



# Métodos Geoquímicos Asociados a la Exploración Geotérmica

Luis Enrique Santos, Ph.D.



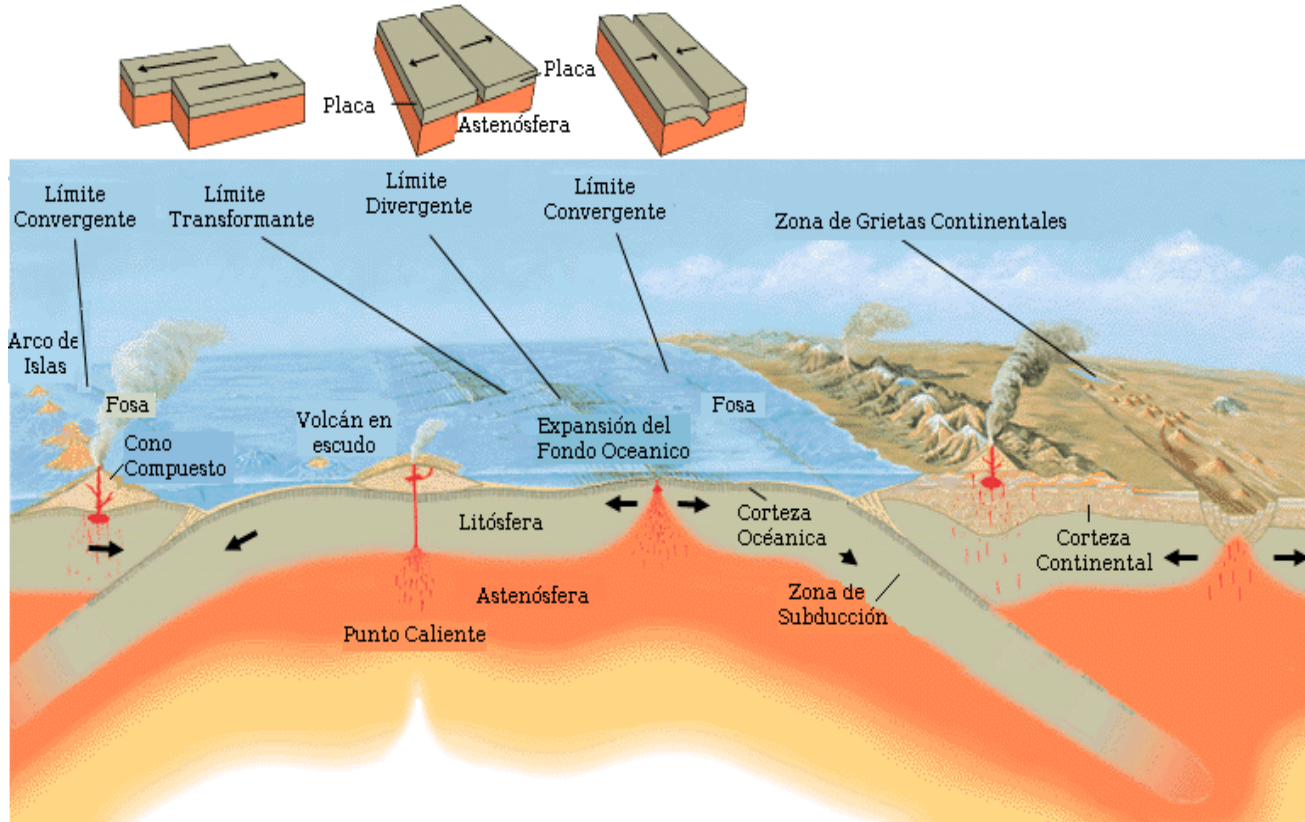
**UNAH**  
UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE HONDURAS



**giz** Deutsche Gesellschaft  
für Internationale  
Zusammenarbeit (GIZ) GmbH



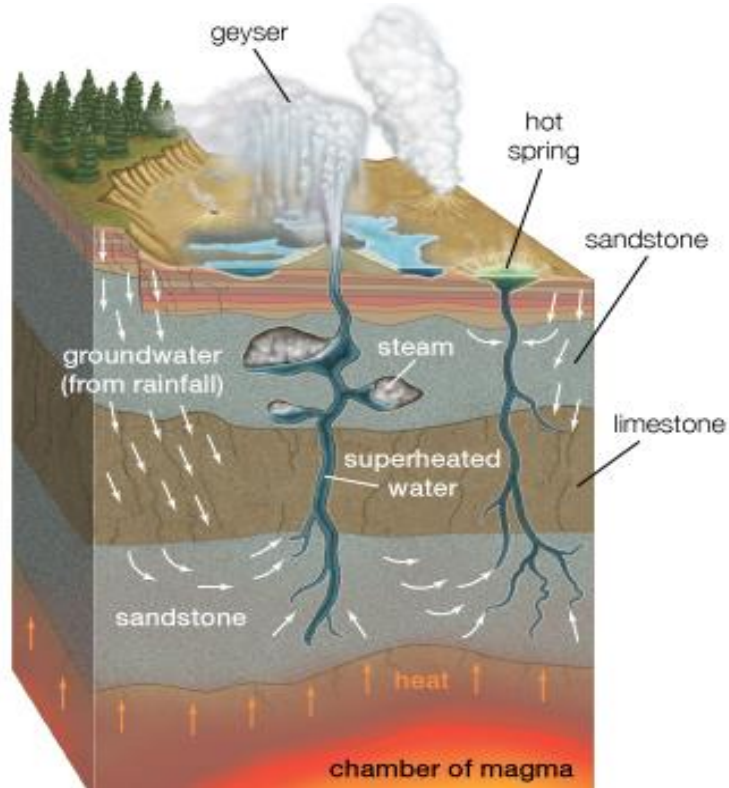
# Energía Geotérmicas:



## Sistemas Geotérmicos

- Convectivos o hidrotermales
- Conductivos
- Acuíferos profundos

# Manifestaciones Geotérmicas:



**Expresión superficial** formada por la acción de fluidos (agua líquida, vapor de agua o gases diversos) procedentes de algún “reservorio” caliente en profundidad (Urbani, 1992).



# Parámetros Relevantes:

## Determinación de:

- Conductividad
- Salinidad
- Temperatura Superficial
- pH (ácidos y alcalinidad)
- Contenido de Iones
- Contenido de Gases
- Isótopos de Interés
- Minerales precipitados
- Sólidos disueltos

Geodímica



## Para Predecir:

- Temperatura Interna
- Composición del Reservorio
- Naturaleza y Origen del Acuífero

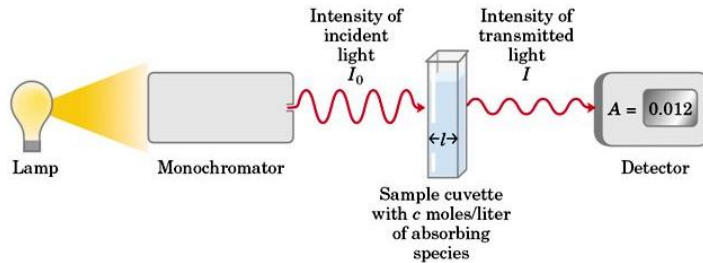
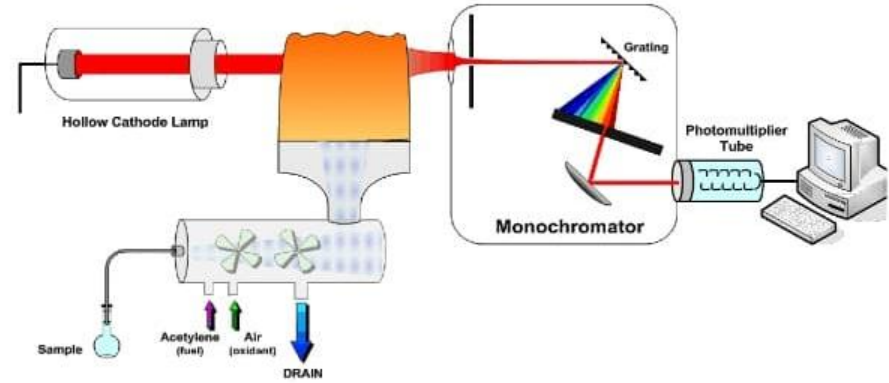


# Métodos Analíticos

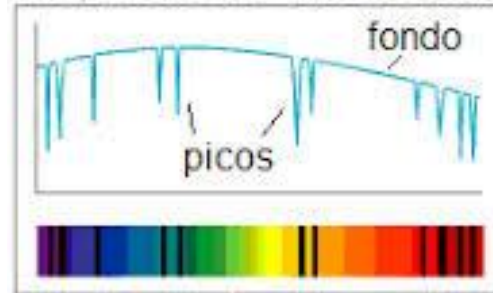


- Espectrometría de Emisión
- Espectrometría de Absorción
- Espectrometría de Masas
- Cromatografía de Gases
- Potenciometría
- Isotopía
- Gravimetría
- Volumetría
- Turbidimetría
- Reactividad Química Específica

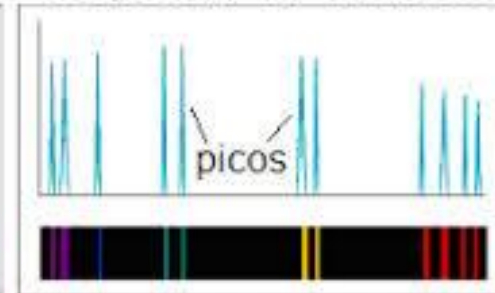
# Espectroscopía de Absorción (EA)



