

Geoquímica isotópica de ^{13}C , D y ^{18}O de fluidos del sistema geotérmico Los Humeros, Puebla (México)

E. Portugal¹, M. P. Verma¹, R. M. Barragán¹ y A. Mañón²

¹ Instituto de Investigaciones Eléctricas, Cuernavaca, Mor., México.

² Comisión Federal de Electricidad, Morelia, Mich., México.

Recibido: 2 de junio, 1993; aceptado: 24 de febrero, 1994.

RESUMEN

Se presentan resultados isotópicos de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$, $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ y $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ del fluido geotérmico de Los Humeros, Puebla, y valores de $\delta^{18}\text{O}$ y δD correspondientes al agua de manantiales aledaños y pozos productores del sistema. No existe incorporación de vapor marginal a la fracción másica que alimenta los pozos, sino un ligero déficit que demuestra un posible equilibrio químico gaseoso en el yacimiento. Los datos isotópicos (δD y $\delta^{18}\text{O}$) indican la existencia de una recarga regional por agua meteórica, mientras que el comportamiento de las especies isotópicas δD , $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ y $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$, refleja un proceso de mezcla de fluidos con diferentes características. Se presenta una discusión acerca del posible origen del CO_2 y CH_4 con base en los datos isotópicos de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ y $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$.

PALABRAS CLAVE: Geotermia, gases, geoquímica de isótopos estables, Los Humeros, México.

ABSTRACT

Isotopic determinations of $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$, $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ and $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ and $\delta^{18}\text{O}$ and δD in fluids from wells in the Los Humeros geothermal field and natural springs are presented. There is no migrated steam (excess steam) in the feeding zone of the productive wells; rather, there is some steam deficit. The isotopic data (δD and $\delta^{18}\text{O}$) suggest a regional replenishment by rainfall. The behavior of $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ and $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ in terms of elevation suggests mixing of at least two different reservoir fluids. A discussion of possible CO_2 and CH_4 origins based on isotopic data is presented.

KEY WORDS: Geothermal energy, gases, stable isotope geochemistry, Los Humeros, Mexico.

INTRODUCCION

Los objetivos centrales de esta contribución son los siguientes: 1. Caracterizar la composición de $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ y $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ en el fluido del campo geotérmico de Los Humeros en Puebla (México) y estudiar su comportamiento geoquímico en el sistema; 2. definir la relación genética del fluido de Los Humeros con el agua superficial, con base en los datos de composición isotópica de hidrógeno y oxígeno de los fluidos profundos y superficiales de zonas aledañas; y 3. discutir el posible origen del dióxido de carbono y metano en el sistema, con la finalidad de aportar nuevas evidencias al modelo conceptual del yacimiento. Este artículo representa una versión ampliada de una investigación anterior (Portugal *et al.*, 1991).

El campo geotérmico Los Humeros se localiza en la parte oriental del Cinturón Volcánico Mexicano (Aguilar y Vargas y Verma, 1987) y se encuentra al noreste de la ciudad de México (Figura 1). El sistema volcánico presenta un colapso principal denominado caldera Los Humeros con un diámetro aproximado de 16 km, dentro del cual se encuentra el colapso Los Potreros de casi 7 km de diámetro. A su vez dentro de éste se encuentran pequeñas estructuras como el colapso central y el Xalapazco, y una serie de fallas entre las cuales destacan las de Mastaloya y Los Humeros. Actualmente se han perforado 32 pozos, de los cuales 20 son productores y 3 inyectoras, y se tienen conectadas a boca de pozo 7 unidades generadoras de 5 MW. Prácticamente todos los pozos se encuentran dentro o próximos al colapso central. La Figura 2 presenta en forma

esquemática la zona en estudio, en la cual se muestra la localización de los manantiales y del sistema Los Humeros. También se ilustran las estructuras principales del sistema, y la ubicación tanto de los pozos perforados como de las unidades de generación eléctrica.

