

28  
27

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



"MEDICIONES DE TEMPERATURAS DE YACIMIENTO DE CAMPO GEOTERMICO DE LOS AZUFRES CON GEOTERMOMETRO DE ISOTOPOS ( $\Delta^{18}O$  DE AGUA Y SULFATO)."

## T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
Q U I M I C O  
P R E S E N T A :

ADRIANA MONTEAGUDO LEON

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D. F.



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

1989



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 está 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.

# INDICE

## LISTA DE TABLAS

## LISTA DE FIGURAS

INTRODUCCION .....	1
CAPITULO 1. GENERALIDADES .....	4
1.1 Geotermia.....	4
1.1.1 Energía Geotérmica .....	4
1.2 Campo Geotérmico de Los Azufres Mich.....	9
1.3 Definición del Trazador Ideal.....	12
1.3.1 Características del Trazador Ideal.....	12
1.4 Isótopos.....	14
1.4.1 Factor de Fraccionación.....	14

1.4.2	Aplicaciones de los Isótopos en Agua .....	15
1.4.3	Isótopos Estables del Agua .....	16
1.5	Espectrómetro de Masas .....	19
1.5.1	Principio del Espectrómetro de Masas .....	20
1.5.2	Componentes del Espectrómetro de Masas MAT 250 .....	22
<b>CAPITULO 2. GEOTERMOMETROS .....</b>		<b>26</b>
2.1	Reseña Histórica .....	26
2.2	Clasificación de Geotermómetros .....	28
2.3	Geotermómetros Químicos .....	28
2.3.1	Geotermómetros Químicos Cualitativos .....	30
2.3.2	Geotermómetros Químicos Cuantitativos .....	30
2.3.2.1	Geotermómetros Catiónicos .....	30
2.3.2.2	Geotermómetros de Sílice .....	32
2.4	Geotermómetros Isotópicos .....	32

2.4.1	Principio de los Geotermómetros Isotópicos .....	33
2.5	Geotermómetros Isotópicos para Sistemas de Vapor Dominante .....	36
2.5.1	Geotermómetro de Dióxido de Carbono-Metano .....	36
2.5.2	Geotermómetro de Metano-Hidrógeno .....	37
2.5.3	Geotermómetro de Agua-Hidrógeno .....	38
2.5.4	Geotermómetro de Dióxido de Carbono-Agua .....	39
2.6	Geotermómetros Isotópicos para Sistemas de Líquido Dominante .....	40
2.6.1	Geotermómetro de Sulfato-Agua .....	40
2.6.2	Principio del Geotermómetro de Sulfato-Agua .....	42
2.6.3	Cálculo de la Composición Isotópica en la Descarga Total .....	45
<b>CAPITULO 3. PARTE EXPERIMENTAL .....</b>		<b>48</b>
3.1	Muestreo de Fluidos Geotérmicos .....	48
3.2	Descripción de la Línea de Sulfato .....	50
3.3	Técnica para Calibrar el Manómetro de Mercurio de la Línea de Sulfato .....	54

3.4	Sistema de Separación de Sulfatos .....	57
3.5	Técnica para Determinar la Temperatura de los Pozos Geotérmicos ...	57
3.5.1	Obtención del Sulfato de Bario a partir de Fluido Geotérmico.....	59
3.5.2	Reducción del Sulfato de Bario con Grafito.....	61
3.6	Normalización de la Técnica.....	66
<b>CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSION.....</b>		<b>67</b>
4.1	Calibración del Manómetro de Mercurio .....	68
4.2	Técnica Normalizada de la Extracción del Oxígeno en Forma de $CO_2$ ..	70
4.3	Obtención del Sulfato de Bario a Partir del Fluido Geotérmico.....	79
4.4	Reducción del Sulfato de Bario con Grafito .....	81
4.5	Composición Isotópica de los Pozos Muestreados.....	81
4.6	Temperaturas de los Pozos Geotérmicos.....	88

3.4	Sistema de Separación de Sulfatos .....	57
3.5	Técnica para Determinar la Temperatura de los Pozos Geotérmicos ...	57
3.5.1	Obtención del Sulfato de Bario a partir de Fluido Geotérmico .....	59
3.5.2	Reducción del Sulfato de Bario con Grafito .....	61
3.6	Normalización de la Técnica .....	66
<b>CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSION .....</b>		<b>67</b>
4.1	Calibración del Manómetro de Mercurio .....	68
4.2	Técnica Normalizada de la Extracción del Oxígeno en Forma de $CO_2$ ..	70
4.3	Obtención del Sulfato de Bario a Partir del Fluido Geotérmico .....	79
4.4	Reducción del Sulfato de Bario con Gráfico .....	81
4.5	Composición Isotópica de los Pozos Muestreados .....	81
4.6	Temperaturas de los Pozos Geotérmicos .....	88

<b>CAPITULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....</b>	<b>90</b>
<b>5.1 Conclusiones .....</b>	<b>90</b>
<b>5.2 Recomendaciones.....</b>	<b>92</b>
<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>94</b>



## LISTA DE TABLAS

1	Clasificación de Sistemas Geotérmicos .....	5
2	Abundancia Relativa de Algunos Isótopos .....	15
3	Geotermómetros Químicos Cualitativos .....	31
4	Geotermómetros Catiónicos .....	31
5	Geotermómetros de Sílice .....	32
6	Composición de Oxígeno Isotópico en la Descarga Total.....	45
7	Cantidad de Agua Muestreada en Cada Pozo.....	50
8	Resultados de la Calibración del Manómetro.....	69
9	Resultados de la Reacción con Sulfato de Bario Comercial.....	71
10	Resultados de la Reacción con Sulfato de Bario Estándar .....	72
11	Composiciones Isotópicas Correspondientes al Producto de Reducción del Sulfato de Bario Comercial.....	73
12	Composiciones Isotópicas Correspondientes al Producto de Reducción del Sulfato de Bario Estándar .....	74
13	Normalización de la Técnica con Sulfato de Bario Comercial.....	75
14	Normalización de la Técnica con Sulfato de Bario Estándar .....	75
15	Resultados de la Normalización de Acuerdo a la Composición Isotópica ..	76
16	Resultados de la Normalización de Acuerdo a la Composición Isotópica ..	77
17	Datos Obtenidos Durante el Muestreo .....	79
18	Obtención del Sulfato a Partir de Fluido Geotérmico .....	80
19	Resultados de la Reducción del Sulfato de Bario con Grafito .....	83
20	Composición Isotópica de los Pozos Muestreados.....	84
21	Sulfato Obtenido por Cromatografía de Iones y una Técnica Gravimétrica	85
22	Comparación de Temperaturas entre Diferentes Geotermómetros.....	89

## LISTA DE FIGURAS

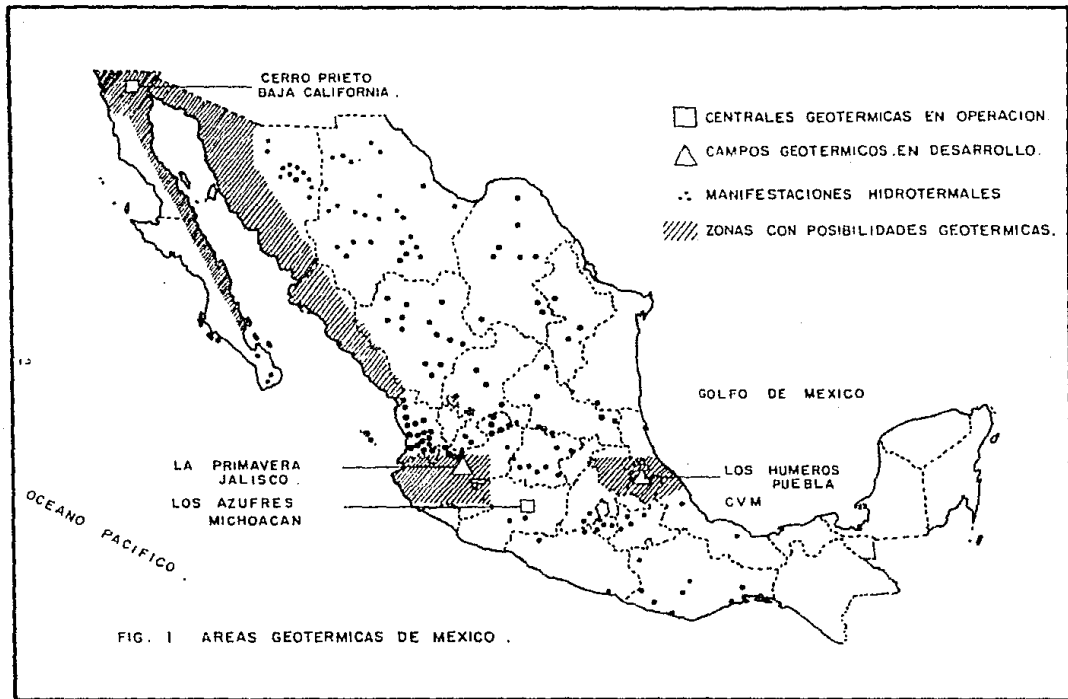
1	Areas Geotérmicas de México .....	2
2	Instalaciones Superficiales de un Pozo Geotérmico .....	6
3	Modelo Esquemático de un Sistema Geotérmico .....	8
4	Mapa del Campo Geotérmico Los Azufres y su Ubicación en la República Mexicana .....	10
5	Diagrama Esquemático del Espectrómetro de Masas MAT 250 ..	23
6	Línea de Vacío para Preparación de Muestras para Análisis de Isótopos de $CO_2$ Proveniente de Sulfatos Disueltos en Agua ..	51
7	Sistema de Separación de Sulfatos Disueltos en Agua Proveniente de Pozos Geotérmicos .....	58
8	Curvas de Calibración a 20 y 26°C .....	64

# INTRODUCCION

La energía eléctrica es actualmente indispensable para el desarrollo de innumerables actividades a nivel tecnológico y social. Es por ello que ante la gran demanda de este energético se trata de encontrar nuevas fuentes para producirlo; y no es sino hasta el inicio de este siglo, cuando se dá cabida a la generación de electricidad a partir de energía geotérmica.

En México existen numerosos campos geotérmicos (Figura 1). actualmente el campo de Cerro Prieto, en Baja California; es la central geotermoeléctrica en operación más importante, sin por ello restar importancia a los campos geotérmicos que se encuentran a lo largo del Cinturón Volcánico Mexicano (C.V.M). que va desde Veracruz hasta Puerto Vallarta, comprendiendo los sistemas hidrotermales de Los Azufres en Michoacán, La Primavera en Jalisco, y Los Húmeros en Puebla. El contar con este recurso en el país nos da la pauta para explotarlo ampliamente.

Para explorar y posteriormente explotar un campo geotérmico, se cuenta con métodos basados en la integración de técnicas geoquímicas, mineralógicas e isotópicas; todas ellas encaminadas a caracterizar el campo geotérmico y evaluar si es, o no; económicamente explotable. Las técnicas isotópicas aplicadas a un fluido geotérmico, pueden dar información acerca de las áreas de recarga, de los procesos de ebullición y dilución, de los patrones de flujo del fluido, así como de la temperatura de los pozos geotérmicos.



El presente trabajo de investigación, se enfoca a la estimación de las temperaturas de los pozos geotérmicos a partir de una relación denominada geotermómetro de sulfato-agua; dicha relación, precisa de dos parámetros para poder calcular la temperatura, el primero de ellos es la composición isotópica del oxígeno en el agua del yacimiento, y el segundo es la composición isotópica del oxígeno del sulfato disuelto en dicha fase líquida.

El objetivo fundamental de esta tesis, es precisamente determinar la composición isotópica del sulfato en la fase líquida del yacimiento ( $\delta^{18}O_{SO_4}$ ) para poder posteriormente, evaluar la temperatura en el yacimiento de Los Azufres, Mich.

El geotermómetro de sulfato-agua presenta varias ventajas sobre otros geotermómetros, y es debido a ello el interés en desarrollarlo; por primera vez en México, esta técnica isotópica que ofrece un gran avance para el país.

# CAPITULO 1

## GENERALIDADES

### 1.1 GEOTERMIA

La geotermia trata de la historia de la tierra, del aprovechamiento industrial del calor terrestre y se refiere más ampliamente a la energía calorífica almacenada en el interior del globo terráqueo.

#### 1.1.1 ENERGIA GEOTERMICA

La tierra contiene en su interior enormes reservas de energía térmica, la cual se puede considerar como un recurso renovable disponible para la extracción. Dentro de la naturaleza la podemos encontrar en varias formas, y para un estudio más sistemático se ha clasificado en varios sistemas.

**TABLA 1**

**CLASIFICACION DE SISTEMAS GEOTERMICOS**

SISTEMAS	$T(^{\circ}C)$
VAPOR DOMINANTE	T alrededor de 200
LIQUIDO DOMINANTE	
Alta Temperatura	$T \geq 150$
Temperatura Intermedia	$90 \leq T \leq 150$
Baja Temperatura	$T \leq 90$
GEOPRESURIZADOS	$150 \leq T \leq 300$
IGNEOS CALIENTES	
Rocas Parcialmente Fundidas	$T \geq 650$
Rocas Secas Calientes	$T \leq 650$

En todos los casos el calor proviene por transferencia del magma derretida circulante en el interior de la tierra. El agente transportador de esta energía es el agua, que se concentra en yacimientos subterráneos y llega a la superficie como agua caliente o vapor (fluido geotérmico) ya sea por escape natural (erupciones volcánicas, manantiales calientes, geysers o fumarolas) a través de fracturas o por perforaciones realizadas para su extracción (pozo geotérmico)(Figura 2). Aunque cada una de estas formas es potencialmente explotable, su desarrollo depende de las características físicas y químicas del medio de transporte del calor a la superficie, ya que físicamente no siempre es accesible por las limitaciones económicas, tecnológicas y ecológicas.

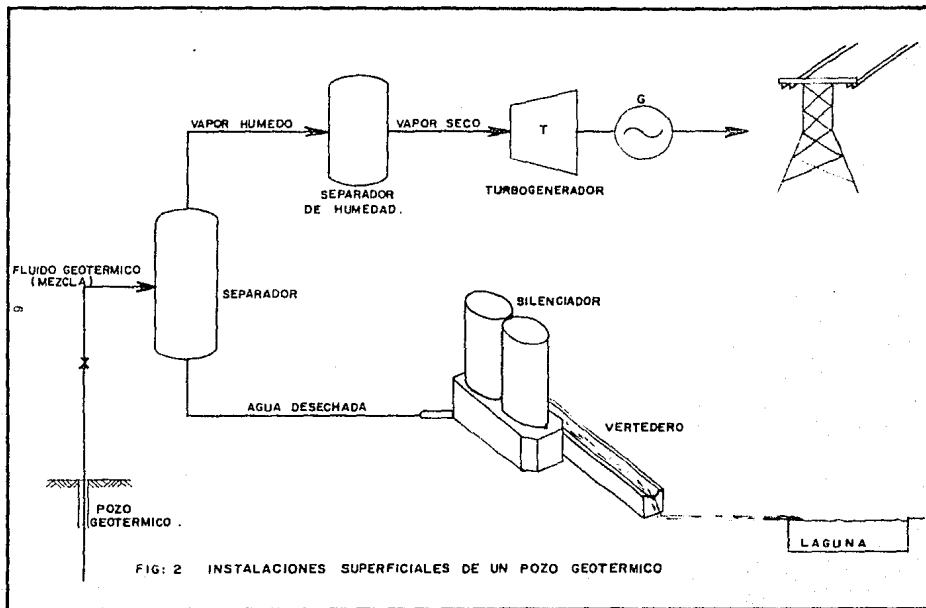


FIG: 2 INSTALACIONES SUPERFICIALES DE UN POZO GEOTERMICO



Los yacimientos de vapor son los que ofrecen las mejores características para la generación de electricidad (Ramey, et al 1973). Hasta la fecha la tecnología disponible para producir este energético a partir de la geotermia se basa únicamente en el aprovechamiento de la energía contenida en el vapor.

