

## **NOTICE CONCERNING COPYRIGHT RESTRICTIONS**

This document may contain copyrighted materials. These materials have been made available for use in research, teaching, and private study, but may not be used for any commercial purpose. Users may not otherwise copy, reproduce, retransmit, distribute, publish, commercially exploit or otherwise transfer any material.

The copyright law of the United States (Title 17, United States Code) governs the making of photocopies or other reproductions of copyrighted material.

Under certain conditions specified in the law, libraries and archives are authorized to furnish a photocopy or other reproduction. One of these specific conditions is that the photocopy or reproduction is not to be "used for any purpose other than private study, scholarship, or research." If a user makes a request for, or later uses, a photocopy or reproduction for purposes in excess of "fair use," that user may be liable for copyright infringement.

This institution reserves the right to refuse to accept a copying order if, in its judgment, fulfillment of the order would involve violation of copyright law.

CHEMICAL EQUILIBRIA IN THE CERRO PRIETO HYDROTHERMAL FLUID

Alfred H. Truesdell, U.S. Geological Survey, Menlo Park, California 94025

and

Richard W. Henley, Chemistry Division, D.S.I.R., Taupo, New Zealand

ABSTRACT

The Cerro Prieto hydrothermal fluid is in chemical equilibrium with detrital and alteration minerals in the deltaic sediments of the Colorado River that make up its reservoir. Reservoir conditions span 240 to 330°C and extensive analyses have been made of waters and gases covering the entire temperature range. Calculations using the downhole chemistry program ENTHALP have been made of aquifer pH and ion activities. This data and calculations of gas pressures and concentrations have been used to calculate saturation equilibria with minerals in the aquifer. Although further refinements to the computer program and to the thermodynamic data may be necessary for the high temperature and salinity of the fluid, our calculations show that equilibrium at or somewhat above aquifer temperature is found with K spar, Na spar, high Na plagioclase, calcite, anhydrite, pyrite, pyrrhotite, graphite (coal) and possibly magnetite. The dissolved gases CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> are in equilibrium with each other although CH<sub>4</sub> equilibria are apparently frozen in at temperatures somewhat above those of the reservoir.

INTRODUCTION

Geothermometers which depend on fluid-rock equilibria have been extensively at Cerro Prieto (Mercado, 1970 and others) and rock alteration resulting from fluid-rock interactions has been extensively described (Elders et al., 1978, 1981 and others). However, except for gases (Nehring and D'A, 1981), there have been calculations of equilibria involving water, dissolved constituents and reservoir rock minerals. We shall present here some preliminary calculations of the thermodynamic state of the fluid with respect to certain reactions and attempt to determine what reactions control the composition of the fluid.

Earlier studies showed that concentrations of chloride, bromine, and (probably) deuterium originated from mixture of oceanic brine and river water and were unaltered during passage through the geothermal system (Truesdell et al., 1981). These constituents of the fluid are not contained in normal rocks and cannot normally be taken up or released

during rock reactions. These constituents and a few others (B, Li) have been termed "mobile" (Arnorsson, et al., 1982b) or "soluble" (Ellis and Mahon, 1977, P. 81) because of this lack of reaction.

CALCULATION METHODS AND RESULTS

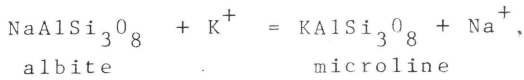
In studying the state of dissolved ions in the Cerro Prieto fluid we have used the computer program ENTHALP (Truesdell and Singers, 1971) with modifications by Werner Giggernbach and Richard Henley. This program calculates the activities of all species (complex and free ions) including pH in the aquifer fluid which may then be combined into equilibrium quotients (Q) for comparison with equilibrium constants (K) calculated from thermodynamic data. From this comparison, we may determine the state of equilibrium at the observed temperature and the temperature of equilibration if the reaction has been "frozen in" from a higher temperature. A similar program has recently been described by Arnorsson, et al. (1978 and 1982a, b.) Some calculation on Cerro Prieto fluids were made earlier by Reed (1976) using ENTHALP. The calculations of gas equilibria have been made without the computer program because gas chemistry is much less complex. Thermodynamic data used in our calculations are contained in ENTHALP or are from Helgeson (1969), Helgeson et al. (1978) or Arnorsson et al. (1982a). The following reactions have been considered:

Aluminio silicates, K-spar/Na-spar

Direct calculation of equilibrium states involving aluminio silicates is difficult because analysis of Al in geothermal aquifer waters is difficult and seldom made because Al speciation at high temperatures is poorly understood. It is possible, however, to write alteration reactions involving two aluminim silicates so that Al is conserved and compare the observed Q values for a range of temperatures.

Ion exchange between potassium and sodium feldespars is considered to control the Na/K ratio in geothermal fluids (Ellis and Mahon, 1977, p. 103; Fournier and Truesdell, 1973). For the purpose of geothermometry, the concentration ratio is used and it is compared with an empirical function based on observed

temperatures and ratios. We have refined this procedure by using thermodynamic data to calculate the temperature dependence of the equilibrium constant of the exchange reaction, and by calculating ion



$$K = \text{Na}^+ / \text{K}^+$$

activities rather than concentrations. In figure 1, values of log Q, the observed activity ratio, are plotted at the aquifer temperature either measured downhole or from NaKCa geothermometry. The line is calculated from the thermodynamic data. Note that the points diverge from the line by only 0.2 log units which represents only about 0.5 Kcal (at 300°C). This is probably within the error of the thermochemical data for the minerals and complex ions in the calculation and we may infer that potassium concentration in Cerro Prieto fluids is probably controlled by this reaction.

