

## Características geoquímicas e isotópicas del carbono en el sistema geotérmico de Los Azufres, Mich.

F. Tabaco, M. P. Verma, D. Nieva y E. Portugal  
Instituto de Investigaciones Eléctricas, Cuernavaca, Morelos, México

Recibido: 13 de noviembre, 1990; aceptado: 26 de agosto, 1991

### RESUMEN

Se presentan los resultados del estudio de la geoquímica isotópica estable del carbono en el sistema geotérmico de Los Azufres, Mich. Las muestras recolectadas como CO<sub>2</sub> se obtuvieron de la fase gaseosa de 13 pozos productores. El CO<sub>2</sub> se absorbió en una solución de NaOH 4N contenida en recipientes de vidrio previamente evacuados. Posteriormente, el CO<sub>2</sub> se precipitó como SrCO<sub>3</sub> y se hizo reaccionar en condiciones de vacío con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Finalmente, se analizó por espectrometría de masas para obtener su composición isotópica de <sup>13</sup>C. Los resultados obtenidos se ubicaron en un rango de δ<sup>13</sup>C = -11 a -7‰, lo cual indica un origen magmático del CO<sub>2</sub> en el yacimiento de Los Azufres. Asimismo, se observó que la composición isotópica δ<sup>13</sup>C se incrementa conforme aumenta la elevación de la zona de producción del yacimiento. Esta variación se relacionó con el fraccionamiento isotópico del carbono originado por un proceso de ebullición-condensación del fluido hidrotermal en la zona de producción del yacimiento.

**PALABRAS CLAVE:** Geotermia, geoquímica de isótopos estables, Carbono-13, fraccionamiento isotópico, espectrometría de masas, México.

### ABSTRACT

We discuss the carbon stable isotope geochemistry of Los Azufres geothermal system. Carbon dioxide gas from the gas phase of 13 productive wells was trapped in a 4N NaOH solution, precipitated as SrCO<sub>3</sub> and then liberated with 100% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> under vacuum. The liberated CO<sub>2</sub> was analyzed with a mass spectrometer to determine δ<sup>13</sup>C. The δ<sup>13</sup>C values lie in the range -11 to -7‰. It is concluded that the CO<sub>2</sub> from the reservoir of Los Azufres geothermal system is of magmatic origin. The enrichment of δ<sup>13</sup>C with elevation confirms the existence of boiling and partial condensation in the productive zone of the reservoir.

**KEY WORDS:** Geothermal energy, stable isotope geochemistry, carbon-13, isotope fractionation, mass spectrometry, Mexico.

### INTRODUCCION

El conocimiento del contenido isotópico de los elementos ligeros en los fluidos naturales, como resultado de la interacción entre el fluido y la roca en el subsuelo, permite dilucidar los patrones de flujo de los fluidos y los procesos de mezcla de aguas subterráneas de diferentes fuentes. Los datos isotópicos permiten conocer el probable origen geoquímico de sus componentes e identificar los procesos de ebullición y condensación que se verifican durante el ascenso a la superficie. Es posible estimar la temperatura del subsuelo mediante el uso de expresiones empíricas. La composición isotópica de los fluidos hidrotermales depende fundamentalmente de los siguientes factores:

- Origen geoquímico de los componentes
- Procesos físico-químicos en el yacimiento
- Temperatura de equilibrio entre agua y roca.

Después del agua, el bióxido de carbono gaseoso y los carbonatos son los componentes más abundantes y activos del fluido, ya que determinan de manera significativa varias de las características físicas y químicas del sistema. Mahon

*et al.* (1980) consideran que el bióxido de carbono es un componente crítico para determinar si un sistema produce vapor o una mezcla de líquido/vapor en la superficie. La composición química, el pH del fluido y la depositación de minerales secundarios están fuertemente influenciados por la concentración de este gas. La composición isotópica del bióxido de carbono (δ<sup>13</sup>CCO<sub>2</sub>) en la superficie es representativa de su origen, ya sea del magma, rocas carbonatadas, materia orgánica o agua meteórica (Henley y Ellis, 1983; Panichi y Tongiorgi, 1976). Dicha composición puede indicar la procedencia de CO<sub>2</sub> de diferentes fuentes, así como también el mecanismo de fraccionamiento como la ebullición o la condensación del fluido hidrotermal.

El campo geotérmico de Los Azufres (figura 1) se localiza en la parte alta de la Sierra de San Andrés, Michoacán, en el Cinturón Volcánico Mexicano. Abarca una extensión aproximada de 30 km<sup>2</sup>. Los rasgos generales de la geometría del yacimiento se han delineado mediante estudios geoquímicos e isotópicos del fluido, de la alteración hidrotermal de las rocas y de la ingeniería de yacimientos.

El modelo adoptado en este trabajo (Iglesias *et al.*, 1985b) comporta un yacimiento único que abarca la totali-