Dentro de las características principales para el aprovechamiento de un yacimiento geotérmico se encuentran las siguientes (Figura 3) (White, 1973):

- ♣ Una fuente de calor ( $T \geq 200^{\circ}C$ ).
- ♣ Una alta entalpía del fluido (mayor de 150 cal/g).
- ♣ El fluido geotérmico se debe encontrar a una profundidad que haga posible su explotación (hasta 3 Km en promedio).
- ♣ Un volumen adecuado del yacimiento (mayor de 5 Km<sup>3</sup>).
- ♣ Suficiente permeabilidad del yacimiento que asegure una adecuada producción de fluido para cada pozo.
- ♣ Una cobertura impermeable sobre el yacimiento que evite la pérdida del fluido por difusión hacia la superficie.
- ♣ Suficiente cantidad de fluido que recargue el yacimiento, para asegurar una transferencia continua de energía a la superficie y a la planta geotermoeléctrica.
- ♣ La presión de vapor en la superficie debe ser mayor de 7Kg cm<sup>2</sup> dado que es la presión a la que operan la mayor parte de las turbinas actuales (White, 1973).

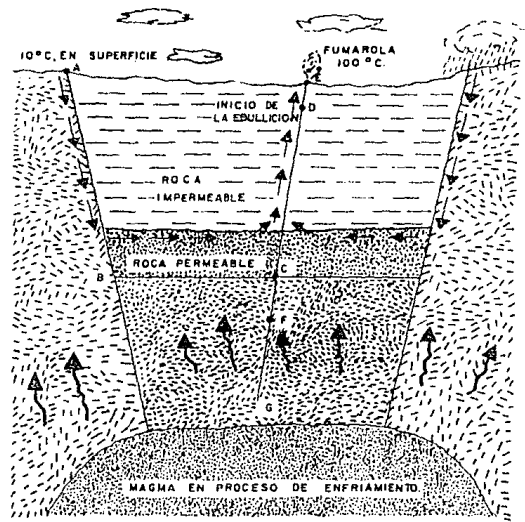
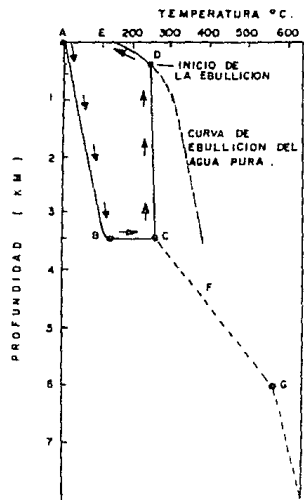


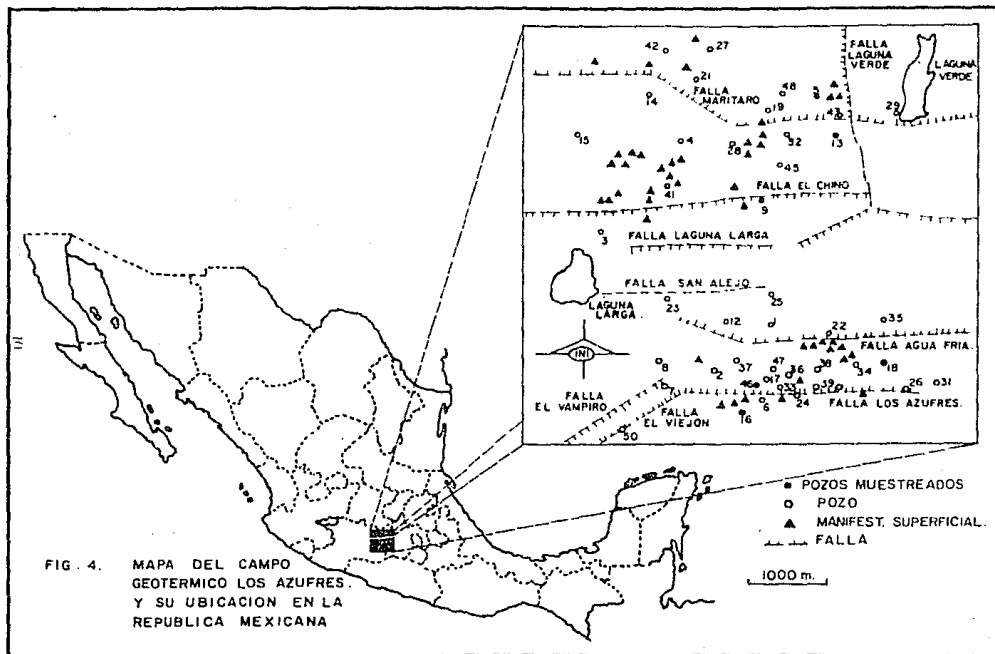
FIG. 3 MODELO ESQUEMATICO DE UN SISTEMA GEOTERMICO .

Las características antes mencionadas son pocas veces halladas en conjunto en la naturaleza, y por lo tanto las técnicas son frecuentemente perfeccionadas para extender la explotación de la energía geotermal a casos menos favorables.

## 1.2 CAMPO GEOTERMICO DE LOS AZUFRES MICHOACAN

El campo geotérmico de los Azufres se localiza dentro del Cinturón Volcánico Mexicano (CVM), 200 Km al noroeste de la ciudad de México y 80 Km al oriente de la ciudad de Morelia, en el estado de Michoacán. Cuenta con una superficie de 30 Km, y se encuentra en promedio 2800 metros sobre el nivel del mar (m.s.n.m), condición a la que el punto de ebullición se verifica a  $92^{\circ}\text{C}$ . Las fallas termales más destacadas de Los Azufres son las siguientes: San Alejo, El Chino, Maritaro, Laguna Verde y Agua Fría entre otras (Figura 4). Asimismo el campo posee amplios y diversos atractivos turísticos debido a la abundante vegetación y a los manantiales de agua termal.

Los primeros trabajos de exploración en este campo, fueron realizados en 1975 por la Comisión Federal de Electricidad. Los datos exploratorios nos indican que el campo geotérmico está en un acuífero regional profundo (Cedillo et al, 1981) que, al encontrar condiciones de alta temperatura en el subsuelo, se calienta y constituye el sistema geotérmico: las rocas que forman el subsuelo son de origen volcánico y es en ellas donde están contenidos los fluidos geotérmicos. Las fallas y fracturas del terreno desempeñan un papel muy importante, pues son las que generan la porosidad y permeabilidad que hace posible a las rocas contener los fluidos.



Se trata de fallas perpendiculares cuyas intersecciones favorecen el ascenso puntual de los fluidos geotérmicos hasta la superficie en forma de fumarolas y manantiales de agua caliente.

Actualmente se han perforado en el campo más de 50 pozos geotérmicos, cuya profundidad va desde 627 m hasta 3544 m para el más profundo (Alonso et al. 1985). Los resultados de estas perforaciones han permitido establecer, que pese a que la mayor parte del yacimiento es líquido dominante, existe una zona con una profundidad promedio de 1000 m en la porción sur del campo, donde se encuentra una especie de casquete de vapor, por lo que se ha concluido que el campo está formado por un yacimiento del tipo de líquido dominante, con temperaturas estimadas en los pozos geotérmicos de  $340^{\circ}\text{C}$  para los más calientes, siendo el promedio de aproximadamente  $250^{\circ}\text{C}$ . El área de estudio de Los Azufres tiene una superficie aproximada de  $400\text{ Km}^2$ .

Se han instalado 5 turbogeneradores a boca de pozo (o plantas móviles, las cuales tienen la gran ventaja de su movilidad y de su rapidez de construcción) con capacidad instalada de 5 MW cada una. Se espera también la construcción de una central de 50 MW en la zona sur del mismo, por lo que en conjunto el campo podría generar 110 MW, combinando centrales de 55 MW y plantas móviles a boca de pozo de 5 MW (Gutiérrez, 1987).

## 1.3 DEFINICION DEL TRAZADOR IDEAL

Se designa como trazador en general, a cualquier producto que incorporado en una sustancia, permite investigar el comportamiento de ésta en un determinado proceso físico o químico; existen dos tipos de trazadores:

♣ Trazadores no isotópicos.

♣ Trazadores isotópicos.

En este caso específico nuestra atención se centra en el estudio de los trazadores isotópicos.

### 1.3.1 CARACTERISTICAS DEL TRAZADOR IDEAL

- ♣ El trazador y el agua deben desplazarse a la misma velocidad.
- ♣ Si se trata de un trazador que deba ser adicionado expresamente al agua, ésta no debe contener nada del mismo, o sólo una concentración tan baja que no interfiera en los resultados.
- ♣ Si se aprovecha una sustancia existente en el agua, como consecuencia de un proceso natural o accidental ajeno al hidrólogo, su concentración no deberá modificarse durante el fenómeno en estudio por interacción con materiales sólidos del medio.
- ♣ Debe ser fácilmente soluble en agua.

- ♣ Permitir factores de dilución muy elevados, es decir, con una cantidad de trazador razonablemente pequeña, han de poder marcarse volúmenes muy grandes de agua.
- ♣ No debe contaminar el medio durante largos períodos de tiempo, a fin de que no interfiera en experiencias futuras.
- ♣ Debe ser de bajo costo, de fácil manipulación e inocuo para los seres vivos.

No existe un trazador que cumpla a la perfección todas estas condiciones, pero unos se acercan más que otros.

Debido a la gran diversidad de problemas para los que se utilizan trazadores, no es posible seleccionar un trazador universal que se adapte satisfactoriamente a todos ellos. En líneas generales, se pueden distinguir dos situaciones distintas, según se trate de aguas superficiales o de aguas subterráneas. En el primer caso, las condiciones exigidas del trazador son más suaves, debido al escaso contacto existente entre el agua y los materiales sólidos del medio. Son numerosos los trazadores isotópicos y no isotópicos, que proporcionan buenos resultados con aguas superficiales. En cambio, cuando se trata de aguas subterráneas que circulan a través de medios porosos siguiendo trayectorias tortuosas, las condiciones exigidas al trazador son muy severas. Ello es motivado por las siguientes razones:

- ♣ La posibilidad de retención del trazador por materiales sólidos del medio es muy elevada, debido por una parte, al íntimo contacto del agua con estos materiales y; por otra, a la lentitud de los flujos existentes.

- ♣ Los cambios en la velocidad del agua son motivados por la desigual distribución del tamaño de los poros y por las fuerzas de rozamiento en su interior, los que a su vez dan lugar a una dispersión longitudinal y transversal del trazador, que no coincide exactamente con la experimentada por las moléculas del agua. Ello ocasiona diferencias en el transporte de ambos productos, que pueden llegar a ser significativos cuando el flujo de agua es pequeño.

## 1.4 ISOTOPOS

Los isótopos son formas de un elemento con el mismo número de electrones y protones, pero un número diferente de neutrones y por lo tanto diferente masa. La diferente masa entre los isótopos produce pequeños cambios químicos, pero cambios típicos notables en los factores de fraccionación.

La abundancia relativa de los isótopos más comunmente analizados en fluidos geotérmicos son dados en la Tabla 2 (Panichi y Gonfiantini, 1976).

### 1.4.1 FACTOR DE FRACCIONACION

El factor de fraccionación representa la distribución de los isótopos entre el vapor y la fase líquida del yacimiento, se produce principalmente en los cambios de estado que el agua experimenta a través del ciclo hidrológico y está dado por el equilibrio de la reacción de intercambio isotópico, el cual es dependiente de la temperatura.



TABLA 2

ABUNDANCIA RELATIVA DE ALGUNOS ISOTOPOS

ISOTOPO	ABUNDANCIA (%)
$^1H$	99.985
$^2H$	0.015
$^3H$	$10^{-15}$ a $10^{-12}$
$^{12}C$	98.89
$^{13}C$	1.11
$^{14}C$	$1.2 \times 10^{-10}$
$^{16}O$	99.76
$^{17}O$	0.04
$^{18}O$	0.20
$^{32}S$	95.0
$^{33}S$	0.76
$^{34}S$	4.22
$^{36}S$	0.016

1.4.2 APLICACIONES DE LOS ISOTOPOS EN AGUA

Varias de las aplicaciones de los isótopos son:

- ♣ Como trazador del origen del agua.
- ♣ Como trazador de los procesos del yacimiento.

- ♣ En el estudio de los depósitos minerales.
- ♣ Para obtener la temperatura del fluido geotérmico en el yacimiento.

### 1.4.3 ISOTOPOS ESTABLES DEL AGUA

Los isótopos estables del agua son considerados como trazadores casi ideales, debido a que cumplen en gran medida las condiciones exigidas por estos, aún tratándose de aguas subterráneas.

El isótopo natural del agua  $^{18}\text{O}$  ofrece amplias posibilidades, para la investigación de problemas hidrológicos relacionados con las aguas subterráneas. Una de las mayores ventajas del  $^{18}\text{O}$  como trazador, consiste en formar parte de las propias moléculas de agua. Ello proporciona una garantía prácticamente absoluta de su fidelidad de comportamiento.

Los fenómenos de fraccionación confieren gratuitamente, un marcado del agua a una escala mucho mayor de la que es posible en cualquier experiencia hidrológica con trazadores expresamente adicionados. Como consecuencia de este fraccionamiento la concentración de  $^{18}\text{O}$  en el agua que recarga a un acuífero depende de su historia, desde que escapa del océano hasta que queda aislada de la influencia del medio exterior, por haberse infiltrado en el subsuelo. El agua infiltrada no está expuesta a cambios de estado y por ello, su concentración de  $^{18}\text{O}$  no se modifica con el tiempo, salvo casos excepcionales o como consecuencia del mezclado con aguas de distintas concentraciones.

Junto con las moléculas  $\text{H}_2\text{ }^{16}\text{O}$  más abundantes del agua, existen otras en

las que intervienen los restantes isótopos del oxígeno, en este trabajo sólo mencionamos a las moléculas del tipo  $H_2^{18}O$ . Las concentraciones medidas más frecuentemente de estos dos tipos de moléculas son. 997680 ppm para  $H_2^{16}O$  y 2000 ppm para  $H_2^{18}O$  (esta composición molecular varía de unas aguas a otras)(Craig, 1961). Las moléculas que contienen  $H_2^{18}O$  son más pesadas que las moléculas  $H_2^{16}O$  y debido a ello, su desplazamiento a través del ciclo hidrológico es ligeramente distinto, produciéndose el fraccionamiento de los dos tipos de moléculas. Esta diferencia de concentración, convierte al  $^{18}O$  en un excelente trazador natural de gran valor para el estudio de numerosos problemas hidrológicos.

Con el fin de unificar las formas de expresión, en la concentración de  $^{18}O$  en el agua, y de hacer posible la comparación de resultados de distintas procedencias, fue preciso establecer un patrón de agua que tuviese concentraciones fijas. Así se instituyó el SMOW, Estándar Medio de Agua Oceánica (Standard Mean Ocean Water) basado en un patrón preparado por el National Bureau of Standard y en una serie de diecinueve muestras tomadas de los Océanos Atlántico, Pacífico e Indico a profundidades comprendidas entre 500 y 2000 m (Craig, 1961 y Epstein, 1953). A este patrón se le asigna un valor cero para la concentración de  $^{18}O$ . En otros tipos de agua, dichas concentraciones se interpretan como desviaciones positivas o negativas relacionadas con el estándar: es decir, si la muestra a estudiar contiene más isótopos pesados que ligeros el resultado del valor  $\delta$  con respecto al estándar será positivo; por el contrario, si contiene más isótopos ligeros que pesados presentará un valor  $\delta$  negativo de acuerdo con el estándar. Estas desviaciones se expresan en partes por mil (‰) según la expresión:

$$\delta(^{18}\text{O}) = \frac{R_{\text{muestra}} - R_{\text{SMOW}}}{R_{\text{SMOW}}} \times 1000$$

siendo:

$\delta$  = desviación relativa.

R = isótopos pesados / isótopos ligeros

$R_{\text{muestra}}$  = la proporción de la muestra.

$R_{\text{SMOW}}$  = la proporción del estándar.

La relación  $\delta^{18}\text{O}$  se determina por espectrometría de masas. La exactitud de medida es aproximadamente 0.1 ‰.

La causa principal del fraccionamiento isotópico del agua es la diferencia de presión de vapor entre los dos tipos de moléculas a que nos hemos referido. Cuando el agua se evapora con determinada lentitud, puede admitirse la existencia en todo momento, de un equilibrio entre la fase vapor y la fase líquida. En tales condiciones, la proporción de  $^{18}\text{O}$  en el vapor ( $R_{\text{vapor}}$ ), se relaciona con la proporción en el agua ( $R_{\text{agua}}$ ) por medio del coeficiente de fraccionación de acuerdo a la expresión:

$$\alpha = \frac{R_{\text{agua}}}{R_{\text{vapor}}}$$

Cuando la evaporación del agua tiene lugar con excesiva rapidez, no existe equilibrio entre las dos fases, y como consecuencia, no pueden aplicarse las ecuaciones anteriores, ya que el fraccionamiento isotópico está en función de la temperatura y depende de la cinética del proceso para cada tipo de moléculas (su cálculo se considera complicado).