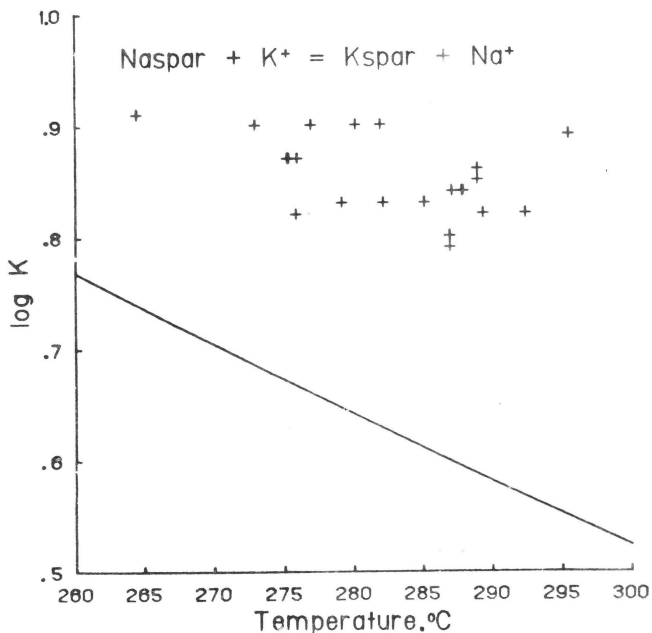
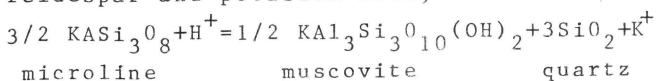


Fig.1. Calculated activity ratios of  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  in 1977 Cerro Prieto aquifer fluids compared with the equilibrium constant (line) for ion exchange between albite and microcline

#### K-spar/K-mica

A similar comparison is shown in figure 2 for the equilibrium quotients (points) and constants (line) for the exchange equilibrium between potassium feldspar and potassium mica,



$$K = \text{K}^+ / \text{H}^+$$

Here many of the points fall close to the line suggesting that the pH of the Cerro Prieto fluid or controlled by the reaction between potassium feldspar and mica. This has been found true in other fields and suggested that to a good approximation the pH may be calculated directly from the potassium concentration if the temperature is known (Ellis, 1970). In figures 2 and 3, points are shown calculated with (+) and without (o) the assumption that there was excess steam from elsewhere in the reservoir added to the produced fluid. Based on K-spar/K-mica equilibrium the observed excess enthalpy appears to have resulted from heating in a near well boiling zone rather than addition of steam from elsewhere.

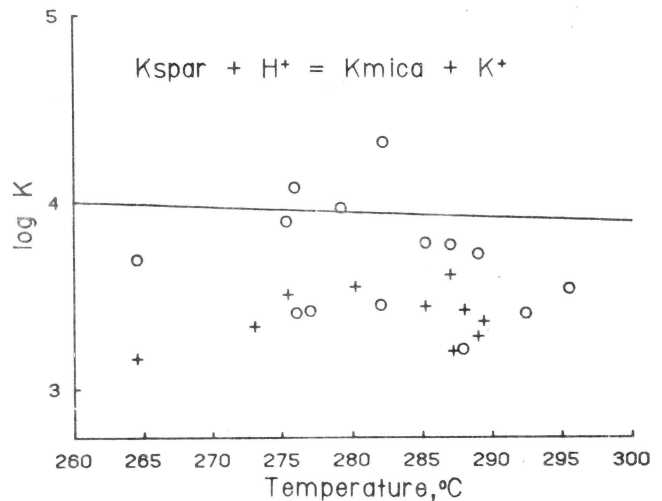


Fig.2. Calculated activity ratios of  $\text{K}^+/\text{H}^+$  compared with equilibrium constant for reaction of microcline and muscovite. Circles calculated without assuming excess steam; pluses calculated with excess steam.

#### K-Ca aluminio silicates

Combined equilibria for potassium and calcium aluminio-silicates showed that most waters fell on a Ca/K slope of 2:1 suggesting exchange of 2  $\text{K}^+$  for 1  $\text{Ca}^{++}$ . The points fell within the  $\text{K}^+/\text{H}^+$  range of K-mica and the only possible reaction with the required stoichiometry appears to be with plagioclase of oligoclase composition. Figure 3 shows calculated boundaries for K-H aluminio-silicates and inferred boundaries for Ca phases.

#### Calcite

Calcite equilibria is important in predicting the tendency of a geothermal fluid to form carbonate scale when flashed to lower pressure in wells and separators. One way of expressing calcite solubility

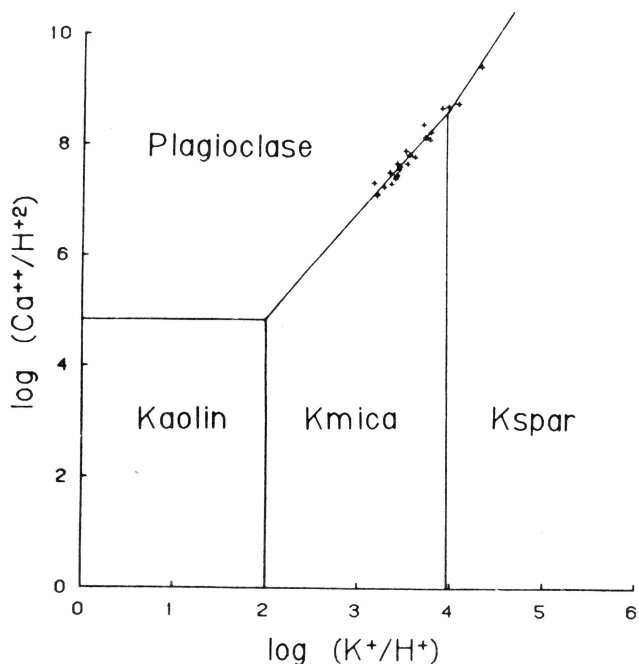
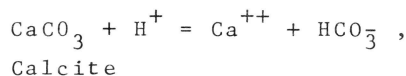


Figure 3. Combined  $K^+/H^+$  and  $Ca/H^2$  calculated activity ratios compared with inferred and calculated equilibrium relations with K-Na-Ca aluminosilicates.

is with the equation.



$$K = \{Ca^{++}\} \{HCO_3^-\} / \{H^+\}$$

The equilibria quotients and constants for this reaction are shown in fig. 4. It can be seen that Cerro Prieto fluids are oversaturated to just saturated with calcite. Normally calcite scaling would be a problem under these conditions, however the lower contents of  $HCO_3^-$  of the Cerro Prieto fluid (about 40-60 mg/kg after flashing) do not allow much precipitation of calcite in casing and separators. It is also possible that boiling in the aquifer has precipitated calcite there rather than in the wells. Calculations assuming exotic excess steam (+ in fig. 3) appear to fit this equilibrium line best.