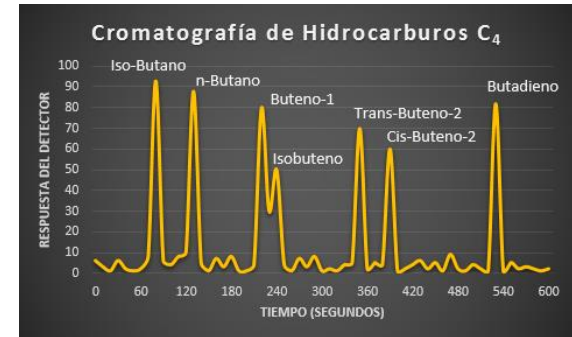
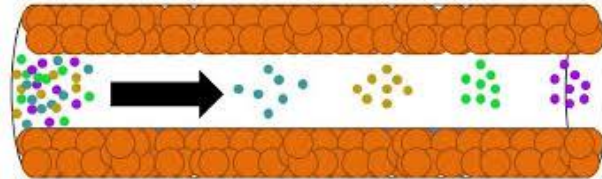
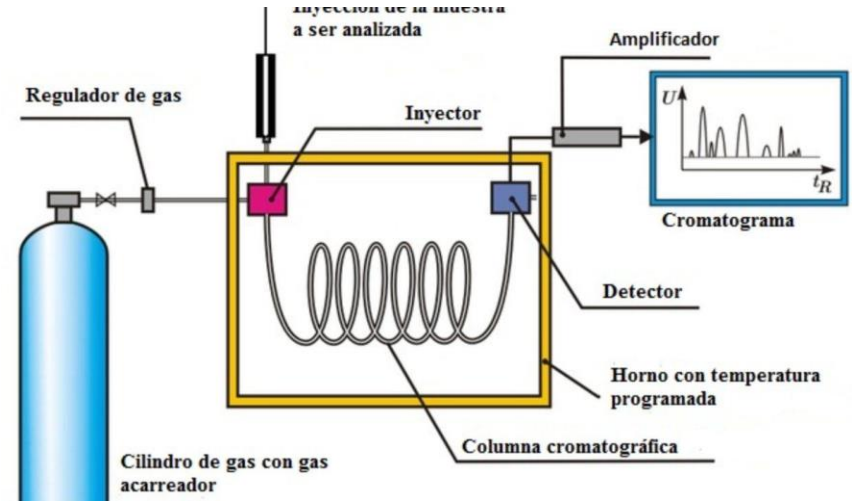
Espectro de absorción



Espectro de emisión

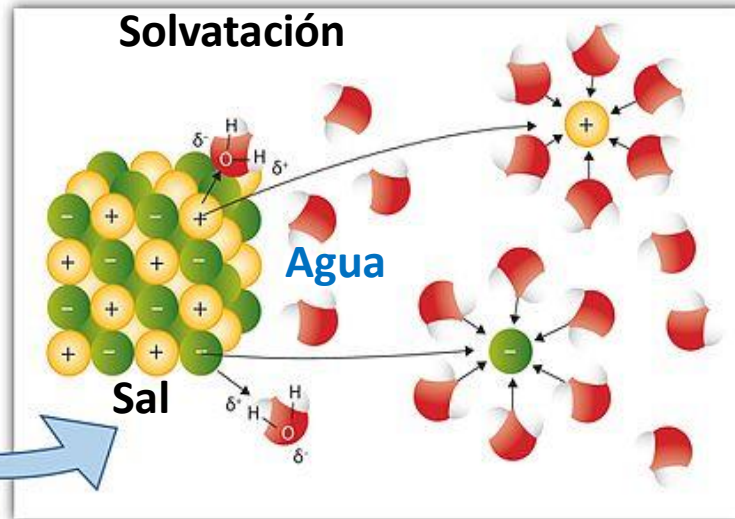
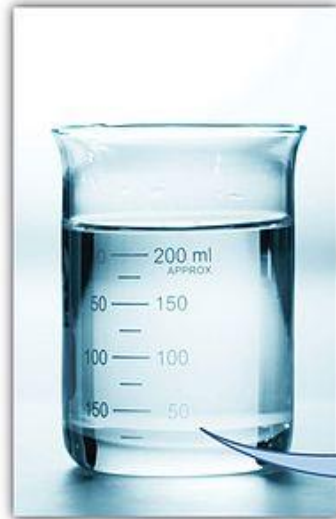


# Cromatografía de Gases (CG)



# Solubilidad de Sales:

**SAL:** Compuesto Iónico formado por la unión de Cationes (+) y Aniones (-) en un arreglo eléctricamente neutro (usualmente sólido cristalino)



**NaCl**  
**Na<sub>2</sub>S**  
**Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**  
**Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>**  
**Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**  
**NaHCO<sub>3</sub>**

## Cationes (+)

Na<sup>+</sup> Sodio  
K<sup>+</sup> Potasio  
Ca<sup>2+</sup> Calcio

## Aniones (-)

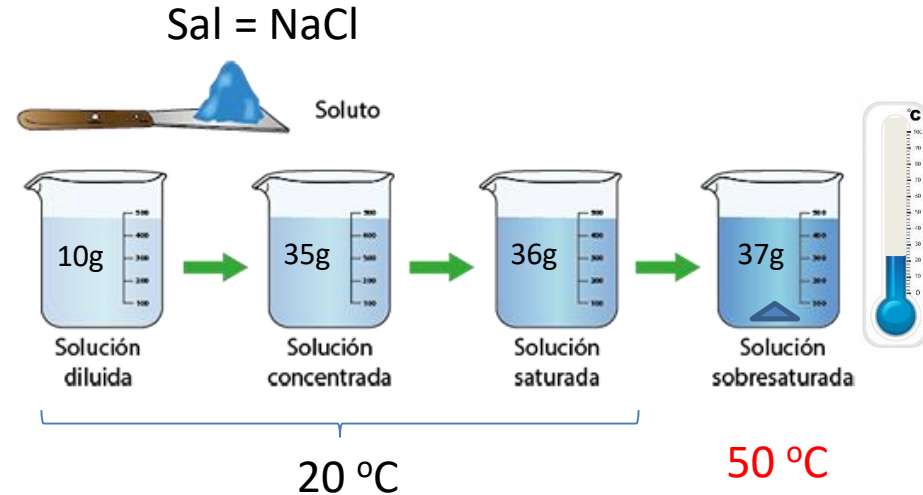
Cl<sup>-</sup> Cloruro  
S<sup>2-</sup> Sulfuro  
SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> Sulfato  
SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> Sulfito  
CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> Carbonato  
HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> Bicarbonato



# Solubilidad de Sales:

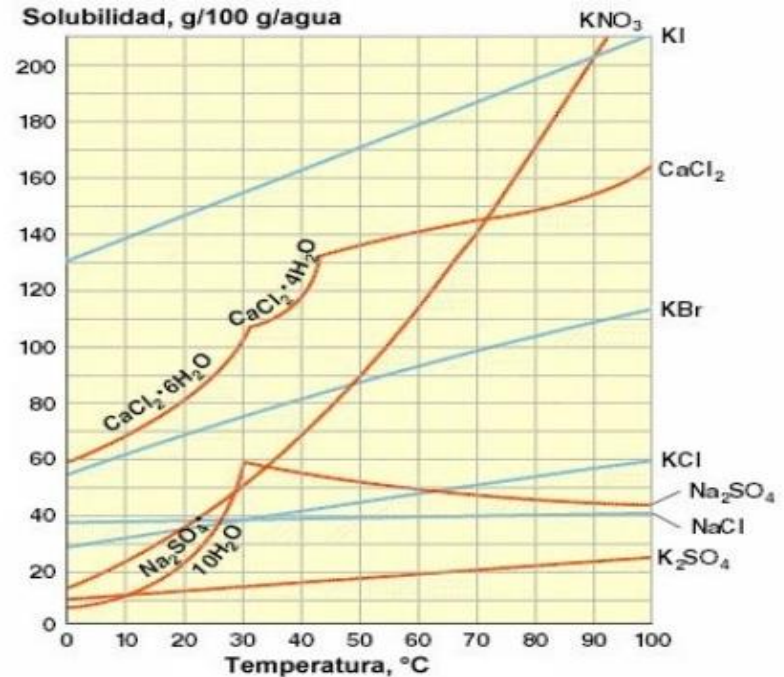
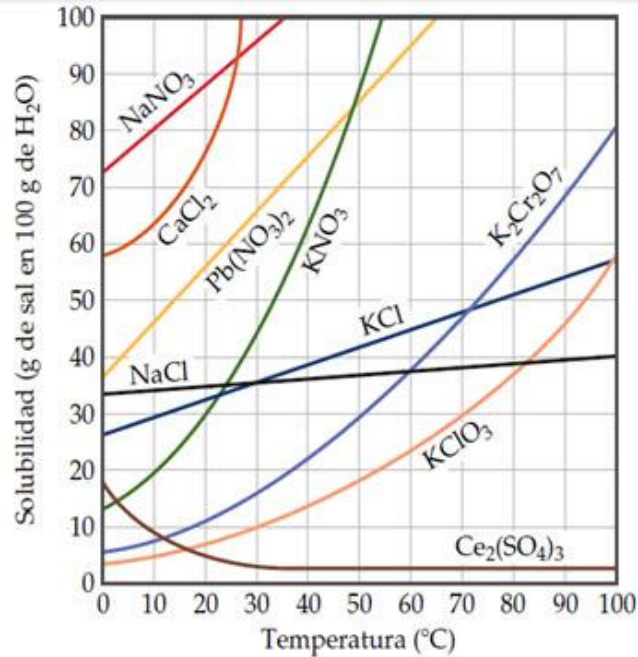
**SAL:** Compuesto iónico formado por la unión de Cationes (+) y Aniones (-) en un arreglo eléctricamente neutro (usualmente sólido cristalino)

Sal	Solubilidad g sal/100g agua	
	20°C	50°C
NaCl	36.0	37.0
KCl	34.0	42.9
NaNO <sub>3</sub>	88.0	114.0
KNO <sub>3</sub>	32.0	85.5