Son numerosas y diversas las técnicas isotópicas descritas para la investigación de aguas subterráneas. En unos casos, se refiere al estudio de las características propias del medio en que se encuentra el agua (acuifero), mientras que en otros, se investiga directamente el comportamiento y origen de esta agua.

## 1.5 ESPECTROMETRO DE MASAS

El espectrómetro de masas es un aparato muy sofisticado, cuya técnica determina la proporción de iones gaseosos de acuerdo a su relación masa/carga, fue creado inicialmente para estudiar la abundancia de los isótopos, y el instrumento continua siendo la fuente más importante para obtener esta clase de datos.

De acuerdo a la necesidad de la investigación, el espectrómetro de masas tiene varias aplicaciones (Broecker, 1971; Faure, 1977 y Gat, 1981). Los químicos orgánicos lo utilizan como instrumento para determinar pesos moleculares de compuestos orgánicos, así como sus posibles estructuras. También se utiliza para determinar edades geológicas, datación de rocas (Faure, 1977) etc.

En geotermia el uso particular que se le da es en el estudio con trazadores isotópicos, y el principio que lo rige es similar en todos los casos.

### 1.5.1 PRINCIPIO DEL ESPECTROMETRO DE MASAS

La operación del espectrómetro de masas, se fundamenta en el principio de que una partícula cargada y en movimiento se desvía en una trayectoria curva, por un campo magnético colocado perpendicularmente a la dirección del movimiento de las partículas.

En el espectrómetro, los electrones emitidos por un filamento de tungsteno, torio o renio bombardean la muestra gaseosa creando iones positivos a partir del gas por analizar. Estos iones se aceleran por un voltaje (V) entre los electrodos de enfoque del campo magnético. La energía de una partícula cargada que se acelera al pasar a través del voltaje (V), es solamente el producto de la carga (q) por el voltaje. La energía cinética de cualquier partícula de masa m, que se mueve con velocidad v, está dada por  $1/2mv^2$ , por consiguiente:

$$v^2 = \frac{2qV}{m}$$

La fuerza del campo magnético sobre la partícula, se expresa por el producto de la intensidad del campo (H), la carga (q) y la velocidad (v) de la partícula, pero la fuerza de cualquier partícula, en un arco circular se formula por la relación  $mv^2/r$ , donde r es el radio de curvatura, por lo tanto:

$$F = Hqv = \frac{mv^2}{r}$$

y

$$v^2 = \frac{H^2 q^2 r^2}{m^2}$$

Igualando las expresiones para  $v^2$

$$v^2 = \frac{2qV}{m} = \frac{H^2 q^2 r^2}{m^2}$$

Resolviendo para la relación masa/carga

$$\frac{q}{m} = \frac{2V}{H^2 r^2}$$

Cuando se fijan el voltaje de aceleración (V) y la intensidad del campo magnético (H), el radio de curvatura de una partícula está regido por su relación masa/carga. Iones con diferentes valores masa/carga describen curvas siguiendo trayectorias distintas y pueden enfocarse dentro del colector variando la intensidad del campo magnético (H). Resumiendo, los iones con diferentes relaciones masa/carga se compilan por separado.

## 1.5.2 COMPONENTES DEL ESPECTROMETRO DE MASAS MAT 250

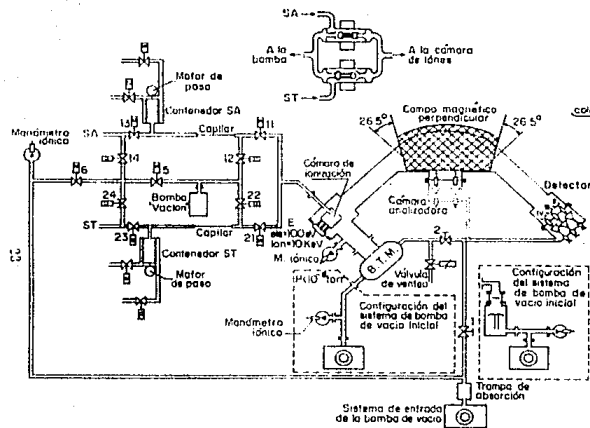
El equipo que se utiliza durante el experimento para poder determinar la composición del oxígeno isotópico del  $CO_2$  producido por la reducción del sulfato de bario proveniente del fluido geotérmico con gráfita es un espectrómetro de masas Mat 250; este aparato como ya dijimos anteriormente es muy sofisticado, por lo cual sólo describiremos brevemente las partes básicas para su funcionamiento (Figura 5).

### ♣ SISTEMA DE VACIO

Para evitar la presencia de agentes extraños al sistema, el espectrómetro de masas opera a un alto vacío; el cual se consigue a partir del funcionamiento asociado de varias bombas:

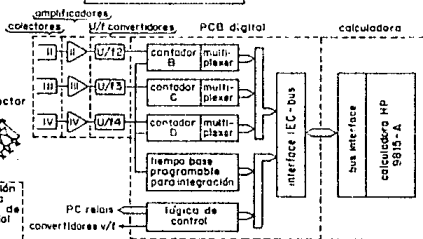
- ◇ Una bomba turbomolecular de alto vacío para la cámara de iones (evacua 110 l/s).
- ◇ Dos bombas rotatorias para el sistema analizador.
- ◇ La bomba de difusión y la de iones.





- PRINCIPIO DE OPERACION
- 1- EC ACCELERACION  $1/2 m v^2 = nqV$
  - 2- EC DE DEFLEXION  $neB = mv^2/r$

$$m/e = \left[ \frac{nB^2 r^2}{2} \right] V$$



$$\delta_{SA-ST} = \left( \frac{R_{SA}}{R_{ST}} - 1 \right) * 1000 \quad \begin{matrix} \text{EXACTITUD} \\ 01\% \delta_{18O} \\ 10\% \delta_D \end{matrix}$$

PROPIEDADES

$$1- \delta_{1-2} = \delta_{1-ST} - \delta_{2-ST} \left( \frac{1000 + \delta_{1-ST}}{1000 + \delta_{2-ST}} \right)$$

2- ECUACION DE MEZCLADO

$$\delta_{MIX-ST} = \sum_{i=1}^n x_i \delta_{i-ST}$$

3- EC. ESTANDAR DE INTERCAMBIO

$$\delta_{SA-SMOW} = \delta_{SA-LAB} + \delta_{LAB-SMOW} * \frac{1000 + \delta_{SA-LAB}}{1000}$$

SMOW = ESTANDAR PROMEDIO DE AGUA DEL OCEANO

FIG. 5 DIAGRAMA ESQUEMATICO DEL ESPECTROMETRO DE MASAS MAT 250.

## ♣ SISTEMA DE INTRODUCCION DE MUESTRAS

El Espectrómetro posee un sistema de doble entrada, uno para la muestra y otro para el estándar. pudiendo medir la variación relativa en la composición isotópica, de una muestra con respecto a otra utilizada como estándar. Este sistema está diseñado para que las muestras no sufran fraccionamiento isotópico.

## ♣ FUENTE DE IONES

El gas a examinar se admite en la fuente de iones, allí por impacto electrónico es transformado a iones positivos (la energía de ionización es de 100 eV), los electrones son emitidos por un filamento de óxido de torio, cuyo haz es perpendicular a la trayectoria espiral del gas. Esto se logra por la aplicación de un campo magnético, que además aumenta la eficiencia de la ionización. Los iones positivos formados, son retirados de la cámara por unas placas extractoras, inmediatamente este haz es enfocado por un sistema de lentes.

## ♣ ANALIZADOR MAGNETICO

La entrada del haz no es normal a este sector como en los espectrómetros convencionales, sino que forma un ángulo de  $26.5^\circ$ , lo cual le confiere un poder de separación mayor. Los iones que entran al analizador magnético con diferente relación masa/carga, salen de él con diferente trayectoria. por ende la introducción de estos en los colectores es de forma separada.

#### ♣ SISTEMA DE DETECCION DE IONES

Una vez que el haz de iones es analizado y separado en función de su relación masa/carga, llega al sistema de colectores donde es detectado. Al chocar los iones con las placas colectoras se produce una señal, la cual pasa a unos amplificadores y de allí a un convertidor de señales, donde el voltaje, es transformado a pulsos eléctricos, los pulsos son contados durante un tiempo de integración preseleccionado. Al final de cada intervalo la computadora almacena los datos, y después de un determinado número de lecturas, tanto para la muestra como para el estándar nos proporciona el valor  $\delta$ .

# CAPITULO 2

## GEOTERMOMETROS

Uno de los principales objetivos de la investigación geotérmica es la estimación de la temperatura de equilibrio en las aguas del subsuelo. Para evaluar tal parámetro se han desarrollado técnicas basadas en el uso de geotermómetros, ya que la temperatura es uno de los primeros factores a evaluar en un campo geotérmico en exploración, y es indispensable conocerlo para determinar si el yacimiento es económicamente explotable.

### 2.1 RESEÑA HISTORICA

Los geotermómetros isotópicos no sólo son útiles en la determinación de la temperatura en los yacimientos geotérmicos sino que además, son capaces de ayudarnos a estimar otros factores importantes como veremos más adelante; es debido a ello que en 1947 H.C.Urey propuso la idea de desarrollar los geotermómetros de isótopos estables, aplicando el factor de fraccionación entre las fases naturales. En este mismo año se aplicaron esfuerzos considerables para crear geotermómetros cuantitativos, estableciendo métodos teóricos para calcular las fraccionaciones isotópicas y mejorar la aplicación del espectrómetro de masas en la medición de

la proporción isotópica que existe entre un isótopo pesado y uno ligero, referido contra un estándar internacional. El geotermómetro isotópico hacia el cual guiaremos nuestra atención es el Geotermómetro de Sulfato-Agua, ya que además de ser capaz de evaluar la temperatura, puede también ser usado para indicar la fuente del sulfato y los procesos de formación del mismo (Nehring, 1977). Su desarrollo se inició con la determinación de la proporción isotópica de oxígeno intercambiado entre sulfato y agua, dicho estudio fué hecho por Hoering y Kennedy (1957), Teis (1956) y Lloyd (1968). Su aplicación en campos geotérmicos en 1969 se debe a Mizutani y Rafter. Cortecci (1974) usando los datos experimentales de Lloyd (1968) a varias temperaturas y diferentes valores de pH evaluó también la proporción de isótopos de oxígeno intercambiados entre el sulfato y el agua, comprobando así su dependencia con respecto a estos dos parámetros. En 1977 Truesdell encontró otra ventaja al utilizar la fraccionación isotópica del oxígeno en manantiales, ya que a través de ella era posible calcular los efectos de la ebullición y dilución, causada por la pérdida del vapor y por la mezcla con aguas superficiales respectivamente. Asimismo, en 1977 se crearon varios tipos de líneas de vacío para preparación de muestras de sulfato, todas ellas basadas en el mismo principio, cambiando únicamente el diseño de la Celda de Reacción, tal es el caso de H.Sakai en Japón; N.L.Nehring, Lloyd y H.Truesdell en E.U.A.

## 2.2 CLASIFICACION DE GEOTERMOMETROS

Los geotermómetros se clasifican en:

### ♣ GEOTERMOMETROS QUIMICOS.

- ◇ Geotermómetros Químicos Cualitativos.
- ◇ Geotermómetros Químicos Cuantitativos.
  - ◁ Geotermómetros Catiónicos.
  - ◊ Geotermómetros de Sílice.

### ♣ GEOTERMOMETROS ISOTOPICOS.

- ◇ Geotermómetros Isotópicos para Sistemas de Vapor Dominante.
- ◇ Geotermómetros Isotópicos para Sistemas de Líquido Dominante.

## 2.3 GEOTERMOMETROS QUIMICOS

Los geotermómetros químicos son relaciones por medio de las cuales se pueden estimar las temperaturas en el subsuelo, dichas temperaturas están vinculadas con el equilibrio de reacciones químicas de intercambio fluido-roca, las cuales se utilizan para determinar concentraciones de componentes en el agua de sistemas geotermales (pozos o manantiales).

Antes de utilizar estos indicadores químicos, deben tenerse en cuenta los siguientes factores para no tropezar con resultados falsos de temperatura.

- ♣ Las reacciones dependientes de la temperatura, involucran a los minerales de las rocas y al agua, fijando por lo tanto la cantidad de indicador disuelto en ésta.
- ♣ Es necesario un adecuado suministro de todos los reactivos.
- ♣ Las reacciones del indicador están en equilibrio dentro del yacimiento.
- ♣ No hay reequilibración de los constituyentes del indicador (o es muy pequeña) posterior a la salida del agua del yacimiento.
- ♣ Es preciso que el agua sea transferida rápidamente del yacimiento a la superficie para que no ocurra reequilibración.

Resumiendo, en su ascenso a la superficie el agua puede o no sufrir reequilibración. lo cual depende de: la proporción del flujo, la ruta de ascenso, el tipo y reactividad de la roca por la que atraviesa al subir, la temperatura inicial del yacimiento y la cinética de varias reacciones que pueden ocurrir en la trayectoria hacia la superficie.

Dependiendo de que los puntos anteriores concuerden o no con las condiciones reales del sistema, las temperaturas obtenidas pueden presentar errores tanto por encima, como por debajo del valor real.

### **2.3.1 GEOTERMOMETROS QUIMICOS CUALITATIVOS**

Con estos geotermómetros las temperaturas sólo se infieren, a través de la correlación de componentes químicos de las aguas con temperaturas altas en el subsuelo, así como a través del contenido de gases constituyentes de manantiales, que resultan de reacciones a altas temperaturas. Son útiles también para indicar el camino que sigue el flujo de los pozos geotérmicos. Algunos de los geotermómetros químicos cualitativos se muestran en la Tabla 3.

### **2.3.2 GEOTERMOMETROS QUIMICOS CUANTITATIVOS**

Dentro de este tipo de geotermómetros podemos mencionar los siguientes :

#### **2.3.2.1 GEOTERMOMETROS CATIONICOS**

Están basados en las relaciones de varias especies catiónicas en solución, las cuales tienen un equilibrio supeditado a la temperatura. La Tabla 4 muestra algunos de ellos.



TABLA 3

GEOTERMOMETROS QUIMICOS CUALITATIVOS

COMPONENTE QUIMICO	IMPLICACION DEL COMPONENTE QUIMICO EN EL AGUA
$Ca^{2+}$ y $HCO_3^-$	Su presencia se debe a la solubilidad del $CaCO_3$ y se relaciona inversamente con la temperatura en el subsuelo.
$Mg^{2+}$ y $Mg^{2+}/Ca^{2+}$	Bajas concentraciones indican altas temperaturas en el subsuelo.
$Na^+/Ca^{2+}$ , $Cl^-/F^-$ $Cl^-/SO_4^{2-}$ y $Cl^-/(HCO_3^-, CO_3^{2-})$	Relaciones altas de estos compuestos señalan elevadas temperaturas en el subsuelo
$CaCO_3$	Estos depósitos implican bajas temperaturas en el subsuelo

TABLA 4

GEOTERMOMETROS CATIONICOS

GEOTERMOMETRO	ECUACION	RESTRICCION
Na/K (Pournier)	$t^{\circ}C = \frac{1217}{\log(Na/K) - 1.463} - 273.15$	$t \geq 150^{\circ}C$
Na/K (Truesdell)	$t^{\circ}C = \frac{553.8}{\log(Na/K) - 0.8475} - 273.15$	$t \geq 150^{\circ}C$
Na/K (Nieva)	$t^{\circ}K = \frac{1490}{7 \log(Na/K) - 2 \log(Ca^{2+}/Na^{+}) + 2 \log(Mg^{2+}/Na^{+}) - 29.39} - 273.15$	$t \geq 125^{\circ}C$
Na/Li (Poullac)	$t^{\circ}C = \frac{1000}{0.58 - \log(Na/Li)} - 273.15$	
Na-K-Ca	$t^{\circ}C = \frac{1647}{\log(Na, K) - 3 \log(vCa/Na) - 2.06} - 273.15$	

### 2.3.2.2 GEOTERMOMETROS DE SILICE

Tienen su fundamento en la solubilidad y el equilibrio de los minerales de la sílice, dichos parámetros cambian en función de la temperatura y presión del fluido geotérmico (Tabla 5).