Anhydrite

The observed high calcium (400 mg/kg) low sulfate (5 to 40 mg/kg) and high temperatures at Cerro Prieto suggest that precipitation of anhydrite controls sulfate concentrations. The calculation (fig. 5) show that is the case with equilibrium quotients for,

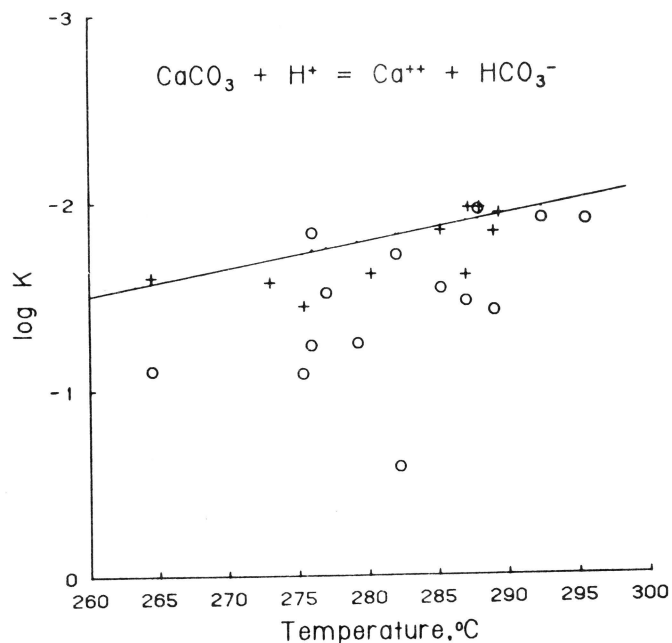
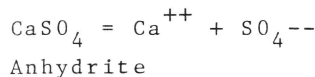


Figure 4. Calculated calcite solubility quotients compared with the equilibrium constants. Circles and pluses as in figure 2.



$$K = \{Ca^{++}\} \{SO_4^{--}\}$$

equal to or just below equilibrium constants. The difference suggests that the waters were in equilibrium with anhydrite at temperatures 20 to 40°C higher than those observed.

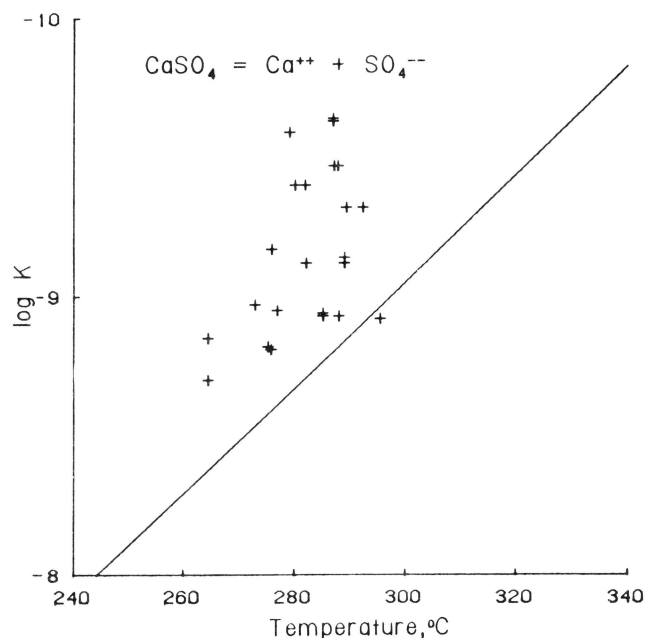


Figure 5. Calculated solubility quotients for anhydrite compared with equilibrium constants.

## Fluorite

Equilibrium quotients for fluorite solution are much lower than equilibrium constants suggesting that anion exchange for  $\text{OH}^-$  rather than fluorite dissolution controls fluoride concentrations. This was also found for Icelandic geothermal waters by Arnorsson et al. (1982b).

## Sulfur fugacity

Several different reactions might control sulfur fugacity in the Cerro Prieto system. These reactions include pyrite-pyrrhotite, pyrite-Fe oxide (magnetite or hematite) and pyrite-Fe silicate. An attempt was made to test these reactions as suggested by Giggenbach (1981), but the temperature range of Cerro Prieto fluids is the range where the characteristics curves of these reactions cross and no conclusions could be drawn from the plot. Individual fits of

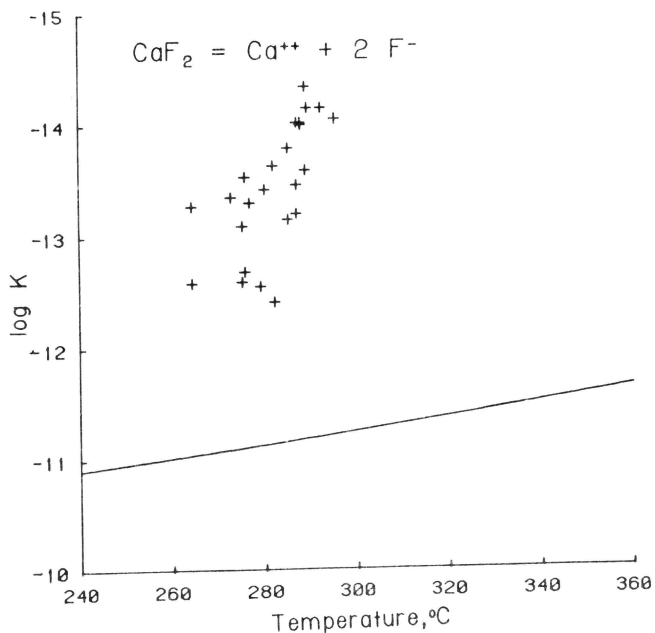


Figure 6. Calculated fluorite solubility quotients compared with equilibrium constants.

reaction quotients to equilibrium constants suggest that pyrite-pyrrhotite and pyrite-magnetite (compare fig. 7 with fig. 8) are equally likely to buffer sulfur fugacity at Cerro Prieto. This conclusion disagrees with that of Nehring and D'Amore (1981) who concluded that pyrite-pyrrhotite was the sulfur fugacity buffer. It should be noted that magnetite has not been reported at Cerro Prieto although it is common at the Salton Sea field (W. A. Elders pers. commun., 1982).