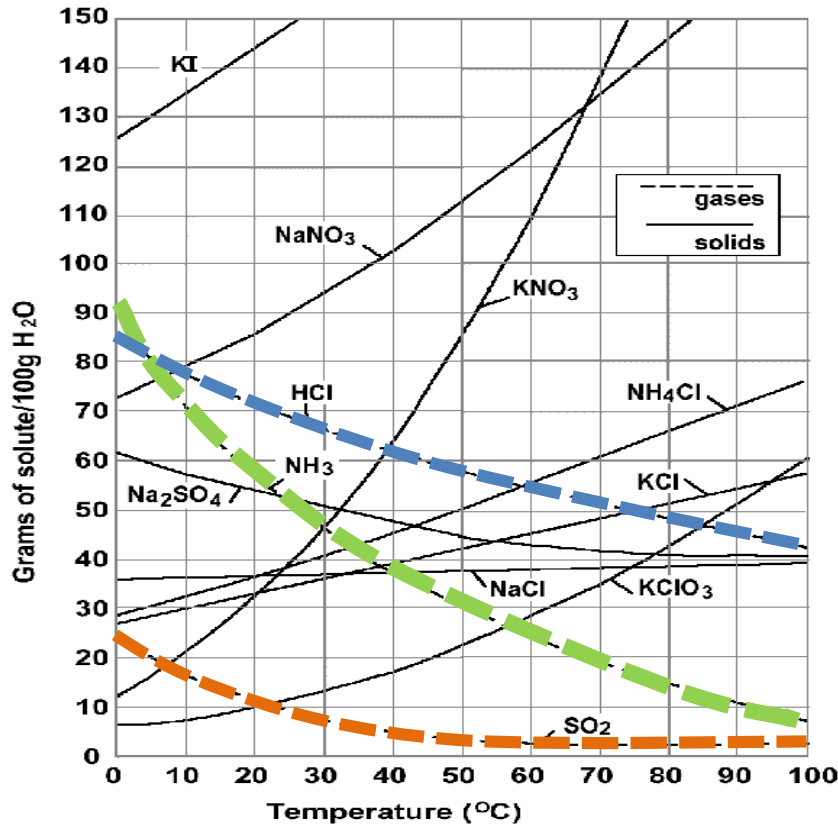


# Solubilidad de Sales:

**SAL:** Compuesto iónico formado por la unión de Cationes (+) y Aniones (-) en un arreglo eléctricamente neutro (usualmente sólido cristalino)



# Solubilidad de gases:



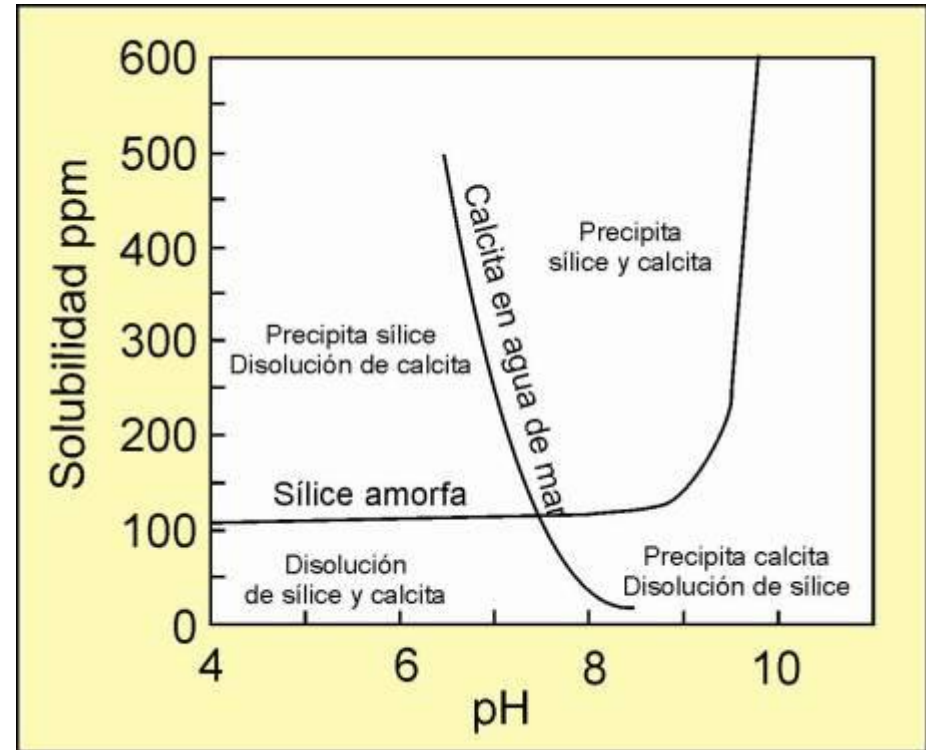
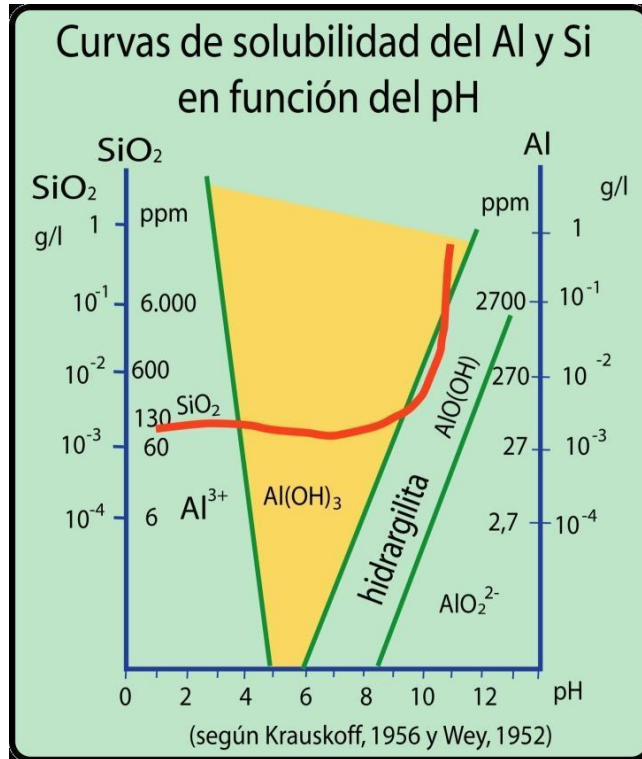
$$PV = nRT$$

$$\log \gamma_o = a \cdot IS + b \cdot IS^2 + c \cdot IS^3$$

$$\log \gamma_i = -\frac{A_{DH} z_i^2 \sqrt{IS}}{1 + a_i^o B_{DH} \sqrt{IS}} + B_{IS}$$



# Solubilidad de Sales:





# Evaluando el Potencial y Factibilidad de Explotación de un Recurso Geotérmico

- ¿Cuál es la temperatura interna del acuífero?
- ¿Las aguas de una zona pertenecen al mismo acuífero?
- ¿Qué clase rocas y sedimentos atraviesa el acuífero?

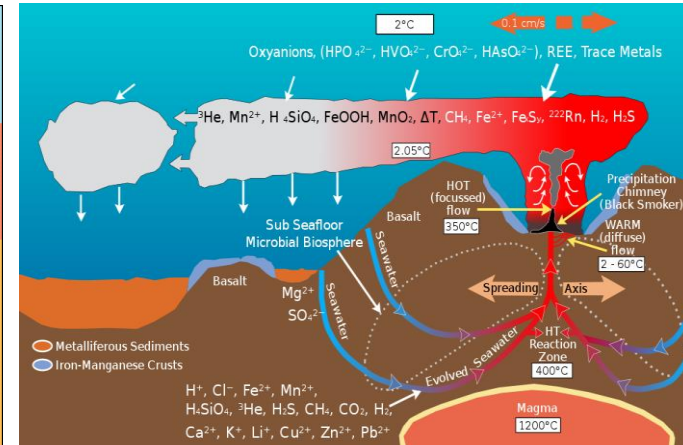
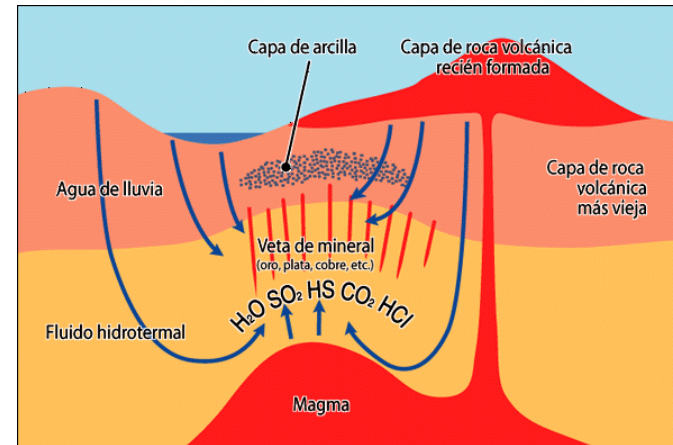
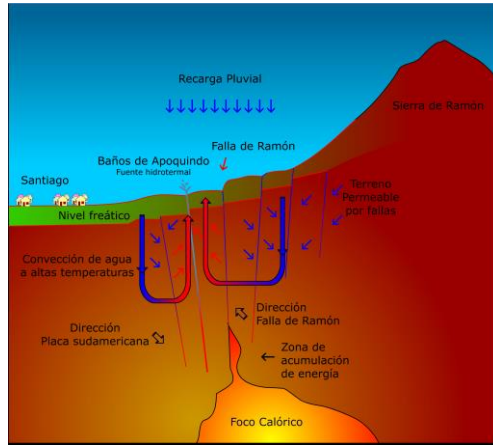
R:// Geoquímica



# Caracterización Geoquímica:

1. Las aguas Hidrotermales suelen tener mas concentración de iones que las aguas subterráneas ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ )
2. Existe mayor interacción agua-roca en altas temperaturas.
3. La composición de los fluidos geotérmicos está controlada por reacciones químicas, que dependen principalmente de la temperatura de equilibrio entre el fluido geotérmico y los minerales a profundidad.
4. La concentración de iones depende de las diferencias fisicoquímicas y geológicas del sistema (temperatura, contenido de gases, fuente de calor, tipo de roca alojante, permeabilidad, edad del sistema, fuente del fluido, procesos de mezcla, etc.)

# Caracterización Geoquímica:



1. Flasheo: generación de una fase líquida y otra gaseosa
2. Separación de fases en un fluido salino
3. Condensación del vapor al contacto con aguas subterráneas o superficiales para producir aguas sulfato-ácidas o aguas bicarbonatadas ricas en sodio o  $CO_2$ .
4. Mezcla de  $CO_2$  proveniente de fuentes profundas con aguas termales.
5. Mezcla de fluidos termales con aguas superficiales de baja temperatura.