TABLA 5

#### GEOTERMOMETROS DE SILICE

GEOTERMOMETRO	ECUACION	RESTRICCIÓN
Cuarzo máxima pérdida de vapor	$t^{\circ}C = \frac{1522}{5.75 - \log SiO_2} - 273.15$	$0 \leq t(^{\circ}C) \leq 250$
Cuarzo sin pérdida de vapor	$t^{\circ}C = \frac{1309}{5.19 - \log SiO_2} - 273.15$	$0 \leq t(^{\circ}C) \leq 250$
$\alpha$ Cristobalita	$t^{\circ}C = \frac{1090}{4.78 - \log SiO_2} - 273.15$	$0 \leq t(^{\circ}C) \leq 250$
$\beta$ Cristobalita	$t^{\circ}C = \frac{781}{4.51 - \log SiO_2} - 273.15$	$0 \leq t(^{\circ}C) \leq 250$
Sílice Amorfa	$t^{\circ}C = \frac{731}{4.52 - \log SiO_2} - 273.15$	$0 \leq t(^{\circ}C) \leq 250$
Calcedonia	$t^{\circ}C = \frac{1032}{4.69 - \log SiO_2} - 273.15$	$0 \leq t(^{\circ}C) \leq 250$

### 2.4 GEOTERMOMETROS ISOTOPICOS

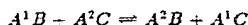
Son modelos que se apoyan en el equilibrio de reacciones de intercambio isotópico, con ellos no sólo es posible identificar acuíferos que han estado sometidos a elevadas temperaturas en el subsuelo (aguas termales), sino también calcular la temperatura del flujo en el yacimiento geotérmico.

Los geotermómetros isotópicos son un útil y poderoso instrumento para la exploración y estudio de los campos geotérmicos en donde los geotermómetros químicos fallan.

#### 2.4.1 PRINCIPIO DE LOS GEOTERMOMETROS ISOTOPICOS

Para que un geotermómetro isotópico se origine debe existir un par de compuestos naturales que tengan el mismo elemento con más de un isótopo, y que éstos además coexistan en equilibrio en el mismo sistema geoquímico. Un buen principio para evaluar la temperatura de reacción, por medio de las diferentes composiciones isotópicas entre los dos reactantes, es el factor de fraccionación dado por el equilibrio de la reacción de intercambio isotópico, el cual es dependiente de la temperatura.

Tal como en algunas reacciones químicas la constante de equilibrio de la reacción de intercambio isotópico es dependiente de la temperatura. Eso nos deja considerar la reacción simple de intercambio:



Donde  $A^1$  y  $A^2$  son los isótopos del elemento A y la constante de equilibrio (K) viene dada por la expresión:

$$K = \frac{A^2B \cdot A^1C}{A^1B \cdot A^2C}$$

Cabe hacer notar que en la expresión anterior en lugar de actividades aparecen las concentraciones. sin embargo si utilizamos los coeficientes de actividad de las especies isotópicas del mismo componente será prácticamente lo mismo: por lo que para fines de conveniencia pueden ser omitidas.

El factor de fraccionación  $\alpha$  está definido como la relación de la composición isotópica de dos componentes AB y AC en equilibrio, y se señala como:

$$\alpha = \frac{(A^2/A^1)_{AB}}{(A^2/A^1)_{AC}}$$

Esto es idéntico a la constante de equilibrio (K) si la expresión de la reacción de intercambio es escrita con algún coeficiente estequiométrico, que tenga solamente un átomo isotópico intercambiado:

$$\frac{(A^2/A^1)_{AB}}{(A^2/A^1)_{AC}} = \frac{[A^2B]_i[A^1C]}{[A^1B][A^2C]}$$

Es posible calcular el factor de fraccionación de muchas reacciones isotópicas, con los datos espectrográficos en frecuencias vibracionales moleculares, estos cálculos son largos y complejos, sin embargo, ahora son prácticamente posibles con alto grado de exactitud utilizando las computadoras modernas. La concordancia entre los valores teóricos y los experimentales son en general extraordinarios (Panichi y Gonfiantini. 1976).

La teoría del equilibrio isotópico (Bigeleisen y Mayer, 1947; Urey, 1947) predice que a alta temperatura el  $\ln K$  es aproximadamente proporcional a  $1/T^2$  (T es la

temperatura absoluta) y que al incrementar la temperatura,  $\ln K$  decrece y tiende a cero, mientras que la proporción isotópica es idéntica (dentro de los errores experimentales) en ambos compuestos cuando están en equilibrio.

Antes de utilizar este tipo de geotermómetros debemos tener en consideración las siguientes condiciones:

- ♣ Es imprescindible un elemento ( $C, H, O, S, N_2$ ) con composición isotópica variable, en dos fases diferentes dentro del yacimiento.
- ♣ Estos diferentes compuestos precisan tener o haber tenido un equilibrio isotópico, y el factor de fraccionación requiere mostrar un cambio medible sobre el intervalo de temperatura esperado.
- ♣ La reacción de intercambio entre los isótopos tiene que ser lo suficientemente lenta, de forma tal que los compuestos no se reequilibren significativamente. Alternativamente la cantidad reequilibrada debe ser evaluada.
- ♣ Es conveniente que no ocurran procesos que pudieran afectar la composición isotópica, y en caso de suceder es necesario tomarlos en cuenta.
- ♣ Para estudios geotermales, las proporciones isotópicas en la superficie (donde las muestras son colectadas) deben ser idénticas a las del reservorio geotermal.
- ♣ Las proporciones isotópicas no deben ser afectadas por las técnicas de muestreo, y deben permanecer inalteradas hasta que el análisis sea realizado.

## 2.5 GEOTERMOMETROS ISOTOPICOS PARA SISTEMAS DE VAPOR DOMINANTE

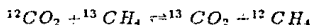
Son relaciones aprovechables en el caso de campos geotérmicos de vapor dominante, donde el  $H_2O_{\text{vapor}}$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  y  $H_2$  están normalmente presentes y representan, junto con el  $H_2S$  y  $N_2$ , los componentes principales de la fase gaseosa.

A continuación se describen brevemente algunos geotermómetros de mayor aplicabilidad, para sistemas de vapor dominante.

### 2.5.1 GEOTERMOMETRO DE DIOXIDO DE CARBONO-METANO

EL CARBON ISOTOPICO EN EL SISTEMA DIOXIDO DE CARBONO-METANO.

La reacción de intercambio isotópico que se lleva a cabo es:



La fraccionación isotópica del carbón en el sistema de vapor  $CO_2 - CH_4$  en equilibrio, ha sido calculada por Bottinga (1969) para temperaturas entre  $0 - 700^\circ C$ . La ecuación que a continuación se muestra es válida en el intervalo de temperatura de  $0 - 400^\circ C$  (Panichi et al, 1975):

$$1000 \ln \alpha = -9.01 - 15.301(10^3)T^{-1} - 2.361(10^6)T^{-2}$$

en donde:

$$\alpha = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{CO}_2}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{CH}_4}}$$

y la temperatura está dada en °K

## 2.5.2 GEOTERMOMETRO DE METANO-HIDROGENO

### EL HIDROGENO ISOTOPICO EN EL SISTEMA METANO-HIDROGENO

La reacción de intercambio isotópico que ocurre es la siguiente:



La fraccionación isotópica del hidrógeno en el sistema de vapor  $\text{CH}_4 - \text{H}_2$  en equilibrio, fué calculada por Bottinga (1969) y más recientemente por Richet et al (1977). Los resultados de éste último mediante el uso de computadoras concuerdan con los obtenidos experimentalmente, para temperaturas mayores de 200°C mediante la siguiente ecuación :

$$1000 \ln \alpha = -90.9 - 181.27(10^6)T^{-2} - 8.9(10^{12})T^{-4}$$

La temperatura es en °K y:

$$\alpha = \frac{(D/H)_{CH_4}}{(D/H)_{H_2}}$$

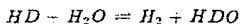
Mientras que para temperaturas entre 100 - 400°C la ecuación adecuada según Richet et al (1977) es:

$$1000 \ln \alpha = -238.3 + 289.0(10^3)T^{-1} + 31.86(10^6)T^{-2}$$

### 2.5.3 GEOTERMOMETRO DE AGUA-HIDROGENO

#### EL HIDROGENO ISOTOPICO EN EL SISTEMA AGUA-HIDROGENO

La reacción de intercambio isotópico que sucede es:



Las fraccionaciones isotópicas del hidrógeno en el sistema de vapor  $H_2O - H_2$  en equilibrio, según Richet et al (1977) para realizar el cálculo de temperaturas entre 100 - 400°C viene dado por la ecuación:

$$1000 \ln \alpha = -217.3 - 396.8(10^3)T^{-1} - 11.76(10^6)T^{-2}$$

T es la temperatura absoluta y:

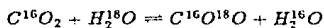


$$\alpha = \frac{(D/H)_{H_2O}}{(D/H)_{H_2}}$$

## 2.5.4 GEOTERMOMETRO DE DIOXIDO DE CARBONO-AGUA

### EL OXIGENO ISOTOPICO EN EL SISTEMA DIOXIDO DE CARBONO-AGUA

La reacción de intercambio isotópico que tiene lugar es:



La distribución del oxígeno isotópico en el sistema de vapor  $CO_2 - H_2O$  en equilibrio, ha sido calculada teóricamente por Richet et al (1977) en el intervalo de temperatura de 100 - 400°C la ecuación que se ajusta es la siguiente:

$$1000 \ln \alpha = -8.87 + 7.85(10^3)T^{-1} + 2.94(10^6)T^{-2}$$

La T está expresada en °K y:

$$\alpha = \frac{(^{18}O/^{16}O)_{CO_2}}{(^{18}O/^{16}O)_{H_2O}}$$

## 2.6 GEOTERMOMETROS ISOTOPICOS PARA SISTEMAS DE LIQUIDO DOMINANTE

Generalmente para campos de líquido dominante se utiliza el geotermómetro de sulfato-agua.

### 2.6.1 GEOTERMOMETRO DE SULFATO-AGUA

#### EL OXIGENO ISOTOPICO EN EL SISTEMA SULFATO-AGUA

La distribución del oxígeno isotópico en el par sulfato-agua provee un geotermómetro, el cual es el más propio y útil, capaz de determinar la temperatura de campos geotérmicos de líquido dominante, pues nos proporciona diversas ventajas sobre los otros (Truesdell y Hulston, 1980) ya que la reacción de intercambio se lleva a cabo muy lentamente, por lo que las condiciones del sistema profundo pueden ser preservadas en el flujo cuando éste asciende a la superficie, el elemento de composición isotópica variable es el oxígeno existente en los materiales sólidos del medio, que en estas zonas de altas temperaturas presenta una concentración de  $^{18}\text{O}$  anormalmente elevada. Por tanto, el agua que ha estado en contacto con estos materiales presenta, asimismo, una concentración de  $^{18}\text{O}$  superior a la usual debido al intercambio isotópico producido entre el oxígeno del agua y el del medio. Como consecuencia se puede aprovechar esta concentración irregular de  $^{18}\text{O}$  en el agua, así como la fraccionación de oxígeno isotópico entre sulfato disuelto y agua para deducir la temperatura a la que ha estado expuesto el flujo en el yacimiento. El fenómeno responsable de la concentración anormalmente elevada del  $^{18}\text{O}$  en el

agua de yacimientos geotérmicos de elevadas temperaturas, es la interacción del agua con las rocas minerales que poseen un contenido mayor de  $^{18}\text{O}$ . El proceso de intercambio entre las rocas y el agua, puede ser considerado como un balance de masa simple, ya que todos los átomos de oxígeno perdidos por las rocas son aceptados por el agua y viceversa.

El intercambio isotópico fluido-roca dentro del sistema está en función de los siguientes puntos:

- ♣ La temperatura (principalmente).
- ♣ La naturaleza reactiva de la roca.
- ♣ La composición de  $^{18}\text{O}$  original en las rocas y el agua.
- ♣ La mineralogía y la textura de las rocas.
- ♣ La proporción agua-roca.
- ♣ El tiempo de contacto.

## 2.6.2 PRINCIPIO DEL GEOTERMOMETRO DE SULFATO-AGUA

Lloyd (1968) encontró que la proporción de intercambio isotópico entre el sulfato y el agua, es lenta en soluciones alcalinas y neutras abajo de  $200^{\circ}\text{C}$  y se incrementa rápidamente con el aumento de la temperatura y la acidez. Señaló también que dichas proporciones dependen fuertemente del pH de acuerdo con:

$$\log t_{1/2} = 2.54(10^3)T^{-1} + b$$

donde:

$t_{1/2}$  es la mitad del tiempo de intercambio en horas.

T es la temperatura absoluta.

$$b = 0.28 \text{ a } pH = 9$$

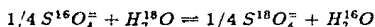
$$b = -1.17 \text{ a } pH = 7$$

$$b = -2.07 \text{ a } pH = 3.8$$

Asumiendo valores de  $pH = 7$  (valor que se acerca a la realidad de las aguas geotérmicas profundas) y una reacción de primer orden para el intercambio isotópico, el tiempo requerido para alcanzar 99.9% de equilibrio es de 2 años a

300°C y 18 años a 200°C, pero hasta 500 años a una temperatura de 100°C, por lo tanto, se puede suponer que el tiempo de residencia de las aguas geotérmicas en la mayor parte de los reservorios de alta temperatura, es suficiente para asegurar el equilibrio isotópico.

La reacción de intercambio isotópico que tiene lugar entre el sulfato disuelto del agua y el agua es la siguiente:



La constante de equilibrio de la reacción anterior es dependiente de la temperatura y está dada como:

$$K_{SO_4^{2-}-H_2O} = \frac{[S^{18}O_4]^{1/4}[H_2^{16}O]}{[S^{16}O_4]^{1/4}[H_2^{18}O]}$$

El factor de fraccionación que también depende de la temperatura se expresa de la siguiente manera:

$$\alpha_{SO_4^{2-}-H_2O} = \frac{(^{18}O/^{16}O)_{SO_4^{2-}}}{(^{18}O/^{16}O)_{H_2O}}$$

Si utilizamos la notación delta ( $\delta$ ) para expresar el factor de fraccionación tenemos que:

$$\alpha_{SO_4^{2-} - H_2O} = \frac{1000 + \delta^{18}O_{SO_4^{2-}}}{1000 + \delta^{18}O_{H_2O}}$$

Como la reacción de intercambio isotópico, se expresó con un coeficiente estequiométrico tal que tuviera sólo un átomo isotópico intercambiado, tenemos que la constante de equilibrio es igual al factor de fraccionación:

$$\alpha_{SO_4^{2-} - H_2O} = \frac{1000 + \delta^{18}O_{SO_4^{2-}}}{1000 + \delta^{18}O_{H_2O}} = \frac{[S^{18}O]^{1/4}[H_2^{16}O]}{[S^{16}O]^{1/4}[H_2^{18}O]}$$

El factor de fraccionación ha sido determinado experimentalmente por Lloyd (1968) y por Mizutani y Rafter (1969) quienes encontraron respectivamente:

$$1000 \ln \alpha_{SO_4^{2-} - H_2O} = 3.251(10^6)T^{-2} - 5.6$$

$$1000 \ln \alpha_{SO_4^{2-} - H_2O} = 2.88(10^6)T^{-2} - 4.1$$

Las ecuaciones anteriores coinciden a 200°C y concuerdan en el intervalo de 0 - 300°C con una desviación entre sus valores de  $\pm 10^\circ C$ .

donde:

$$\alpha_{SO_4^{2-} - H_2O} = \frac{1000 + \delta^{18}O_{SO_4^{2-}}}{1000 + \delta^{18}O_{H_2O}}$$

### 2.6.3 CALCULO DE LA COMPOSICION ISOTOPICA EN LA DESCARGA TOTAL

Para poder determinar la temperatura de los pozos geotérmicos muestreados (Figura 4) de acuerdo a la ecuación anterior, es necesario conocer los valores  $\delta^{18}O$  del sulfato (objetivo de la parte experimental de esta tesis) y del agua con la cual el sulfato disuelto estaba en equilibrio, estos últimos datos (Tabla 6) se tomaron del Informe Final de Nieva Et al. (1987); calculados a partir de los valores de la composición isotópica del oxígeno en la descarga total para el líquido y vapor separado, así como con la ayuda de las entalpías obtenidas a través de las tablas de vapor (Henley, 1984).