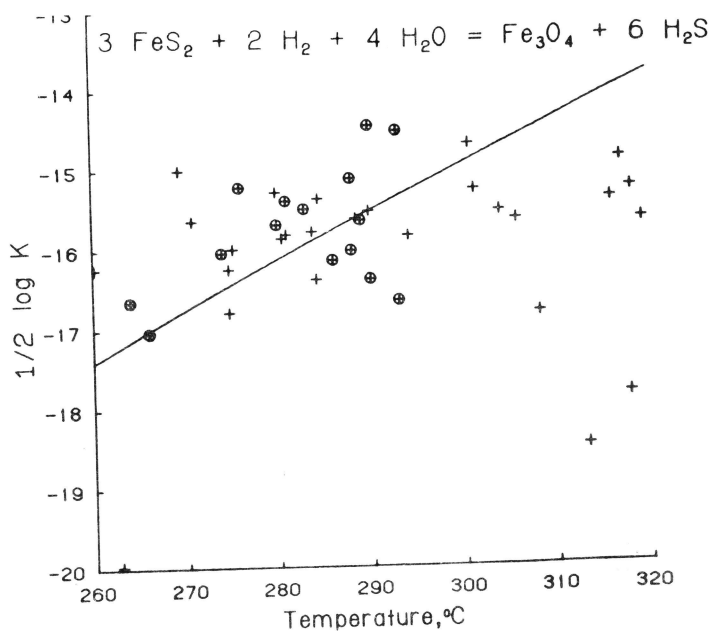


Figure 7. Calculated gas mole fraction ratios and equilibrium ratios for pyrite-magnetite reaction. Circled points are 1977 data.

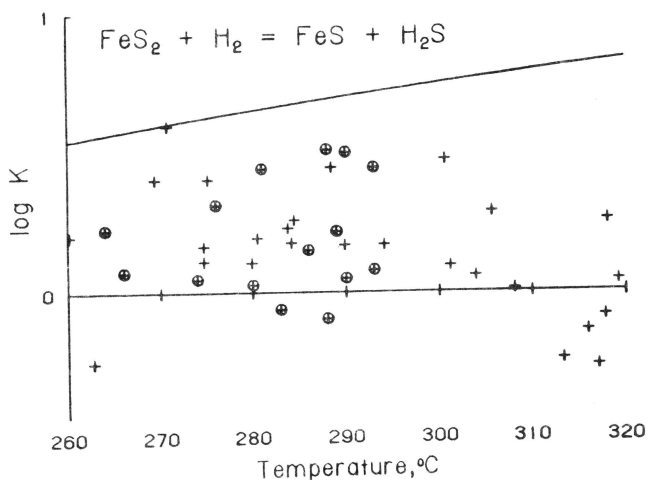
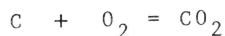


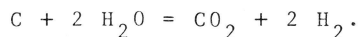
Figure 8. Calculated ratios of gas mole fractions compared with equilibrium ratios for pyrite-pyrrhotite reaction. All gas reactions have been calculated assuming an all-liquid reservoir fluid.

## Oxygen fugacity

Nehring and D'Amore (1981) concluded that free carbon (coal) and  $\text{CO}_2$  buffered oxygen fugacity at Cerro Prieto by the reaction,



which was tested by comparing reaction quotients and equilibrium constants for the equation (Fig. 9),



At 290°C they found an oxygen fugacity of  $10^{-35}$  bars. This is lower than that calculated from the hematite-magnetite equilibrium ( $10^{-32}$  bars at 290°C) and would suggest that magnetite rather than hematite should be found in the

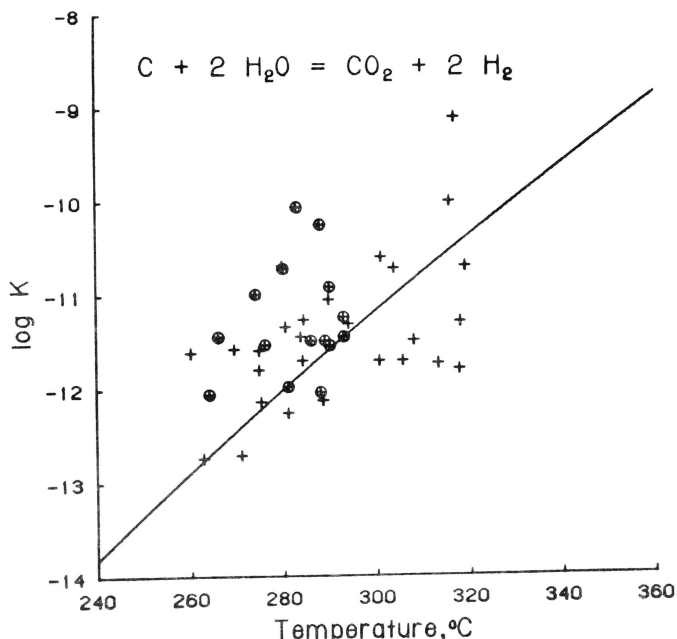
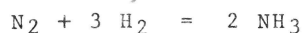


Figure 9. Calculated gas mole fraction ratios and equilibrium ratios for carbon-water reaction.

reservoir. This conclusion is counter to the observed alteration mineralogy (Elders, et al., 1979). This suggests that the field of magnetite is occupied by an iron silicate for which thermodynamic data are lacking.

