Torrente, D., Saavedra-Alonso, J., Martínez-Manent, S., 2005. The hot spring and geyser sinters of El Tatio, Northern Chile. *Sed. Geol.* 180, 125–147.
- García-Palomo, A., Macías, J.L., Espindola, J.M., 2004. Strike-slip faults and K-alkaline volcanism at El Chichón volcano, southeastern Mexico. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 136, 247–268.
- Giammanco, S., Ottaviani, M., Valenza, M., Veschetti, E., Principio, E., Giammanco, G., et al., 1998. Major and trace elements geochemistry in the ground waters of a volcanic area: Mount Etna (Sicily, Italy). *Water Res.* 32, 19–30.
- Giggenbach, W.F., 1988. Geothermal solute equilibria. Derivation of Na–K–Mg–Ca 568 geothermometers. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 2749–2765.
- Goff, F., Wollenberg, H., Brookins, D.C., Kistler, R., 1991. A Sr isotopic comparison between thermal waters, rocks, and hydrothermal calcites, Long Valley Caldera, California. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 48, 265–281.
- Graham, I., 1992. Strontium isotope composition of Rotorua geothermal waters. *Geothermics* 21, 165–180.
- Grimes, S., Rickard, D., Hawkesworth, C., Van Calsteren, P., Browne, P., 2000. The Broadlands-Ohaaki geothermal system, New Zealand: Part 1. Strontium isotope distribution in well BR0-29. *Chem. Geol.* 163, 247–265.
- Gudmundsson, B.T., Arnórsson, S., 2005. Secondary mineral–fluid equilibria in the Krafla and Námafjall geothermal systems, Iceland. *Appl. Geochem.* 20, 1607–1625.
- Ishikawa, H., Ohba, T., Fujimaki, H., 2007. Sr isotope diversity of hot spring and volcanic lake waters from Zao volcano, Japan. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 166, 7–16.
- Jones, D.A., Layer, P.W., Newberry, R.J., 2008. A 3100-year history of argon isotopic and compositional variation at El Chichón volcano. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 175, 427–443.
- Keith, T.E.C., Thompson, J.M., Hutchinson, R.A., White, L.D., 1992. Geochemistry of waters in the Valley of Ten Thousand Smokes region, Alaska. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 49, 209–231.
- Layer, P.W., García-Palomo, A., Jones, D., Macías, J.L., Arce, J.L., Mora, J.C., 2009. El Chichón volcanic complex, Chiapas, México: stages of evolution based on field mapping and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology. *Geofis. Int.* 48, 33–54.
- Lewis, A.J., Palmer, M.A., Sturchio, N.C., Kemp, A.J., 1997. The rare earth element geochemistry of acid-sulphate and acid-sulphate-chloride geothermal systems from Yellowstone National Park, Wyoming, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 695–706.
- Luhr, J.F., Carmichael, I.S.E., Varekamp, J.C., 1984. The 1982 eruptions of El Chichón volcano, Chiapas, Mexico: mineralogy and petrology of the anhydrite-bearing pumices. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 23, 69–108.
- Macías, J.L., Arce, J.L., Garduño-Monroy, V.H., Rouwet, D., Taran, Y., 2010. Estudio de prospección geotérmica para evaluar el potencial del volcán Chichónal, Chiapas. Contrato n° 9400047770 IGF-UNAM-CFE (In Spanish).
- Manea, M., Manea, V.C., 2008. On the origin of El Chichón volcano and subduction of the Tehuantepec Ridge: a geodynamical perspective. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 175, 459–471.
- Mazot, A., Taran, Y.A., 2009. CO₂ flux from the crater lake of El Chichón volcano (México). *Geofis. Int.* 48, 73–83.
- Mazot, A., Rouwet, D., Taran, Y., Inguaggiato, S., Varley, N., 2011. CO₂ and He degassing at El Chichón volcano, Chiapas, Mexico: gas flux, origin and relationship with local and regional tectonics. In: Inguaggiato, S., Shinohara, H., Fischer, T. (Eds.), *Geochemistry of volcanic fluids: a special issue in honor of Yuri A. Taran*. *Bull. Volcanol.* 73, pp. 423–442.
- Michard, A., 1989. Rare earth element systematics in hydrothermal fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 745–750.
- Morton-Bermea, O., Armenta, M.A., Ramos, S., 2010. Rare-earth element distribution in water from El Chichón Volcano Crater Lake, Chiapas Mexico. *Geofis. Int.* 49, 43–54.
- Nixon, G.T., 1982. The relationship between Quaternary volcanism in central Mexico and the seismicity and structure of the subducted ocean lithosphere. *Geol. Soc. Am. Bull.* 93, 514–523.
- Pasternack, G.B., Varekamp, J.C., 1994. The geochemistry of the Keli Mutu crater lakes, Flores, Indonesia. *Geochem. J.* 28, 243–262.
- Pauwels, H., Fouillac, C., Goff, F., Vuataz, F., 1997. The isotopic and chemical composition of CO₂-rich thermal waters in the Mont-Dore region (Massif-Central, France). *Appl. Geochem.* 12, 411–427.
- Pennisi, M., Leeman, W.P., Tonarini, S., Pennisi, A., Nabelek, P., 2000. Boron, Sr, O, and H isotope geochemistry of groundwaters from Mt. Etna (Sicily) – hydrologic implications. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 961–974.
- Peterman, Z.E., Hedge, C.E., Tourtelot, H.A., 1970. Isotopic composition of Sr in seawater throughout Phanerozoic time. *Geochim. Cosmochim. Acta* 34, 105–120.
- Reed, M.H., 1982. Calculation of multicomponent chemical equilibria and reaction processes in systems involving minerals, gases and an aqueous phase. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 513–528.
- Roine, A., 2006. What's new in HSC Chemistry 6.0. Outokumpu research of Finland, Finland.

- Rouwet, D., Taran, Y., Varley, N.R., 2004. Dynamics and mass balance of El Chichón crater lake, Mexico. *Geofis. Int.* 43 (3), 427–434.
- Rouwet, D., Taran, Y., Inguaggiato, S., Varley, N., Santiago, S.J.A., 2008. Hydrochemical dynamics of the “lake–spring” system in the crater of El Chichón volcano (Chiapas, Mexico). *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 178, 237–248.
- Rouwet, D., Bellomo, S., Brusca, L., Inguaggiato, S., Jutzeler, M., Mora, R., et al., 2009. Major and trace element geochemistry of El Chichón volcano hydrothermal system (Chiapas, Mexico) in 2006–2007: implications for future geochemical monitoring. *Geofis. Int.* 48 (1), 55–72.
- Shand, P., Darbyshire, D.P.F., Love, A.J., Edmunds, W.M., 2009. Sr isotopes in natural waters: applications to source characterization and water–rock interaction in contrasting landscapes. *Appl. Geochem.* 24, 574–586.
- Sorey, M.L., Colvard, E.M., 1997. Hydrologic investigations in the Mammoth Corridor, Yellowstone National Park and vicinity, U.S.A. *Geothermics* 26, 221–249.
- Sriwana, T., van Bergen, M.J., Varekamp, J.C., Sumarti, S., Takano, B., Van Os, B.J.H., et al., 2000. Geochemistry of the acid Kawah Putih Lake, Patuha volcano, West Java, Indonesia. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 97, 77–104.
- Stimac, J.A., Goff, F., Counce, D., Larocque, A.C.L., Hilton, D.R., Morgenstern, U., 2004. The crater lake and hydrothermal system of Mount Pinatubo, Philippines: evolution in the decade after the eruption. *Bull. Volcanol.* 66, 149–167.
- Stollenwerk, K.G., 2003. Geochemical processes controlling transport of arsenic in groundwater: a review of adsorption. In: Welch, A.H., Stollenwerk, K.G. (Eds.), *Arsenic in ground water: geochemistry and occurrence*. Kluwer Academic Publishers, Boston, pp. 67–100.
- Takano, B., Fazlullin, S.M., Delmelle, P., 2000. Analytical laboratory comparison of major and minor constituents in an active crater lake. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 97, 497–508.
- Takano, B., Suzuki, K., Sugimori, K., Ohba, T., Fazlullin, S.M., Bernard, A., et al., 2004. Bathymetric and geochemical investigation of Kawah Ijen Crater Lake, East Java, Indonesia. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 135, 299–329.
- Taran, Y.A., Peiffer, L., 2009. Hydrology, hydrochemistry and geothermal potential of El Chichón volcano–hydrothermal system, Mexico. *Geothermics* 38, 370–378.
- Taran, Y., Rouwet, D., 2008. Estimating thermal inflow to El Chichón crater lake using the energy–budget, chemical and isotope balance approaches. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 175, 472–481.
- Taran, Y., Fischer, T.P., Pokrovsky, B., Sano, Y., Armienta, M.A., Macías, J.L., 1998. Geochemistry of the volcano–hydrothermal system of El Chichón Volcano, Chiapas, Mexico. *Bull. Volcanol.* 59, 436–449.
- Taran, Y., Rouwet, D., Inguaggiato, S., Aiuppa, A., 2008. Major and trace element geochemistry of neutral and acidic thermal springs at El Chichón volcano, Mexico. Implications for monitoring of the volcanic activity. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 178, 224–236.
- Tassi, F., Vaselli, O., Capaccioni, B., Macías, J.L., Nencetti, A., Montegrossi, G., et al., 2003. Chemical composition of fumarolic gases and spring discharges from El Chichón volcano, Mexico: causes and implications of the changes detected over the period 1998–2000. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 123, 105–121.
- Tepley, F.J., Davidson, J.P., Tilling, R.I., Arth, J.G., 2000. Magma mixing, recharge and eruption histories recorded in Plagioclase Phenocrysts from El Chichón Volcano, Mexico. *J. Petrol.* 41, 1397–1411.
- Thompson, J.M., 1985. Chemistry of thermal and nonthermal springs in the vicinity of Lassen Volcanic National Park. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 25, 81–104.
- van Hinsberg, V., Berlo, K., Sumarte, S., van Bergen, M., Williams-Jones, A., 2010. Extreme alteration by hyperacidic brines at Kawah Ijen volcano, East Java, Indonesia: II Metasomatic imprint and element fluxes. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 196, 169–184.
- Varekamp, J.C., 2008. The acidification of glacial Lake Caviahue, Province of Neuquen, Argentina. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 178, 184–196 (spec. iss., Volcanic Lakes).
- Varekamp, J.C., Ouimette, A.P., Herman, S.W., Flynn, K.S., Bermudez, A., Delpino, D., 2009. Naturally acid waters from Copahue volcano, Argentina. *Appl. Geochem.* 24, 208–220.
- Vuataz, F., Goff, F., Fouillac, C., Calvez, J., 1988. A strontium isotope study of the VC-1 core hole and associated hydrothermal fluids and rocks from Valles caldera, Jemez Mountains, New Mexico. *J. Geophys. Res.* 93, 6059–6067.
- Williams, A.E., McKibben, M.A., 1989. A brine interface in the Salton Sea Geothermal System, California: fluid geochemical and isotopic characteristics. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 1905–1920.
- Wood, S.A., 2003. The geochemistry of rare earth elements and yttrium in geothermal waters. In: Simmons, S.F., Graham, I. (Eds.), *Volcanic, geothermal, and ore-forming fluids: rulers and witnesses of processes within the earth society of economic geology special publication*, vol. 10, pp. 133–158.
- Wood, S.A., 2006. Rare earth element systematics of acidic geothermal waters from the Taupo Volcanic Zone, New Zealand. *J. Geochem. Explor.* 89, 424–427.