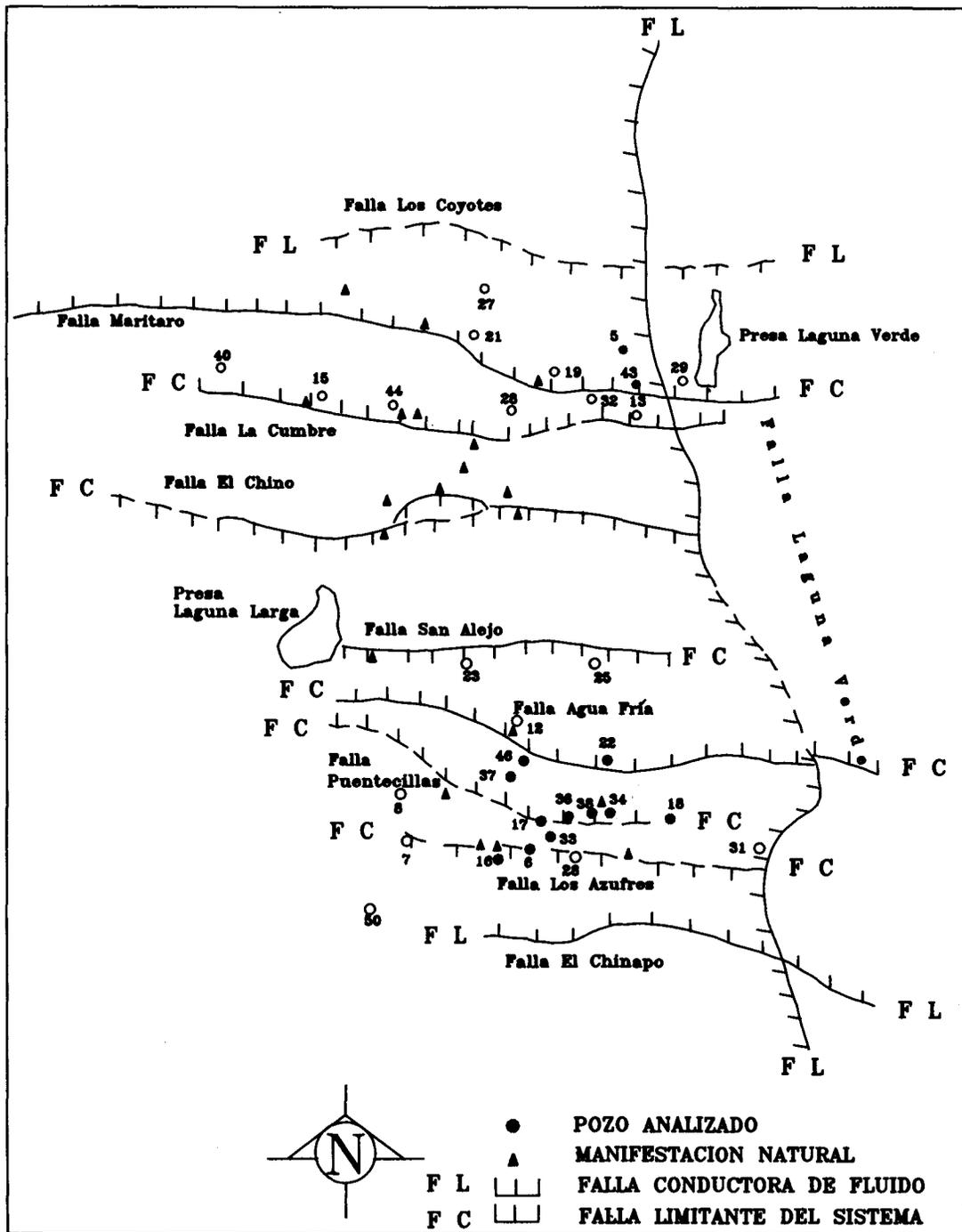


Fig. 1. Mapa del campo geotérmico de Los Azufres, Mich., según Nieva et al., 1987a.

dad del campo, con dos zonas de circulación ascendente y descarga de fluido semejando dos chimeneas, las cuales dan origen a dos zonas de actividad superficial; la Zona Norte (Marítaro) y la Zona Sur (Tejamaniles). En la parte superior del yacimiento se ha determinado un perfil de presión y temperatura del tipo vaporstático, propio de un sistema de vapor dominante, mientras que en la zona inferior se encuentra un perfil hidrostático en ebullición, característico de un sistema de líquido dominante. Por lo anterior, el campo ha sido clasificado como un sistema "VAP-LIQ". Iglesias y

Arellano (1985a) propusieron un modelo unidimensional vertical del yacimiento con una distribución del fluido por capas en el siguiente orden descendente: vapor sobrecalentado, una zona bifásica dominada por vapor, una zona bifásica dominada por líquido y en la parte inferior, líquido caliente comprimido. Nieva et al. (1987a) calcularon el perfil de saturación de líquido en función de la profundidad del yacimiento, empleando una versión modificada de la metodología propuesta inicialmente por Giggenbach (1980). Los resultados mostraron un aumento en el índice de satu-

ración con la profundidad, hasta alcanzar el valor unidad aproximadamente a los 1200 msnm. Los análisis de la composición química e isotópica del fluido hidrotermal mostraron que las concentraciones de los componentes volátiles, como el CO<sub>2</sub>, se incrementan con la elevación de la zona de producción del yacimiento, mientras que la concentración de los componentes no-volátiles muestra una tendencia inversa. Lo anterior se interpretó como resultado de un proceso de ascenso y condensación parcial de vapor en el yacimiento (Nieva *et al.*, 1987b). Giggenbach y Quijano (1981) demostraron con datos químicos e isotópicos de los fluidos de pozos y manantiales que no existe infiltración directa de agua meteórica al yacimiento, y propusieron que la recarga al sistema proviene de un acuífero profundo. Sin embargo, Ramírez *et al.* (1988) sugirieron, con base en un estudio isotópico regional, la existencia de una posible zona de recarga, la cual se ubicaría en la parte sureste del campo.

En este trabajo se estudia el fraccionamiento isotópico del carbono-13 entre el bióxido de carbono en la fase vapor (CO<sub>2(g)</sub>) y las especies carbonatadas de la fase líquida (CO<sub>2(ac)</sub>, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, y CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) en el yacimiento de Los Azufres; y se estima el posible origen geoquímico del bióxido de carbono en el mismo sistema.

### ORIGEN GEOQUIMICO DEL CO<sub>2</sub>

La determinación del origen geoquímico de los componentes del fluido hidrotermal, especialmente del CO<sub>2</sub>, ha sido tema de estudio y discusión por varios años. En la ac-

tualidad se aceptan dos modelos que intentan explicar el origen del CO<sub>2</sub> (Ellis y Mahon, 1977). El primero considera al magma como el principal aportador del CO<sub>2</sub> al fluido que circula en la profundidad, mientras que el segundo propone que el CO<sub>2</sub> es resultado de la interacción del fluido con las rocas del medio geológico por donde se desplaza. La acumulación de datos experimentales sobre las reacciones del fluido con las rocas a elevadas temperaturas y el estudio de la composición isotópica resultante apoyan a este último modelo. Sin embargo, ambos modelos no se excluyen mutuamente, sino más bien se complementan. El bióxido de carbono y las especies carbonatadas derivadas de él pueden tener su origen en alguna de las siguientes fuentes (Henley y Ellis, 1983; Panichi y Tongiorgi, 1976):

- Cuerpo magmático
- Rocas carbonatadas a través de reacciones de decarbonatación
- Materia orgánico-sedimentaria por oxidación de la misma
- Agua meteórica de recarga local

El CO<sub>2</sub> proveniente de cada una de estas fuentes presenta un rango característico de composición isotópica de δ<sup>13</sup>C<sub>CO<sub>2</sub></sub> (figura 2), el cual, bajo ciertas consideraciones, puede ser utilizado para determinar cuál de las fuentes es la principal aportadora de CO<sub>2</sub> al sistema.