# Clasificación de las Aguas en Sistemas Hidrotermales

Clasificación de W. F. Giggenbach (1988):

- I) **Aguas cloruradas-sulfatadas altamente ácidas**
- II) **Aguas cloruradas neutrales**
- III) **Aguas bicarbonatadas**



## *I. Aguas cloruradas-sulfatadas altamente ácidas*

- Absorción de gases magmáticos en el agua subterránea.
- pH bajo por presencias de HCl y/o  $\text{HSO}_4^-$   
( $\text{HSO}_4^-$  a altas temperaturas pueden ser casi neutro)
- Disolución simultánea de las rocas.
- Aguas no-equilibradas o inmaduras de Giggenbach

# Clasificación de las Aguas en Sistemas Hidrotermales

## *\* Aguas altamente ácidas sulfatadas y con bajo cloruro*

- Mezclado de vapores procedentes de acuíferos profundos con aguas someras frías (aguas vapor-calentadas).
- Oxidación de  $\text{H}_2\text{S}$  en presencia de agua ( $\text{HSO}_4^-$ ).
- No representan ambientes profundos en sistemas volcánicos.
- Residuo de sílice oquerosa, anatasa, azufre nativo, sulfuros, esmectita y caolinita.



## *II. Aguas cloruradas neutrales*

- Aguas bien equilibradas en las fuentes neutrales.
- Muy ricas en cloruros y propias de pozos geotérmicos profundos.
- Mayor zona de descarga y alto potencial para producir energía eléctrica (Ahuachapán en El Salvador).

## *III. Aguas bicarbonatadas*

- Alta fugacidad del  $\text{CO}_2$
- Precipitación de calcita y grandes descargas de  $\text{CO}_2$
- Aguas vapor-calentadas
- Mezcla de fluidos primarios con aguas frías ricas en  $\text{HCO}_3^-$

$\text{HCO}_3^-$  y  $\text{pH} \approx 7$





# Fluidos Geotermales de Interés:

## Sub-división de Giggenbach (1991) :

### Fluidos Conservativos (trazadores):

- No reactivos y químicamente inertes.
- No se modifican al incorporarse al fluido.
- Proveen firmas químicas que permite trazar el origen de las aguas.

gases nobles He y Ar  
Cl, B, Li, Rb, Cs y N<sub>2</sub>

### Fluidos Geoindicadores:

- Reactivos, responden a cambios en el ambiente de forma conocida.
- Forman parte de las interacciones termodependientes
- Proveen información acerca de las condiciones de equilibrio agua-roca en el reservorio geotermal.

Na, K, Mg, Ca y SiO<sub>2</sub>,  
H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>



# Fluidos Geotermales de Interés:

**División de Arnórsson (2007) :**

## **Fluidos Primarios:**

- Se encuentran en la base de la celda convectiva.
- Producto de la mezcla de volátiles magmáticos con diversos componentes fluidos, como aguas meteóricas, marinas y connatas.

## **Fluidos Secundarios:**

- Formados durante el ascenso de los fluidos primarios que sufren procesos de separación y mezcla.

## **AGUAS:**

- **Clorurados**
- **Sulfato-ácido**
- **Salmueras hipersalinas**

## **AGUAS:**

- **Sulfato-ácidas con vapor calentado**
- **Carbonatadas**
- **Mezcladas**

# relaciones de concentración química de especies de interés

$\text{Na}/\text{K}$	Baja razón permite delimitar áreas de alta temperatura o zonas de directa migración, no responde tan rápidamente al enfriamiento con indicadores que utilizan Silice, alta razón puede indicar rutas indirectas que permiten reacciones agua roca o enfriamiento.
$\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ $\text{CO}_2/\text{H}_2$ $\text{CO}_2/\text{NH}_3$	Disminuye en vapor separado a baja temperatura debido a reacciones con roca y agua. Baja razón y alto contenido de sulfhídrico en el primer caso sugiere un vapor originado de bajo de la capa de oxidación y posiblemente en el acuífero de alta temperatura. Si la razón se incrementa en una dirección dada a través de un campo significa que el flujo inicia desde los valores menores, o sea en dirección contraria al incremento de temperatura. De manera general, altos valores indican viaje por largo trecho, indicando remoción de ácido sulfhídrico, hidrógeno y amoníaco.
$\text{Cl}/\text{B}$ $\text{Cl}/\text{HCO}_3$ $\text{Cl}/\text{SO}_4$	Pueden proporcionar indicios de los límites de área explotada, patrones de circulación de fluidos, zona de recarga y descarga y la distribución de la salinidad total del agua, altos valores indican zonas de alta temperatura.

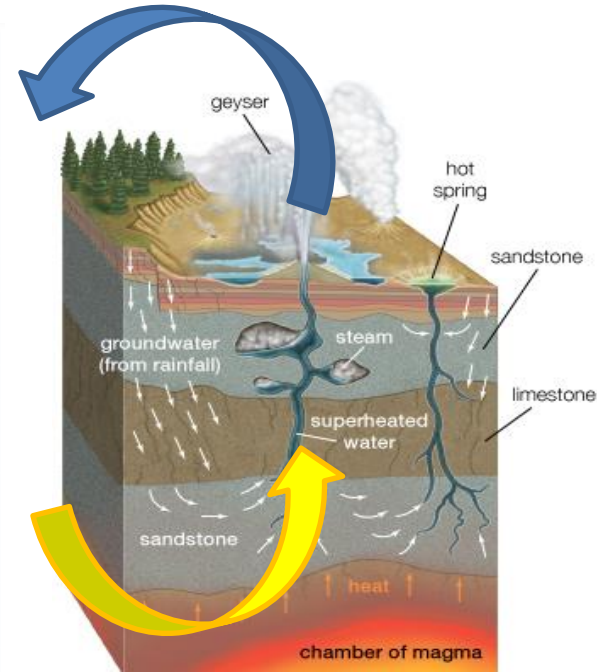
La Geo, Modulo III PREG (Reed y Spycher, 1984; Pang y Reed, 1998)

# relaciones de concentración química de especies de interés

$\text{Na/Li}$	Indice cualitativo de calidad geotermal. En sistemas de alta temperatura su valor ronda entre los 60-80 y en aguas normales puede llegar hasta valores de 1500 debido a procesos de dilución y en casos contrario de evaporación.
$\text{Na/B}$ $\text{Cl/B}$	Tendencia constante o lineal indican misma fuente de origen, cuando el valor disminuye podría estar indicando procesos de dilución y en casos contrario de evaporación.
$\text{Na/Ca}$	Alta razón indican alta temperatura y movimiento más directo a la superficie, puede ser usado de manera similar a la relación Na/K para delinear zonas de mayor ascenso de fluidos.
$\text{Na/Mg}$	Alta razón indica zonas de alta temperatura, valores bajos indican mezcla con agua.
$\text{SiO}_2/\text{K}$	Incremento en su razón desde agua profunda a superficial, indica mezcla con agua fría con productos de alteración de potasio a baja temperatura, pequeños cambios denotan depositación limitada de la sílice durante el ascenso.
$\text{Ca/HCO}_3$	El calcio y bicarbonato suelen tener relación inversa uno aumenta cuando el otro disminuye, alta razón indica zonas de alta temperatura.
$\text{Ca/Mg}$	Alta razón indican migración directa y poca dilución.

# Geotermómetros (agua)

Geotermómetro	Ecuación Empírica	Aplicabilidad
Cuarzo - sin pérdida de vapor (Fournier, 1977)	$T (^{\circ}\text{C}) = \frac{1309}{5.19 - \log \text{SiO}_2} - 273.15$	Hasta 250°C
Cuarzo con pérdida de vapor (Fournier, 1977)	$T (^{\circ}\text{C}) = \frac{1522}{5.75 - \log \text{SiO}_2} - 273.15$	Hasta 250°C
Calcedonia (Fournier, 1977)	$T (^{\circ}\text{C}) = \frac{1032}{4.69 - \log \text{SiO}_2} - 273.15$	Hasta 250°C
Cristobalita (Fournier, 1977)	$T (^{\circ}\text{C}) = \frac{1000}{4.78 - \log \text{SiO}_2} - 273.15$	Hasta 250°C
Silice Amorfa (Fournier, 1977)	$T (^{\circ}\text{C}) = \frac{731}{4.52 - \log \text{SiO}_2} - 273.15$	Hasta 250°C
Na/K (Truesdell, 1976)	$T (^{\circ}\text{C}) = \frac{856}{0.857 - \log \frac{\text{Na}}{\text{K}}} - 273.15$	T > 250°C
Na-K-Ca (Fournier, 1973)	$T (^{\circ}\text{C}) = \frac{1647}{\log \frac{\text{Na}}{\text{K}} - \left( \beta \log \sqrt{\frac{\text{Ca}}{\text{Na}}} + 2.06 \right) + 2.24} - 273.15$	T > 250°C

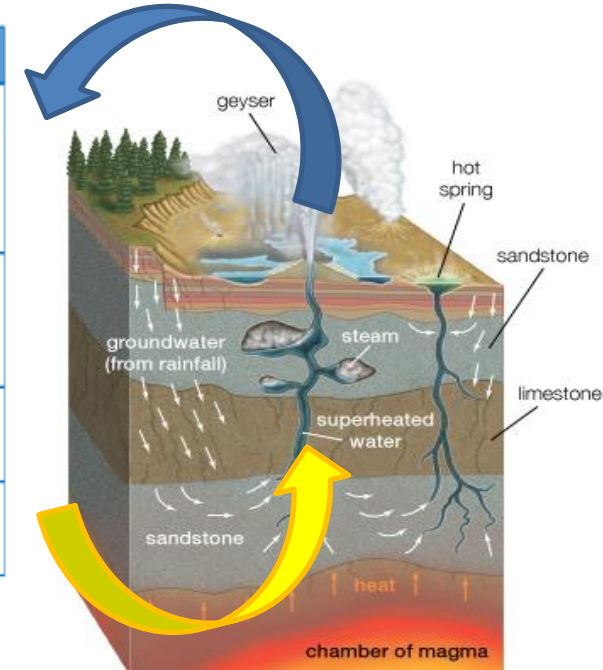


¿Cuál es la temperatura interna del acuífero?