TABLA 6

COMPOSICION DEL OXIGENO ISOTOPICO DEL AGUA EN LA  
DESCARGA TOTAL

POZO	$\delta^{18}O_{H_2O}$
AZ-5	-3.72
AZ-9	-2.31
AZ-13	-2.39
16-AD	-3.37
AZ-18	-3.37
AZ-46	-3.07

A continuación se da la expresión y enseguida los cálculos a seguir, a partir de los cuales se puede calcular el parámetro  $[\delta^{18}O]$  en la descarga total (dt) de los pozos:

$$[\delta^{18}O]^{dt} = (1 - fv)[\delta^{18}O]_{lsmv}^l + fv[\delta^{18}O]_{mv}$$

La fracción de vapor (fv) de la ecuación anterior se calcula a partir de las entalpías por medio de la siguiente relación:

$$fv = \frac{H^{dt} - H_{lsmv}^l}{H_{lsmv}^v - H_{lsmv}^l}$$

en donde:

$H_{lsmv}^l$  = Entalpía del líquido a la temperatura de separación de la muestra vapor.

$H_{lsmv}^v$  = Entalpía del vapor a la temperatura de separación de la muestra vapor.

El valor de la composición de oxígeno isotópico  $[\delta^{18}O]$  del líquido separado, a la temperatura de separación de la muestra vapor, se obtiene de la ecuación:

$$[\delta^{18}O]_{lsmv}^l = (1 - f'v)[\delta^{18}O]_{ml} + (f'v) [\delta^{18}O]_{lsmv}^v$$



En esta ecuación la fracción de vapor viene dada por la expresión:

$$f^v = \frac{H_{tsmv}^l - H_{tsml}^l}{H_{tsmv}^v - H_{tsml}^l}$$

en donde:

$H_{tsml}^l$  = Entalpía del líquido a la temperatura de separación de la muestra líquida.

$H_{tsmv}^v$  = Entalpía del vapor a la temperatura de separación de la muestra líquida.

$H_{tsmv}^l$  = Entalpía del líquido a la temperatura de separación de la muestra vapor.

Mientras que  $[\delta^{18}O]_{ml}$  es el valor analítico de la composición isotópica del oxígeno de la muestra líquida, y  $[\delta^{18}O]_{tsmv}^v$  es la composición isotópica del vapor separado a la temperatura de separación del líquido, y se calcula como:

$$[\delta^{18}O]_{tsmv}^v = \frac{[\delta^{18}O]_{ml} - 1000}{[\alpha]_{tsmv}} - 1000$$

Siendo  $[\alpha]_{tsmv}$  el factor de fraccionación a la temperatura de separación de la muestra líquida, y  $[\delta^{18}O]_{ml}$  el valor analítico de la composición de oxígeno isotópico en la muestra líquida.

# CAPITULO 3

## PARTE EXPERIMENTAL

El objetivo de la parte experimental es determinar la composición isotópica del oxígeno del sulfato en la fase líquida del yacimiento, por medio del cual posteriormente se calcula la temperatura en algunos de los pozos geotérmicos del campo Los Azufres.

La técnica que se utiliza para medir este parámetro ( $\delta^{18}O$ ) es la descrita por Nehring et al (1977).

La parte experimental consistió en los puntos que a continuación se mencionan.

### 3.1 MUESTREO DE FLUIDOS GEOTERMICOS

Para determinar la temperatura de cualquier pozo geotérmico se debe contar con una muestra representativa del agua del pozo, para lo cual en marzo de 1988 se realizó una visita al campo de Los Azufres en Michoacán en donde se muestrearon 2 l de agua en cada uno de los 4 pozos que en esa fecha estaban funcionando (ya que

debido a la contaminación que éstos producen sobre el medio ambiente no todos los pozos indicados en el mapa de la Figura 4 están funcionando a la vez) las otras dos cantidades de 500 ml y 750 ml fueron sobrantes de un muestreo anterior (Tabla 7); el punto ideal para colectar tal muestra es justo después del separador. en algunos casos el equipo cuenta con las características óptimas para realizar este muestreo en dicho lugar; pero en otros. debido a la carencia de válvulas para tal objeto. el muestreo se hace directamente en el vertedero (Figura 2). Para el análisis del que es objeto este trabajo. se necesita un volumen de 1 l de agua para obtener aproximadamente 50 mg de sulfato de bario (cantidad suficiente para correr por duplicado cada muestra). Se registra el pH y temperatura del fluido, así como la presión de separación y la del cabezal del pozo. Las botellas que se utilizan para contener el agua del muestreo son de polietileno con tapón y contratapa, dichas botellas se enjuagan tres veces con la misma muestra que va a ser colectada, para evitar cualquier contaminación y que las proporciones isotópicas en la superficie sean idénticas (lo más idénticas que sea posible) a las del yacimiento. Se le añaden de 2 a 3 ml de formaldehido para prevenir la posible oxidación (debida a la presencia de bacterias) del  $H_2S$  a  $SO_4^{2-}$ ; ya que de llegar a ocurrir ésto la cantidad de sulfato obtenida será la suma del sulfato original más la cantidad proveniente del ácido sulfhídrico, ésto conducirá a un resultado erróneo en el cálculo final de la temperatura. Las muestras estan ahora listas. y deben permanecer inalteradas hasta ser llevadas al lugar donde se les realizará el análisis isotópico.

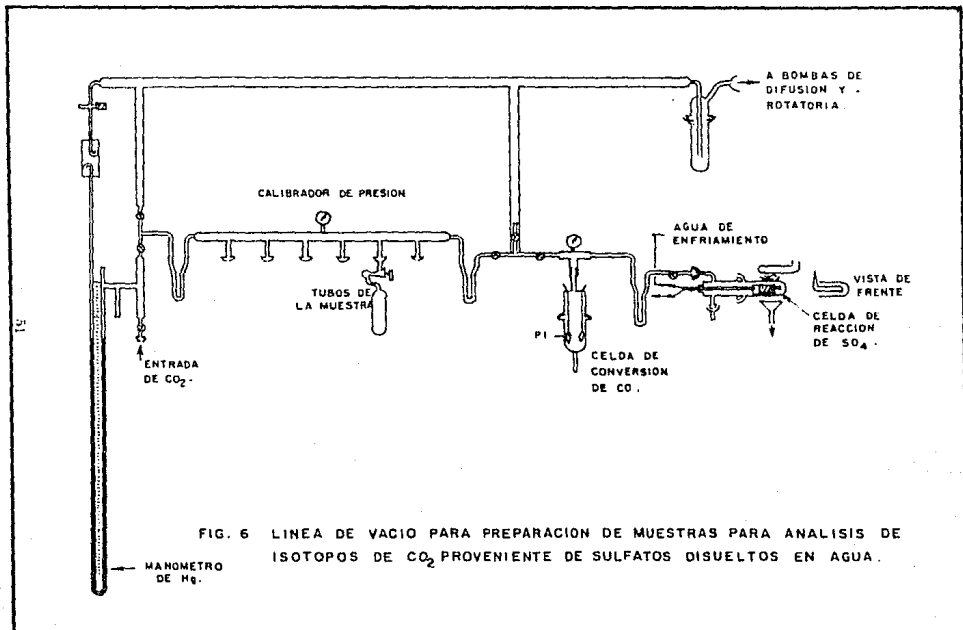
**TABLA 7**

**CANTIDAD DE AGUA MUESTREADA EN CADA POZO**

POZO	CANTIDAD MUESTREADA (l)
AZ-5	2.0
AZ-9	0.750
AZ-13	0.500
16-AD	2.0
AZ-18	2.0
AZ-46	2.0

### **3.2 DESCRIPCION DE LA LINEA DE SULFATO**

La línea de sulfato consta de varias partes fundamentales (Figura 6) por medio de las cuales se preparan, a partir de la reducción del sulfato de bario con grafito las muestras de  $CO_2$  cuya composición isotópica de  $^{18}O$  será determinada posteriormente en el espectrómetro de masas.



### ♣ CELDA DE REACCION

Está constituida por dos electrodos de acero inoxidable, los que se unen por medio de una laminilla de platino ( $1\text{cm} \times 4\text{cm} \times 0.025\text{cm}$ ). La celda posee un sistema de enfriamiento interno y otro externo para evitar alteraciones en el vidrio pyrex, ya que la reacción se lleva a cabo a temperaturas de  $1100^{\circ}\text{C}$ ; esta temperatura se alcanza por un transformador de alta corriente (30 A) y bajo voltaje (12 mV).

### ♣ CELDA DE CONVERSION

La celda está formada por dos electrodos de platino de aproximadamente 2 cm de largo y 1 cm de ancho, a través de los cuales se hace pasar un alto voltaje (hasta 6 KV) y una baja corriente (20 mA). En la parte inferior de la celda se observa un "dedo", el cual se utiliza como trampa para atrapar  $\text{CO}_2$  por medio de nitrógeno líquido.

### ♣ TRAMPAS

La línea cuenta con tres trampas en forma de "U", la primera de ellas se utiliza para retener humedad por medio de una mezcla isopropanol /hielo seco, las dos restantes, junto con una cuarta en forma de "dedo", se emplean para atrapar  $\text{CO}_2$ .

## ♣ MEDIDORES DE PRESION

En la línea hay dos calibradores de presión con un intervalo de cero a mil torr, la escala se puede leer hasta militorr. La línea posee también un manómetro de mercurio con un intervalo de cero a cien centímetros de mercurio, la escala se puede leer hasta milímetros de mercurio.

## ♣ BOMBAS DE DIFUSION Y ROTATORIA

Para lograr el vacío necesario en la línea de sulfato se requiere de la acción aunada de dos bombas de vacío, la bomba rotatoria y la de difusión. La de difusión debe conectarse a una trampa, la cual se mantiene continuamente fría por medio de nitrógeno líquido; dicha trampa se localiza en la parte superior de la línea y evita la posible propagación del mercurio en fase vapor al medio ambiente.

## ♣ VALVULAS PARA ALTO VACIO

La línea tiene en su totalidad nueve válvulas para alto vacío, éstas permiten aislar o intercomunicar entre si las partes de la línea, según lo requiera el análisis.

## ♣ TUBOS PARA MUESTRA

La línea tiene seis tubos para contener muestra.

### 3.3 TECNICA PARA CALIBRAR EL MANOMETRO DE MERCURIO DE LA LINEA DE SULFATO

Para poder conocer los milimoles de  $CO_2$  que se encuentran en una muestra determinada, es necesario hacer una curva de calibración, y el procedimiento a seguir es el siguiente:

1. Se mide el volumen de un tubo para muestra como se indica a continuación:

- se pesa la botella vacía =  $m_1$
- se pesa la botella con agua desgasificada =  $m_2$

Ahora por medio de la siguiente ecuación se puede obtener el volumen:

$$V = m/\rho$$

en donde:

$$m = m_2 - m_1$$

$\rho$  = densidad del agua a la temperatura ambiente

Una vez teniendo el volumen de la botella para muestra se puede con ésta proceder a la calibración.

2. Se hace vacío en la línea incluyendo una botella para muestra (al efectuar esta calibración no se utilizan las partes de la línea que corresponden a la celda de reacción y a la celda de conversión).
3. Se purga la línea con un poco de  $CO_2$  comercial.



4. Se cierran las válvulas que comunican a las bombas de vacío y al tubo para muestra.
5. Se introduce una cantidad de  $CO_2$  y se lee la presión que éste ejerce sobre el mercurio en el manómetro.
6. Se abre alguna válvula que comunique al resto de la línea en la que se está trabajando, teniendo la llave de la botella para muestra abierta; permitiendo así que las partículas de gas se equilibren.
7. Se atrapa en la botella para muestra todo el  $CO_2$  existente.
8. Se abre la válvula que conecta a la bomba de vacío para eliminar el aire que pudiera contener el  $CO_2$  comercial.
9. Se cierra la válvula que conecta al vacío, y se espera a que el  $CO_2$  atrapado en la botella para muestra se descongele a temperatura ambiente, posteriormente se lee la presión en el manómetro; a esta presión se le denomina  $P_1$ .
10. Se cierra la llave de la botella y se desaloja el exceso de  $CO_2$  de la línea, una vez que la presión baja se cierra la válvula que comunica al vacío.
11. Se abre la llave de la botella, y se traslada por medio de nitrógeno líquido el  $CO_2$  que ésta contiene a la trampa que se localiza al lado del manómetro; se aísla allí el  $CO_2$  por medio de las válvulas para vacío.
12. Se descongela el  $CO_2$  y se rectifica la presión en el manómetro; a ésta se le denomina  $P_2$ .

Ahora por medio de la siguiente ecuación se puede calcular los moles de  $CO_2$  y posteriormente su equivalencia en milimoles.

$$PV = nRT$$

en donde:

R = Constante de los gases ideales

T = Temperatura ambiente en  $^{\circ}K$

n = Número de moles

V = Volumen

P =  $P_1$

El procedimiento anterior se repite para diferentes presiones (variando únicamente el punto 5) y manteniendo la temperatura constante, ya que para una determinada presión, los moles cambian al cambiar la temperatura. De este modo se obtienen los puntos para trazar la correspondiente curva de calibración:  $P_2$  vs mmoles de  $CO_2$ .

### **3.4 SISTEMA DE SEPARACION DE SULFATOS**

Dicho sistema tiene dos columnas con resina BIO-RAD (Figura 7). La resina se encuentra en forma iónica como cloruro, tiene un grado analítico AG1-X8 y mallas de 50-100.

La muestra de agua se pasa a través de la columna con la ayuda de una manguera, que a su vez se conecta a la parte superior de la columna. El agua de la muestra desciende por gravedad y pasa por la columna a una proporción de 5 ml/min, la resina retiene los sulfatos que contenga el agua.

Los sulfatos retenidos en la columna se eluyen con una solución de NaCl 0.5 M, después de lo cual se debe lavar con 50 ml de agua destilada para su uso posterior.

### **3.5 TECNICA PARA DETERMINAR LA TEMPERATURA DE LOS POZOS GEOTERMICOS**

La técnica para estimar la temperatura en los pozos geotérmicos es la que a continuación se describe.

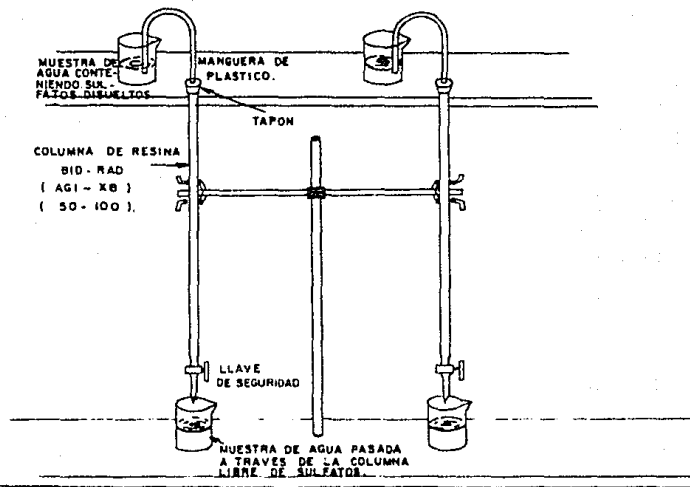
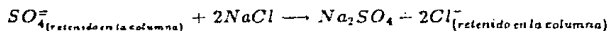


FIG. 7 SISTEMA DE SEPARACION DE SULFATOS DISUELTOS EN AGUA PROVENIENTE DE POZOS GEOTERMICOS.

### 3.5.1 OBTENCION DEL SULFATO DE BARIO A PARTIR DE FLUIDO GEOTERMICO

Una vez que se cuenta con la muestra del pozo del cual se quiere determinar la temperatura, se sigue el procedimiento que a continuación se describe:

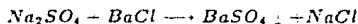
1. La muestra se filtra a través de una membrana de  $0.45\mu m$  para eliminar la sílice y los sólidos que pueda contener y que obstruirían la columna.
2. La muestra filtrada se diluye: 1 l de muestra por 3 l de agua destilada (Sakay, 1977), se mezcla muy bien y se pasa por la columna, el agua que ya ha atravesado la columna se desecha (en caso de no estar seguro de que todo el sulfato que contenía la muestra ha sido separado por la cromatografía la muestra debe pasarse nuevamente por la columna y repetir el procedimiento que a continuación se describe).
3. El sulfato retenido en la columna se eluye con 100 ml de una solución de NaCl 0.5 M El producto formado durante la elución es el siguiente:



quedando en lugar del sulfato el ion cloro retenido en la columna.