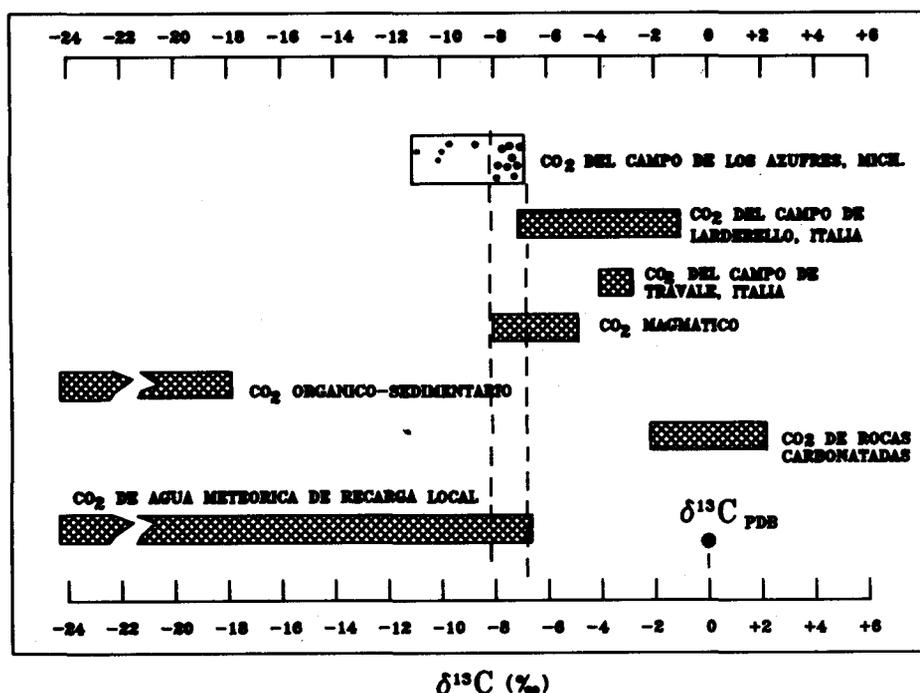
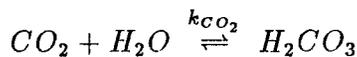


Fig. 2. Cuadro del origen geoquímico del CO<sub>2</sub>, según Hoefs, 1980.

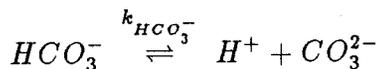
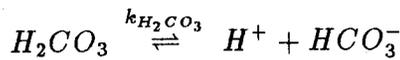
Para ello es necesario establecer i) El sistema químico carbonato-agua, donde se manifiesta el fraccionamiento isotópico, ii) los mecanismos del fraccionamiento isotópico, y iii) los balances de masa para calcular la distribución de la composición isotópica en equilibrio entre las fases.

**i. Sistema químico carbonato-agua**

El sistema químico carbonato-agua comporta dos fases en equilibrio, donde la distribución del CO<sub>2</sub> entre ambas fases sigue la Ley de Henry. El CO<sub>2</sub> disuelto en la fase líquida, denotado como CO<sub>2(ac)</sub>, experimenta reacciones de hidratación e ionización (Drever, 1982; y Stumm y Morgan, 1981). La hidratación del CO<sub>2</sub> forma H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:



mientras que para las reacciones de ionización:



La primera reacción se verifica principalmente en el sentido de una deshidratación, debido a los cambios implicados en las formas estructurales de las moléculas (lineal de CO<sub>2</sub> a triangular del H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), a tal grado que la relación CO<sub>2(ac)</sub>/H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> es casi 600 a 21°C (Michaelis et al., 1985). Esto significa que el CO<sub>2</sub> en solución se encuentra como CO<sub>2(ac)</sub> más que como H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

La concentración de cada una de las especies carbonatadas en solución en el yacimiento depende del pH y de la temperatura. El fluido de un yacimiento geotérmico generalmente presenta temperaturas arriba de 200°C. En el caso del campo geotérmico de Los Azufres, la temperatura del yacimiento medida o estimada mediante geotermómetros químicos e isotópicos es del orden de 275°C (Verma et al., 1989) y el pH de los fluidos en el mismo sistema, calculado a partir de la composición química del fluido de descarga de varios pozos, se encuentra en un rango de 5.0 a 7.5 (Nieva et al., 1987c). La mayoría de los valores son muy cercanos a 5.5. Cabe mencionar que el pH neutro del agua a 275°C es 5.6 (Henley et al., 1984). En la figura 3 se presenta un diagrama de las variaciones de las especies carbonatadas con respecto al pH de la solución a 275°C, el cual fue construido con base en las constantes de equilibrio de las reacciones descritas (Stumm y Morgan, 1981). Esta figura muestra que a valores bajos de pH, el CO<sub>2(ac)</sub> predomina sobre las demás especies carbonatadas, lo cual permite inferir que el CO<sub>2</sub> es la especie más abundante en la fase líquida del yacimiento de Los Azufres.

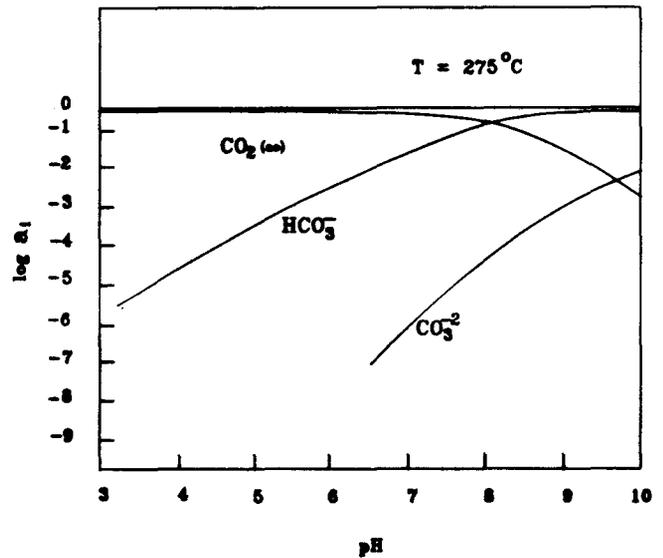
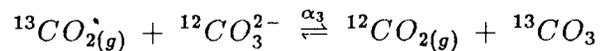
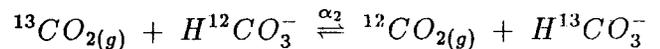
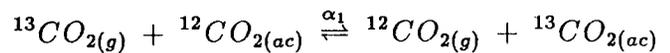


Fig. 3. Diagrama de actividades de las especies carbonatadas en solución en función del pH a la temperatura de 275°C.