MARCO GEOLOGICO

La geología de la zona ha sido descrita en detalle por Yañez-García (1980); De la Cruz (1983) y Ferriz y Mahood (1984). Vargas (1990) presenta una recopilación detallada de los estudios geológicos realizados en el área. El estudio de la petrografía de minerales hidrotermales en algunos pozos del sistema ha sido realizado por Viggiano y Robles (1988) y Prol-Ledesma y Browne (1989). Según Viggiano y Robles (1988) el subsuelo del sistema está constituido por cuatro unidades litológicas. La primera unidad, con un grosor aproximado de 500 a 600 m a partir de la superficie, se encuentra formada por andesitas básicas con intercalaciones de basaltos, los cuales se incrementan hacia la superficie. La unidad II, aproximadamente de 600 a 1000-1200 m de profundidad, se encuentra constituida por ignimbritas líticas y vítreas, las primeras se encuentran formadas por fragmentos de andesitas, basaltos, calizas, hornfels y rocas intrusivas. La unidad III se compone de andesitas de augita en la parte superior y andesitas de hornblenda en la parte inferior. Esta unidad tiene un grosor de unos 1500 m, encontrándose desde los 1000 hasta 2500 m de profundidad. Finalmente, de 2500 m en adelante, la unidad IV es el basamento local formado por roca sedimentaria con diferente grado de metamorfismo. Viggiano y Robles (1988) determinaron la secuencia de mine-