# Geotermómetros (gases)

Geotermómetro	Ecuación Empírica	Aplicabilidad
D'Amore y Panichi (DAP, 1980)	$T(^{\circ}\text{C}) = \frac{24775}{(2 \log(\frac{\text{CH}_4}{\text{CO}_2}) - 6 \log(\frac{\text{H}_2}{\text{CO}_2}) - 3 \log(\frac{\text{H}_2\text{S}}{\text{CO}_2}) - 7 \log P_{\text{CO}_2} + 36.05)} - 273.15$	Hasta 350°C
Fischer-Tropsch (FT, Giggenbach, 1980)	$\log P_{\text{CO}_2} + 4 \log P_{\text{H}_2} - 2 \log P_{\text{CH}_4} = 10.76 - \frac{9323}{T}$	Hasta 350°C
Nitrógeno - Amoníaco - Hidrógeno (NAH, Giggenbach, 1980)	$\log P_{\text{N}_2} + 3 \log P_{\text{H}_2} - 2 \log P_{\text{NH}_3} = 11.8 - \frac{5400}{T}$	Hasta 350°C
Sulfuro de Hidrógeno - Hidrógeno (HSH, Giggenbach, 1997)	$3 \log P_{\text{H}_2\text{S}} - \log P_{\text{H}_2} = 15.71 - \frac{1041}{T}$	Hasta 350°C



La Geo, Modulo III PREG (Reed y Spycher, 1984; Pang y Reed, 1998)

¿Cuál es la temperatura interna del acuífero?

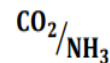
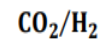
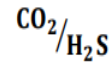
# Análisis de Gases

Tipo	Temperatura de descarga	Composición general
Gases naturales	fría	CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S
Gases hidrotermales/geotermiales	70°C - <u>300°C</u>	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, HCl
Gases hidrotermales/magmáticos	Hasta 900°C	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, SO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, HCl, HF

El orden de solubilidades en la fase líquida:  
NH<sub>3</sub> > H<sub>2</sub>S > CO<sub>2</sub> > N<sub>2</sub> > CH<sub>4</sub> > H<sub>2</sub>

Los gases de placas convergentes tienen una relación N<sub>2</sub> / Ar > 1500

Los gases de placas divergentes tienen una relación N<sub>2</sub> / Ar < 250



Disminuye en vapor separado a baja temperatura debido a reacciones con roca y agua. Baja razón y alto contenido de sulfhídrico en el primer caso sugiere un vapor originado de bajo de la capa de oxidación y posiblemente en el acuífero de alta temperatura. Si la razón se incrementa en una dirección dada a través de un campo significa que el flujo inicia desde los valores menores, o sea en dirección contraria al incremento de temperatura. De manera general, altos valores indican viaje por largo trecho, indicando remoción de ácido sulfhídrico, hidrógeno y amoníaco.

# Muestro de Gases

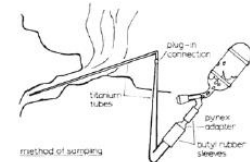
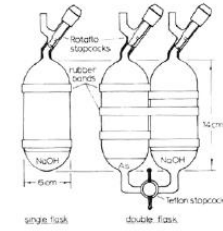
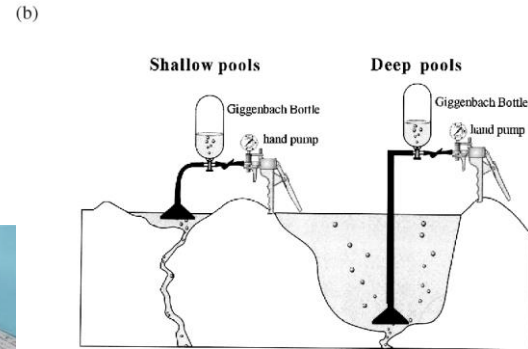
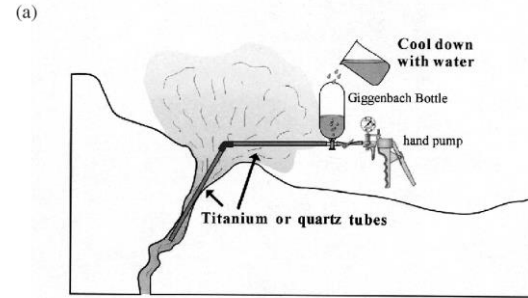


Fig. 2 - Gas sampling flasks and method of gas collection.

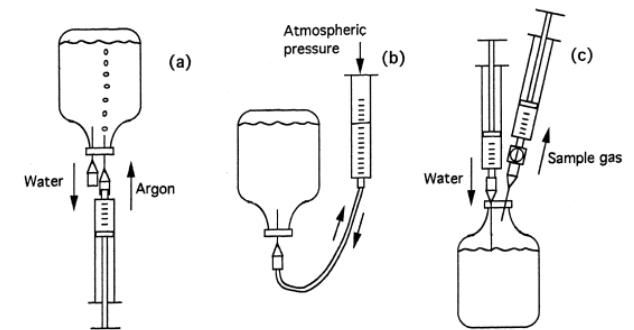
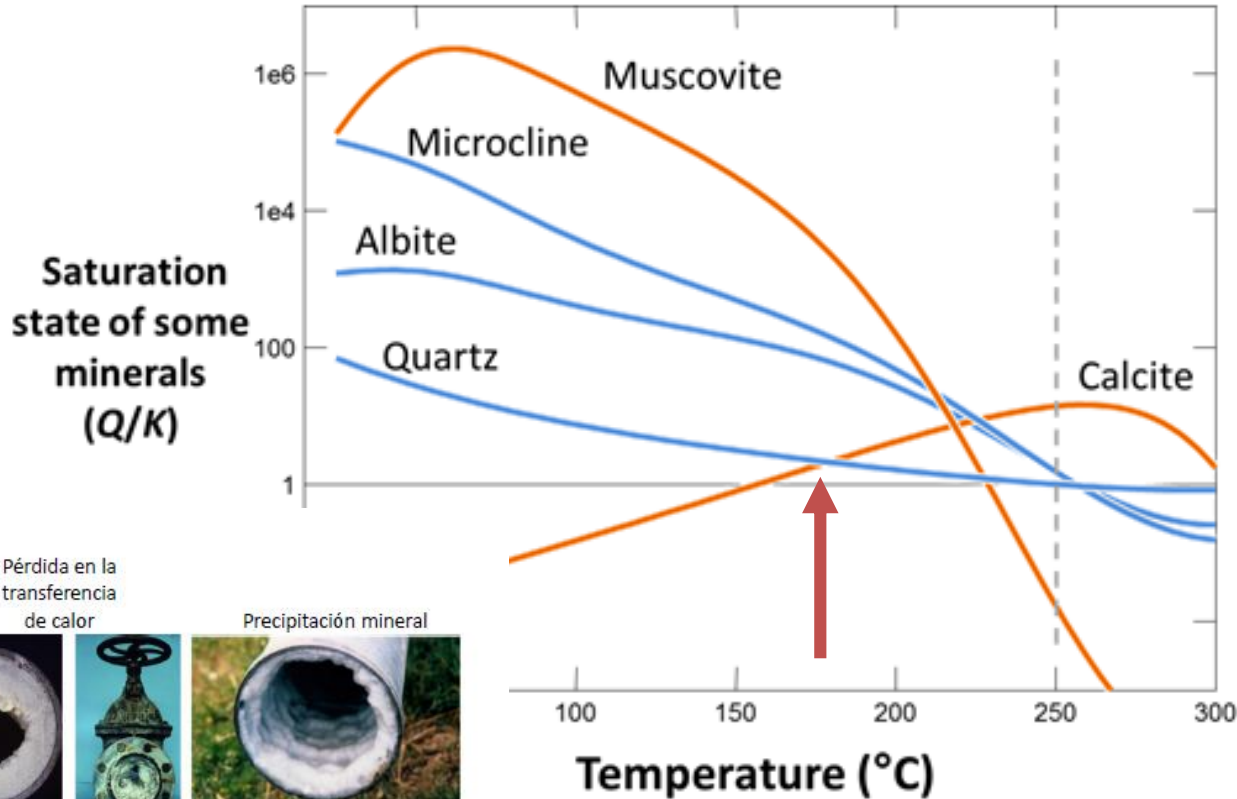


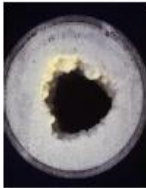
Fig. 3. Sampling apparatus and analytical treatment of the sample. (a) introduction of the host-gas into the flask; (b) restoring the atmospheric pressure in the flask; (c) extraction of the gas phase after equilibration.