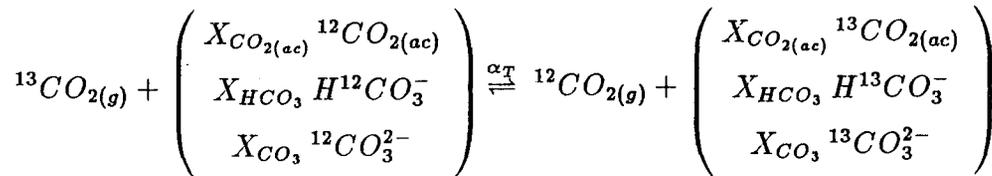
**ii. Mecanismo del fraccionamiento isotópico**

El fraccionamiento del carbono-13 se realiza de acuerdo con las siguientes reacciones de intercambio isotópico (Thode et al., 1965; Mook et al., 1974; Vogel et al., 1970):



donde  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  y  $\alpha_3$  son los respectivos factores de fraccionamiento.

La evaluación global del fraccionamiento del carbono-13 se consigue tratándolo como si fuese una sola reacción, lo cual queda representado de la siguiente manera:



donde los coeficientes  $X_i$  representan las fracciones molares de cada una de las especies carbonatadas en solución. En la figura 4 se muestran las curvas de fraccionamiento isotópico entre estas especies (Ohmoto, 1972; Mook *et al.*, 1974). Obsérvese que las curvas de los pares  $\text{CO}_{2(g)} - \text{HCO}_3^-$  y  $\text{CO}_{2(g)} - \text{CO}_3^{2-}$  muestran valores positivos de  $\ln\alpha$  hasta los 110° y 130°C respectivamente. Esto indica que el carbono-13 se fracciona hacia las especies en solución, pero a temperaturas mayores lo hace hacia el  $\text{CO}_{2(g)}$ . La curva del par  $\text{CO}_{2(g)} - \text{CO}_{2(ac)}$  muestra que el carbono-13 se enriquece en  $\text{CO}_{2(g)}$  en todo el rango de temperatura considerado.

$$\alpha_T = \alpha_1 X_{\text{CO}_{2(ac)}} + \alpha_2 X_{\text{HCO}_3^-} + \alpha_3 X_{\text{CO}_3^{2-}}$$

donde

$$X_{\text{CO}_{2(ac)}} + X_{\text{HCO}_3^-} + X_{\text{CO}_3^{2-}} = 1$$

La contribución de las especies  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  es despreciable a las condiciones de pH y temperatura del yacimiento de Los Azufres, de tal manera que el fraccionamiento isotópico puede atribuirse únicamente a las especies  $\text{CO}_{2(g)}$  y  $\text{CO}_{2(ac)}$  (figura 3).

El factor global de fraccionamiento (Michaelis *et al.*, 1985) queda expresado como

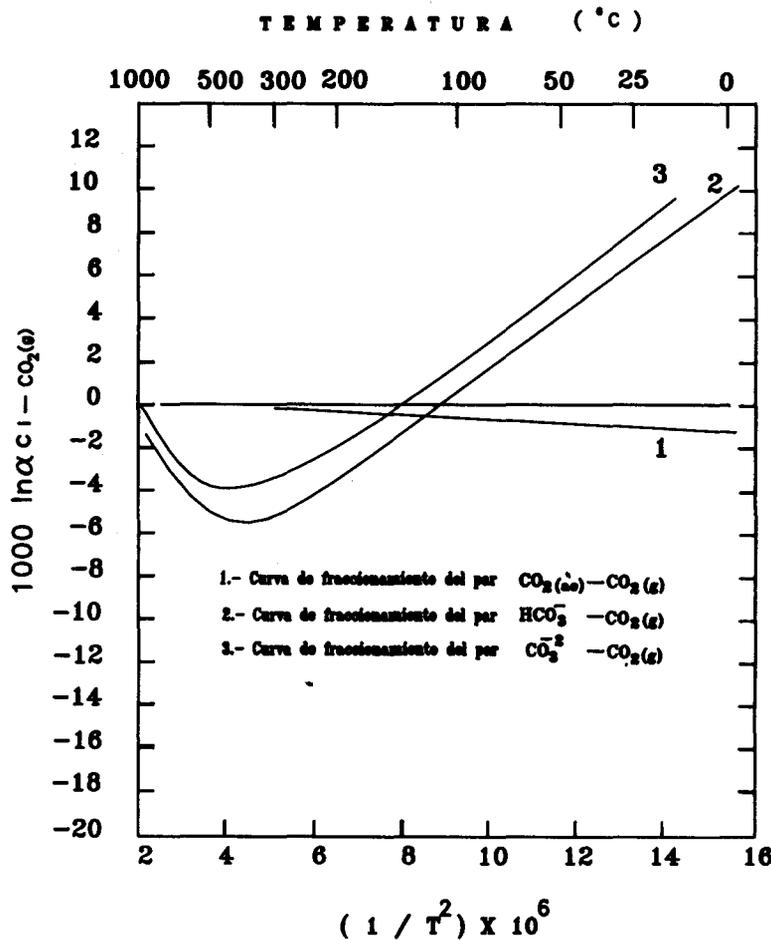


Fig. 4. Curvas de fraccionamiento isotópico entre las especies carbonatadas en solución y el  $\text{CO}_2$  gaseoso.

iii. Balance isotópico

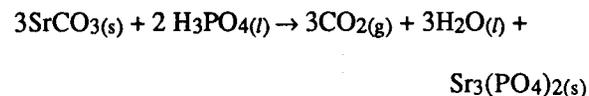
El fluido hidrotermal producido por los pozos consiste normalmente en una mezcla líquido-vapor, la cual en la superficie se separa en sus constituyentes. La fase vapor contiene los gases incondensables como el CO<sub>2</sub>, y la fase líquida las especies CO<sub>2(ac)</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> y CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Dadas las condiciones de presión de saturación (ej. P = 130 psig) a la que ocurre la separación de fases, se considera que las fracciones molares de las especies carbonatadas en la fase líquida son mínimas comparadas con la fracción molar de CO<sub>2</sub> en la fase vapor, por lo cual esta última especie puede considerarse como la portadora del carbono total presente en el fluido.

Tabaco (1990) presenta una discusión detallada del cálculo de la composición isotópica de carbono-13 entre las fases en equilibrio en el yacimiento, partiendo de la composición relativa de δ<sup>13</sup>C determinada en la descarga total.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las muestras de CO<sub>2</sub> se recolectaron de la fase gaseosa de 13 pozos productores del campo de Los Azufres, Mich. La técnica de recolección consistió básicamente en la absorción del CO<sub>2</sub> en una solución de NaOH 4N, contenida en una botella de vidrio previamente evacuada.