Chloride and Boron behavior in fluids of Los Humeros geothermal field (Mexico): A model based on the existence of deep acid brine

Ruben Bernard ^a, Yuri Taran ^{a,*}, Maddalena Pennisi ^b, Enrique Tello ^c, Alejandro Ramirez ^d

^a Institute of Geophysics, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510 Mexico D.F., Mexico

^b Istituto di Geocronologia e Geochimica Isotopica, Vie Maffi 36, 56125 Pisa, Italy

^c Comision Federal de Electricidad, Volta 20, Morelia, Mexico

^d Universidad Autonoma de Guerrero, Taxco, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 February 2011

Accepted 19 July 2011

Available online 3 August 2011

Editorial handling by A. Vengosh

ABSTRACT

Geothermal field Los Humeros, Mexico, is characterized by a high steam fraction in the well fluids, by extremely high B concentrations in separated water (grams per liter, with a magmatic B signature, $\delta^{11}\text{B} \pm 2\sigma = 0.8 \pm 1.6\text{‰}$), by the absence of correlation between B and Cl concentrations and by positive correlation between B content in separated water and fluid enthalpy. Such behavior is consistent with the existence of moderately acid brine (pH 3–5) at depth with a high B concentration (500–600 mg/kg). In this case a 3 level model can be suggested for Los Humeros: (1) immature, moderately acid brine at depth which is boiling at a temperature $\sim 350^\circ\text{C}$ producing the HCl bearing vapor with a high B content; (2) partial condensation of this vapor at the upper level accompanying water–rock interaction and neutralization; (3) formation of a shallow water dominated aquifer above a lithologic low permeability boundary as has been proposed by other authors. A thermochemical computer code has been used to model boiling of an aqueous fluid at 350°C with 0.1 M of NaCl, 0.05 M of H_3BO_3 and variable amount of HCl (0.001–0.1 M), then a partial condensation of the produced vapor at 250°C and then separation of the steam water mixture at 150°C . Results of simulation are in a qualitative agreement with the observed data.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Los Humeros is a caldera type hydrothermal system located in the eastern part of the Trans Mexican Volcanic Belt (TMVB, Fig. 1). More than 40 deep wells have been drilled here (1000–2800 m from the surface). The most productive wells drain from a two phase reservoir and produce steam for a 40 MW geothermal power plant. The system is composed mainly of a complex mixture of evolved volcanic rocks with different lithology and a subordinate amount of basalts (Verma, 2000). The presence of a large partially solidified magma chamber is suggested at a depth of 7–8 km (Castillo Roman et al., 1991; Verma, 2000). The regional basement is composed of intrusive and metamorphic rocks of Paleozoic age (Arellano et al., 2003). A remarkable feature of the system is the presence of metamorphic limestone and scarn type rocks underlying the volcanic sequences (e.g., Martínez Serrano, 2002). The caldera is located in a semi arid zone with a low recharge potential. A two layer hydrological structure has been proposed for Los Humeros: the upper reservoir filled with water dominated fluid and hydrostatic pressure profile and the lower steam dominated aquifer with a low liquid water fraction and a quasi static pressure

profile (Arellano et al., 2000, 2003; Portugal et al., 2002; Tello, 2005; Gutierrez Negrin and Izquierdo Montalvo, 2010, among others). Because of a high vapor fraction in the fluid (high enthalpy) at the well heads, the separated water generally is highly variable in salinity; variations in Cl content for a well may be orders of magnitude with a mean Cl concentration ~ 50 mg/kg and a maximum of less than 1000 mg/kg (Tello, 1992, 2005; Arellano et al., 2003). The condensed total fluid (vapor + water) at the surface represents an aqueous solution with neutral or slightly alkaline pH, low Cl, variable but low (generally, less than 100 mg/kg) SO_4 , and unusually high B and As contents. One feature which makes this hydrothermal system unique among other high temperature hydrothermal systems is extremely high B concentrations in separated waters (Arellano et al., 2003; Tello, 2005, among others). According to Arellano et al. (2003) and Tello (2005) who, as many other authors, have used the same data set based on the analyses provided by the Mexican Comision Federal de Electricidad (CFE), B concentration in separated water is variable even for a single well and may reach a concentration up to 5000 mg/kg. The other unusual (but not unique) feature is the lack of correlation between Cl and B in Los Humeros hydrothermal fluid. Water dominated hydrothermal systems always demonstrate a strong positive correlation between B and Cl with a Cl/B ratio in a wide range, from ~ 1 for Ngawha, New Zealand (weight ratio, i.e., Ellis and Mahon, 1977)

* Corresponding author. Tel.: +52 55 56224145.

E-mail address: taran@geofisica.unam.mx (Y. Taran).

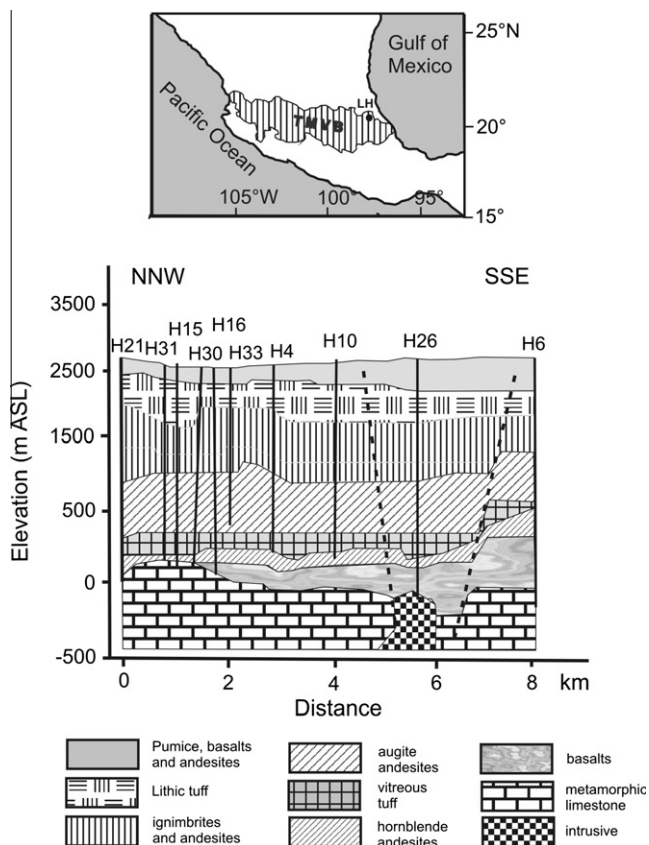


Fig. 1. Location of Los Humeros geothermal field relative to Trans-Mexican Volcanic Belt (TMVB, upper panel) and a simplified SSE-NNW cross-section of Los Humeros (from Arellano et al., 2003) with position and numbers of wells.

to ~1000 for Cerro Prieto, Mexico (i.e., Truesdell et al., 1981). Other hydrothermal systems with no Cl/B correlation (to the authors' knowledge) are The Geysers (USA), Larderello (Italy) and Krafla (Iceland). The Geysers and Larderello produce superheated steam with a high B content (up to 50–100 mg/kg, D'Amore and Truesdell, 1979, 1984; Truesdell et al., 1989). The Krafla system hydrologically is similar to Los Humeros with the steam enriched hot lower reservoir and a water dominated and cooler shallow aquifer (e.g., Arnórsson, 1996). The only difference is that Krafla fluids contain much lower B concentrations (<10 mg/kg). Fluids from some wells at these fields have low (<100 mg/kg) and variable Cl content. The presence of Cl in superheated steam of The Geysers, Larderello and Krafla was attributed by Truesdell et al. (1989) to the boiling of a hypothetical acid Cl bearing brine beneath the steam dominated reservoir. Dissolved molecular HCl is stable at low pH and partitions into the vapor phase (e.g., Simonson and Palmer, 1993).

The aim of this paper is to consider a model which would explain high and variable B concentrations in separated water of Los Humeros well fluids, low and variable Cl concentrations, and lack of Cl/B correlation (Cl/B "decoupling"). The model is based on the hypothetical presence of acid brine in a lower, third reservoir, which is the source of vapor for the upper two phase aquifer of Los Humeros. In this case, the main reason for the observed variability of Cl, B and Cl/B should be the dependence of the partitioning of B into the vapor phase only on temperature, whereas the HCl partitioning depends on both temperature and pH. A computer code is used for quantifying the model.

There have been a number of works for and against the presence of an acid brine at the base of the Los Humeros system, (Tello, 1992, 1997; Verma et al., 1998; Arellano et al., 2003; Izquierdo et al., 2000, 2005, 2009). However, no studies have explained or even discussed

the Cl/B behavior in Los Humeros fluids. Here an attempt is made to show that the observed B/Cl behavior in Los Humeros fluids can be evidence of the presence of an acid solution at the base of the system. There is no detailed discussion of the origin of such a brine and the origin of its acidity (magmatic volatiles, high temperature NaCl hydrolysis or something else), this will be done elsewhere.