4. La solución de sulfato de sodio formada se recibe en un vaso de precipitados de 250 ml, al cual se le añaden piedras de ebullición y se tapa con un vidrio de reloj.
5. Se calienta a ebullición.

6. Con el objeto de eliminar los carbonatos y bicarbonatos del medio, así como de ajustar el pH se adiciona 1 ml de HCl concentrado; se permite la ebullición de manera que el  $CO_2$  formado se desprenda.
7. Se añaden 25 ml de solución de BaCl 0.25 M. Ahora la solución tiene las condiciones óptimas para que el  $BaSO_4$  (insoluble a ese intervalo de pH) precipite de acuerdo a la siguiente reacción:



8. Se calienta nuevamente a ebullición por unos 5 min. para asegurar que la precipitación sea completa.
9. La solución se deja enfriar hasta que el sulfato de bario precipite completamente.
10. Se filtra a través de una membrana de acetato de celulosa de  $0.45\mu$  (en caso de no estar seguros de que la precipitación sea completa se añade más solución de cloruro de bario, calentándose nuevamente a ebullición). Se enfría para observar si hay más sólido sedimentado.
11. La membrana que contiene el sulfato de bario se calcina dentro de un crisol de porcelana, por medio de un mechero Fisher.
12. La muestra de sulfato de bario se pesa y se coloca en un desecador. La concentración de sulfato (Nehring, 1977) en mg/l se calcula como:

$$mg_{SO_4/l} = \frac{414.4(mg \text{ de } BaSO_4 \text{ obtenidos})}{ml \text{ de muestra de } H_2O}$$

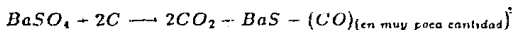
### 3.5.2 REDUCCION DEL SULFATO DE BARIO CON GRAFITO

A continuación se describen las condiciones óptimas para realizar la reacción de reducción:

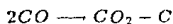
1. Se pesan 25 mg del sulfato obtenido anteriormente, se mezcla y muele perfectamente con 25 mg de grafito en un mortero ágata.
2. Se traspasa cuidadosamente a una laminilla de platino de manera que la mezcla sulfato-grafito quede perfectamente contenida dentro de ella (la laminilla antes de cada uso debe lavarse con HCl concentrado y agua destilada, así como pasarse por la flama naranja de un mechero Bunsen).
3. La laminilla de platino conteniendo la muestra se atornilla a los dos electrodos, bien centrada en la celda de reacción (no debe tocar el vidrio que la cubre).
4. Se coloca el termo con una mezcla isopropanol /hielo seco en la trampa en "U" que se localiza al lado del manómetro de mercurio.
5. Se hace vacío en la línea hasta alcanzar una presión aproximada de 20 millitorr o menos.
6. Se conecta el sistema de enfriamiento tanto interno como externo.
7. Se hace pasar una corriente de 5 A, tal que la hoja de platino alcance una temperatura de aproximadamente 300°C durante 30 min., de tal manera que la humedad o algunos gases indeseables que pueda contener la muestra, se eliminen a través del sistema de vacío.

8. Se coloca un termo con nitrógeno líquido en la trampa "U" que se encuentra inmediatamente después de la celda de reacción, se incrementa lentamente la temperatura, aumentando poco a poco la corriente (2 A cada 2 min.) hasta alcanzar 26 A, por medio de los cuales se obtiene una temperatura aproximada  $1100^{\circ}\text{C}$  en el centro de la laminilla. La presión dentro de la celda deja de aumentar, entonces se considera que la reacción ha concluido. Se deja de pasar corriente así como agua al sistema de enfriamiento.

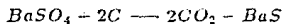
La reacción que ocurre en la celda es la siguiente:



9. Para completar la reacción anterior se debe transformar el poco  $\text{CO}$  que se forma durante la reacción a  $\text{CO}_2$ , ésto se consigue en la unidad de conversión, aplicando un voltaje alterno de 3 a 6 KV a través de los electrodos de platino, al mismo tiempo que se lleva a cabo la conversión se debe enfriar la trampa de la celda con nitrógeno líquido, atrapando así todo el  $\text{CO}_2$  existente en el sistema, por lo que la presión debe ser la misma que al inicio de la reacción. La conversión que se lleva a cabo en la celda es:



De acuerdo a lo anterior la reacción total se expresa como:



10. Así todo el  $\text{CO}_2$  formado queda retenido en la trampa "U" y en la trampa de la celda de conversión.



11. De aquí el  $CO_2$  se descongela y se transfiere a la trampa que se encuentra junto al manómetro, allí se aísla y se lee la presión que ejerce sobre el mercurio en el manómetro. Por medio de esta lectura y de acuerdo a la temperatura de trabajo se pueden conocer los milimoles existentes en el  $CO_2$ , esto se logra interpolando el valor de la presión con los milimoles en la gráfica de calibración adecuada (Figura 8).

El rendimiento de la reacción se calcula por medio de las siguientes ecuaciones (Nehring et al, 1977):

$$Peso BaSO_4(\text{reaccionado}) = Peso BaSO_4 - 1/2 \text{ Peso BaSO}_4(\text{perdido en el manejo})$$

$$Rendimiento (\%) = \frac{116.7(\text{mmoles de } CO_2)}{\text{mg de } BaSO_4(\text{reaccionado})}$$

Los rendimientos normales de acuerdo a la técnica de Nerhing (1977) son de 95-100%.

12. Finalmente el  $CO_2$  es ahora transferido a una botella para muestra por medio de nitrógeno líquido.

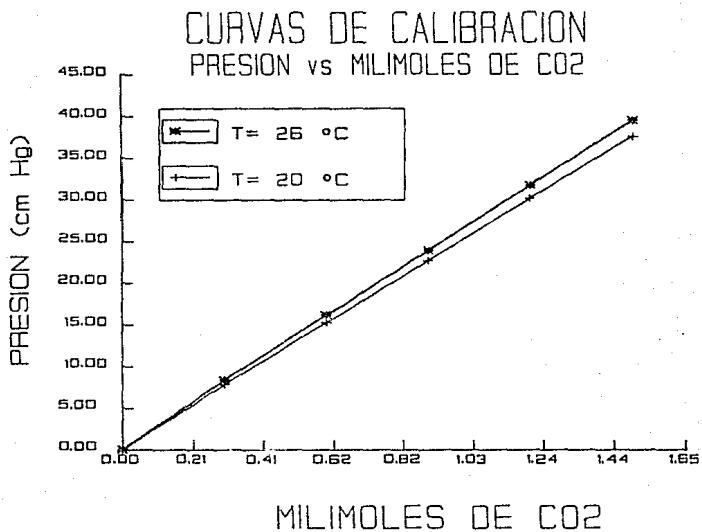


FIG. 8 CURVAS DE CALIBRACION A 20 y 26°C.

13. La botella es llevada al espectrómetro de masas para someter la muestra al análisis de oxígeno isotópico y la computadora del espectrómetro nos proporciona el valor  $\delta$  en forma de un resultado numérico definido.

A lo largo de todo el trabajo experimental en la determinación de las composiciones isotópicas, se utilizaron los estándares A y B cuyos valores se dan a continuación:

Estándar A:

$$\delta^{13}C_{PDB} = -41.20$$

$$\delta^{18}O_{SMOW} = 5.48$$

Estándar B:

$$\delta^{13}C_{PDB} = -4.41$$

$$\delta^{18}O_{SMOW} = 21.95$$

El objetivo de correr cada muestra contra dos estándares es verificar la reproducibilidad en el trabajo experimental.

14. El cálculo de la temperatura se efectúa de acuerdo a la siguiente ecuación.

$$1000 \ln \alpha_{SO_4 - H_2O} = 3.251(10^6)T^{-2} - 5.6$$

en donde:

$$\alpha = \frac{1000 + \delta^{18}O_{SO_4}}{1000 + \delta^{18}O_{H_2O}}$$

### 3.6 NORMALIZACION DE LA TECNICA

Para llegar a establecer las condiciones descritas anteriormente y con ello normalizar la técnica fué necesario variar algunos puntos experimentales.

Las condiciones que se variaron fueron las siguientes:

1. En lo que se refiere al punto 1 de la técnica, se cambió la cantidad de sulfato de bario (entre 20 y 30 mg) así como el peso del grafito.
2. En el punto 8, en lugar del termo con nitrógeno líquido se colocó en él una mezcla isopropanol-hielo seco. En este mismo punto se varió, ya sea la corriente (temperatura) inicial, o el tiempo que se deja pasar dicha corriente.
3. En el punto 9 y con el objeto de disminuir el tiempo en que se lleva a cabo la reacción se modificó la presión final, suponiendo que la reacción finalizaba antes de que la presión fuera la misma que al inicio de la reacción.

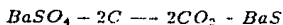
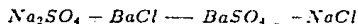
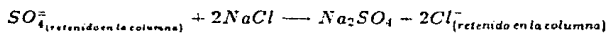
# CAPITULO 4

## RESULTADOS Y DISCUSION

En este capítulo se presenta la discusión de los resultados obtenidos al desarrollar la técnica del geotermómetro isotópico en el sistema sulfato-agua a partir de la reacción de intercambio isotópico que tiene lugar entre el agua del yacimiento y el sulfato disuelto en ella:



Así como a través de las reacciones químicas que se llevaron a cabo a durante el procedimiento descrito en el capítulo 3, que se resumen en:



Se presenta también la aplicación de dichos resultados en la estimación de la temperatura de los pozos geotérmicos en Los Azufres Mich.; y su comparación con los obtenidos por otros métodos.

De este modo el objetivo planteado se alcanzó por medio de los resultados que a continuación se muestran.

#### 4.1 CALIBRACION DEL MANOMETRO DE MERCURIO

La línea de sulfato se calibró de acuerdo a la técnica descrita en el capítulo 3. Los resultados obtenidos de la calibración a 20 y 26°C (temperaturas ambientales más frecuentes durante nuestro trabajo experimental) se dan en la Tabla 8.

Estos datos se graficaron para cada temperatura, obteniéndose en cada caso (Figura 8) una línea recta que parte del origen. Esto nos indica que el manómetro de mercurio de la línea está en condiciones de ser utilizado para medir la presión ejercida por el  $CO_2$  proveniente de las muestras problema y así; por medio de la gráfica adecuada, según la temperatura de trabajo del experimento (ya que para una misma presión a diferentes temperaturas los moles varían), poder conocer los milimoles de  $CO_2$  y calcular posteriormente el rendimiento de la reacción.

TABLA 8

RESULTADOS DE LA CALIBRACION DEL MANOMETRO

TEMPERATURA	PRESION	CANTIDAD
(°C)	CO <sub>2</sub> (cm Hg)	CO <sub>2</sub> (mmoles)
20	2.3	0.076
	5.5	0.199
	10.8	0.392
	16.8	0.670
	23.3	0.941
	29.3	1.156
	39.6	1.593
26	6.5	0.229
	8.4	0.302
	11.6	0.424
	15.8	0.610
	22.4	0.840
	32.7	1.258
	37.1	1.417

## 4.2 TECNICA NORMALIZADA DE LA EXTRACCION DEL OXIGENO EN FORMA DE $CO_2$

Para normalizar la técnica se corrieron 25 muestras de sulfato de bario comercial (reactivo analítico para laboratorio) y 8 muestras de sulfato de bario estándar, material para referencia isotópica NBS 127 (el valor dado para su composición isotópica es de  $9.1 \text{ ‰}$ ).

Como ya se dijo anteriormente, y a manera de encontrar las condiciones que favorecen la formación de  $CO_2$  en la técnica de reducción del sulfato de bario con grafito, se variaron las condiciones experimentales ya mencionadas en el apartado 3.6 del capítulo anterior, lo que ocasionó una diferencia en el rendimiento obtenido para cada una de las muestras (Tablas 9 y 10).



TABLA 9

RESULTADOS DE LA REACCION CON SULFATO DE BARIO COMERCIAL

MUESTRA	$BaSO_4$ PESADO (mg)	$BaSO_4$ PERDIDO ) (mg)	$BaSO_4$ REACCIONADO (mg)	$CO_2$ PRESION (cm Hg)	$CO_2$ CANTIDAD (mmoles)	RENDIMIENTO (%)
$M_1$	20.0	2.9	17.1	3.0	0.113	78
$M_2$	20.0	1.2	18.8	3.7	0.147	92
$M_3$	20.0	1.2	18.8	3.6	0.136	85
$M_4$	20.0	2.4	27.6	4.6	0.170	72
$M_5$	20.0	2.1	17.9	3.4	0.130	89
$M_6$	20.0	1.1	18.9	3.6	0.136	84
$M_7$	25.0	2.3	22.7	4.9	0.187	94
$M_8$	25.0	3.0	22.0	4.5	0.170	90
$M_9$	25.0	1.2	23.8	5.7	0.215	105
$M_{10}$	25.0	1.3	23.7	4.3	0.170	84
$M_{11}$	25.0	2.6	22.4	4.7	0.181	95
$M_{12}$	25.0	1.7	23.3	3.4	0.130	65
$M_{13}$	25.0	1.6	23.4	3.4	0.130	65
$M_{14}$	25.0	2.8	22.2	4.5	0.170	90
$M_{15}$	25.0	1.2	23.8	4.7	0.181	89
$M_{16}$	25.0	2.2	22.8	4.7	0.181	93

TABLA 10

RESULTADOS DE LA REACCION CON SULFATO DE BARIO ESTANDAR

MUESTRA	BaSO <sub>4</sub> PESADO (mg)	BaSO <sub>4</sub> PERDIDO (mg)	BaSO <sub>4</sub> REACCIONADO (mg)	CO <sub>2</sub> PRESION (cm Hg)	CO <sub>2</sub> CANTIDAD (mmoles)	RENDIMIENTO (%)
E <sub>1</sub>	20.0	2.2	17.8	2.0	0.079	52
E <sub>2</sub>	20.0	1.5	18.5	3.2	0.125	79
E <sub>3</sub>	40.0	2.7	37.3	5.5	0.250	78
E <sub>4</sub>	25.0	2.5	22.5	3.6	0.143	77
E <sub>5</sub>	25.0	1.9	23.1	5.2	0.193	98

Asimismo se observa en las Tablas 11 y 12 que las variantes hechas a la técnica, provocan alteraciones entre los datos de composición isotópica tanto en los valores del sulfato de bario comercial como en los del sulfato de bario estándar.

TABLA 11

COMPOSICIONES ISOTOPICAS CORRESPONDIENTES AL PRODUCTO  
DE REDUCCION DEL SULFATO DE BARIO COMERCIAL

MUESTRA	$\delta^{18}O$	$\delta^{13}C$
	ESTANDAR A (‰)	ESTANDAR A (‰)
$M_1$	*	*
$M_2$	*	*
$M_3$	*	*
$M_4$	*	*
$M_5$	14.54	-25.20
$M_6$	15.40	-25.45
$M_7$	16.50	-24.59
$M_8$	16.09	-22.79
$M_9$	16.13	-22.81
$M_{10}$	15.45	-24.58
$M_{11}$	16.14	-23.73
$M_{12}$	15.77	-23.46
$M_{13}$	15.52	-23.95
$M_{14}$	16.68	-23.28
$M_{15}$	16.79	-22.02
$M_{16}$	15.81	-23.32

\* Estos valores no se reportan debido a fallas en el equipo.

TABLA 12

COMPOSICIONES ISOTOPICAS CORRESPONDIENTES AL PRODUCTO  
DE REDUCCION DEL SULFATO DE BARIO ESTANDAR

MUESTRA	$\delta^{18}O$	$\delta^{13}C$	$\delta^{18}O$	$\delta^{13}C$
	ESTANDAR A (‰)	ESTANDAR A (‰)	ESTANDAR B (‰)	ESTANDAR B (‰)
$E_1$	9.75	-22.76	9.61	-23.36
$E_2$	*	*	*	*
$E_3$	*	*	*	*
$E_4$	9.83	-23.23	9.89	-22.76
$E_5$	*	*	*	*

\* Estos valores no se reportan debido a fallas en el equipo.