# Equilibrio Mineral:



Pérdida en la transferencia de calor

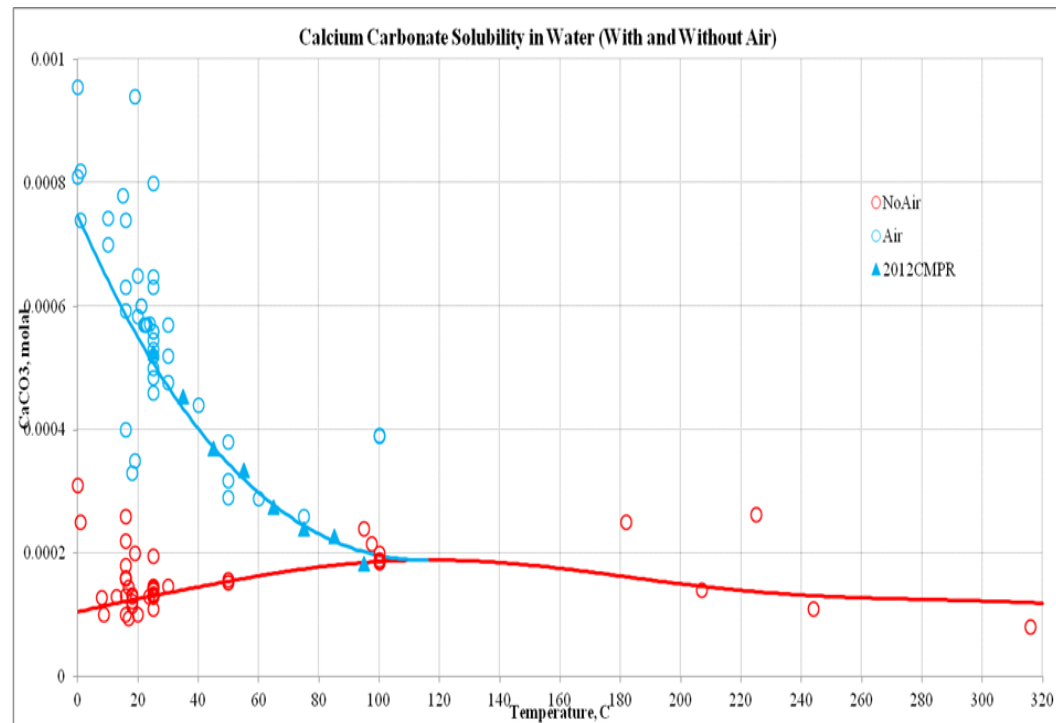
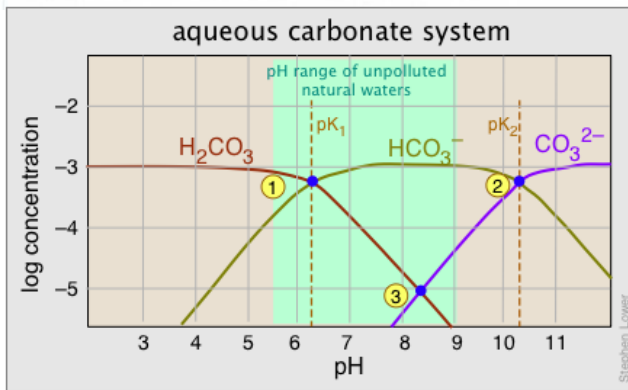
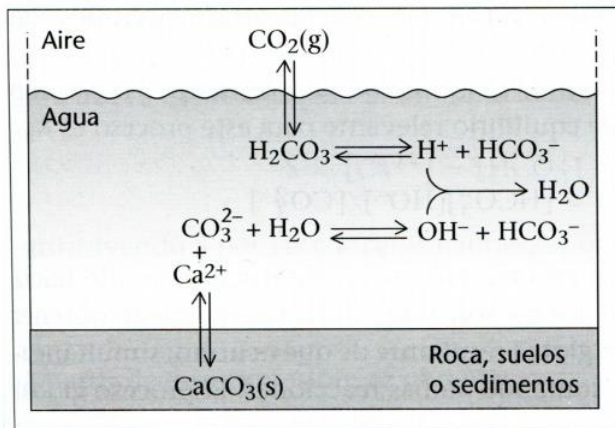
Precipitación mineral



Obstrucción



# Equilibrios Complejos







# ¿Las aguas de una zona pertenecen al mismo acuífero?

Análisis del contenido de iones en agua

- A) Diagramas de **Schoeller-Berkaloff**
- B) Diagramas de **Stiff** modificados
- C) Diagramas de **Piper**
- D) Diagrama de **Giggenbach**

# Diagramas de Schoeller-Berkaloff

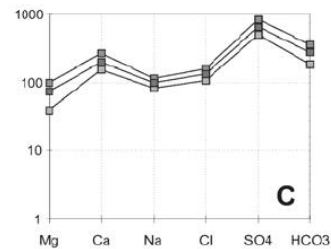
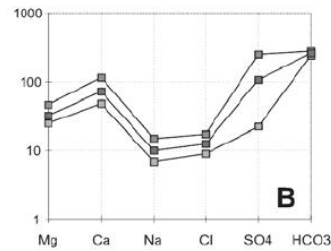
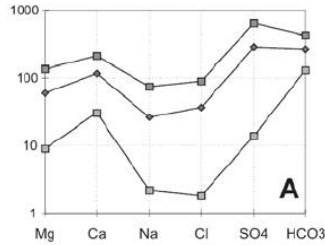
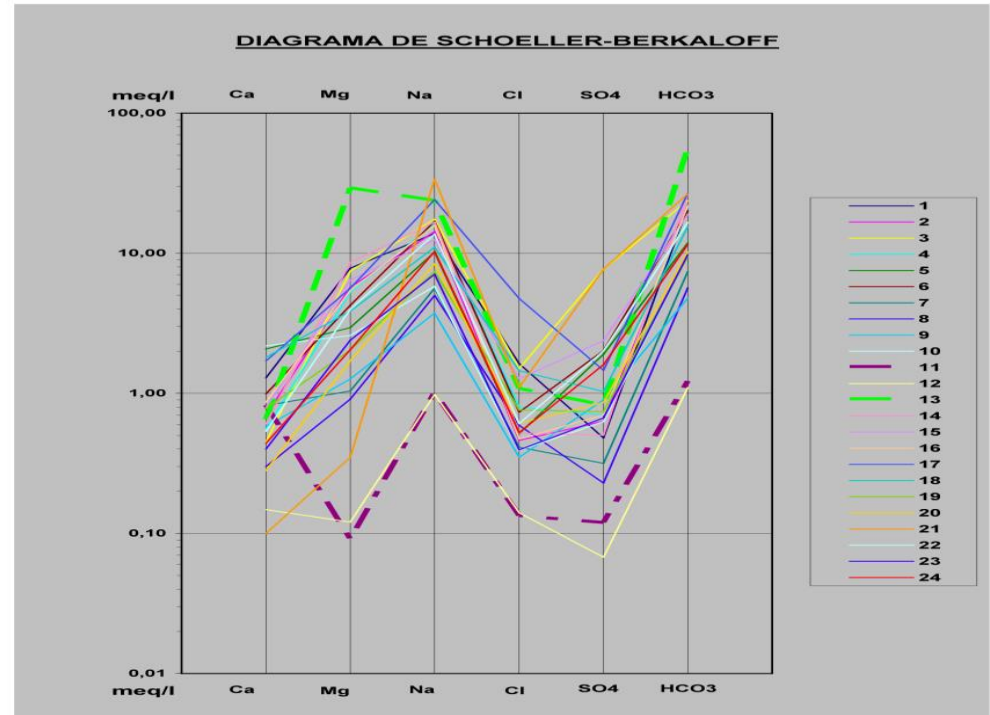


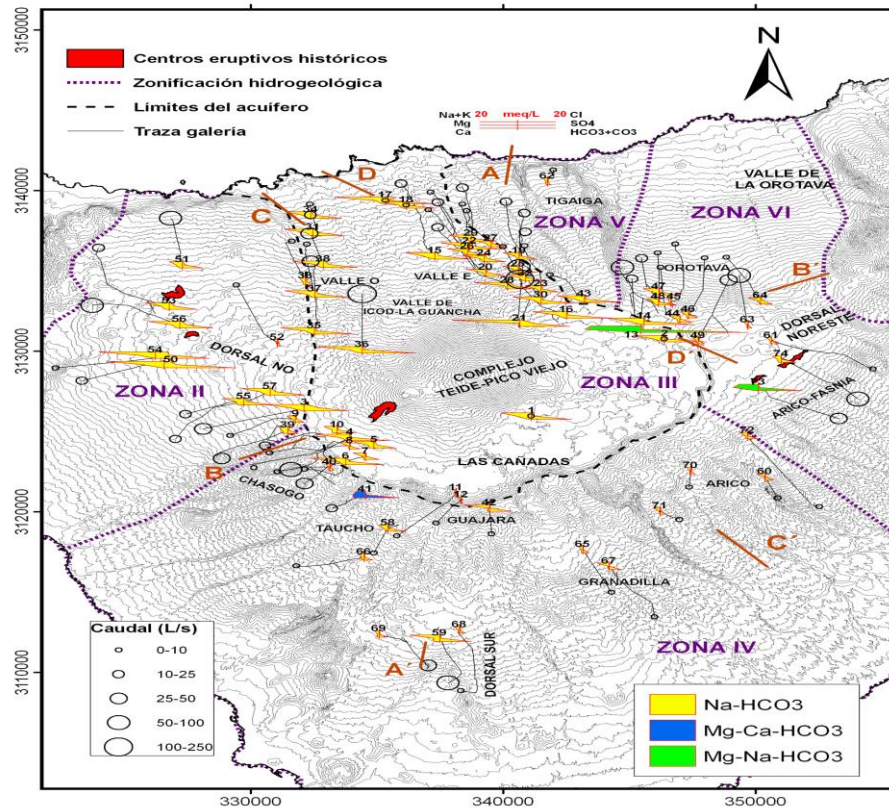
Diagrama de Schoeller-Berkaloff de los valores máximos, medios y mínimos en Andarax, Almería:

- (A): Aguas superficiales
- (B): Acuífero Carbonatado del Alto Andarax
- (C): Acuífero Detrítico en el Medio Andarax

(Sánchez-Martos, 2005)