2. Boron and chloride in volcanic and hydrothermal fluids

Deep hot hydrothermal fluids from geothermal wells are characterized by a wide range of Cl/B ratios, but they are usually, between 10 and 100 (e.g., Ellis and Mahon, 1977). Generally, B and Cl are well correlated, and all Na/Cl waters discharging within a geothermal field including hot springs and geothermal wells show as a rule a single linear trend indicating a common source of B and Cl (e.g., Arnórsson and Andresdottir, 1995). It can be suggested that in most cases the source of Cl and B in discharging thermal waters has a secondary origin: a hydrothermal solution which homogenizes Cl and B content and whose chemical composition was determined by water rock interaction and a contribution from additional sources like magmatic volatiles, seawater, etc. Some times it could be a combination of two mixing trends, like at Rotourua, New Zealand, geothermal field (Giggenbach and Glover, 1992) or at El Chichon volcano (Taran et al., 2008) indicating mixing of two or more waters originating from different aquifers. The highest B content in geothermal fluid, ~800 mg/kg, and the lowest Cl/B ~1.4 (weight ratio) was reported for the Ngawha geothermal system in New Zealand (Ellis and Mahon, 1977; Sheppard, 1987; Aggarwal et al., 2003). Evaporation processes concentrate B and Cl and other conservative elements in the residual water with little change in their relative amounts. Several plots of Cl/B correlation for fluids of different geothermal systems are shown in Fig. 2a. Fluids from Central America geothermal systems (Zunil, Miravalles, Berlin) have a very similar Cl/B ratio, near 50, whereas fluids from Los Azufres, Mexico, are more enriched in B with Cl/B ~10. A high Cl/B ratio of ~1000 was reported in Cerro Prieto, Mexico, hot hydrothermal system (e.g., Truesdell et al., 1981; not shown on the plot). All the data are plotted for water dominated hydrothermal systems, where wells drain from a one phase reservoir of hot water or from a two phase reservoir with a low steam fraction. The published data on Cl and B concentrations in well fluids of vapor dominated systems are quite limited and available only for The Geysers and Larderello fields. The caldera type Krafla system in Iceland is similar to Los Humeros in respect to the hydrological structure but it differs from the latter by very low B content. The Cl/B plot for these fields based on data by Truesdell et al. (1989) and Arnórsson and Andresdottir (1995) is shown in Fig. 2b. In contrast to water dominated systems, Cl and B concentrations in fluids of The Geysers, Larderello and Krafla are not correlated.

High temperature volcanic gases can be considered as a proxy for the magmatic source contributing to hydrothermal fluids. Some data from andesitic and more evolved arc volcanoes are shown in Fig. 2c. Volcanic gas condensates usually have Cl/B weight ratio >500. Gases from volcanoes with magmas contaminated by crustal material, like Italian volcanoes, are characterized by a higher B content and lower Cl/B ratios (Vulcano, Fig. 2c). It follows from data reported by Goff and McMurtry (2000) and Taran et al. (1995) that Cl/B in volcanic gases correlates well with Cl/B in associated rocks but usually Cl/B in the gas phase is higher than Cl/B in the associated rock. The same is true for thermal waters of Iceland (Arnórsson and Andresdottir, 1995).

3. Boron and chloride in Los Humeros fluids

Several typical analyses of separated water from geothermal wells of Los Humeros are shown in Table 1. These are samples col

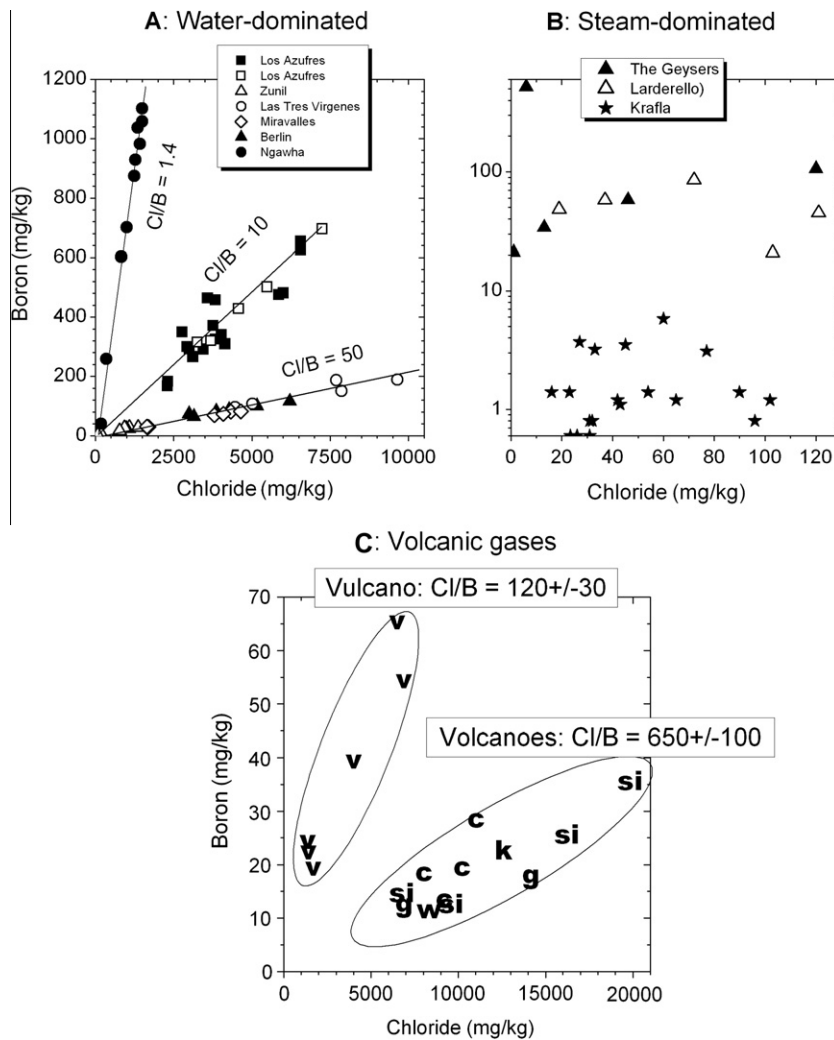


Fig. 2. Cl–B relationships for geothermal fluids (upper panel) and volcanic gases (lower panel). Data for fluids from water-dominated fields (A) are from Arellano et al. (2005) – Los Azufres; this work – Los Azufres; Verma et al. (2006) – Las Tres Virgenes; Marini et al. (2003) – Miravalles; Adams et al. (1990) – Zunil; Tenorio-Mejia et al. (1997) – Berlin; Sheppard (1987) and Aggarwal et al. (2003) – Ngawha. Data for steam-dominated systems and Krafla (B) are from Truesdell et al. (1989) and Arnórsson and Andresdóttir (1995), respectively. C: Volcanoes: v – Vulcano; si – Satsuma Iwojima; k – Kudryavy; c – Colima; w – White Island; g – Galeras. Data for volcanic gases are from Goff and McMurtry (2000), Taran et al. (1995, 2002).

lected in 2006–2007 and analyzed by standard techniques (i.e., Giggenbach and Goguel, 1989). In these samples Cl ranges from 3.2 to 180 mg/kg and B from 214 to 932 mg/kg. The isotopic composition of B varies from +0.3‰ to +1.7‰ with a mean value of 0.8 ± 1.6 (2σ). Details of the B isotope analyses can be found in Pennisi et al. (2000). Note that B isotopic composition does not depend on B concentration. The values of $\delta^{11}\text{B}$ may indicate the magmatic origin of B in Los Humeros fluids (e.g., Palmer and Swihart, 2002; Leeman and Sisson, 2002) but the source of B, a direct contribution from magmatic fluid or leaching from magmatic rocks, is impossible to distinguish.

Data for enthalpies of fluids from individual wells are taken from reports of CFE within the same time period. The enthalpy is a measure of the steam fraction in the reservoir tapped by a well (e.g., Ellis and Mahon, 1977; Nicholson, 1993). For a single phase reservoir filled with liquid water, the enthalpy of the fluid should be close to the enthalpy of liquid water at reservoir temperature. Fluids from wells draining from a steam dominated reservoir should have an enthalpy close to the enthalpy of saturated steam. For example, water at 300 °C has an enthalpy ~ 1350 kJ/kg and saturated vapor ~ 2750 kJ/kg (Keenan et al., 1969). Intermediate values of enthalpy indicate that a given well drains from a two phase reservoir with a

steam fraction that can be estimated if the reservoir temperature is known. The enthalpy can be directly measured using a separator and measuring water and steam flow rates separately, or using a special device like a “James nozzle” (James, 1970; Nicholson, 1993). Enthalpy of geothermal fluids usually is measured with a 5–15% of relative error (e.g., Hirts et al., 1993).

A set of Cl and B concentrations with enthalpies of well fluids when samples were taken is presented in Table 2. Most of the data have already been published. The largest data sets can be found in Tello (1992, 2005), i.e., from the CFE data base. Arellano et al. (2003) used the same data set. The authors’ data are obtained in 2006–2007. A much larger data set can be found in unpublished reports of the CFE. The concentrations of Cl and B in the total fluid (separated steam + separated water) are calculated using data on enthalpies and separation conditions using standard rules (e.g., Nicholson, 1993). Considering relatively high errors in determining the enthalpies and thus, steam fractions, the calculated solute concentrations in total fluid (steam + water), especially at high enthalpies may have relative errors higher than 100%.

Fig. 3a–c demonstrates the Cl–B relationship and relationships between enthalpy of fluids and Cl and B concentrations in separated water. In contrast to correlations observed for fluids of other

Table 1

Selected chemical composition (mg/kg) of separated water from some wells of Los Humeros. Also are shown are enthalpies of fluids and isotopic composition of B in separated water. Samples are collected in 2006–2007.

Well #	H-1	H-2	H-3	H-6	H-32
H (kJ/kg)	1280	2726	2242	2081	2436
pH	8.1	7.5	6.6	7.5	6.9
Na	269	150	168	196	10
K	44	32	28	40	2.0
Ca	1.2	2.0	0.9	0.5	0.0
Mg	0.012	0.08	0.02	0.02	0.007
Li	0.71	0.81	0.49	0.63	0.22
Rb	0.26	0.28	0.21	0.24	0.08
Cs	0.35	0.31	0.29	0.29	0.08
Cl	120	11.1	27	180	3.2
F	6.4	2.0	–	6.9	11
SO ₄	114	89	90	37	16
HCO ₃	361	222	325	203	143 ^a
B	214	295	725	380	932
As	4.7	–	–	–	29
SiO ₂	799	839	900	1000	479
$\delta^{11}\text{B}^b$	-0.2 ± 0.4	0.3 ± 0.5	-1.7 ± 0.4	-1.6 ± 0.4	–

^a The charge balance is partially provided by 46 mg/kg of NH₄.