#### Ammonia-nitrogen-hydrogen

Hydrogen appears to be in equilibrium with water at the oxygen fugacity fixed by  $CO_2$ -C. Nitrogen and ammonia are in equilibrium with hydrogen. Fig. 10 shows reaction quotients and equilibrium constants for the equation.



This was earlier pointed out by Nehring and D'Amore (1981). Since atmospheric ratios of  $N_2/Ar$  are found, most  $NH_3$  must originate from organic breakdown.

#### Methane

Methane appears to be formed by the Fisher Tropsch reaction (Nehring and D'Amore, 1981),

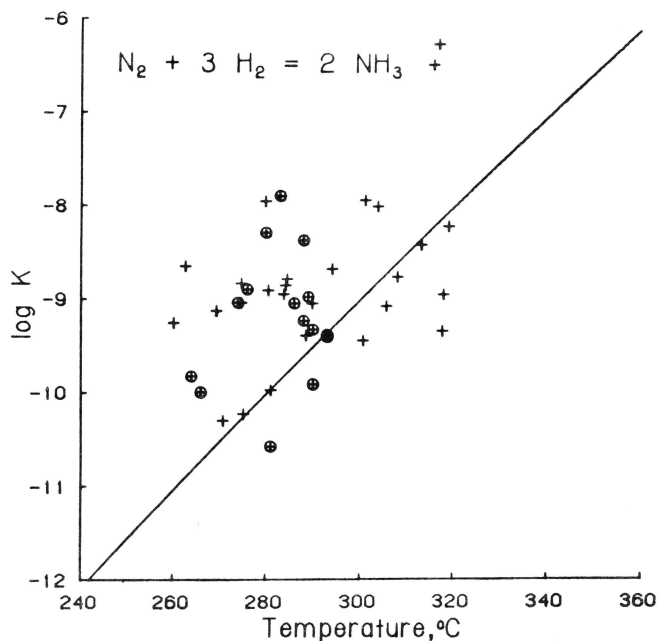
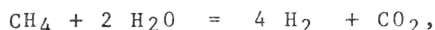


Figure 10. Calculated and equilibrium  $N_2$ - $H_2$ - $NH_3$  mole fraction ratios.

but at temperatures higher than those at the time of collection (fig. 11). An alternative interpretation is possible using equations from Giggenbach (1980) that allow for the presence of exotic excess steam. This interpretation is discussed by Nieva (this symposium).

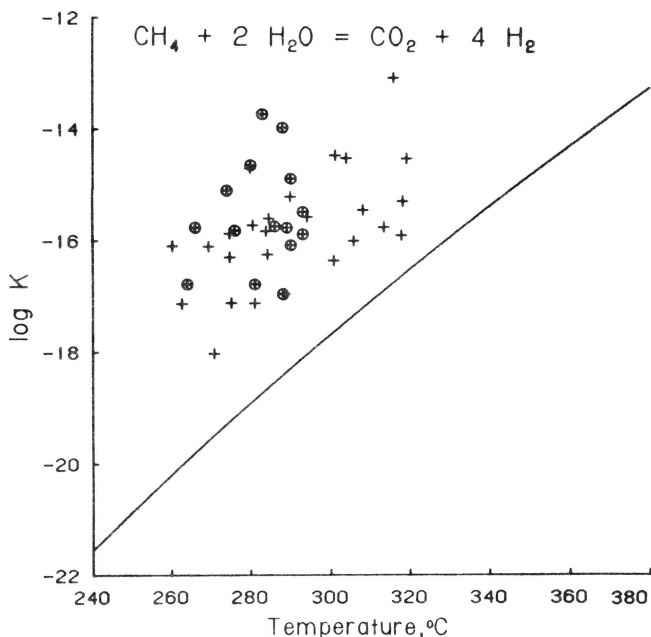


Figure 11. Calculated and equilibrium gas ratios for the Fisher Tropsch reaction.

## CONCLUSIONS

The Cerro Prieto hydrothermal fluid appears to be in equilibrium with the minerals of the aquifer. Except for chloride and salts inherited from marine brine, possibly CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S, helium (Welhan, 1979) and the water itself which originates mainly from the Colorado River, no source other than the sediments is required to produce the constituents of the Cerro Prieto fluid.

## ACKNOWLEDGMENTS

We thank our colleagues at the Comisión Federal de Electricidad, Lawrence Berkeley Laboratory, U.C. Riverside, and Chemistry Division, D.S.I.R. New Zealand for discussions of mineralogy, calculation methods and thermodynamic data. We also thank our students at the Geothermal Institute, Auckland and the Geothermal Resources Council, San Francisco for forcing us to clear up some of our thinking.