De acuerdo a las variaciones anteriores y a los resultados obtenidos para cada una de ellas, se especificaron las condiciones adecuadas para establecer la técnica de reducción del sulfato de bario con grafito, dada en el capítulo anterior. Las muestras que se corrieron de acuerdo a estas condiciones son las que aparecen en las Tablas 13 y 14. Como se observa estos resultados tienen una buena reproducibilidad (a excepción de la muestra  $M_{24}$ , cuyo rendimiento fue menor, debido a una pérdida de  $CO_2$ ).

TABLA 13

NORMALIZACION DE LA TECNICA CON SULFATO DE BARIO  
COMERCIAL

MUESTRA	BaSO <sub>4</sub> PESADO (mg)	BaSO <sub>4</sub> PERDIDO ) (mg)	BaSO <sub>4</sub> REACCIONADO (mg)	CO <sub>2</sub> PRESION (cm Hg)	CO <sub>2</sub> CANTIDAD (mmoles)	RENDIMIENTO (%)
M <sub>17</sub>	25.0	2.1	22.9	4.9	0.187	96
M <sub>18</sub>	25.0	1.6	23.4	4.5	0.170	85
M <sub>19</sub>	25.0	1.1	23.9	5.0	0.193	94
M <sub>20</sub>	25.0	2.0	23.0	5.0	0.193	98
M <sub>21</sub>	25.0	1.0	24.0	4.6	0.181	88
M <sub>22</sub>	25.0	2.0	23.0	5.0	0.193	98
M <sub>23</sub>	25.0	1.8	23.2	4.8	0.181	91
M <sub>24</sub>	25.0	2.5	22.5	3.4	0.130	68
M <sub>25</sub>	25.0	2.4	22.6	4.2	0.159	82

TABLA 14

NORMALIZACION DE LA TECNICA CON SULFATO DE BARIO  
ESTANDAR

MUESTRA	BaSO <sub>4</sub> PESADO (mg)	BaSO <sub>4</sub> PERDIDO ) (mg)	BaSO <sub>4</sub> REACCIONADO (mg)	CO <sub>2</sub> PRESION (cm Hg)	CO <sub>2</sub> CANTIDAD (mmoles)	RENDIMIENTO (%)
E <sub>6</sub>	25.0	2.5	22.5	4.5	0.170	88
E <sub>7</sub>	25.0	1.1	23.9	4.5	0.170	83
E <sub>8</sub>	25.0	0.6	24.4	4.8	0.181	87

Los valores de composición isotópica correspondientes a las muestras anteriores, tanto para el sulfato de bario comercial, como para el sulfato de bario estándar, se dan en las Tablas 15 y 16 respectivamente.

TABLA 15

RESULTADOS DE LA NORMALIZACION DE ACUERDO A LA  
COMPOSICION ISOTOPICA

MUESTRA	$\delta^{18}O$	$\delta^{13}C$	$\delta^{18}O$	$\delta^{13}C$
	ESTANDAR A	ESTANDAR A	ESTANDAR B	ESTANDAR B
	( $^{\circ}/_{\infty}$ )	( $^{\circ}/_{\infty}$ )	( $^{\circ}/_{\infty}$ )	( $^{\circ}/_{\infty}$ )
$M_{17}$	15.35	-23.90	15.38	-23.90
$M_{18}$	*	*	*	*
$M_{19}$	*	*	*	*
$M_{20}$	15.76	-22.76	15.95	-22.76
$M_{21}$	15.65	-23.25	15.78	-23.20
$M_{22}$	15.46	-23.00	15.62	-22.94
$M_{23}$	15.36	-24.03	15.61	-23.75
$M_{24}$	15.85	-23.49	16.20	-23.26
$M_{25}$	14.72	-23.16	15.03	-22.89

\* Estos valores no se reportan debido a fallas en el equipo.

TABLA 16

RESULTADOS DE LA NORMALIZACION DE ACUERDO A LA  
COMPOSICION ISOTOPICA

MUESTRA	$\delta^{18}O$		$\delta^{13}C$	
	ESTANDAR A	ESTANDAR A	ESTANDAR B	ESTANDAR B
	(‰)	(‰)	(‰)	(‰)
$E_6$	9.37	-23.56	9.61	-23.36
$E_7$	9.13	-22.72	9.41	-22.54
$E_8$	8.75	-22.25	9.05	-22.10

Como se advierte en las Tablas 15 y 16, para una muestra existen dos resultados de composición isotópica, ya que dicha composición se determinó para cada muestra con respecto a dos estándares (A y B) por lo que los resultados deberían reportar un valor idéntico. Sin embargo, se observa que existen algunas variaciones; estas variaciones fueron ocasionadas por la fraccionación en las muestras, ya que para cada lectura la cantidad de muestra fué muy poca, debido a que el  $CO_2$  obtenido de una corrida se dividió en dos, y se corrió en el espectrómetro por separado para cada estándar, ocasionando una desviación en el valor final  $\delta^{18}O$ .

El promedio de los resultados de la normalización para las muestras de sulfato de bario comercial, fue de  $15.45 \pm 0.34$  ‰ para el estándar A y  $15.65 \pm 0.34$  ‰ para el estándar B, en este caso para las muestras corridas contra ambos estándares la desviación es la misma.

Para el sulfato de bario estándar se obtuvo un promedio de  $9.08 \pm 0.25$  ‰

para el estándar A: y  $9.36 \pm 0.23$  ‰ para el estándar B. De acuerdo a estos datos y al valor dado para el estándar NBS 127 de  $9.1$  ‰, tenemos que el resultado más cercano a este valor es el de  $9.08 \pm 0.25$  ‰, el otro valor de  $9.36 \pm 0.23$  ‰ parece haber tenido más fraccionación durante el análisis en el espectrómetro; aún así, los resultados de la desviación estándar son lo suficientemente aceptables.

Por lo anterior se considera que la técnica ya está normalizada y puede ser utilizada en la "medición", de las temperaturas en los pozos geotérmicos de los Azufres, Mich.

En lo que se refiere a los datos recabados directamente sobre los pozos muestreados, se encontraron los siguientes valores para los parámetros que aparecen en la Tabla 17.



TABLA 17

DATOS OBTENIDOS DURANTE EL MUESTREO

POZO	FECHA DE DE MUESTREO	T (°C) DEL FLUIDO EN EL VERTEDERO	pH	PRESION DEL POZO EN EL CABEZAL <i>Kg/cm<sup>2</sup></i>
AZ-5	19/III/88	73	6	23
AZ-9	29/X/87	75	7	12
AZ-13	29/X/87	84	7	19
16-AD	19/III/88	77	6	9
AZ-18	18/III/88	82	6	9
AZ-46	19/III/88	70	7	26

#### 4.3 OBTENCION DEL SULFATO DE BARIO A PARTIR DEL FLUIDO GEOTERMICO

Una vez que las muestras llegaron al Laboratorio de Isótopos se procedió a evaluarlas; primeramente se obtuvo el sulfato, en forma de sulfato de bario (Tabla 18).

Cabe hacer notar que por cada litro de agua muestreada, se obtiene aproximadamente 50 mg de sulfato de bario, dicha cantidad es suficiente para determinar dos veces el valor  $\delta^{18}O$  para cada muestra.

TABLA 18

OBTENCION DEL SULFATO DE BARIO A PARTIR DE FLUIDO  
GEOTERMICO

POZO	CANTIDAD MUESTREADA (l)	VOLUMEN A PARTIR DEL QUE SE OBTUVO EL $BaSO_4$ (l)	$BaSO_4$ OBTENIDO (mg)
AZ-5	2.0	1.0	56.1
		1.0	55.3
AZ-9	0.750	0.750	33.6
AZ-13	0.500	0.500	34.0
16-AD	2.0	1.0	44.5
		1.0	44.3
AZ-18	2.0	1.0	45.8
		1.0	50.9
AZ-46	2.0	1.0	55.4
		1.0	49.2

#### **4.4 REDUCCION DEL SULFATO DE BARIO CON GRAFITO**

Ya extraído el sulfato de bario se procedió a valorarlo de acuerdo a las técnicas mencionadas en el capítulo 3.

Aún cuando en la literatura se reportan rendimientos del 95-100% (Nehring, 1977), la información que se muestra en la Tabla 19 para algunos de los pozos geotérmicos, revela que los rendimientos son bastante aceptables, entre el 82 y 100%.

#### **4.5 COMPOSICION ISOTOPICA DE LOS POZOS MUESTREADOS**

Los resultados obtenidos para el oxígeno isotópico del sulfato disuelto presenta algunas desviaciones entre los valores para un mismo pozo (Tabla 20). Buscando las causas de las desviaciones en los resultados de una misma muestra, encontramos las que a continuación se mencionan:

1. Dentro del muestreo, la probable oxidación del ácido sulfhídrico a sulfato causada por bacterias.
2. En lo que se refiere a la separación de sulfatos, la probabilidad de que no todos los sulfatos disueltos hayan quedado retenidos en la columna o que no hayan sido cluidos totalmente.

3. Que no todo el sulfato haya precipitado en forma de sulfato de bario.
4. La cantidad de sulfato de bario perdida durante el manejo.
5. El fraccionamiento isotópico que pudo haber tenido lugar durante el transcurso de la reacción.
6. Fraccionamiento isotópico ocurrido durante el análisis en el espectrómetro de masas.
7. Variaciones en la técnica durante la calcinación del sulfato de bario.

Discutiendo todas y cada una de las posibles causas de las desviaciones se encontró que:

a) La variación causada por paso de ácido sulfhídrico a sulfato, es poco factible, ya que el formaldehído fué inmediatamente adicionado; y no pudo haber otro origen de sulfato además del proveniente del agua en el yacimiento.

b) Respecto a la discusión de los puntos 2. y 3., se pidió información de apoyo al Laboratorio de Geoquímica (L.GQ.), acerca del análisis hecho por cromatografía de iones de la concentración de sulfato en las muestras correspondientes. La comparación con las cantidades de sulfato obtenidas en nuestro Laboratorio de Isótopos (L.I.) por la técnica gravimétrica descrita en la parte experimental, arrojó los siguientes resultados (Tabla 21). Como se observa, los resultados que difieren más entre sí, son los obtenidos para el pozo AZ-13 sin embargo para los pozos restantes la diferencia no es representativa de error. Además, la concentración obtenida para 3 pozos en nuestro laboratorio está por duplicado, y ambas concentraciones tienen una reproducibilidad bastante aceptable.

TABLA 19

RESULTADOS DE LA REDUCCION DEL SULFATO DE BARIO CON  
GRAFITO

POZO	CORRIDA	BaSO <sub>4</sub>	BaSO <sub>4</sub>	BaSO <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	RENDIMIENTO
	(#)	PESADO	PERDIDO	REACCIONADO	PRESION	CANTIDAD	(%)
		(mg)	(mg)	(mg)	(cm Hg)	(mmoles)	
AZ-5	1	20.0	1.1	18.9	3.7	0.147	91
	2	25.0	1.9	23.1	5.1	0.193	98
	3	25.0	1.8	23.2	4.5	0.170	86
	4	25.0	1.5	23.5	4.9	0.187	93
AZ-9	1	25.0	2.6	22.4	4.6	0.176	92
AZ-13	1	25.0	1.8	23.2	4.4	0.170	86
16-AD	1	20.0	1.3	18.7	3.4	0.130	82
	2	25.0	1.8	23.2	4.7	0.181	92
	3	25.0	2.0	23.0	4.8	0.181	92
AZ-18	1	25.0	2.7	17.3	4.0	0.153	100
	2	25.0	1.5	23.4	5.4	0.204	100
	3	25.0	2.1	22.9	4.8	0.181	93
	4	17.7	1.5	16.2	3.6	0.136	98
AZ-46	1	20.0	3.5	16.5	3.2	0.125	88
	2	25.0	1.9	23.1	4.3	0.164	88
	3	25.0	2.1	22.9	4.8	0.181	93
	4	25.0	1.9	23.1	4.9	0.187	95

TABLA 20

COMPOSICION ISOTOPICA DE LOS POZOS MUESTREADOS

POZO	CORRIDA	$\delta^{18}O$	$\delta^{13}C$	T	$\delta^{18}O$	$\delta^{13}C$	T
		ESTANDAR A	ESTANDAR A		ESTANDAR B	ESTANDAR B	
	(#)	(‰)	(‰)	(°C)	(‰)	(‰)	(°C)
AZ-5	1	2.29	-23.54	256	3.63	-23.15	228
	2	1.93	-23.42	264	2.18	-23.24	258
	3				-0.22	-23.20	325
	4				0.54	-23.52	301
AZ-9	1	1.96	-23.07	301	2.28	-22.28	292
AZ-13	1	2.08	-23.36	295	2.32	-23.21	289
16-AD	1	2.52	-24.30	259	2.75	-23.95	254
	2	0.51	-23.49	312	0.61	-23.34	303
	3				-0.11	-22.22	302
AZ-18	1	3.16	-23.98	246	3.84	-23.54	231
	2	1.92	-23.03	273	2.22	-22.85	266
	3	2.78	-24.16	253	3.04	-24.00	247
	4				2.63	-23.46	256
AZ-46	1	2.38	-21.96	269	3.84	-21.32	237
	2	0.45	-22.52	324	0.75	-22.36	314
	3				0.73	-23.64	315
	4				1.35	-23.04	292

TABLA 21

SULFATO OBTENIDO POR CROMATOGRAFIA DE IONES Y UNA  
TECNICA GRAVIMETRICA

POZO	FECHA DE MUESTREO	(L.GQ.) $BaSO_4$ OBTENIDO (ppm)	(L.I) $BaSO_4$ OBTENIDO (ppm)
AZ-5	19/III/88	16.11	22.7 23.0
AZ-9	29/X/87	17.70	18.5
AZ-13	29/X/87	42.52	23.8
16-AD	19/III/88	22.07	18.2 18.3
AZ-18	18 III 88	18.14	20.9 18.8

La discrepancia en los datos dificilmente puede provenir de esta fuente, ya que se tomaron todas las precauciones dadas en la parte experimental en lo referente a este punto; y por lo tanto queda excluida de la discusión.

c) Por lo que se refiere a la cantidad de sulfato perdida durante el manejo, basamos el siguiente debate en los resultados de la normalización (Tabla 13), que comparandolos con los de la Tabla 18 advertimos que las perdidas del sulfato de bario son muy parecidas, e incluso en algunos casos menores (exceptuando la corrida 1 para los pozos AZ-18, AZ-46 y AZ-9) por lo que es poco probable que ésta sea la causa de la desviación en los datos, de ser así los valores en la composición

isotópica de la normalización (Tabla 15) correspondientes a estas muestras también presentarían desviaciones.

d) En lo que toca al fraccionamiento isotópico que pudo haber ocurrido durante el transcurso de la reacción, debido a los cambios de estado a que es sometido el  $CO_2$  producto de la reacción (al pasarlo de gas a sólido y nuevamente a gas) se considera que sí pudo haber ocasionado variantes. Sin embargo, retomando los resultados de la desviación estándar de la composición isotópica en la normalización de la técnica (Tablas 15 y 16) nos daremos cuenta que a esta causa debe sumarse otra de más peso, puesto que las variaciones en las composiciones isotópicas de los pozos (Tabla 20) son más notorias.

e) El fraccionamiento isotópico ocurrido durante el análisis en el espectrómetro de masas se ha comentado anteriormente en los resultados de las Tablas 15 y 16, pero al igual que en el inciso anterior el peso de este error no es suficiente para justificar las desviaciones en los resultados de que es objeto está discusión.

De acuerdo a la suma de todas las posibles variantes analizadas hasta ahora, y considerando hasta donde nos puede ayudar la reproducibilidad de los datos de la normalización, tenemos que tener en cuenta que la discordancia debe estar en el procedimiento desde que se obtiene la muestra de agua, hasta que se extrae de ella el sulfato como sulfato de bario listo para la reducción con grafito; ya que si el error se encontrara en alguna parte de la técnica posterior a este punto, los resultados de la normalización también hubieran presentado este tipo de variaciones.

Primeramente para discutir el siguiente y último punto, es preciso recordar, que a excepción de los pozos AZ-9 y AZ-13 el sulfato proveniente de las muestras



se obtuvo por separado. primeramente el de un litro de muestra y posteriormente el del litro restante.

f) Debatiendo la calcinación del sulfato de bario, exponemos a continuación un estudio de esta parte de la técnica.