^b average values (and associated SD) of two independent measurements. The in-run standard deviation of each measurement is lower than 0.5 permil (same analytical design as in Pennisi et al., 2000).

Table 2

Selected data on B and Cl concentrations (mg/kg) and Cl/B weight ratios in separated water and total fluid in well fluids of Los Humeros. Separation pressure ~5–8 bar. Data on the fluid enthalpies are from Tello (2005), Arellano et al. (2003) and reports of Comision Federal de Electricidad (CFE, 2009). U2 and U3 are separators unifying several wells.

Well no.	Cl	B	Cl tot	B tot	Cl/B	H (kJ/kg)
<i>From Tello (2005) and Arellano et al. (2005)</i>						
H1	90	218	57	162	0.41	1179
H3	175	477	42	114	0.37	2242
H7	83	946	12	137	0.088	2441
H8	76	453	28	164	0.17	1981
H9	50	1822	–	–	0.027	2762
H12	41	695	2.2	37	0.059	2634
H13	140	219	94	147	0.64	1332
H15	7	199	0.6	18	0.035	2551
H16	4	402	0.2	16	0.010	2663
H17	24	332	1.0	13	0.072	2661
H18	112	118	53	56	0.95	1747
H19	23	1873	6.6	536	0.012	2141
H20	114	446	4.5	18	0.26	2665
H23	194	167	63	63	0.31	2064
H30	10	1202	0.4	48	0.008	2661
H31	8	420	0.2	11	0.02	2689
H32	27	591	1.1	23	0.046	2663
H34	9	202	1.3	30	0.045	2436
H35	1.4	2929	0.1	115	0.0005	2663
H36	60	3168	2.4	125	0.019	2663
H37	10	1863	0.4	73	0.0054	2663
<i>This study</i>						
H1	120	214	83	148	0.56	1280
H1	120	292	89	216	0.41	1180
H6	101	380	6.6	185	0.27	2081
H7	95	2670	34	129	0.036	2600
H8	120	452	15	197	0.27	2142
H8	76	453	94	147	0.17	1981
H12	74	942	28	164	0.079	2305
H13	140	219	4.3	64	0.64	1332
H32	3.2	932	13	119	0.003	2663
H18	115	500	0.13	37	0.23	1730
U2	111	482	89	216	0.23	2665
U3	90	809	55	240	0.11	2434

(water dominated) geothermal systems (Fig. 2a), no correlation is seen for Los Humeros fluids, similar to data for The Geysers and Larderello steam dominated fields and the Krafla field in Iceland (Fig. 2b). Chloride enthalpy and B enthalpy plots (Fig. 3b and c) for Los Humeros are different. There is no correlation between Cl

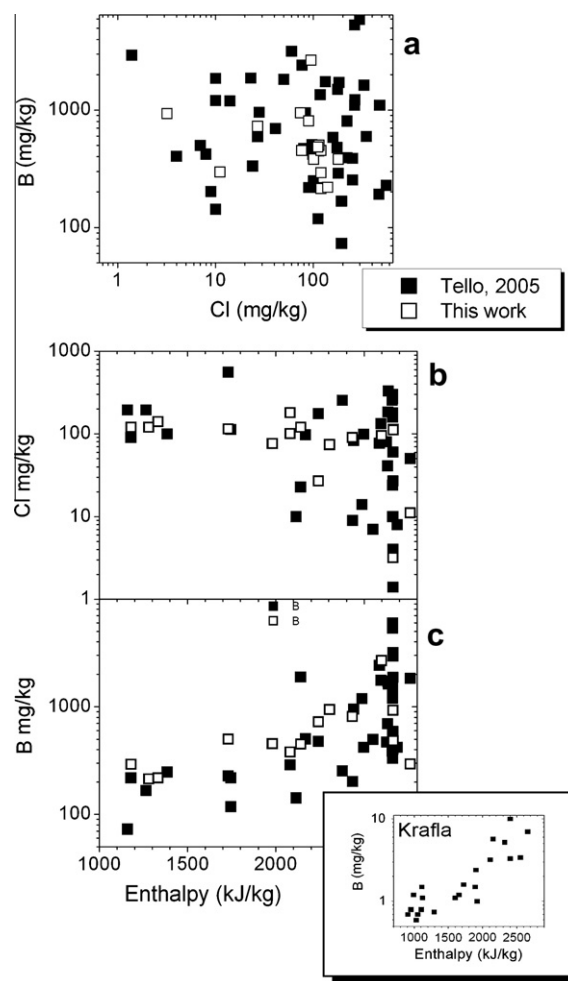


Fig. 3. (a) Cl–B relationship in separated waters from geothermal wells of Los Humeros. (b and c) Cl and B in separated waters as a function of enthalpy of fluids. Inserted is B–enthalpy plot for Krafla geothermal field (modified from Arnórsson and Andresdóttir, 1995).

and enthalpy, and a positive trend can be seen on the B enthalpy plot. A similar positive trend occurs but with much lower concentrations of B, as reported by Arnórsson and Andresdóttir (1995), for the Krafla geothermal system (Fig. 3c, insert). These findings may be interpreted by invoking at least two reasons: (1) different sources of Cl and B in Los Humeros fluids and (2) different behavior of H₃BO₃ and Cl at phase separation (boiling). Metamorphic basement and scarn type rocks of the interface between limestone and magmatic intrusions (Verma, 2000; Arellano et al., 2003; Rocha et al., 2010) at depth would be a possible additional source for B. However, there are two strong arguments against this possibility: (1) The isotopic composition of B is not consistent with a significant contribution from limestone and rather indicates a B originating from leaching a magmatic source (Palmer and Sturchio, 1990; Tonarini et al., 2007). The magmatic dominated setting is also supported by the $\delta^{13}\text{C}$ of CO₂ of about 3.5‰ V PDB and very high, almost mantle ³He/⁴He ratios, higher than 7Ra (Bernard, 2008; Ra = 1.4 × 10⁶, the atmospheric ratio). Some variations observed in the B isotopic composition could be related to isotopic fractionation at boiling; the heavier ¹¹B isotope prefers the vapor phase (Spivack et al., 1990), and this may be a reason for the positive $\delta^{11}\text{B}$ in the fluid of H 2 well (Table 1) with the highest enthalpy (steam fraction) though all values are within analytical error. (2) According to the exploitation characteristics of Los Humeros wells, the main inflow zones are located above the metamorphized

limestone strata, which has a low permeability and is almost unaltered (e.g., Rocha et al., 2010). On the other hand, Cl and B can be transported with vapor to the main vapor dominated aquifer through fractures or through the main upflow zone where the underlying intrusive body cuts the overlying limestone (Arellano et al., 2003; Gutierrez Negrin and Izquierdo Montalvo, 2010) from a lower aquifer as HCl and H₃BO₃. Molecular HCl has a distribution coefficient between vapor and liquid water >1 (Truesdell et al., 1989; Simonson and Palmer, 1993; Palmer et al., 2004), and at high temperature and low pH the equilibrium: H⁺ + Cl = HCl⁰(aq) is shifted to the right (e.g., Simonson and Palmer, 1993; Tagirov et al., 1997). Therefore, the concentration of HCl⁰ is higher in Cl bearing solutions at low pH and consequently, is higher in the vapor produced by boiling of such a solution. The concentration of H₃BO₃ in the vapor phase depends only on temperature and B concentration of the water phase (see below).

4. Distribution of B and Cl between water and steam

Variations in Cl/B in the total fluid and separated water of Los Humeros (Table 2) are most probably related to the existence of the acid brine at depth and a process of phase separation (boiling) with different partitioning of HCl and H₃BO₃ into the vapor phase. Indirect evidence of such a process could be the relationship between enthalpy and chemistry of the separated water shown in Fig. 3. Boron concentrations in the separated water of Los Humeros reach values up to 5000 mg/kg (Table 2, Tello, 2005). However, mean concentration of B in the total fluid (steam + water) is near 150 mg/kg, a value close to B concentrations in the superheated vapor of The Geysers steam dominated field (D'Amore and Truesdell, 1979, 1984; Truesdell et al., 1989). This value (150 mg/kg) may also indicate a high initial vapor fraction at boiling of hypothetical brine.

Concentrations of B and Cl in the vapor phase are governed by the distribution coefficients of H₃BO₃ and HCl between water and vapor. Boric acid is the main species of B in solutions with pH <8. Therefore, concentration of B in the vapor phase at pH <8 depends only on the total B concentration in the liquid phase and distribution coefficient: $K_d^{(B)} = m_{B,v}/m_{B,l}$, where $m_{B,v}$ and $m_{B,l}$ are concentrations of B in vapor and liquid, respectively. As an approximation, temperature dependence of $K_d^{(B)}$ can be expressed as

$$\log K_d^{(B)} = 0.0083t - 3.56 \quad (1)$$

This expression is a best fit for a combination of curves proposed by different authors (Fig. 4a). As it can be seen from Fig. 4a, H₃BO₃ always prefers the liquid phase, but at high temperature, close to critical point, a significant part of the B partitions into the vapor phase (>20% at 350 °C). Concentration of B in the vapor phase as the result of a single step steam separation can be written as:

$$M_{B,v} = m_{B,o} K_d^{(B)} / (K_d^{(B)} Y + Y + 1) \quad (2)$$

where B_o is B concentration in the total fluid (steam + liquid) and Y is the weight fraction of steam in the steam water mixture. This expression is derived from the mass balance for a closed system boiling (e.g., Giggenbach, 1980).