La metodología empleada para la preparación de las muestras fue la que originalmente propuso McCrea (1950), la cual presupone la precipitación del CO<sub>2</sub> absorbido en la solución alcalina, por adición de una solución sobresaturada de SrCl<sub>2</sub> - NH<sub>4</sub>OH en atmósfera de nitrógeno, con el objeto de evitar la contaminación con el CO<sub>2</sub> atmosférico. El carbonato de estroncio se hace reaccionar luego en vacío con ácido fosfórico al 100% para regenerar el CO<sub>2</sub>, de acuerdo con la siguiente reacción



Las mediciones isotópicas se realizaron en el Instituto de Investigaciones Eléctricas mediante un espectrómetro de masas, MAT-250, equipado con un triple colector. Los valores δ del carbono-13 son referidos al estándar PDB, el cual es un carbonato de calcio obtenido de una Belemnita Americana de la Formación PeeDee del Cretácico, en Carolina del Sur, EUA., cuya composición isotópica es tomada como de δ<sup>13</sup>CCO<sub>2</sub> = 0. El error de medición experimental fue de ± 0.2‰.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

En la figura 1 se muestra la localización de los pozos comprendidos en este estudio. Once de ellos se ubican en la zona Sur denominada Tejamaniles (A-6, A-16AD, A-17, A-18, A-22, A-33, A-34, A-36, A-37, A-38 y A-46) y dos en la zona de Marítaro, en el norte del campo (A-5 y A-43).

Durante 1989 se llevaron a cabo dos muestreos, uno en febrero y el otro en septiembre. Los pozos A-6, A-22, A-33, A-34, A-36 y A-46 fueron monitoreados en ambas ocasiones. En la Tabla 1 se presentan los valores promedio de las elevaciones sobre el nivel del mar de las zonas de alimentación de los pozos (o de producción del yacimiento), la fracción de vapor y la fracción molar del CO<sub>2</sub> en la fase líquida del yacimiento y en la descarga total. La temperatura en el yacimiento fue estimada mediante el uso de geotermómetros químicos (Nieva et al., 1987a). La Tabla 2 muestra los resultados de la composición isotópica del carbono-13 de las muestras de CO<sub>2</sub> de los pozos monitoreados durante las dos fechas de muestreo. Finalmente, en la Tabla 3 se presentan los valores de δ<sup>13</sup>C de la descarga total, y los valores calculados para la fase líquida y la de vapor en condiciones de equilibrio en el yacimiento.

Tabla 1

Características de producción de los pozos incluidos en el estudio isotópico

| POZO   | Elev.*<br>(msnm) | Fecha<br>(1989) | Ty  | X <sub>CO<sub>2</sub>,l</sub><br>l | X <sub>CO<sub>2</sub>,DT</sub><br>DT | FV   |
|--------|------------------|-----------------|-----|------------------------------------|--------------------------------------|------|
| A-5    | 1740             | 1401            | 573 | 7.42                               | 5.74                                 | 1.1  |
|        |                  | 1904            | 573 | 7.09                               | 3.72                                 | 3.4  |
|        |                  | 0408            | 573 | 6.66                               | 3.62                                 | 2.4  |
| A-6    | 2015             | 2004            | 532 | 42.58                              | 2.88                                 | 19.5 |
|        |                  | 0308            | 532 | 38.67                              | 2.72                                 | 18.5 |
| A-16AD | 1850             | 1401            | 553 | 19.70                              | 3.10                                 | 12.3 |
|        |                  | 2004            | 553 | 14.20                              | 3.35                                 | 7.5  |
|        |                  | 0308            | 553 | 6.04                               | 2.43                                 | 3.3  |
| A-17   | 2200             | 1401            | 537 | 13.36                              | 1.88                                 | 9.2  |
|        |                  | 2004            | 537 | 14.04                              | 1.37                                 | 13.5 |
|        |                  | 0408            | 537 | 8.51                               | 1.13                                 | 9.4  |
| A-18   | 1810             | 1401            | 553 | 16.03                              | 8.84                                 | 2.3  |
|        |                  | 2004            | 553 | 18.11                              | 5.85                                 | 5.3  |
| A-22   | 1300             | 0308            | 583 | 2.04                               | 2.04                                 | 0.0  |
| A-33   | 2190             | 0208            | 533 | 11.07                              | 2.22                                 | 5.6  |
| A-34   | 2170             | 0308            | 538 | 22.92                              | 3.88                                 | 8.5  |
| A-37   | 1980             | 0208            | 536 | 4.42                               | 1.03                                 | 4.6  |
| A-38   | 2120             | 0208            | 535 | 8.47                               | 1.18                                 | 8.5  |
| A-46   | 1820             | 0208            | 543 | 2.57                               | 1.43                                 | 1.3  |

- \* - Zona de alimentación del pozo
- Ty - Temperatura (°) K en el yacimiento
- X<sub>CO<sub>2</sub>,l</sub> - Fracción molar de O<sub>2</sub> en el líquido en el yacimiento por mil
- X<sub>CO<sub>2</sub>,DT</sub> - Fracción molar de CO<sub>2</sub> en la descarga total por mil
- FV - Fracción de vapor en la alimentación del pozo

i. Comportamiento isotópico del Carbono en Los Azufres

En la figura 5 se presenta una gráfica de los valores del carbono-13 en la descarga total, contra las elevaciones de la zona de producción sobre el nivel del mar. Se observa un incremento de los valores de δ<sup>13</sup>C, conforme aumenta la

Tabla 2

Composición isotópica de carbono-13 de las muestras de CO<sub>2</sub> (carbono total) de los pozos estudiados en Los Azufres

| POZO   | $\delta^{13}C_{CO_2}$ (‰) |               |
|--------|---------------------------|---------------|
|        | febrero 89                | septiembre 89 |
| A-5    |                           | - 7.80        |
| A-6    | - 7.50                    | - 7.40        |
| A-16AD | -11.10                    | -10.90        |
| A-17   |                           | - 8.00        |
| A-18   | - 7.40                    |               |
| A-22   | -10.00                    | -10.60        |
| A-33   | - 7.70                    | - 8.10        |
| A-34   | - 7.40                    | - 7.00        |
| A-36   | - 7.80                    | - 6.90        |
| A-37   |                           | - 7.00        |
| A-38   | - 7.20                    | - 7.20        |
| A-43   |                           | - 9.90        |
| A-46   | - 8.80                    | - 8.60        |

Tabla 3

Composición isotópica de carbono-13 en la descarga total y en el yacimiento (fases líquido - vapor en equilibrio)

| POZO   | $\alpha_T$ | $\delta^{13}C_{DT}$ | $\delta^{13}C_l$ | $\delta^{13}C_v$ |
|--------|------------|---------------------|------------------|------------------|
| A-5    | 1.0005     | - 7.80              | - 8.06           | - 7.57           |
| A-6    | 1.0005     | - 7.50              | - 7.94           | - 7.45           |
| A-16AD | 1.0005     | -11.10              | -11.42           | -10.92           |
| A-17   | 1.0005     | - 8.00              | - 8.40           | - 7.91           |
| A-18   | 1.0005     | - 7.40              | - 7.75           | - 7.26           |
| A-33   | 1.0005     | - 7.70              | - 8.05           | - 7.57           |
| A-36   | 1.0005     | - 7.80              | - 8.20           | - 7.70           |
| A-37   | 1.0005     | - 7.00              | - 7.38           | -6.88            |
| A-38   | 1.0005     | - 7.20              | - 7.63           | - 7.13           |
| A-46   | 1.0005     | - 8.80              | - 9.02           | - 8.50           |

Las composiciones están reportadas con respecto al estándar PDB por mil.