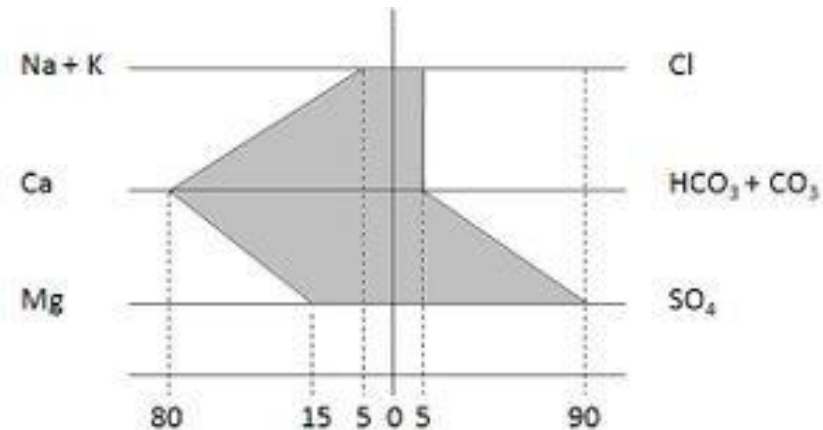


# Diagramas de Stiff Modificado



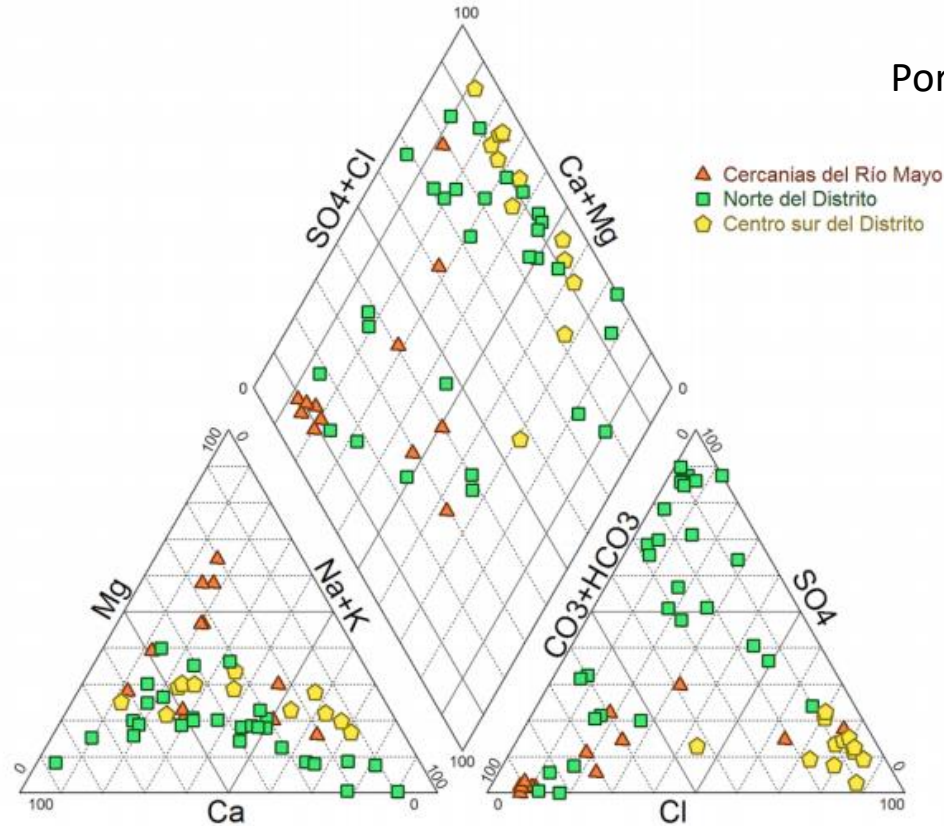
Diagramas de Stiff modificados de la composición iónica de las muestras de agua subterránea de los 74 puntos seleccionados del acuífero de Las Cañadas (Tenerife) y de las zonas adyacentes.

Curso de Interpretación de Datos Geoquímicos, Dina L. López, 2019



# Diagramas de Piper

## Diagramas de Piper Porcentajes relativos de aniones y cationes



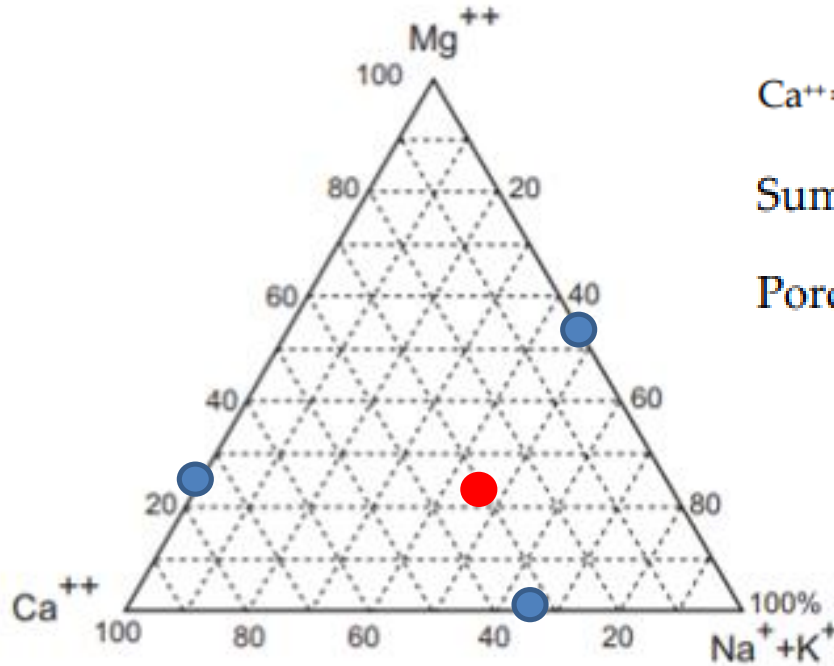
Estadísticos descriptivos de parámetros fisicoquímicos de muestras de agua del acuífero del Valle del Mayo, Sonora, México.

Parámetro	Mínimo	Máximo	Media	D.E
pH	5.90	8.84	7.10	0.83
SDT (mg/L)	164	5339	1122.46	1142
C.E (dS/m)	0.23	6.85	2.02	2.88
Ca <sup>2+</sup> (meq/L)	0.52	29.05	6.69	5.50
Mg <sup>2+</sup> (meq/L)	0.10	18.90	4.84	4.54
Na <sup>+</sup> (meq/L)	0.75	23.51	7.20	6.78
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (meq/L)	0.00**	6.25	0.65	0.90
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (meq/L)	0.27	14.59	2.90	2.30
Cl <sup>-</sup> (meq/L)	0.52	52.45	11.87	9.24
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (meq/L)	0.09	20.82	4.04	7.47
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (meq/L)	0.26	23.11	3.54	8.17

\*dS= Decisiemens. \*\* = Debajo de limite de detección.

# Diagramas de Piper

Diagramas de Piper  
Porcentajes relativos de aniones y cationes



Ca<sup>++</sup> = 82 meq/L; Na<sup>+</sup>+K<sup>+</sup> = 104 meq/L; Mg<sup>++</sup> = 49 meq/L

Suma de cationes = 235 meq/L

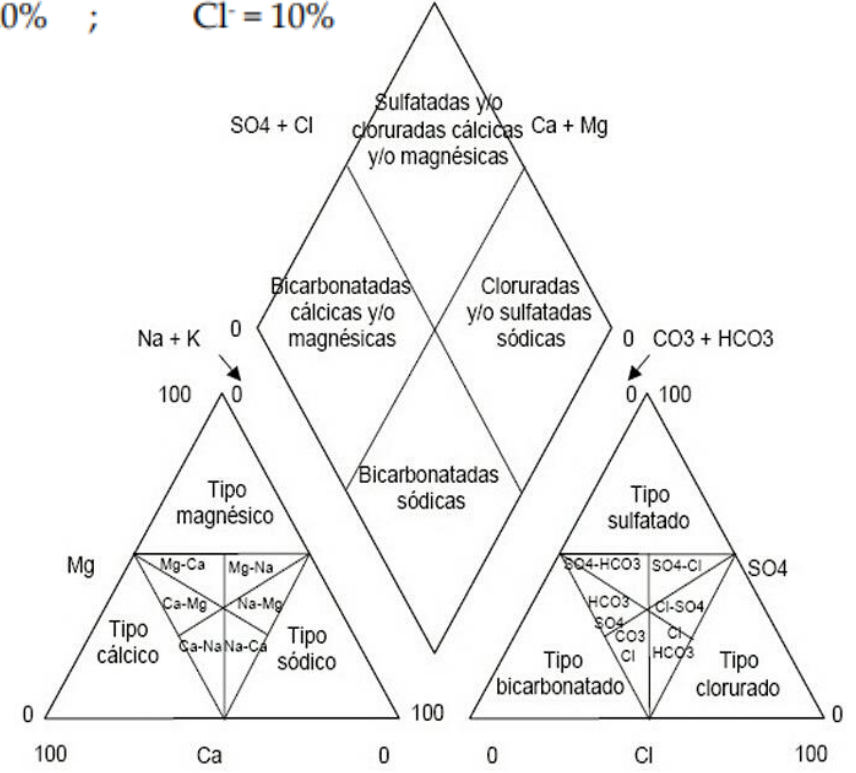
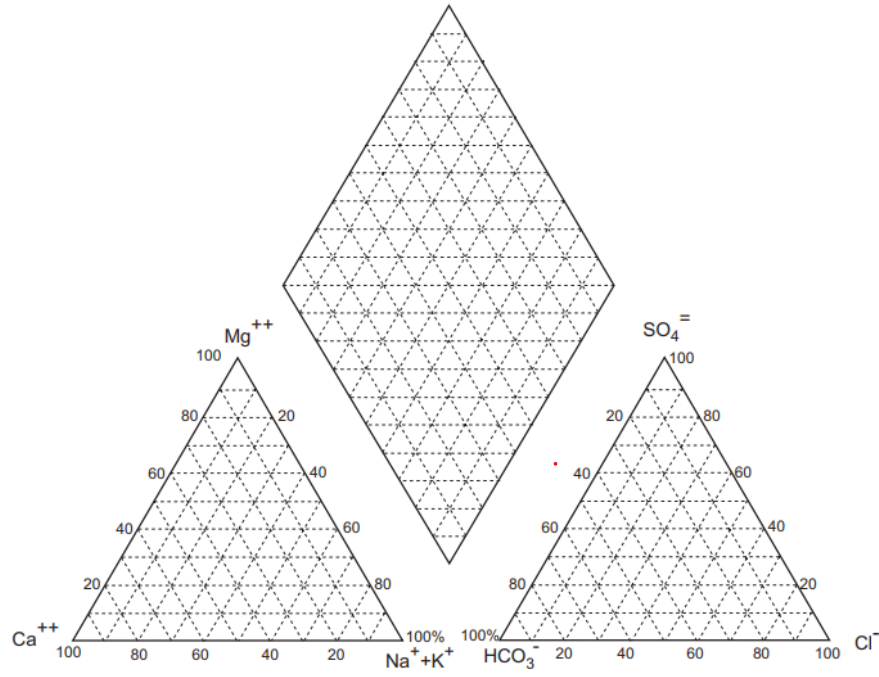
Porcentaje de Ca<sup>++</sup>:  $\frac{82}{235} = \frac{100}{x}$  ;  $x = 34,9\%$