## REFERENCES

- Arnorsson, Stefan, Gronvold, Karl, and Sigurdsson, Sven, 1978, Aquifer chemistry of four high-temperature geothermal system in Iceland: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 42, p. 523-536.
- Arnorsson, Stefan, Gunnlaugsson, Einar and Svavarsson, Hordar, 1982b, The chemistry of geothermal waters in Iceland II. Mineral equilibria and independent variables controlling water compositions: *Geochimica et Cosmochimica Acta* (in press).
- Arnorsson, Stefan, Sigurdsson Sven, and Svavarsson, Hordar, 1982a, The chemistry of geothermal waters in Iceland I. Calculation of aqueous speciation from 0 to 370°C: *Geochimica et Cosmochimica Acta* (in press).
- Elders, W. A., Hoagland, J. R., McDowell, S. D., and Cobo, R. J., 1979, Hydrothermal mineral zones in the geothermal reservoir of Cerro Prieto: *Geothermics*, v. 8, p. 201-210.
- Elders, W. A., Hoagland, J. R., and Williams, A. E., 1981, Distribution of hydrothermal mineral zones in the Cerro Prieto geothermal field of Baja, California, México: *Geothermics*, v. 10, p. 245-254.
- Ellis, A. J., 1970, Quantitative interpretation of chemical characteristics of hydrothermal systems, in Proc. U. N. Symp. on the Development and Utilization of Geothermal Resources, Pisa, 1970: *Geothermics Spec. Issue 2*, v. 2, pt. 1, p. 516-528.
- Ellis, A. J., and Mahon, W. A.J., 1977, *Chemistry and geothermal systems*: Academic Press, New York, 392 p.
- Fournier, R. O., and Truesdell, A. H., 1973, An empirical Na-K-Ca geothermometer for natural waters: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 37, p. 1255-1275.
- Helgeson, H. C., 1969, Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures: *Am. Jour. Sci.* v. 267, p. 729-804.
- Helgeson, H. C., Delany, J. M., Nesbitt, H. W., and Bird, D. K., 1978, Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals: *Am. Jour. Sci.* v. 278a, 229 p.
- Mercado, S., 1970, High activity hydrothermal zones detected by Na/K, Cerro Prieto, Mexico: *Geothermics, Spec. Issue 2*, p. 1367-1376.
- Nehring, N. L., and D' Amore, F., 1981, Gas chemistry and thermometry of the Cerro Prieto geothermal field: Proc. 3rd. Symp. on the Cerro Prieto Geothermal Field Baja, Calif., Mexico, LBL Report 11967, p. 178-184.
- Reed, M. J., 1979, Geology and hydrothermal metamorphism in the Cerro Prieto geothermal field, Mexico: Proc. 2nd., U. N. Symp. on Development and Use of Geothermal Resources, San Francisco, 1975, v. 1, p. 539-548.
- Truesdell, A. H., and Singers, W., 1971, Computer calculation of down-hole chemistry in geothermal areas: New Zealand Dept. Scientific Industrial Research Rept. CD 2136, 145p.; *U.S. Geol. Survey Jour. of Research W2*, p. 271-278.
- Truesdell, A. H., Thompson, J. M., Coplen, T. B., Nehring, N. L., and Janik, C. J., 1981, The origin of the Cerro Prieto geothermal brine: *Geothermics*, v. 10, p. 225-238.
- Welhan, J. A., Poreda, R., Lupton, J. E. and Craig, 1979, Gas chemistry and helium isotopes at Cerro Prieto: *Geothermics*, v. 8, p. 241-244.

## RESUMEN

El fluido hidrotérmico de Cerro Prieto se encuentra en equilibrio químico con minerales detríticos y alterados de los sedimentos deltáicos del Río Colorado que constituyen su yacimiento. Las condiciones del yacimiento varían de 240 a 330°C y se han efectuado análisis detallados de las aguas y los gases que abarcan toda la escala de temperaturas. Con el programa ENTHALP para química de fondo de pozo se han efectuado cálculos del comportamiento del pH y los iones en el acuífero. Estos datos y cálculos de las presiones y concentraciones de gases se han usado para calcular los equilibrios de saturación con minerales en el acuífero. Aunque podrían necesitarse algunas mejoras en el programa de computadora y en los datos termodinámicos respecto a la alta temperatura y salinidad del fluido, nuestros cálculos muestran que ese equilibrio existe a una temperatura igual o algo superior a la del acuífero con el espato de potasio, el espato de sodio, la plagioclasa con alto contenido de sodio, la calcita, la anhidrita, la pirita, la pirrolita, el grafito (de carbón) y quizás la magnetita. Los gases disueltos CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub> se encuentran en equilibrio entre sí, aunque los equilibrios de CH<sub>4</sub> son aparentemente estables a temperaturas un poco por arriba de las del yacimiento.

## INTRODUCCION

En Cerro Prieto se han usado extensamente geotermómetros que dependen del equilibrio fluido-roca (Mercado, 1970, y otros), y también se ha descrito ampliamente la alteración de la roca originada por las interacciones fluido-roca (Elders et al., 1978, 1981, y otros). Sin embargo, a excepción de los gases (Nehring y D'Amore, 1981), existen pocos cálculos de los equilibrios en que intervienen agua, constituyentes disueltos y minerales de la roca del yacimiento. En el presente estudio presentaremos algunos cálculos preliminares del estado termodinámico del fluido con respecto a ciertas reacciones y trataremos de determinar qué reacciones controlan la composición del fluido.

Estudios anteriores mostraron que las concentraciones de cloruro, bromuro y (probablemente) deuterio se originaban de la mezcla de salmuera oceánica con agua de

río y permanecían inalterables durante el paso a través del sistema geotérmico (Truesdell et al., 1981). Estos constituyentes del fluido no están contenidos en las rocas normales y usualmente no pueden ser removidos o liberados durante las reacciones en la roca. Esos constituyentes y algunos otros (B, Li) han sido llamados "móviles" (Arnorsson et al., 1982b) o "solubles" (Ellis y Mahon, 1977, p. 81) debido a su falta de reacción.

## METODOS DE CALCULO Y RESULTADOS

En el estudio del estado de los iones disueltos en el fluido de Cerro Prieto hemos usado el programa ENTHALP de computadora (Truesdell y Singers, 1971) con las modificaciones de Werner Giggenbach y Richard Henley. Con este programa se calcula el desempeño de todas las especies (complejos e iones libres) incluyendo el pH del fluido del acuífero, para después combinarse en forma de cocientes de equilibrio (Q) para la comparación con constantes de equilibrio (K) calculadas a partir de los datos termodinámicos. Con esta comparación podemos determinar el estado de equilibrio a la temperatura observada y la temperatura de equilibrio si la reacción se ha "estabilizado" debido a una mayor temperatura. Arnorsson et al. (1978, 1982a, b) describieron recientemente un programa similar. Algunos cálculos de los fluidos de Cerro Prieto fueron realizados anteriormente por Reed (1976) usando ENTHALP. Los cálculos de equilibrios de gases se efectuaron con el programa de computadora debido a que la química de gases es mucho más compleja. Los datos termodinámicos usados en nuestros cálculos están contenidos en ENTHALP o son de Helgeson (1969), Helgeson et al. (1978) o Arnorsson et al. (1982a). Se han considerado las siguientes reacciones:

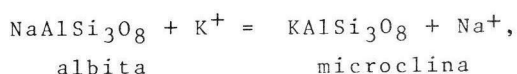
Aluminosilicatos, espato-K/espato-Na

Es difícil efectuar el cálculo directo del estado de equilibrio cuando intervienen los aluminosilicatos ya que el análisis del Al en aguas de acuíferos geotérmicos es complicado y rara vez se realiza debido a que sólo se comprende deficientemente la formación de especies a altas temperaturas. Sin embargo, es posible elaborar reacciones de alteración



con dos aluminosilicatos de modo que se conserve el Al y comparar los valores observados de Q con los valores calculados de K para una variedad de temperaturas.