Partitioning of Cl into vapor in significant amount is possible only as HCl. Hydrochloride acid partitioning was experimentally studied by Simonson and Palmer (1993) after finding HCl in superheated steam from geothermal fields The Geysers and Larderello (Truesdell et al., 1989) and discussed in many later studies (see Palmer et al. (2004) for review). Because the concentration of the dissolved HCl in water (HCl⁰) depends on the total Cl concentration and pH, the resulting concentration of HCl in the vapor phase is a

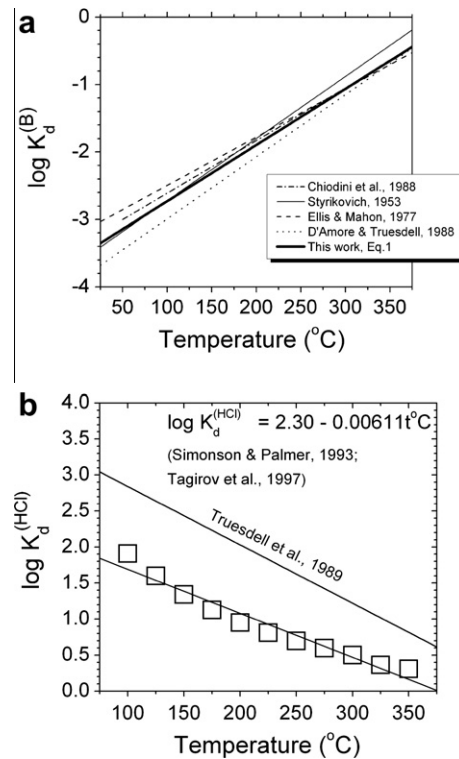


Fig. 4. Temperature dependence of distribution coefficients between vapor and liquid water for boric acid (a) and hydrogen chloride (b). See text for details.

complex function of temperature, pH and Cl of the boiling water and steam fraction (enthalpy) of the formed steam water mixture.

Concentration of Cl in the vapor phase depends on the activity of the total Cl, a_{Cl} , and pH:

$$Cl_v = a_{Cl} K_d^{(HCl)} 10^{\log Ka_{pH}} / (K_d^{(HCl)} Y + Y + 1) \quad (3)$$

Table 3

Input file for the program HSC-7. 0.1 mmol of HCl, 350 °C, 0.1 M NaCl and 0.05 M of H₃BO₃. 40 mmol of CO₂ is added to extend the zone of boiling.

Species	Moles
<i>Vapor phase</i>	
CO ₂ (g)	
HCl (g)	
H ₃ BO ₃ (g)	
HBO ₂ (g)	
NaCl(g)	
H ₂ O(g)	
<i>Aqueous phase</i>	
H ₂ O	55.51
CO ₂ (aq)	0.04
BO ₂ (aq)	
B(OH) ₄ (aq)	
H ₃ BO ₃ (aq)	0.1
H ₂ BO ₃ (aq)	
HBO ₂ (aq)	
H ⁺ (aq)	1.0E-07
OH (aq)	1.0E-07
HCl(aq)	0.0001-0.1
NaCl(aq)	
Na ⁺ (aq)	0.1
Cl (aq)	0.1
HCO ₃ (aq)	

Here $K_d^{(\text{HCl})}$ is the distribution coefficient of HCl between vapor and liquid:

$$K_d^{(\text{HCl})} = m_{\text{HCl,v}}/m_{\text{HCl,l}} \quad (4)$$

and K_a is the constant of association $\text{H}^+ + \text{Cl}^- = \text{HCl}$:

$$K_a = m_{\text{HCl}}/a_{\text{H}^+}a_{\text{Cl}^-} \quad (5)$$

Temperature dependence of $K_d^{(\text{HCl})}$ is shown in Fig. 4b using K_a as was reported by Tagirov et al. (1997) at saturation pressure and data by Palmer et al. (2004).

5. Computer simulation

A direct application of Eq. (3) is difficult because pH and activity of Cl⁻ depend on the vapor fraction: the higher the vapor fraction, the more concentrated the remaining liquid solution. Therefore, the thermodynamic modeling was carried out using a thermochemical computer code HSC 7 (Roine, 2006). A simple composition was taken: a solution of NaCl + H₃BO₃ + CO₂(aq) (0.1 M, 0.05 M and 0.04 M, respectively) with a variable amount of HCl (0.0001–0.1 M). The reason of such a choice for NaCl and H₃BO₃ concentrations is explained in the next section. The dissolved CO₂ is included because the presence of CO₂ provided a range of

steam fractions at given boiling temperature in a narrow range of pressures slightly lower than the saturation pressure for pure water. Table 3 shows the composition of the initial solution and chemical species taken into account by the program. The HSC code computes the multi component, two phase (steam water) equilibrium using the SOLGASMIX program (Eriksson, 1975) that minimizes the total Gibbs free energy of the system and uses an approximation of Pitzer (1995) for calculation of the activity coefficients. The thermodynamic data base of HSC for dissolved species and gases is compiled mainly from the SUPCRT data set (Johnson et al., 1992) as updated by Sverjensky et al. (1997). Data for HCl⁰ in the HSC data base were modified according to Tagirov et al. (1997).

Results at 350 °C are shown in Table 4. Concentrations of B in the vapor phase do not depend on the HCl added to the solution, i.e., on pH of the parent brine. In contrast, the pH of the liquid phase is proportional to the amount of HCl added to the brine and to the fraction of water in the steam–water mixture. Variations in the initial concentration of NaCl from 0.1 M to 1.0 M (not shown) have negligible effect on the HCl concentrations in the vapor phase. The main factor controlling these concentrations at given temperature is the amount of the added HCl or pH of the NaCl brine. Thus, the concentration of B in the vapor phase at given B concentration in the brine depends only on the temperature

Table 4

Results of modeling. Single-step steam separation from a solution (0.1 M NaCl, 0.05 M H₃BO₃, 0.04 M CO₂) at 350 °C with different amount of HCl added and different steam fractions. All concentrations in mg/kg.

Steam fraction Y	HCl ⁰ (aq)	B(aq)	HCl(v)	B(v)	pH	(Cl/B) _v weight	H (kJ/kg)
<i>0.1 mmol HCl</i>							
0.90	1.4	2192	3.9	356	5.83	0.001	2478
0.88	1.4	1998	3.9	346	5.56	0.001	2455
0.83	1.4	1739	3.9	292	5.47	0.001	2409
0.74	1.4	1426	4.3	238	5.35	0.002	2335
0.60	1.8	1134	4.6	184	5.20	0.002	2209
0.45	1.8	864	5.3	151	5.06	0.003	2071
0.33	2.1	745	6.0	130	4.97	0.004	1968
0.26	2.1	691	6.4	119	4.91	0.005	1898
0.20	2.5	648	6.7	108	4.87	0.006	1850
<i>1 mmol HCl</i>							
0.90	13.1	2192	38	356	4.83	0.01	2478
0.88	13.5	1998	38	335	4.58	0.01	2455
0.83	13.8	1750	40	292	4.47	0.01	2414
0.74	14.5	1426	42	238	4.35	0.02	2335
0.60	16.3	1134	47	184	4.20	0.02	2209
0.45	18.4	864	52	151	4.07	0.03	2075
0.34	20.2	745	58	130	3.98	0.04	1972
0.26	21.6	691	63	119	3.92	0.05	1898
0.20	23.0	648	66	108	3.88	0.06	1850
<i>10 mmol HCl</i>							
0.91	131	2192	72	356	3.83	0.09	2481
0.88	134	1998	76	335	3.56	0.11	2454
0.83	138	1750	83	292	3.48	0.12	2412
0.75	146	1426	95	238	3.35	0.16	2338
0.61	162	1134	121	184	3.21	0.24	2212
0.45	183	864	157	151	3.07	0.34	2078
0.34	202	745	193	130	2.98	0.43	1971
0.26	217	691	221	119	2.92	0.49	1905
0.20	230	648	376	108	2.88	0.61	1852
<i>100 mmol HCl</i>							
0.91	1308	2192	3829	356	2.84	0.9	2483
0.88	1329	1998	3829	335	2.58	1.0	2460
0.84	1368	1750	3935	292	2.50	1.2	2427
0.77	1432	1426	4112	238	2.40	1.5	2359
0.65	1597	1134	4538	184	2.28	2.1	2248
0.49	1772	864	5105	151	2.14	3.0	2111
0.37	1978	745	5707	130	2.05	4.0	1998
0.28	2152	691	6168	119	1.99	4.9	1921
0.20	2287	648	6558	108	1.95	5.5	1871

of boiling and variations in the B concentration of the brine, whereas the concentration of HCl in the vapor phase at given temperature depends on the pH of the Na–Cl brine.

6. Application to Los Humeros

Arellano et al. (2003) developed a “two level” model of the Los Humeros geothermal system. They assumed that a hot (>300 °C) vapor dominated reservoir underlies a water dominated aquifer with a lithologic boundary (low permeable altered tuffs) separating the reservoirs. It can be assumed also that this vapor is derived from deeper brine with unknown salinity; this brine should underlie the limestone horizon, and vapor rises to the vapor dominated reservoir above the limestone layer through fractures or more permeable contacts between limestone and intrusive bodies (Fig. 1). Boron concentrations in the brine can be estimated to be about 4–5 times greater than the mean B concentration in the total fluid sampled from wells of Los Humeros. With a value of ~100–150 mg/kg B in the total fluid, the concentration of B in the brine should be ~500–600 mg/kg. The reason for such a suggestion is that the distribution coefficient of B between vapor and liquid at 350 °C is ~0.2 (Eq. (1); Fig. 4a), and the thermal fluid tapped by geothermal wells was initially a pure vapor formed after liquid phase separation (Arellano et al., 2003). It is assumed also that the brine is acid with a pH that promotes the partitioning of HCl into the vapor. This vapor partially condenses and neutralizes during interaction with the wall rocks. It follows from Table 4 that depending on the steam fraction during primary boiling at 350 °C, the calculated concentrations of B in the vapor varies between about 100–300 mg/kg which is close to the range of B concentrations determined in the total fluid (Table 2).