$\alpha_T$  - Factor global de fraccionamiento

$\delta^{13}C_{DT}$  - Composición isotópica de carbono-13 en la descarga total

$\delta^{13}C_l$  - Composición en la fase líquida del yacimiento

$\delta^{13}C_v$  - Composición en la fase vapor del yacimiento

elevación de la zona de producción para ambos análisis, siendo el pozo A-16AD el único que difiere de esta tendencia. En la Tabla 3 se puede observar que los valores de  $\delta^{13}C$  de la fase vapor son mayores que los de la fase líquida,

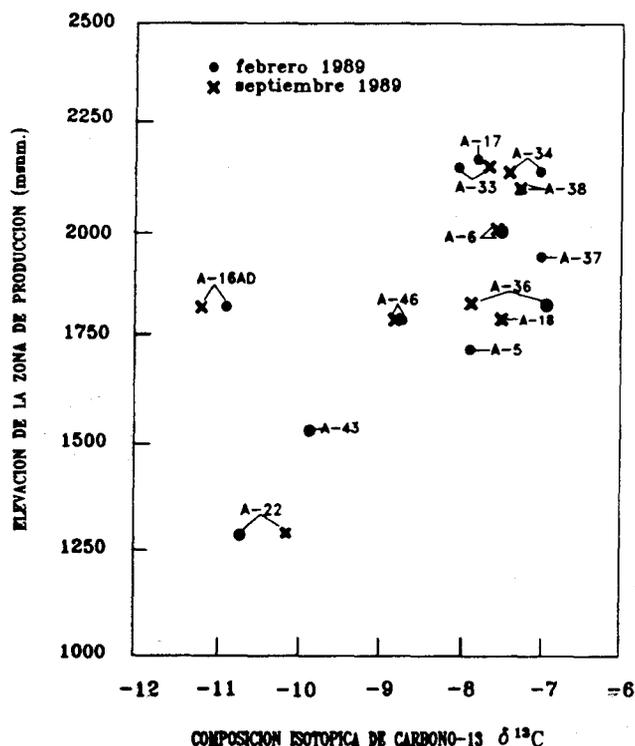


Fig. 5. Composición isotópica de carbono-13 del fluido hidrotermal de los pozos muestreados.

da, lo cual concuerda con la tendencia de las moléculas de <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> a fraccionarse preferencialmente hacia la fase vapor (Vogel *et al.*, 1970). Los resultados presentados en las Tablas 2 y 3 se pueden interpretar como evidencia del comportamiento isotópico global en el yacimiento y local en la zona de alimentación del pozo, respectivamente. Relacionando los datos de la Tabla 1 con la gráfica en la figura 5, se observa que los valores de la fracción de vapor que alimenta al pozo en el yacimiento, así como la fracción molar de CO<sub>2</sub> en la descarga total, se incrementan con la elevación de la zona de producción del yacimiento, mostrando la misma tendencia que la composición isotópica. Por ejemplo, el valor mínimo de composición isotópica corresponde al pozo A-22, el cual se alimenta exclusivamente de fluido en fase líquida y presenta valores de X<sub>CO<sub>2</sub>,DT</sub> = 0.002 y  $\delta^{13}C$  = -10.6‰. En cambio, el pozo A-34, que se alimenta con una fracción de vapor de 0.081, produce una fracción molar de CO<sub>2</sub> en la descarga total de 0.022 y presenta un valor de  $\delta^{13}C$  = -7‰.

Estos resultados y observaciones sugieren que el comportamiento isotópico es el resultado de un proceso de ascenso y condensación parcial de vapor en el yacimiento, tal y como fue propuesto por Nieva *et al.* (1987a) para explicar el comportamiento de otras especies químicas e isotópicas en el yacimiento de Los Azufres. El fraccionamiento isotópico del carbono se realizaría a través del siguiente mecanismo: a) El vapor que se genera en la zona profunda del yacimiento, aproximadamente a los 1300 msnm (Iglesias y Arellano, 1987), arrastra al CO<sub>2</sub> y asciende hasta las zonas superiores del yacimiento aumen-

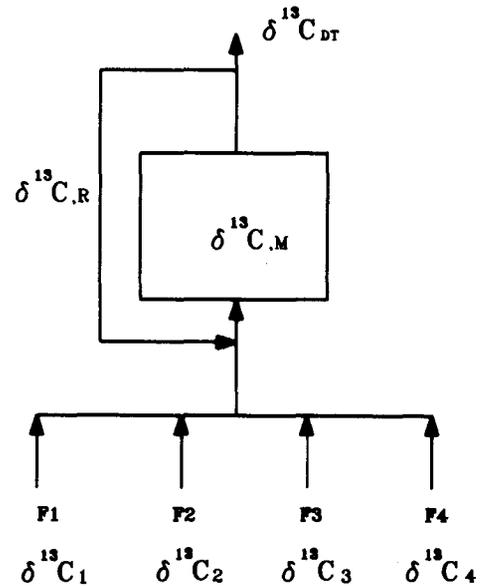
tando así la fracción de vapor y de CO<sub>2</sub> como muestran los datos presentados en la Tabla 1. b) De estas zonas, una fracción del vapor escapa a la superficie y el resto se condensa, cediendo su calor de condensación a la capa sello. c) Por acción de la gravedad, el condensado desciende nuevamente hacia las zonas profundas del yacimiento, creándose así un proceso de flujo en contracorriente con la mezcla ascendente de vapor y CO<sub>2</sub>. Durante este proceso, el bióxido de carbono se fracciona isotópicamente entre el condensado descendente y el vapor ascendente.