Se considera que el intercambio de iones entre los feldespatos de potasio y sodio controla la razón Na/K en los flúidos geotérmicos (Ellis y Mahon, 1977, p. 103; Fournier y Truesdell, 1973). Para propósitos de geotermometría, se usa la razón de concentración que se compara con una función empírica basada en temperaturas y razones observadas. Hemos mejorado este procedimiento al usar datos termodinámicos para calcular la dependencia térmica de la constante de equilibrio de la reacción de intercambio.

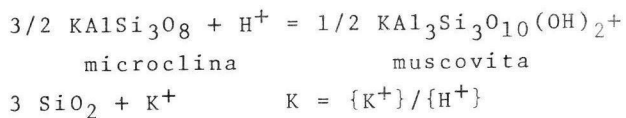


$$K = \{\text{Na}^+\}/\{\text{K}^+\}$$

y al calcular las actividades del ión más que las concentraciones. La Figura 1 es un gráfico de los valores del Log Q, o razón observada de actividad, a la temperatura del acuífero medida en fondo de pozo por geotermometría NaKCa. La línea se calcula a partir de los datos termodinámicos. Obsérvese que los puntos divergen de la línea sólo 0.2 unidades de log, lo que representa sólo alrededor de 0.5 Kcal ( a 300°C). Esto se encuentra quizás dentro del error de los datos termoquímicos de los minerales y iones complejos en el cálculo, y podemos inferir que la concentración de potasio en los flúidos de Cerro Prieto es probablemente contralada por esta reacción.

#### Espato-K/mica-K

En la Figura 2 se muestra una comparación similar de los cocientes (puntos) y constantes (línea) de equilibrio para el equilibrio de intercambio entre el feldespato potásico y la mica potásica.



En este caso, muchos puntos quedan cerca de la línea, lo que sugiere que el pH del flúido de Cerro Prieto es contralado por la reacción entre el feldespato y la mica de potasio. Se ha descubierto que esto sucede en otros campos y sugiere que el pH puede calcularse con buena aproximación directamente de la concentración de potasio si se conoce la temperatura (Ellis, 1970). En las Figuras 2 y 3 se muestran los puntos calculados con (+) y sin (o) la suposición de que existía exceso de vapor procedente de

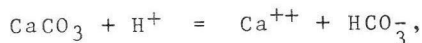
otras partes del yacimiento agregado al flúido producido. Con base en el equilibrio espato-K/mica-K, el exceso de entalpía observado parece ser el resultado del calentamiento en una zona de ebullición cercana al pozo, más que de la adición de vapor de otras partes.

#### Aluminosilicatos K-Ca

Los equilibrios combinados de los aluminosilicatos de potasio y calcio mostraron que la mayoría de las aguas quedan en una pendiente Ca/K de 2:1, lo que sugiere el intercambio de 2 K<sup>+</sup> por 1 Ca<sup>++</sup>. Los puntos caen dentro de la escala K<sup>+</sup>/H<sup>+</sup> de la mica-K y la única reacción posible con la estequiometría requerida parece ser con la plagioclasa de composición oligoclasa. La Figura 3 muestra los límites calculados para aluminosilicatos K-H y los límites inferidos para las fases de Ca.

#### Calcita

Los equilibrios de la calcita son importantes para predecir la tendencia de un flúido geotérmico a formar incrustaciones de carbonato cuando es "flasheado" a menor presión en pozos y separadores. Una forma de expresar la solubilidad de la calcita es con la ecuación



Calcita

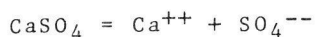
$$K = \{\text{Ca}^{++}\} \{\text{HCO}_3^-\} / \{\text{H}^+\}$$

Los cocientes y las constantes de equilibrio para esta reacción se presentan en la Figura 4. Puede observarse que los flúidos de Cerro Prieto varían de sobresaturados a apenas saturados con calcita. Normalmente, bajo tales condiciones sería un problema la incrustación de calcita: sin embargo, el bajo contenido de HCO<sub>3</sub> del flúido de Cerro Prieto (alrededor de 40-60 mg/Kg después del "flasheo") no permite una gran precipitación de calcita en las tuberías y los separadores. También es posible que la ebullición en el acuífero ocasione la precipitación de calcita ahí y no en los pozos. Los cálculos que presuponen un exceso inusual de vapor (+ en la Figura 3) parecen corresponder de mejor manera con esta línea de equilibrio.

#### Anhidrita

Los datos observados de alto contenido de calcio (400 mg/Kg), bajo contenido de sulfatos (5 a 40 mg/Kg) y altas temperaturas en Cerro Prieto sugieren que la precipitación de anhidrita controla la concentración de sulfatos. Los cálculos

(Figura 5) muestran que esto sucede con los cocientes de equilibrio de



Anhidrita

$$K = \{\text{Ca}^{++}\} \{\text{SO}_4^{--}\}$$

igual a, o apenas abajo, de las constantes de equilibrio. La diferencia sugiere que las aguas estaban en equilibrio con la anhidrita a temperatura de 20 a 40°C más elevadas que las observadas.

Fluorita

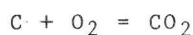
Los cocientes de equilibrio de la solución de fluorita son mucho más bajos que las constantes de equilibrio, lo que sugiere que el intercambio de aniones por  $\text{OH}^-$  más que por una disolución de fluorita controla las concentraciones de fluoruros. Arnorsson et al. (1982b) también encontraron esta situación en las aguas geotermales de Islandia.