Such a model for the Los Humeros geothermal system can be supported by comparison of the chemistry of separated water from geothermal wells (Fig. 3) and the simulated B and Cl concentrations in a process that can be called “stochastic”. In the model, the concentrations of B in the vapor phase vary from about 100 to 300 mg/kg and depend on the steam fraction during the initial boiling (single step steam separation) at 350 °C. A random series of B concentrations can be generated in the vapor phase after first boiling within this interval (100–300 mg/kg) using uniform or any other distribution. Another uncontrolled and independent process is condensation of this vapor in the upper productive aquifer. Again a random series of steam fractions (enthalpies) can be generated for the final fluid that is assumed to be tapped by wells. Then, a value of the enthalpy will correspond to a value of the B concentration. After “separation” of this fluid with the given enthalpy and B concentration at 150 °C a series of B concentrations in the separated water can be calculated. This virtual process corresponds to the real fluid separation using cyclone separators at the Los Humeros field for producing dry steam. If the concentration of HCl⁰ in the parent solution were constant, the Cl and B behavior in the vapor phase would be similar. However, the acidity of the parent solution decreases as HCl partitions into vapor, and additionally, the acidity of the parent solution can vary due to different internal reasons, such as the local degree of neutralization of wall rocks and a local injection of magmatic fluid. Chloride in the derived fluid, according to the model, is controlled by both variations in pH of the brine and variations in the fraction of the produced vapor phase. The “stochastic” simulation of the Cl behavior in the steam water mixture of the upper steam dominated reservoir is generally the same as for B but by considering an additional random variable, pH of the boiling deep brine. The range of pH variations is chosen between 2 and 5 which approximately corresponds

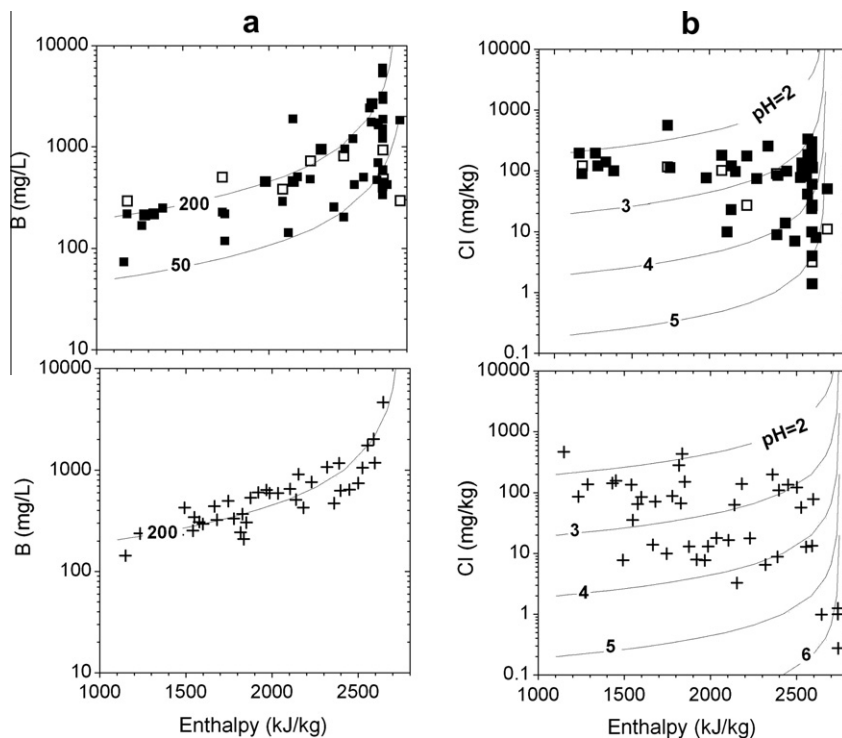


Fig. 5. (a) Upper panel is the observed data (same as Fig. 3c). The lower panel shows result of “stochastic” simulation of water separation at 150 °C from a fluid of different enthalpies and a random concentration of B in the total fluid (100 mg/kg < B < 300 mg/kg). Theoretical lines (Eq. (6)) correspond to constant B concentration in total fluid (50 and 200 mg/kg on the upper panel and 200 mg/kg on the lower panel). (b) Upper panel is the observed data for Cl–enthalpy relationship in separated water (same as Fig. 3b). The lower panel shows results of simulation with random pH of the parent brine (2 < pH < 6) and condensation with the random steam fraction (enthalpy). Theoretical lines correspond to HCl concentrations in initial vapor at different pH (numbers on line). See text for more details.

to the concentration range of Cl in the total fluid (~ 1 –100 mg/kg, see Table 4). The corresponding Cl concentration in the vapor separated from brine at 350 °C was calculated as $\log C_{\text{Cl}}$ (mmol/kg) = 4 pH (best fit of the results of modeling, Table 4).

Results of simulation and the observed data are shown in Fig. 5. The observed Cl and B behavior as a function of the fluid enthalpy are the same as in Fig. 3b and c. Similarity between observed and simulated data for B (upper and lower panels of Fig. 5a, respectively) is consistent with the proposed physical model in which B is produced by the “initial” boiling at depth including the assumption of the initial B concentration and temperature of boiling. The scattering of modeled data points (Fig. 5a, lower panel) is provided by the presumed random distribution of B concentrations in the initial vapor. A line shown in the same plot corresponds to a constant B concentration of 200 mg/kg in the initial 350 °C vapor, $m_{\text{B},0}$. This line is derived from the mass balance at a single step separation of a steam–water mixture at 150 °C:

$$m_{\text{B},w} = m_{\text{B},0} / (K_d^{(\text{B})} y + 1) \quad (6)$$

where $m_{\text{B},w}$ is B concentration in separated water and other notation as for Eq. (1).

Two theoretical lines with initial B concentrations of 50 and 200 mg/kg are shown on the upper panel of Fig. 5a. Therefore, it could be suggested that the observed scattering in B concentrations could be caused by non controlled variations in the initial B concentration in the “parent” vapor. In turn, these initial variations should be the result of variations in both vapor fraction and temperature of boiling at depth.

The simulated Cl enthalpy behavior is even more scattered than that observed in separated water of Los Humeros (Fig. 5b). It should be repeated that Cl concentration in the vapor separated from the brine almost does not depend on the total Cl in the range 0.1–1 M NaCl. Therefore, it is impossible to predict the salinity of this hypothetical brine from the model, only its B content. Again, theoretical lines corresponding to different pHs of boiling brine are shown on both panels of Fig. 5b.

Temperature of boiling can be one more variable controlling B and HCl concentrations in the vapor phase. At lower temperatures the concentrations decrease and vice versa. A gentle range of random variations in the temperature ($\pm 5^\circ$) gives the same pattern for B enthalpy behavior and virtually does not affect the Cl enthalpy relationship (not shown on plots). The behavior of the system at temperatures close to critical point (374 °C for pure water and ~ 400 °C for a brine with salinity of 0.5 M of NaCl, Bischoff and Rosenbauer, 1988) is more complicated and beyond of the scope of this study.

7. Discussion

7.1. Limitations of the model and other potential processes responsible for B–Cl decoupling

The model for the Cl–B behavior in Los Humeros fluids is consistent with the presence of an acid Na–Cl solution (brine) beneath the productive aquifer. This is the simplest model based on the single step (closed system) boiling of a NaCl + H₃BO₃ solution of variable pH. The addition of other components to the solution will not modify the main results of the modeling because (i) Cl and H₃BO₃ are not redox dependent and (ii) their partition to vapor depends by definition only on concentrations in the solution and pH for Cl. An application of a more complicated mechanism of phase separation such as multi step boiling condensation or a Rayleigh mechanism requires more sophisticated calculations which it seems will not change the main result on the final Cl–B decoupling for boiling acid solutions. Much more interesting is a question

about whether or not other natural processes may exist producing aqueous fluids within a single hydrological system with the resulting independent behavior of Cl and B. Any binary mixing will result in a mixing line. Ternary mixing with meteoric water as one of the endmembers (zero concentrations of both Cl and B) will result in compositions limited by two binary mixing lines, confined in a mixing triangle like data for Rotorua, New Zealand (Giggenbach and Glover, 1992). An apparent Cl–B decoupling can show mixing of more than two fluids from different sources but with at least one of the endmembers having an exotic composition—very high B and very low Cl. It could be, for example, mixing of seawater, meteoric water and a solution of H₃BO₃. Therefore, this mixing mechanism seems to be improbable for Los Humeros fluids.

However, there is still no direct evidence for the existence of an acidic brine at Los Humeros. Core and cutting samples from some deep wells do not show acidic alteration (Izquierdo et al., 2005, 2009), though Flores et al. (2010) reported pyrophyllite in cores of the deep H 43 well that discharges a high enthalpy fluid, and its separated water (<5 wt.%) has a pH 4–5. There are no wells at Los Humeros producing acid Cl–SO₄ waters like some wells at Miravalles, Costa Rica (Marini et al., 2003) or Tatun, Taiwan (Ellis and Mahon, 1977). Izquierdo et al. (2005) have suggested that low pH in some wells of Los Humeros is a result of exploitation and re-injection due to H₂S oxidation or, as an alternative, direct injections of magmatic volatiles into the system. The reinjection and oxidation of H₂S (by dissolved O₂) hypothesis contradicts to the very low SO₄ concentrations in separated waters of Los Humeros. The injection of magmatic fluids cannot be excluded; however this hypothesis requires an explanation for the high B content in the resulting hydrothermal fluid. On the other hand, the injection could occur into a lower water dominated aquifer containing high salinity and high B brine resulting in lowering the pH of this brine.

One more mechanism for the irregular B enrichment of fluids cannot be excluded. In zones of dry superheated vapor B can precipitate as boric acid, H₃BO₃ (sassolite), at temperatures <170 °C, as metaborate, HBO₂, at >170 °C (e.g., Arnovitz and Grew, 2002) or complex borates. Precipitation–sublimation of these B compounds may control B concentration in hydrothermal vapor. This mechanism requires a primary source of B and has too many uncertainties to be applied to Los Humeros.