Na<sup>+</sup>+K<sup>+</sup> = 44,3 % y Mg<sup>++</sup> = 20,8%



# Diagramas de Piper

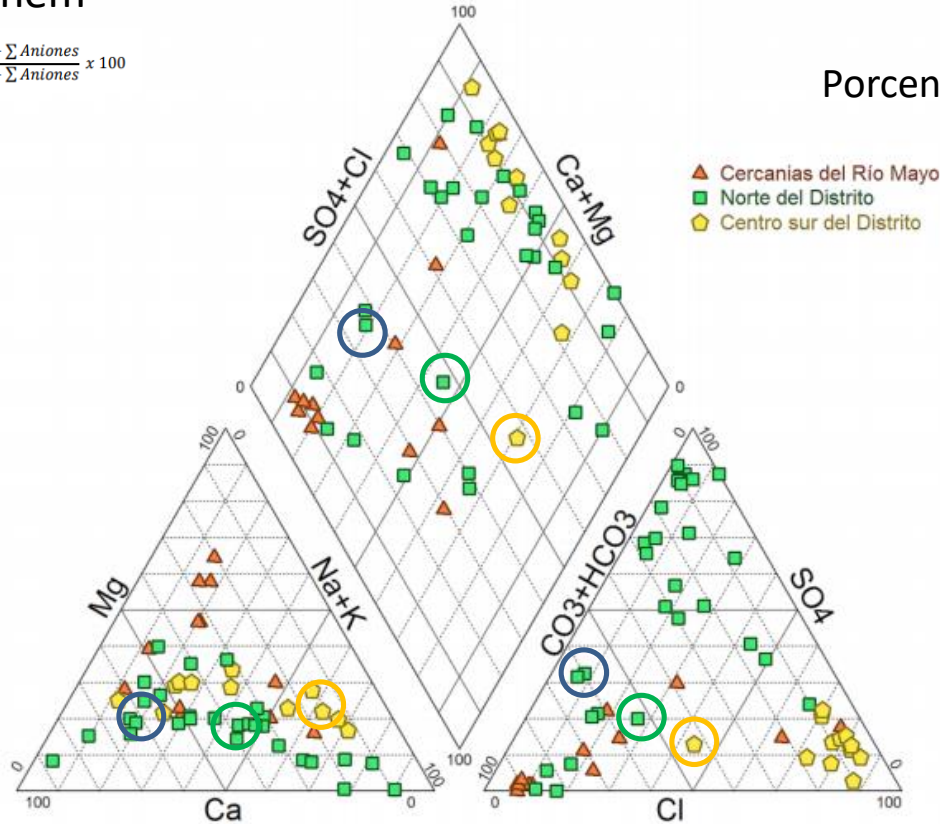
$Ca^{++} = 60\%$  ;  $Mg^{++} = 30\%$  ;  $Na^{+} + K^{+} = 10\%$   
 $HCO_3^{-} = 70\%$  ;  $SO_4^{-} = 20\%$  ;  $Cl^{-} = 10\%$



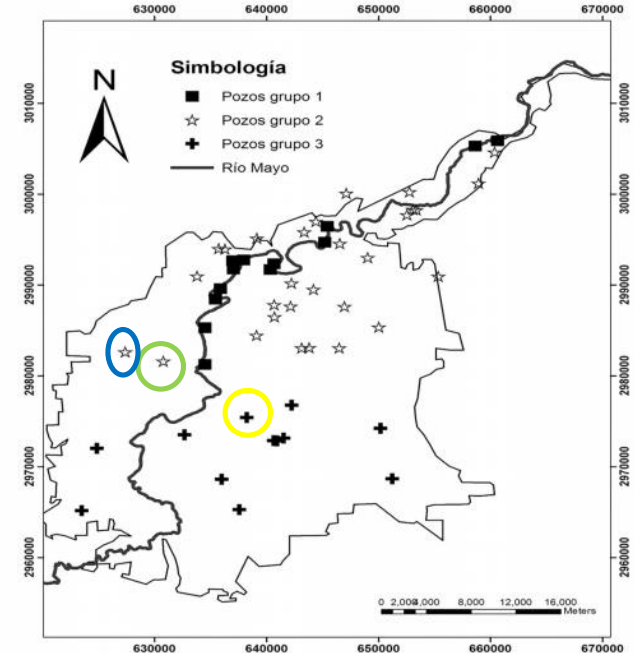
# Diagramas de Piper

HatariChem

$$IB(\%) = \frac{\sum \text{Cationes} - \sum \text{Aniones}}{\sum \text{Cationes} + \sum \text{Aniones}} \times 100$$



Diagramas de Piper  
Porcentajes relativos de aniones y cationes



. Distribución espacial de la clasificación por grupos de los pozos del acuífero del Valle del Mayo.

# Otros diagramas triangulares

## Diagrama de Giggenbach

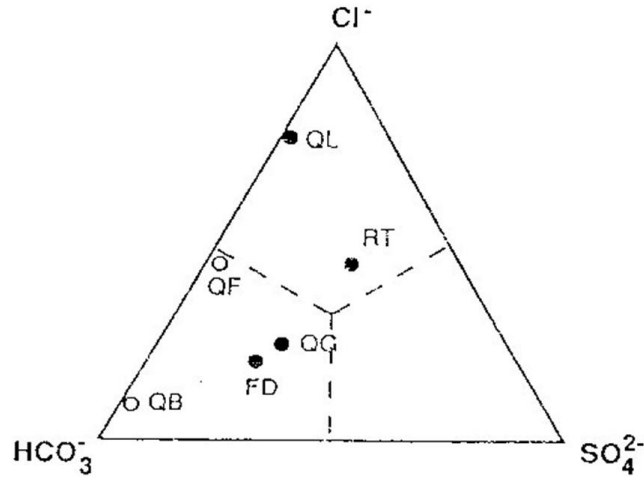
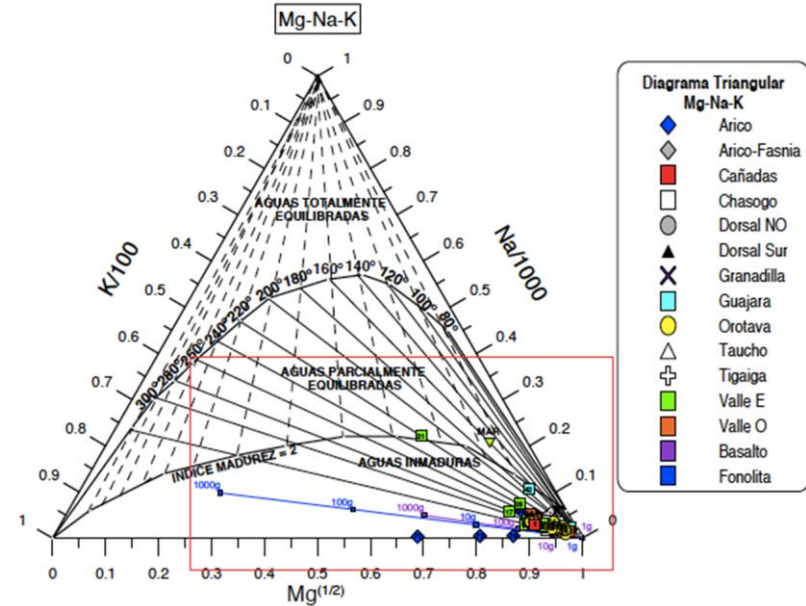


Figura 2: Diagrama triangular de cloruros, sulfatos y bicarbonatos, que muestra la composición de las aguas de las fuentes frías (círculos abiertos) y calientes (círculos rellenos) del volcán Aronaí. Concentraciones en mol/kg.



# Muestreo de Campo

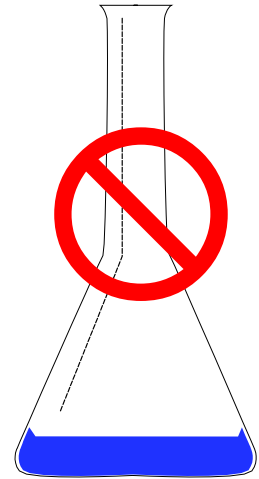
- Equipo para toma de muestras
- Herramientas (pala, cuerdas, cinta adhesiva, etc.)
- Frascos de muestreo adecuados (vidrio o polietileno)
- Etiquetas, Rotuladores y Protectores
- Equipo de medición campo (OD, pH, caudal, GPS, etc.)
- Material de protección (guantes, botas, overol, mascarillas, protector solar, etc.)
- Material para descontaminación
- Material para conservar las muestras
- Equipo comunicación y fotográfico
- Libreta de Campo
- Material primero auxilios
- Calculadora y Tablas



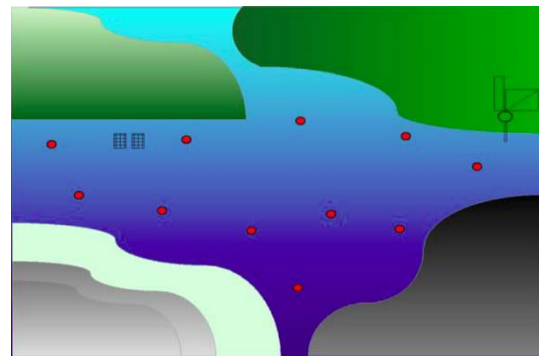
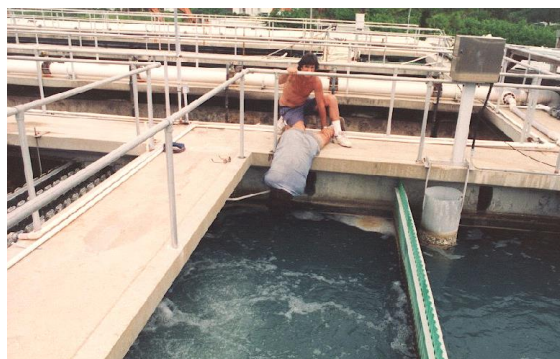


# Errores comunes en el muestreo

- Error al calibrar los instrumentos
- Contaminación cruzada
- No recolectar muestras de control de calidad
- Mal embalaje u olvido de equipo
- No usar los preservantes adecuados
- Proceso de muestreo incorrecto
- Lectura errónea de instrumentos
- Mal etiquetado
- Documentación insuficiente
- Tiempo
- Seguridad







# Métodos Geoquímicos Asociados a la Exploración Geotérmica

Luis Enrique Santos, Ph.D.

# GRACIAS



**UNAH**  
UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE HONDURAS



**giz** Deutsche Gesellschaft  
für Internationale  
Zusammenarbeit (GIZ) GmbH