Fugacidad del azufre

Varias reacciones diferentes podrían controlar la fugacidad del azufre en el sistema de Cerro Prieto. Estas reacciones incluyen pirita-pirrotita, pirita-óxido de hierro (magnetita o hematita) y pirita silicato de hierro. Se intentó comprobar estas reacciones, como sugirió Giggenbach (1981), pero la variedad de temperaturas de los flúidos de Cerro Prieto es la escala donde se cruzan las curvas características de estas reacciones y no se pudieron obtener conclusiones del gráfico. Las concordancias individuales de los cocientes de reacción con las constantes de equilibrio sugieren que las reacciones pirita-pirrotita y pirita magnetita (compárese la Figura 7 con la 8) tienen iguales probabilidades de amortiguar la fugacidad del azufre en Cerro Prieto. Esta conclusión no concuerda con la de Nehring y D'Amore (1981), quienes consideraron que la reacción pirita-pirrotita era el amortiguador de la fugacidad. Debe señalarse que no se ha informado acerca de la magnetita en Cerro Prieto, aunque es común en el campo de Salton Sea (W. A. Elders, 1982, comunicación personal).

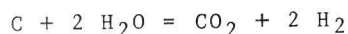
Fugacidad del oxígeno

Nehring y D'Amore llegaron a la conclusión de que el carbono libre (carbón mineral) y el  $\text{CO}_2$  amortiguaban la fugacidad del oxígeno en Cerro Prieto mediante la reacción



que fue comprobada comparando los cocientes de reacción y las constantes de

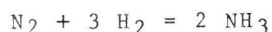
equilibrio de la ecuación (Figura 9)



Los autores encontraron a 290°C una fugacidad del oxígeno de  $10^{-35}$  bars, cifra menor que la calculada a partir del equilibrio hematita-magnetita ( $10^{-32}$  bars a 290°C) y que sugeriría que en el yacimiento debería encontrarse magnetita en vez de hematita. Esta conclusión es opuesta a la alteración mineralógica observada (Elders et al., 1979), lo que sugiere que el campo de magnetita está ocupado por un silicato de hierro para el cual faltan datos termodinámicos.

Amoníaco-nitrógeno-hidrógeno

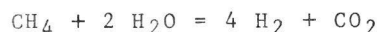
El hidrógeno parece estar en equilibrio con el agua a la fugacidad del oxígeno fijada por el  $\text{CO}_2$ -C. El nitrógeno y el amoníaco se encuentran en equilibrio con el hidrógeno. La Figura 10 muestra los cocientes de reacción y las constantes de equilibrio para la ecuación



Esto fue señalado anteriormente por Nehring y D'Amore (1981). Ya que existen razones atmosféricas de  $\text{N}_2/\text{Ar}$ , la mayor parte del amoníaco debe originarse de la descomposición orgánica.

Metano

El metano parece formarse según la reacción Fisher Tropsch (Nehring y D'Amore 1981):



pero a temperaturas más elevadas que las encontradas en el momento de la recolección (Figura 11). Es posible encontrar una interpretación alterna usando las ecuaciones de Giggenbach (1980) que permiten la presencia de un exceso de vapor. Esta interpretación es analizada por Nieva (en este simposio).

CONCLUSIONES

El flúido hidrotérmico de Cerro Prieto parece estar en equilibrio con los minerales del acuífero. A excepción de los cloruros y las sales provenientes de la salmuera oceánica, posiblemente del  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ , y del helio (Welhan, 1979) y el agua misma que proviene sobre todo del Río Colorado, no se requiere ninguna otra fuente aparte de los sedimentos para producir los constituyentes del flúido de Cerro Prieto.

NOTA DE AGRADECIMIENTO

Agradecemos a nuestros colegas de la

Comisión Federal de Electricidad, el Lawrence Berkeley Laboratory, la U.C. en Riverside, y la Chemistry Division, D.S. I.R., Nueva Zelandia, por el examen de la mineralogía, los métodos de cálculo y los datos termodinámicos. También agradecemos a nuestros estudiantes del Geothermal Institute en Auckland y del Geothermal Resources Council en San Francisco por obligarnos a esclarecer algunos conceptos.

#### FIGURAS

Fig.1. Razones calculadas de actividad de  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  en los flúidos del acuífero de Cerro Prieto en 1977, en comparación con las constantes de equilibrio (línea) del intercambio de iones entre la albita y la microclina.

Fig.2. Razones calculadas de actividad de  $\text{K}^+/\text{H}^+$  comparadas con la constante de equilibrio de la reacción entre microclina y muscovita. Los círculos se calcularon sin presuponer un exceso de vapor y los signos de más con exceso de vapor.

Fig.3. Razones calculadas de actividad combinada  $\text{K}^+/\text{H}^+$  comparación con las relaciones inferidas y calculadas de equilibrio con aluminosilicatos K-Na-Ca.

Fig.4. Cocientes calculados de solubilidad de la calcita comparados con las constantes de equilibrio. Los círculos

y los signos de más representan lo mismo que en la Figura 2.

Fig.5. Cocientes calculados de solubilidad de la anhidrita comparados con las constantes de equilibrio.

Fig.6. Cocientes calculados de solubilidad de la fluorita comparados con las constantes de equilibrio.

Fig.7. Razones calculadas de fracción de mol de gas y razones de equilibrio para la reacción pirita-magnetita. Los círculos corresponden a datos de 1977.

Fig.8. Razones calculadas de fracción de mol de gas comparadas con las razones de equilibrio para la reacción pirita-pirrotita. Todas las reacciones de gas se calcularon suponiendo un flúido de yacimiento completamente líquido.

Fig.9. Razones calculadas de fracción de mol de gas comparadas con las razones de equilibrio para la reacción carbono-agua.

Fig.10. Razones calculadas y de equilibrio para la fracción de mol de  $\text{N}_2\text{-H}_2\text{-NH}_3$ .

Fig. 11. Razones calculadas y de equilibrio de gas para la reacción Fisher Tropsch.