7.2. Sources of boron in Los Humeros fluid

According to the model, the source of B in well fluids of Los Humeros is a hot (≥ 350 °C) acidic brine beneath the main productive reservoir with a B content not less than 500 mg/kg and unknown Cl concentration. Natural hydrothermal solutions have B concentrations from 1 to 10 mg/kg in fluids from basaltic aquifers of Iceland (Arnósson and Andresdóttir, 1995), high concentrations, >100 mg/kg, in fluids from aquifers composed of sedimentary and metamorphic rocks (Larderello, Italy; The Geysers, California; Ngahwa, New Zealand) or of dacite rhyolite volcanic rocks (Los Azufres, Mexico). The highest B content, up to 1000 mg/kg, was reported for the Ngawha geothermal field in New Zealand (Sheppard, 1987; Aggarwal et al., 2003). Aggarwal et al. (2003) suggested a main source of B in Ngawha to be the greywacke wall rocks and the reason for such a high B concentrations (up to 1000 mg/kg) to be a low water/rock ratio deduced from the high O isotope shift (+11‰) of deep water relative to the local meteoric water. Leeman et al. (2005) reported up to 240 mg/kg B in condensates of 300 °C volcanic vapors from Vulcano, Italy. They interpreted these values as the result of mixing of a magmatic endmember with ~ 70 mg/kg of B and vapor derived from boiling of a modified seawater hot brine that was in contact with B enriched Vulcano rhyolites and trachytes at low fluid/rock ratio. The observed high B content in

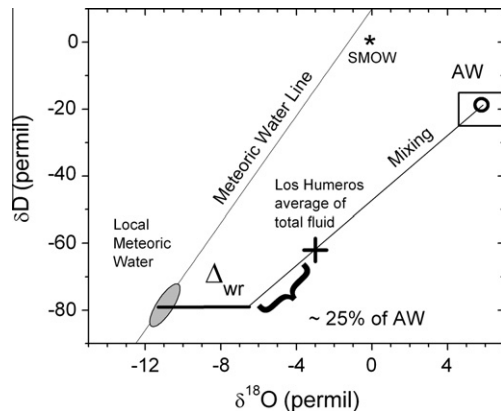


Fig. 6. Generalized δD – $\delta^{18}O$ diagram for Los Humeros (LH) thermal fluid. AW – “andesitic water” box (Taran et al., 1989; Giggenbach, 1992); Δ_{wr} is the O isotopic shift due to water–rock interaction; SMOW – Standard Mean Ocean Water. Data for local meteoric water and average isotopic composition of LH fluid are from Tello (1992, 2005), Verma et al. (1998), Arellano et al. (2003) and Bernard (2008).

Los Humeros fluids (100–150 mg/kg in the total fluid from geothermal wells or ≥ 500 mg/kg in the hypothetical parent brine) may also be the result of mixing of magmatic fluid from the deep magmatic chamber, the heat and fluid source for the system, and leaching of wall rocks of the deep aquifer at a low fluid/rock ratio. According to Arellano et al. (2003), Tello (2005) and Bernard (2008), the O isotopic composition of Los Humeros fluid shows a large positive shift from the meteoric water line (up to +7‰) indicating a low water/rock ratio. A direct magmatic contribution from the magmatic chamber is also evident taking into account high $^3He/^4He$ ratios (7.5Ra, Bernard, 2008), “magmatic” $\delta^{13}C$ of CO_2 ($\sim 3\%$) and a significant deuterium isotopic shift of hydrothermal fluid ($\sim 60\%$ instead of $\sim 75\%$ of the local meteoric water; Arellano et al., 2003; Tello, 2005; Bernard, 2008).

7.3. Magmatic contribution and a possible concentration of chloride in deep brine

A generalized plot δD vs. $\delta^{18}O$ for fluids of Los Humeros is shown in Fig. 6. According to data from Verma et al. (1998), Arellano et al. (2003), Tello (2005) and Bernard (2008), the total fluid (steam + water) is characterized by average $\delta D \sim 62\%$ and $\delta^{18}O \sim 3\%$. These values should be close to the isotopic composition of the parent fluid because at such high temperatures isotopic fractionation between liquid water and vapor is negligible. Isotopic composition of local meteoric water at this elevation (~ 3000 m above sea level) is $\delta D \sim 80\%$ and $\delta^{18}O \sim 11\%$ (Verma et al., 1998; Tello, 1992; Bernard, 2008). Magmatic fluid could be the main contributor of Cl to the system. If this magmatic fluid is similar to a typical magmatic fluid in subduction zones, its water should have an isotopic composition close to that of “andesitic water” (Taran et al., 1989; Giggenbach, 1992), i.e. $\delta D \sim 20\%$ and $\delta^{18}O \sim +6\%$, and Cl content close to that of seawater (~ 1 mol% or $\sim 20,000$ mg/kg). If so, the Los Humeros fluid has approximately 25% of “andesitic water” (Fig. 6) and correspondingly ~ 5000 mg/kg of chloride. Note that the Cl/B ratio in this case is ~ 10 , exactly as in Los Azufres deep thermal fluid (Fig. 2a), 300 km to west.

8. Conclusions

Geothermal fluids from Los Humeros geothermal field, Mexico are characterized by a low (<1) and extremely variable Cl/B weight ratio and very high B concentrations in separated water (g/L). Isotopic composition of B ($0.8 \pm 1.6\%$) suggests its magmatic origin,

though sedimentary origin cannot be ruled out. A similar Cl B “decoupling” is shown in steam dominated hydrothermal systems Larderello, Italy, The Geysers, USA and Krafla, Iceland. The latter is characterized by a hydrological structure similar to Los Humeros and, like Los Humeros, produces dry steam and a steam water mixture. However, high concentrations of B in well fluids have been reported only for Los Humeros.

To explain the unusual behavior of Cl and B in well fluids of Los Humeros a model is proposed which invokes the existence of a deep acid brine boiling at a temperature $\sim 350^\circ C$ producing H_3BO_3 and HCl bearing vapor that condenses and neutralizes at an upper level where it is tapped by wells. The model is based on the difference in thermodynamic properties of the dissolved H_3BO_3 and HCl; partitioning of B to vapor depends only on temperature, whereas partitioning of HCl to vapor depends on the temperature and pH of the boiling brine.

This process was modeled using a thermochemical computer code and an approximation of single step steam separation at depth. The hypothetical brine, according to calculations, should have B concentration near 500–600 mg/kg; however, the Cl content of the parent brine is not constrained by the model. Concentration of HCl in the vapor phase in the model depends only on the pH of the boiling solution in the range of 0.1–1 M of NaCl.

In order to compare results of modeling and the observed data for Los Humeros a “stochastic” simulation was applied where steam fractions at boiling of the brine in the lower reservoir, liquid fractions at condensation of steam in the upper reservoir and pH of the brine were assessed as random variables with uniform distribution. Results of modeling in terms of B enthalpy and Cl enthalpy relationships showed qualitative and even semi quantitative agreement with the observed Cl/B ratios and relationships between the chemistry and enthalpy of fluids.

Discussion of other processes which potentially could be responsible for the decoupling of Cl and B in natural hydrothermal fluids has showed that mixing of waters of different origin cannot be responsible for such behavior. Therefore, the presence of a lower aquifer filled with hot fluid enriched in B (500–600 mg/kg) with a variable pH of 3–5 is a probable situation explaining not only Cl B behavior but some other features of this geothermal field.

Assuming only a magmatic source of Cl in the Los Humeros parent thermal solution and taking into account the water isotopic composition of well fluids it can be speculated that the parent brine of Los Humeros has ~ 5000 mg/kg Cl with a Cl/B ratio ~ 10 , similar to thermal fluids of Los Azufres, located within the same Trans Mexican Volcanic Belt 300 km to west.

Acknowledgements

This paper is a part of PhD thesis of the first author. The study was supported by grants from CONACyT, Mexico, # 45897 and PAPIIT UNAM # IN100709. We thank W. Leeman and two anonymous referees for helpful comments. The patience and insistence of the editor Dr. A. Vengosh are greatly appreciated.

References

- Adams, A., Goff, F., Trujillo, P.E., Counce, D., Medina, V., Archuleta, J., Dennis, B., 1990. Hydrogeochemical Investigations in Support of Well Logging Operations at the Zunil Geothermal Field, Guatemala. Los Alamos National Laboratory Report 008930.
- Aggarwal, J.K., Sheppard, D., Mezger, K., Pernicka, E., 2003. Precise and accurate determination of boron isotope ratios by multiple collector ICP-MS: origin of boron in the Ngawha geothermal system, New Zealand. Chem. Geol. 199, 331–342.
- Arellano, V.G., García, A.G., Barragán, R.M., Izquierdo, G., Aragón, A.A., 2000. Distribución inicial de presión y temperatura del campo geotérmico de Los Humeros, Puebla. Bull. Instituto de Investigaciones Electricas 24 (4), 169–177.