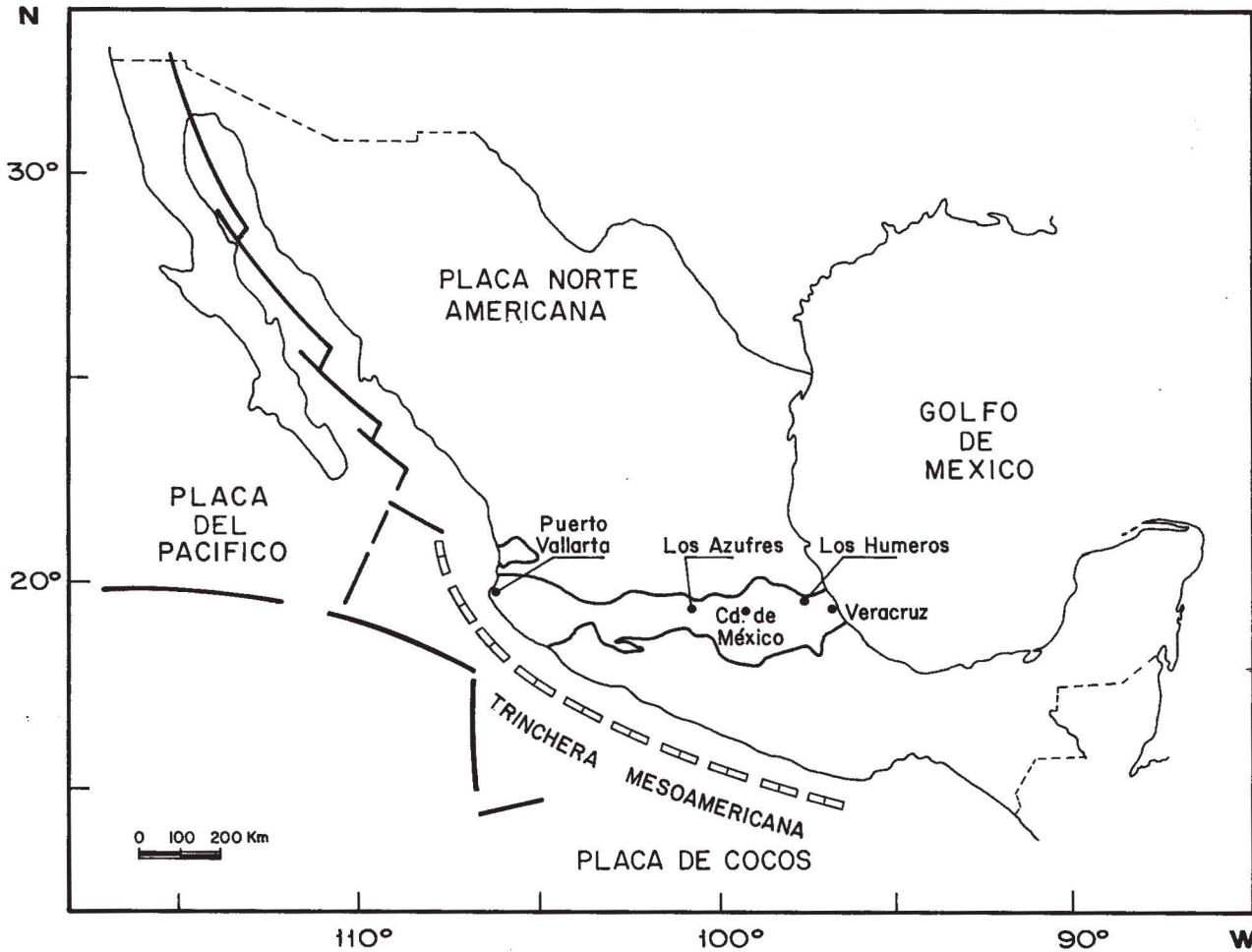


Fig. 1. Localización del campo geotérmico Los Humeros.

rales hidrotermales agrupándolos en tres zonas. La primera es la zona de zeolitas de baja temperatura (50-150°C), con zeolitas (a excepción de la wairakita), hematita, calcita, pirita, clorita y cuarzo. La segunda zona de mayor espesor y con un rango de temperatura mayor entre 150 y 300°C, fue a su vez subdividida en subzonas de epidota y epidota-wairakita. La subzona de epidota presenta una temperatura que fluctúa entre 150-200°C, y se encuentra constituida por hematita, calcita, pirita, rutilo, esfena, arcillas, clorita, epidota y cuarzo. La subzona epidota-wairakita, cuya temperatura se encuentra entre 200-300°C, está constituida además por wairakita y prehnita y por minerales de la subzona de epidota. La última zona denominada de anfíbol, con temperaturas de 300°C o más, presenta minerales estables a altas temperaturas tales como epidota, prehnita, anfíbol, mica potásica, biotita, granate, diópsida y wolastonita.

ASPECTOS GEOQUIMICOS

El sistema de Los Humeros ha sido objeto de extensas investigaciones geoquímicas. Existen por lo menos dos tipos diferentes de fluidos geotérmicos (Barragán *et al.*, 1989; Munguía y Robles, 1989). Las zonas aledañas al campo contienen principalmente manantiales fríos cuya

temperatura fluctúa alrededor de los 18°C a excepción de los manantiales M-7 y M-8 denominados Artesiano y S.N. Pizarro respectivamente, con temperaturas ligeramente más altas (López-Mendiola comunicación personal, CFE). Tello (1992) realizó una clasificación de las aguas de algunas fuentes superficiales con base en sus características químicas. La composición de la salmuera del campo Los Humeros sugiere dos tipos específicos de fluidos. Los pozos ubicados a un costado de la falla Mastaloya (ver Figura 2) presentan una fase líquida con carácter bicarbonatada-sódica, mientras que la salmuera de los pozos más profundos presenta características cloruro-sódicas (Tello, 1992; Munguía y Robles, 1989). En la fase gaseosa del fluido el CO₂ es el gas que predomina. Sin embargo, se encontró que en algunos pozos (particularmente el H-10 y el H-23) el nivel de CO₂ se encuentra levemente disminuido, observándose concentraciones apreciables de H₂S (Barragán *et al.*, 1991). La presencia de un exceso de vapor ha sido demostrada por Barragán *et al.* (1991) y Tello (1992). Barragán *et al.* (1989; 1991) y Munguía y Robles (1989) demostraron la presencia de dos yacimientos en el sistema, uno más profundo con características ácidas y aporte principalmente de vapor, y otro más somero formado por líquido. Los pozos más profundos son alimentados por vapor,