De esta manera, la composición isotópica de δ<sup>13</sup>C debe aumentar conforme aumenta la elevación del yacimiento, tal y como se observó en los resultados analíticos. La discrepancia que presenta la composición isotópica del pozo A-16AD puede deberse a que este pozo se encuentra ubicado fuera de la zona donde ocurre el proceso de ascenso y condensación del flujo hidrotermal y a que pudiera captar CO<sub>2</sub> de una fuente diferente de la que alimenta a los demás pozos estudiados.

### ii. Origen Geoquímico del CO<sub>2</sub> en Los Azufres

En la figura 2 se graficaron los valores promedio de las composiciones obtenidas para los pozos muestreados en las dos fechas de recolección. Nueve pozos presentan composiciones isotópicas características del CO<sub>2</sub> de origen magmático (-5 a -8‰). Los cuatro pozos restantes se ajustan en el rango del CO<sub>2</sub> proveniente de aguas frescas. Sin embargo, es evidente que las composiciones graficadas no pueden emplearse directamente para estimar el origen del CO<sub>2</sub>, puesto que no representan la composición original de las fuentes ya modificadas por el fraccionamiento isotópico discutido arriba. A pesar de lo anterior, es posible suponer que la composición isotópica del pozo A-22 puede ser representativa del líquido comprimido en el yacimiento, ya que este pozo se alimenta exclusivamente de líquido en dicha zona, como lo indica la ausencia de exceso de vapor. La composición que presenta este pozo puede ser el resultado de un proceso como el que se representa en la figura 6. Aquí el valor de δ<sup>13</sup>C que presenta el pozo A-22 es debido a la mezcla del CO<sub>2</sub> de las cuatro posibles fuentes, junto con el del reflujo de condensado. La presencia de los iones calcio y magnesio determinada mediante el análisis químico de la descarga superficial (Nieva et al., 1987a) indica que es posible que exista un aporte de CO<sub>2</sub> liberado por minerales carbonatados, tales como la calcita (CaCO<sub>3</sub>) y la dolomita (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), a través de reacciones de disolución y decarbonatación, las cuales aportarían CO<sub>2</sub> con composición isotópica promedio de ±2‰. Sin embargo, el aporte de esta fuente seguramente es mínimo, dada la considerable diferencia que existe con la composición del pozo A-22 (-10.6‰).

Giggenbach y Quijano (1981) encontraron mediante estudios isotópicos de hidrógeno y oxígeno del agua, que no existe recarga directa por agua meteórica local, por lo que la contribución de CO<sub>2</sub> por parte de ésta puede desecharse. Así, la contribución principal de CO<sub>2</sub> es de



- F1 = Fluido de recarga local de composición isotópica δ<sup>13</sup>C<sub>1</sub>.
- F2 = Rocas carbonatadas de composición isotópica δ<sup>13</sup>C<sub>2</sub>.
- F3 = Materia orgánico-sedimentaria de composición iso. δ<sup>13</sup>C<sub>3</sub>.
- F4 = Cuerpo magmático de composición δ<sup>13</sup>C<sub>4</sub>.

δ<sup>13</sup>C<sub>DT</sub> = Composición isotópica en la descarga total

δ<sup>13</sup>C<sub>R</sub> = Composición isotópica del reflujo

δ<sup>13</sup>C<sub>M</sub> = Composición isotópica del líquido comprimido

Fig. 6. Mecanismo al que se atribuye la composición isotópica de carbono-13 en la fase líquida del yacimiento.

F1 = Fluido de recarga total de composición isotópica δ<sup>13</sup>C<sub>1</sub>

F2 = Rocas carbonatadas de composición isotópica δ<sup>13</sup>C<sub>2</sub>

F3 = Materia orgánico-sedimentaria de composición isotópica δ<sup>13</sup>C<sub>3</sub>

F4 = Cuerpo magmático de composición δ<sup>13</sup>C<sub>4</sub>

δ<sup>13</sup>C<sub>DT</sub> = Composición isotópica en la descarga total

δ<sup>13</sup>C<sub>R</sub> = Composición isotópica del reflujo

δ<sup>13</sup>C<sub>M</sub> = Composición isotópica del líquido comprimido

origen magmático (δ<sup>13</sup>C = -5 a -8‰) y orgánico sedimentario (δ<sup>13</sup>C ≅ -18 a -30‰). Tomando los valores promedio de la composición de estas dos fuentes (-6.5 y -24‰), se determinó mediante una ecuación de mezcla de dos componentes, la contribución de cada una en la cantidad total de CO<sub>2</sub> en el yacimiento. Esto evidenció que la principal fuente aportadora del CO<sub>2</sub> es el cuerpo magmático, al que está vinculado el sistema de Los Azufres (Quijano, 1983).

### CONCLUSIONES

La composición isotópica de carbono-13 en el CO<sub>2</sub> (carbono total) del fluido de la descarga total de los pozos estudiados del campo geotérmico de Los Azufres, Mich., muestra que la concentración de este isótopo se incrementa conforme aumenta la elevación de la zona de producción del yacimiento. Se propone que el comportamiento de la

composición isotópica del carbono-13 está gobernado principalmente por un proceso de flujo en contracorriente entre una mezcla ascendente de vapor y gases incondensables, entre ellos el CO<sub>2</sub>, y un reflujo de vapor condensado, abarcando desde la zona de alimentación del pozo A-22 (aproximadamente desde los 1200 msnm) hasta la zona superior del yacimiento (capa sello) de acuerdo con la siguiente dinámica: el vapor que se genera en las zonas inferiores del yacimiento arrastra al CO<sub>2</sub> hacia la zona superior del mismo, donde una parte de este vapor se condensa y desciende nuevamente por gravedad, estableciéndose así el flujo en contracorriente. En el reflujo, el condensado arrastra consigo a las moléculas <sup>12</sup>CO<sub>2</sub>, mientras que el vapor se va enriqueciendo con <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> conforme asciende a los estratos superiores del yacimiento.

Los valores de composición isotópica relativa de δ<sup>13</sup>C determinados en los fluidos de los pozos monitoreados (δ<sup>13</sup>C = -11.1 a -7‰), indican que el CO<sub>2</sub> es de origen magmático (δ<sup>13</sup>C = -8 a -5‰). Sin embargo, la presencia de los iones calcio y magnesio en el fluido hidrotermal sugiere la posibilidad de un aporte de CO<sub>2</sub> de rocas carbonatadas, tales como la calcita y la dolomita a través de reacciones de disolución y decarbonatación.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Dr. A. H. Truesdell, USGS, Menlo Park, por el apoyo prestado para la adaptación de la técnica analítica empleada en la sección experimental del presente trabajo. También desean agradecer a los árbitros por los comentarios y sugerencias realizadas para mejorar la presentación de este artículo.