- La temperatura de calcinación no fué la misma para todas las muestras, ya que se utilizó un mechero Fisher que alcanza un intervalo de temperatura dentro del cual; además de realizarse la calcinación, también se lleva a cabo la reducción del sulfato de bario con grafito, por lo que es muy probable que a tal temperatura, el oxígeno del sulfato haya sufrido una reacción de intercambio isotópico con el oxígeno del aire.
- El tiempo de calcinación para cada muestra no fue el mismo; y debido a ello, cada muestra pudo sufrir más o menos intercambio, dependiendo de la temperatura y del tiempo de exposición de la misma.
- Además, el hecho de que para algunos pozos haya habido dos diferentes condiciones de calcinación (pozos AZ-5, 16-AD, AZ-18 y AZ-46) agravó la diferencia en los resultados. Por todo lo expuesto anteriormente se acuerda que la suma de las variantes discutidas en éste inciso, provocó la desviación en los resultados obtenidos para la composición isotópica (Rafter y Mizutani, 1976).

## 4.6 TEMPERATURAS DE LOS POZOS GEOTERMICOS

A pesar de las variantes discutidas, las temperaturas obtenidas para los pozos geotérmicos de Los Azufres, Mich. a partir de las técnicas experimentales ya mencionadas, concuerdan con el intervalo reportado en la zona.

Para fines prácticos se da el promedio de las temperaturas obtenidas con el geotermómetro de sulfato-agua para el estándar 9 (GSA 1) y para el estándar 9.1 (GSA 2) en cada pozo (Tabla 22), el cual corresponde con las temperaturas estimadas para el campo de Los Azufres (Gutiérrez, 1987). En la misma tabla de puede comparar este promedio con las temperaturas dadas por los geotermómetros químicos (GCC=Geotermómetro de Composición Catiónica, Na-K-Ca=Geotermómetro Sodio-Potasio-Calcio y  $SiO_2$ =Geotermómetro de Sílice) para estos mismos pozos.

En suma y de acuerdo a los resultados obtenidos a lo largo del desarrollo de esta tesis, se dedujo la siguiente información para el campo geotérmico de Los Azufres Mich.

El fluido que conforma la zona geotérmica se encuentra dentro del tipo de Agua-Neutra-Clorurada, mientras que el campo pertenece al Sistema Geotérmico de Líquido Dominante de Alta Temperatura, estas características del campo concuerdan con las ya establecidas.

**TABLA 22**

**COMPARACION DE TEMPERATURAS ENTRE DIFERENTES  
GEOTERMOMETROS**

POZO	T (GSA 1) (°C)	T (GSA 2) (°C)	T (GCC) (°C)	T (Na-K-Ca) (°C)	T (SiO <sub>2</sub> ) (°C)
AZ-5	260	278	311	318	308
AZ-9	301	292	*	*	*
AZ-13	295	289	292	297	280
16-AD	286	286	261	265	255
AZ-18	257	250	284	290	266
AZ-46	297	290	*	*	*

\* Estos valores no se reportan en la literatura.

# CAPITULO 5

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 5.1 CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos a lo largo de la parte experimental y a la discusión del capítulo anterior podemos concluir que:

- ♣ El manómetro de la línea de sulfato está en condiciones óptimas para su uso, la temperatura de trabajo debe ser constante ya que para una misma presión a temperaturas menores el número de moles de  $CO_2$  aumenta.
- ♣ Las condiciones óptimas a las que opera la línea de preparación de muestras en la reducción del sulfato de bario con grafito son las siguientes:
  - ◇ 25 mg de sulfato de bario es una cantidad suficiente para que se lleve a cabo la reacción.
  - ◇ La corriente inicial para obtener una temperatura de  $300^{\circ}C$  en la laminilla de platino, y poder eliminar así la humedad o gases indeseables en la mezcla de reacción es de 5A. y el tiempo que se requiere aplicarla es de 30 min.

- ◇ Para iniciar la reacción de reducción la corriente debe ir incrementandose lentamente 2A cada 2 minutos, hasta alcanzar 26A, corriente a la que la temperatura es de 1100°C.
- ◇ La reacción concluye al aplicar un voltaje de 3 a 6 KV: la presión indicada debe ser la misma que al inicio de la reacción.
- ♣ Los resultados alcanzados en la normalización de la técnica de reducción del sulfato de bario con grafito y los obtenidos para la calibración del manómetro, fundamentan que la técnica experimental está en condiciones de ser utilizada confiablemente para el análisis isotópico de  $CO_2$  proveniente del sulfato disuelto en el agua de los yacimientos geotérmicos.
- ♣ Para determinar la temperatura de los pozos geotérmicos de Los Azufres, Mich. por medio del análisis descrito en el presente trabajo, se requiere de un litro de agua para conseguir aproximadamente 50 mg de sulfato de bario, cantidad suficiente para obtener por duplicado la temperatura de cada pozo.
- ♣ Los rendimientos de la reacción de reducción del sulfato con grafito son bastante aceptables (82-100%).
- ♣ El dividir las muestras de  $CO_2$  para analizar su composición isotópica con respecto a dos estándares, y verificar con ello la reproducibilidad en el trabajo experimental: no resultó en este caso ser un buen método debido a la fraccionación isotópica que éstas sufrieron durante dicho análisis.
- ♣ Las variaciones de la técnica en lo que se refiere a la calcinación del sulfato de bario, provocó desviaciones en los valores finales de la composición isotópica del oxígeno del sulfato disuelto en agua. Sin embargo, los resultados de las temperaturas concuerdan bastante bien con los estimados para el campo

geotérmico de Los Azufres Mich. Esto nos indica que el Geotermómetro de Sulfato-Agua es una excelente relación para determinar las temperaturas en los yacimientos geotérmicos, ya que a pesar de dichas variaciones en la técnica, nos proporcionó resultados que se pueden comparar con los ya establecidos. Concluimos pues, que con las posteriores correcciones que se hagan a la técnica en lo que respecta a la calcinación del sulfato de bario, la desviación en los resultados será menor.

- ♣ Las temperaturas promedio calculadas para los pozos geotérmicos de Los Azufres Mich., van desde  $260^{\circ}\text{C}$  hasta  $301^{\circ}\text{C}$  para el de mayor temperatura, siendo  $282^{\circ}\text{C}$  la temperatura promedio calculada para la zona muestreada.
- ♣ El campo geotérmico de Los Azufres Mich. pertenece al Sistema Geotérmico de Líquido Dominante de Alta Temperatura y su fluido geotérmico al tipo de Agua-Neutra-Clorurada.

## 5.2 RECOMENDACIONES

- ♣ Para calcinar la membrana junto con el sulfato proveniente de los pozos geotérmicos: se recomienda utilizar una mufia, que además de indicarnos la temperatura, esté conectada a un sistema de vacío que impida el contacto de la muestra con el oxígeno del aire a dicha temperatura; de esta forma se asegura que no exista fraccionación debida al intercambio isotópico entre el oxígeno del aire y el de la muestra.
- ♣ Para que el rendimiento en la reacción de reducción sea confiable, es necesario que la temperatura de trabajo sea constante y que además se utilice la curva de calibración adecuada para esa temperatura.

- ♣ Debido a que el tiempo invertido en cada análisis es muy largo (de dos a tres horas, sin contar con el empleado para obtener el sulfato de bario) y a manera de aprovecharlo al máximo, se propone mejorar la línea de sulfato, ya sea colocándole dos o tres celdas de reacción más, o diseñando una que pueda contener varias muestras a la vez.
- ♣ Con el mismo fin del punto anterior se recomienda diseñar un sistema de separación de sulfatos que contenga más de dos columnas, las cuales podrían funcionar al mismo tiempo.
- ♣ Se propone también trasladar el manómetro de mercurio cerca de la celda de conversión, para facilitar y realizar más rápido las medidas de presión del  $CO_2$  formado.
- ♣ Dentro de las recomendaciones se da a continuación una serie de precauciones que son indispensables durante el trabajo experimental.
  - ◇ Se debe tener mucho cuidado de no tocar los cables en su unión; ya sea con los transformadores o con cualquiera de las celdas de reacción y de conversión cuando estén funcionando.
  - ◇ Cuando se requiera hacer algún arreglo en los transformadores o en cualquiera de las celdas, se debe verificar que los interruptores se encuentren en posición de apagado.
  - ◇ Se debe checar que la trampa de la bomba de difusión contenga nitrógeno líquido suficiente y evitar así alguna posible fuga de mercurio gaseoso al medio ambiente.

# BIBLIOGRAFIA

1. Abelson, H.. Edit., Researches in Geochemistry, Volumen 2. John Wiley and Sons, Inc., p.29-39, 59-60.
2. Alonso, E., Gonzáles, S. y Razo, M. (coord.), Geología de los Yacimientos Geotérmicos de México, Reporte DEX-3-85, Comisión Federal de Electricidad, México (1985)(inédito).
3. Bigeleisen, J. and Mayer M., Calculation of Equilibrium Constants for Isotopic Exchange Reactions. J. Chem. Phys., (1947) 15, p.261.
4. Bottinga, Y., Calculated Fractionation Factors for Carbon and Hydrogen Isotope Exchange in the Sistem Calcite-Carbon-Dioxide-Graphite-Methane-Hydrogen-Water Vapor, Geochim. Cosmochim. Acta, (1969) 33, p.49-64.
5. Broecker, W. and Oversby, V.. Chemical Equilibria in the Eart, McGraw Hill (1971).
6. Cedillo R., Silva, P. y Vargas, L.. Estudio Geohidrológico de Los Azufres-Cuitzeo. Mich., México (1981). Informe 37/81 (inédito) Comisión Federal de Electricidad.



7. Cortecchi, G., Oxygen Isotopic Ratios of Sulfate Ions-Water Pairs as a Possible Geothermometer, *Geothermics*, (1974), 3, p.60-64.
8. Craig, H., Isotopic Variations in Meteoric Waters, *Science*, (1961), 133, p.1702-3.
9. Craig, H., Standard for Reporting Concentrations of Deuterium and Oxygen-18 in Natural Waters, *Science*, (1961). 133, p.1833-34.
10. Delgado, F., Desarrollo de Técnicas para Hacer Geotermómetro de Isótopos ( $^{18}\text{O}$  de Agua y de Iones Sulfato Disueltos) y Probar en el Campo de Los Azufres, Mich., Tesis IIE-Instituto Tecnológico de Zacatepec. México (1988).
11. Epstein, S. and Mayeda, T., Variations of the  $^{18}\text{O}$  Content of Waters from Natural Sources, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, (1953). 4, p.213-24.
12. Faure, G., *Principles of Isotope Geology*, Wiley, (1977).
13. Ferreira, N., Determinaciones Isotópicas de Oxígeno 18 y Deuterio en Fluidos del Campo Geotérmico de los Azufres, Mich., Tesis IIE-Universidad Veracruzana México (1987).
14. Gat, J. and Gonfiantini, R., Scientific Editors. *Stable Isotope Hydrology Deuterium and Oxygen-18 in the Water Cycle*. International Atomic Energy Agency Vienna, (1981). Capítulos 4 y 11.

15. Gutiérrez, N.. Geotermia: Fuente de Energía al Alcance de México, Ciencia y Desarrollo. México. (1987). 13 73' p.35-46.

16. Gutiérrez, N.. Litología y Zoncamiento Hidrotermal en los Pozos H-1 y H-2 del Campo Geotérmico de Los Humeros. Pue., Informe 45 82. Comisión Federal de Electricidad. México (1982)(inédito).

17. Henley, R., Truesdell, A. and Barton, P. Jr., Fluid-Mineral Equilibria in Hydrothermal Systems, Series Editor: James, M., Society of Economic Geologist, U.S.A. (1984). Capítulos 3 y 10. Apéndice III.

18. Hernández, L. F., Efectos de los Cambios de la Temperatura de un Lodo Geotérmico. IIE-Facultad de Química UNAM, p.2-11 México (1984).

19. Hoering, T. and Kennedy, J., The Exchange of Oxygen between Sulfuric Acid and Water, J. Am. Chem. Soc., (1957), 79, p.56-60.

20. Lloyd, R., Oxygen Isotope Behavior in the Sulfate-Water System, J. Geophys. Res., (1968) 73, p.6099.

21. McKenzie, W. and Truesdell, A., Geothermal Reservoir Temperatures Estimated from the Oxygen Isotope Compositions of Dissolved Sulfate and Water from Hot Springs Shallow Drill Holes, Geothermics, Great Britain, (1977). 5, p.51-66.

22. Mercado, S., Aporte del Instituto de Investigaciones Eléctricas en el Campo de la Geotermia, Ciencia y Desarrollo. México. (1983). 55. p.9-15.

23. Mizutani, Y. and Rafter, T., Oxygen Isotopic Composition of Sulphates, Part. 3. Oxygen Isotopic Fractionation in the Bisulphate Ion-Water System, N.Z.Jl Sci., (1969), 12 '54'.

24. Nehring, N., Bowen, P. and Truesdell, A., Techniques for the Conversion to Carbon Dioxide of Oxygen from Dissolved Sulfate in Thermal Waters, Geothermics. Great Britain, (1977), 5, p.63-66.

25. Nieva, D., Et al., Estudio de la Estructura Hidrológica y de la Distribución de Parámetros Físicoquímicos en el Yacimiento de los Azufres. Mich., Fase 11. Informe Final, IIE Departamento de Geotermia. México (1987). p.39-45 y Apéndice 1.3.

26. Panichi, C., Ferrara, G. and Gonfiantini, R., Isotopic Temperatures from  $CO_2 - CH_4$  and  $CO_2 - H_2O$  Systems in the Larderello Geothermal Field. IAEA Advisory Group Meeting on the Application of Nuclear Techniques to Geothermal Studies, Pisa, Geothermics. 5, (1975).

27. Plata, A., Isótopos en Hidrología. Editorial Alambra S.A. Primera Edición. Capítulos 2,3 y 7, (1972).

28. Rafter, T. and Mizutani, Y., Oxygen Isotopic Composition of Sulphates, Part. 3, Preliminary Results on Oxygen Isotopic Variation in Sulphates and the Relationship to their Environment and to their  $\delta^{34}S$  Values, N. Z. Jl Sci., (1967), 10, p.816-840.

29. Ramey, H. Jr., Kruger, P. and Raghavan, R., Explosive Stimulation of hydrothermal Reservoirs. Geothermal Energy. (1973). Stanford University Press, Stanford Ca.
30. Ramírez-Domínguez, E., Estudio Isotópico del Sistema Geotérmico Los Azufres. Tesis IIE-Instituto Tecnológico de Zacatepec, México (1988).
31. Ramírez, E., Simulación de Procesos Físicoquímicos en Yacimientos Geotérmicos. Tesis IIE-Instituto Tecnológico de Zacatepec. Capítulos 1 y 2. México (1988).
32. Ramos, S., El Análisis Isotópico del O-18 en Agua. Tesis Facultad de Química UNAM. Capítulo 4, México (1988).
33. Richet, P., Bottinga, Y. and Javoy, M., A Review of Hydrogen, Carbon, Nitrogen, Oxygen, Sulphur and Chlorine Stable Isotope Fractionation Among Gaseous Molecules. Ann. Rev. Earth Planet. Sci., (1977), 5, p.65.
34. Sakay, H., Sulfate-Water Isotope Thermometry Applied to Geothermal System, Geothermics. (1977), 5, p.67-69.
35. Santoyo, E., Simulación de Procesos Químicos en Sistemas Hidrotermales, Tesis IIE-Facultad de Ciencias Químicas e Industriales UAEM p.7-17 México (1983).
36. Teis, R., Isotopic Composition of Oxygen in Natural Sulfates Geochemistry, U.S.S.R., English Transl., (1956). (Citado por Lloyd 1968), p.257-263.

37. Truesdell, A. and Hulston, J., Isotopic Evidence on Environments of Geothermal Systems. Chapter 5 in Handbook of Environmental Isotope Geochemistry. V. I. The Terrestrial Environment: Fritz, P. and Fontes, J. Eds., Elsevier, Amsterdam p.179-226.

38. Truesdell, H., Nathenson, M. and Rye, O., The Effects of Subsurface Boiling and Dilution on the Isotopic Compositions of Yellowstone Thermal Waters. Journal of Geophysical Research, (1977), 82 [26] p.3695-3704.

39. Urbani, P., Geotermómetros Químicos en Exploración Geotérmica. Revisión Bibliográfica, Geotermia, (1982), p.55-57.

40. White, D., Characteristics of Geothermal Resources Geothermal Energy. Stanford University Press. Stanford Ca., (1973).