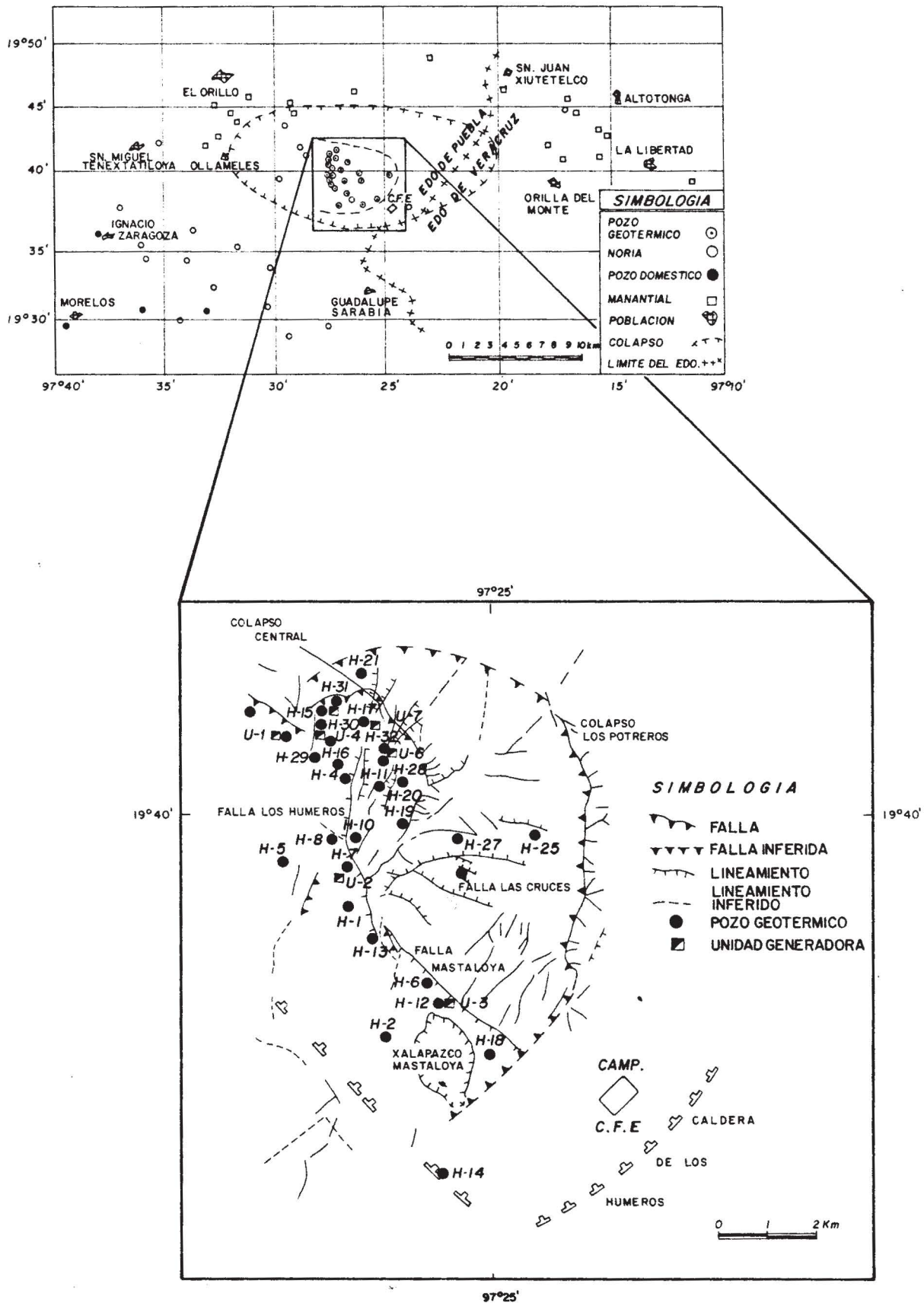


Fig. 2. Mapa de la zona en estudio, mostrando la ubicación de las manifestaciones naturales y la localización de las principales estructuras del sistema y de los pozos perforados.

sin descartar la posibilidad de una mezcla con el segundo yacimiento más somero que presenta alimentación de una fase líquida (H-13). El H-1 es el pozo menos profundo y siempre ha presentado escaso exceso de vapor y la más alta fracción másica de líquido, por lo cual es considerado representativo de este último yacimiento (Barragán *et al.*, 1991).