#### BIBLIOGRAFIA

- DREVER, J., 1982. The geochemistry of natural waters. Prentice Hall. New Jersey, USA, p. 551.
- ELLIS, A. J. and W. A. J. MAHON, 1977. Chemistry and Geothermal Systems. Academic Press. New York, USA, pp. 80-82.
- GIGGENBACH, W. F., 1980. Geothermal gas equilibria. *Geochem. Cosmochem. Acta*, 46, 150-165.
- GIGGENBACH, W. y J. L. QUIJANO, 1981. Estudio isotópico de las aguas del campo geotérmico de Los Azufres. Reporte Interno, CFE, México.
- HENLEY, R. W. and A. J. ELLIS, 1983. Geothermal systems ancient and modern: A geochemical review. *Earth Sci. Rev.*, 319, 1-50.
- HENLEY, R., A. H. TRUESDELL and P. B. BARTON, 1984. Fluid-mineral equilibria in hydrothermal systems, Society of Economic Geologists. 268 pp.
- HOEFS, J., 1980. Stable isotope geochemistry: Mineral and rocks, 2nd. edition. Springer-Verlag. Heidelberg-New York. 203 pp.
- IGLESIAS, E. y ARELLANO, V., 1985a. A one dimensional vertical model of Los Azufres, Mexico, geothermal reservoir in its natural state. *Geothermal Resources Coun. Trans.* 9, part II, pp. 331-336.
- IGLESIAS, E., V. ARELLANO y A. GARFIAS, 1985b. The natural thermodynamic state of the fluids in Los Azufres geothermal reservoir. Proceedings, Tenth workshop Geotherm. Reserv. Eng., Stanford University, Stanford, California. 241-246.
- IGLESIAS, E. y V. ARELLANO, 1987. Sistemas hidrotermales 'vap-liq' y su aplicación al yacimiento geotérmico de Los Azufres, Mich. Simposio Internacional sobre Desarrollo y Explotación de Recursos Geotérmicos, pp. 251-261.
- MAHON, W. A. J., G. D. McDOWELL and J. B. FINLAYSON, 1980. Carbon dioxide: Its role in geothermal systems. *N. Z. J. Sci.*, 323, 133-148.
- McCREA, J. M., 1950. On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *J. Chem. Phys.* 18, 6, 849-857.
- MICHAELIS, J., E. USDOWSKI and G. MENSCHEL, 1985. Partitioning of <sup>13</sup>C and <sup>12</sup>C on the degassing of CO<sub>2</sub> and the precipitation of calcite. Rayleigh-type fractionation and a kinetic model. *Am. J. Sci.*, 285, 318-327.
- MOOK, W. G., J. C. BOMMERSON and W. H. STAVERMAN, 1974. Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. *Earth Planet Sci. Lett.*, 322, 169-176.
- NIEVA, D., R. M. BARRAGAN, M. CATHELINÉAU, E. GONZALEZ, G. IZQUIERDO, R. OLIVER, E. PORTUGAL, E. SANTOYO y M. VERMA, 1987a. Estudio de la estructura hidrológica y de la distribución de parámetros físico-químicos en el yacimiento de Los Azufres, Mich., fase II. IIE-11-2011-1 04-F. Reporte Interno, Inst. Inv. Eléct. México, 159 pp.
- NIEVA, D., M. VERMA, R. M. BARRAGAN, E. PORTUGAL, J. ORTIZ and J. L. QUIJANO, 1987b. Chemical and isotopic evidence of steam upflow and partial condensation in Los Azufres reservoir. Twelfth Workshop Geotherm, Reserv. Eng., Stanford University, Stanford, California, pp. 253-259.
- NIEVA, D., M. VERMA, E. SANTOYO, R. M. BARRAGAN, E. PORTUGAL, J. ORTIZ y J. L. QUIJANO, 1987c. Estructura hidrológica del yacimiento de Los Azufres. Memorias del Simposio Internacional sobre Desarrollo y Explotación de Recursos Geotérmicos. IIE, Cuernavaca, Mor., México. pp. 202-213.

- OHMOTO, H., 1972. Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. *Economic Geology*, 67, 5, 551-578.
- PANICHI, C. and E. TONGIORGI, 1976. Carbon isotope composition of CO<sub>2</sub> from springs, fumaroles, mofettes and travertines of central and southern Italy: a preliminary prospection method of geothermal areas. Proc. 2nd. U.N. Symp. Develop. Use of Geothermal Resources, San Francisco 1, pp. 815-825.
- QUIJANO, J. L., 1983. Consideraciones geoquímicas sobre los pozos A-6, A-13, A-17 y A-19 del campo geotérmico de Los Azufres, Michoacán. Memorias de la Primera Reunión Interdisciplinaria de Actividades sobre el Campo Geotérmico de Los Azufres, Mich., pp. 10-16.
- RAMIREZ, D. E., M. P. VERMA, D. NIEVA, J. L. QUIJANO y J. MORENO., 1988. Ebullición y mezcla en procesos de formación de fuentes termales en Los Azufres, Mich., *Geotermia, Rev. Mex. Geoenergía*, 4, 2, 59-67.
- STUMM, W. and J. J. MORGAN, 1981. Aquatic chemistry: An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters, 2nd Edition, John Wiley and Sons, 780 pp.
- TABACO, F., 1990. Estudio isotópico del carbono-13 en fluidos hidrotermales del campo geotérmico de Los Azufres, Mich. Tesis Licenciatura, IIE-Universidad Autónoma de Tlaxcala, Apizaco, Tlax., México.
- THODE, G. H., M. SHIMA, C. E. REES and K. V. KRISHNAMURTY, 1965. Carbon-13 effect isotopes in systems containing carbon dioxide, bicarbonate and metal ions. *Canadian J. Chem.* 343, 582-595.
- VERMA, M. P., D. NIEVA, E. SANTOYO, R. M. BARRAGAN and E. PORTUGAL, 1989. Water-Rock Interaction WRI-6, Ed. D. L. Miles, A. A. Balkema, Rotterdam.
- VOGEL, J. C., P. M. GROOTES and W. G. MOOK, 1970. Isotopic fractionation between gaseous and dissolved carbon dioxide. *Z. Physik*, 230, 225-238.
- 
- F. Tabaco, M. P. Verma, D. Nieva y E. Portugal  
*Instituto de Investigaciones Eléctricas, Geotermia.*  
Apartado Postal 475,  
Cuernavaca 62000, Morelos, México.