- Arellano, V.M., Garcia, A., Barragan, R.M., Izquierdo, G., Aragon, A., Nieva, D., 2003. An updated conceptual model of Los Humeros geothermal reservoir (Mexico). *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 124, 67–88.
- Arellano, V.M., Torres, M.A., Barragan, R.M., 2005. Thermodynamic evolution of the Los Azufres, Mexico, geothermal reservoir from 1982 to 2002. *Geothermics* 34, 592–616.
- Arnórsson, S., 1996. Geothermal systems in Iceland: structure and conceptual models. 1 High-temperature areas. *Geothermics* 24, 561–602.
- Arnórsson, S., Andrésdóttir, A., 1995. Processes controlling the distribution of boron and chlorine in natural waters in Iceland. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 4125–4146.
- Arnovitz, L.M., Grew, E.S., 2002. Mineralogy, petrology and geochemistry of boron: an introduction. *Rev. Mineral.* 33, 1–40.
- Bernard, R., 2008. Isotopos de H, O, He, C and N en fluidos hidrotermales del Cinturon Volcanico Mexicano. M.S. Thesis, Posgrado de Ciencias de la Tierra, UNAM, 157 p.
- Bischoff, J.L., Rosenbauer, R.J., 1988. Liquid–vapor relations in the critical region of the system NaCl–H₂O from 380 to 414 °C: a refined determination of the critical point and two phase boundary of seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 2121–2126.
- Castillo-Roman, J., Verma, S.P., Andaverde, J., 1991. Modelacion de temperaturas bajo la caldera de Los Humeros, Puebla, Mexico, en terminos de profundidad de la camara magmatica. *Geofis. Internat.* 30, 149–172.
- CFE, 2009. Comportamiento geoquímico del campo geotermico Los Humeros, Puebla, hasta 2009. Comision Federal de Electricidad, Unpublished Report # DEX-DGO-HU-02/10.
- D'Amore, F., Truesdell, A.H., 1979. Models for steam chemistry at Larderello and the Geysers. In: *Proc. 5th Workshop Geothermal Res. Ing.*, Stanford, pp. 283–297.
- D'Amore, F., Truesdell, A.H., 1984. Helium in the Larderello geothermal fluid. *Geothermics* 3, 227–239.
- Ellis, A.J., Mahon, W.A.J., 1977. *Chemistry and Geothermal Systems*. Academic Press, New York.
- Eriksson, G., 1975. Thermodynamic studies of high-temperature equilibria XII. SOLGASMIX, a computer program for calculation of equilibrium compositions in multiphase systems. *Chem. Scripta* 8, 100–103.
- Flores, M., Ramirez, M., Tovar, R., Sandoval, F., 2010. The Neutralization of acid fluids: an alternative of commercial exploitation wells on Los Humeros geothermal field. In: *Proc. World Geothermal Congress, Bali, Indonesia*.
- Giggenbach, W.F., 1980. Geothermal gas geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 2021–2032.
- Giggenbach, W.F., 1992. Isotopic shift in waters from geothermal and volcanic systems along convergent plate boundaries and their origin. *Earth Planet. Sci. Lett.* 113, 495–510.
- Giggenbach, W.F., Glover, R.B., 1992. Tectonic regime and major processes governing the chemistry of water and gas discharges from the Rotopua geothermal field, New Zealand. *Geothermics* 21, 121–140.
- Giggenbach, W.F., Goguel, R.L., 1989. Collection and Analysis of Geothermal and Volcanic water and Gas Discharges. Report No. CD 2401, Department of Scientific and Industrial Research, Petone, New Zealand.
- Goff, F., McMurtry, C., 2000. Tritium and stable isotopes of magmatic waters. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 97, 347–396.
- Gutiérrez-Negrin, L.C.A., Izquierdo-Montalvo, G., 2010. Review and update of the main features of the Los Humeros geothermal field, Mexico. In: *Proc. World Geothermal Congress 2010, Bali, Indonesia*, 25–29 April, 2010.
- Hirts, P., Lovekin, J., Buck, C., Adams, M., 1993. Enthalpy and mass flowrate measurements for two-phase geothermal production by tracer dilution techniques. In: *Proc. 18th Workshop on Geothermal Reservoir Engineering*, Stanford, pp. 17–27.
- Izquierdo, G., Arellano, V.M., Aragón, A., Martínez, I., 2000. Fluids acidity in the Los Humeros Geothermal reservoir, Puebla, Mexico. In: *Proc. World Geothermal Congr., Kyushu-Tohoku*, pp. 1301–1306.
- Izquierdo, G., Gutierrez-Negrin, L.C.A., Aragon, A., 2009. Considerations on the origin of acid fluids in Los Humeros geothermal field, Pue, Mexico. *Geotherm. Resour. Council Trans.* 33, 59–62.
- Izquierdo, G., Portugal, E., Arellano, V., Aragon, A., 2005. The Los Humeros geothermal field: on the acidity of fluids. In: *Proc. World Geothermal Congr. 2005, Antalya, Turkey*, 24–29 April, 2005.
- James, R., 1970. Factors controlling borehole performance. *Geothermics* 2, 1502–1515.
- Johnson, J.W., Oelkers, E.H., Helgeson, H.C., 1992. SUPCRT 92: a software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species and reactions from 1 to 5000 bars and 0 to 1000 °C. *Comput. Geosci.* 18, 899–947.
- Keenan, G.H., Keyes, F.G., Hill, P.G., Moore, J.G., 1969. *Steam Tables*. John Wiley and Sons, NY.
- Leeman, W.P., Sisson, V.B., 2002. Geochemistry of boron and its implications for crustal and mantle processes. In: Grew, E.S., Arnovitz, L.M. (Eds.), *Boron: Mineralogy, Petrology and Geochemistry*. *Rev. Mineral.*, vol. 33, pp. 645–708.
- Leeman, W.P., Tonarini, S., Pennisi, M., Ferrara, G., 2005. Boron isotopic variations in fumarolic condensates and thermal waters from Vulcano Island, Italy: implications for evolution of volcanic fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69 (1), 143–163.
- Marini, L., Yock-Fung, A., Sanchez, E., 2003. Use of reaction path modeling to identify the processes governing the generation of neutral Na–Cl and acidic Na–Cl–SO₄ deep geothermal liquids at Miravalles geothermal system, Costa Rica. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 128, 363–387.
- Martínez-Serrano, R.G., 2002. Chemical variations in hydrothermal minerals of the Los Humeros geothermal system. *Geothermics* 31, 579–612.
- Nicholson, K.N., 1993. *Geothermal Fluids. Chemistry and Exploration Techniques*. Springer-Verlag.
- Palmer, M.R., Sturchio, N.C., 1990. The boron isotope systematics of the Yellowstone National Park (Wyoming) hydrothermal system: a reconnaissance. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 2811–2815.
- Palmer, M.R., Swihart, G.H., 2002. Boron isotope geochemistry. An overview. *Rev. Mineral.* 33, 709–744.
- Palmer, D.A., Simonson, J.M., Jensen, J.P., 2004. Partitioning of electrolytes to steam and their solubilities. In: Palmer, D.A., Fernández-Prini, R., Harvey, A.H. (Eds.), *Steam. Aqueous Systems at Elevated Temperatures and Pressures: Physical Chemistry in Water, Steam and Hydrothermal Solutions*, pp. 410–438.
- Pennisi, M., Leeman, W.P., Tonarini, S., Nabelek, A., Pennisi, P., 2000. Boron, Sr, O, and H isotope geochemistry of groundwaters from Mt. Etna (Sicily)—hydrologic implications. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 961–974.
- Pitzer, K.S., 1995. *Thermodynamics*, third ed. McGraw-Hill.
- Portugal, E., Izquierdo, G., Barragán, R.M., Romero, B.I., 2002. Hydrodynamic model of Los Humeros geothermal field, Mexico, based on geochemical, mineralogical and isotopic data. *Geofis. Internat.* 41, 415–420.
- Rocha, S., Ramirez, G., Jimenez, E., Pulido, C., 2010. Results of geological-geophysics drilling of the well H-43, geothermal filed Los Humeros, Pue, Mexico. In: *Proc. World Geothermal Congr. 2010, Bali, Indonesia*, pp. 1–11.
- Roine, A., 2006. *HSC Chemistry*. <www.outotec.com>.
- Sheppard, D.S., 1987. Geochemistry and exploration of the Ngawha geothermal system, New Zealand. In: *Proc. 12th Workshop on Geothermal Reservoir Engineering*, Stanford University, Stanford, California, January 20–22. SGP-TR-109.
- Simonson, J.M., Palmer, D.A., 1993. Liquid–vapor partitioning of HCl(aq) to 350 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 1–7.
- Spivack, A.J., Berndt, M.E., Seyfried Jr., W.E., 1990. Boron isotope fractionation during supercritical phase separation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 2337–2339.
- Sverjensky, D.A., Shock, E.L., Helgeson, H.C., 1997. Prediction of the thermodynamic properties of aqueous metal complexes to 1000 C and 5 kb. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 1359–1412.
- Tagirov, B.R., Zotov, A.W., Akinfiev, N.N., 1997. Experimental study of dissociation of HCl from 350 to 500 °C and from 500 to 2500 bars: thermodynamic properties of HCl⁰(aq). *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 4267–4280.
- Taran, Y., Gavilanes, J.C., Cortes, A., 2002. Chemical and isotopic composition of fumarolic gases and the SO₂ flux from Volcán de Colima, Mexico, between the 1994 and 1998 eruptions. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 117, 105–119.
- Taran, Y.A., Hedenquist, J.W., Korzhinsky, M.A., Tkachenko, S.I., Shmulovich, K.I., 1995. Geochemistry of magmatic gases from Kudryavy volcano, Iturup, Kuril Islands. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 1749–1761.
- Taran, Y.A., Pokrovsky, B.G., Dubik, Y.M., 1989. Isotopic composition and origin of water in andesitic magmas. *Trans. (Doklady) Acad. Sci. USSR* 304, 440–443.
- Taran, Y.A., Rouwet, D., Inguaggiato, S., Aiuppa, A., 2008. Major and trace element geochemistry of neutral and acidic thermal springs at El Chichon volcano, Mexico. Implications for monitoring of the volcanic activity. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 178, 224–236.
- Tello, H.E., 1992. Características químicas e isotópicas de los fluidos producidos por los pozos de Los Humeros, Puebla. IAEA, Vienna, Austria A-1400. IAEA-Tecdoc-641.
- Tello, E., 1997. Estudio geoquímico e isotópico para definir el origen de la acidez en el reservorio de Los Humeros, Puebla, México. CFE, informe interno del Depto. de Exploración No. DEX-HUM-018/97.
- Tello, H.E., 2005. Estado de equilibrio Soluto-Mineral y saturación de Minerales de alteración en Fluidos Geotérmicos de alta Temperatura. Facultad de Ingeniería. UNAM. PhD Thesis.
- Tenorio-Mejia, J., D'Amore, F., Gerardo, J.Y., 1997. Understanding the hydrological processes of the Berlin geothermal field, El Salvador, based on isotopic data. In: *Proc. 22nd Workshop Geothermal Reservoir Engineering*, Stanford University, Stanford, California.
- Tonarini, S., Agostin, S., Doglioni, C., Innocenti, F., Manetti, P., 2007. Evidence for serpentinite fluid in convergent margin systems: the example of El Salvador (central America) arc lavas. *Geochem. Geophys. Geosyst.* Q09014. doi:10.1029/2006GC001508.
- Truesdell, A.H., Haizlip, J.R., Armansson, H., D'Amore, F., 1989. Origin and transport of chloride in superheated geothermal steam. *Geothermics* 18, 295–304.
- Truesdell, A.H., Thompson, J.M., Copley, T.B., Nehring, N.L., Janik, C.J., 1981. The origin of Cerro Prieto geothermal brine. *Geothermics* 10, 225–238.
- Verma, S.P., 2000. Geochemical evidence for a lithospheric source for magmas from Los Humeros caldera, Puebla, Mexico. *Chem. Geol.* 164, 35–60.
- Verma, S.P., Pandarinath, K., Santoyo, E., González-Partida, E., Torres-Alvarado, I.S., Tello-Hinojosa, E., 2006. Fluid chemistry and temperatures prior to exploitation at the Las Tres Vírgenes geothermal field, Mexico. *Geothermics* 35, 156–180.
- Verma, M.P., Tello, E., Arellano, V., Nieva, D., 1998. Acidic fluid in Los Humeros geothermal reservoir. A preliminary outlook. In: *Proc. 23rd Workshop on Geothermal Reservoir Engineering*, Stanford University, Stanford, California, pp. 234–239.