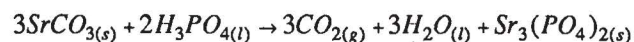
RECOLECCION DE MUESTRAS PARA EL ESTUDIO ISOTOPICO

Gases y condensado de vapor geotérmico: La recolección de gases y condensado de vapor de pozos geotérmicos en etapa de exploración y explotación se realizó mediante una técnica estandarizada bajo condiciones de operación controladas. El método empleado es similar a los reportados por Giggenbach (1975) y Arnórsson (1991). Las muestras de CO₂ y CH₄ fueron recolectadas de la línea de vapor proveniente ya sea de un separador centrífugo montado a la línea de descarga del cabezal del pozo, o de un separador portátil conectado a la línea entre el cabezal y el silenciador. Se emplearon recipientes de vidrio previamente evacuados, conteniendo una solución alcalina de hidróxido de sodio 4N para absorber el CO₂ y recolectar cantidades suficientes de metano. Las muestras de condensado de vapor se obtuvieron del mismo sitio anterior, utilizando un doble serpentín de acero inoxidable sumergido en un baño de agua fría. El condensado de vapor se recolectó en frascos secos de polietileno previamente tratados con una solución de ácido nítrico. Las muestras de vapor corresponden a los pozos H-1, H-6, H-7, H-8, H-9, H-12, H-16 y H-30.

Agua separada de pozos geotérmicos y manantiales: El agua separada de los pozos geotérmicos se recolectó en el vertedero (para el caso de los pozos productores) o a través de un separador portátil instalado en la línea de descarga de pozos exploratorios a presión atmosférica. Los pozos que presentaron fracción líquida fueron H-1, H-12, H-16 y H-30. Las muestras líquidas de manantiales naturales fueron proporcionadas por personal de la Comisión Federal de Electricidad (CFE).

PROCEDIMIENTO ANALITICO

La composición isotópica de oxígeno e hidrógeno del agua se analizó mediante técnicas estandarizadas según Epstein y Mayeda (1953) y Friedman (1953). La medición de ¹⁸O se llevó a cabo por el método del equilibrio isotópico con CO_{2,(GAS)} de alta pureza a temperatura constante. El deuterio del agua se determinó sobre el gas H₂ obtenido de la reducción cuantitativa a 450°C con zinc metálico en condiciones de alto vacío (Friedman, 1953). Las mediciones de ¹³C de CO_{2,(GAS)} se realizaron según la metodología de McCrea (1950), en la cual se precipita el carbonato de sodio producido por la reacción de CO_{2,(GAS)} en medio alcalino, con una solución sobresaturada de SrCl-NH₄OH en atmósfera de nitrógeno para evitar contaminación con CO₂ atmosférico. El carbonato de estroncio producido se hace reaccionar con ácido fosfórico al 100% en condiciones de vacío, para regenerar el CO₂ de acuerdo con la reacción:



Finalmente, la preparación de las muestras gaseosas para el análisis de $\delta^{13}\text{C}$ y δD del metano se realizó en una línea de vidrio en condiciones de alto vacío. La separación de metano de la mezcla se efectuó en un sistema de cromatografía de gases acoplado a la línea de preparación (Portugal y Verma, 1994). La fracción separada se oxidó en línea con óxido de cobre a 800°C dando como resultado agua y CO₂. Los productos obtenidos fueron atrapados en una trampa enfriada a la temperatura del nitrógeno líquido, y subsecuentemente separados mediante destilación criogénica utilizando una mezcla de hielo seco y alcohol isopropílico. Los análisis isotópicos se realizaron en un espectrómetro Finnigan Mat-250. Los valores δD y $\delta^{18}\text{O}$ están reportados respecto al estándar internacional SMOW (Craig, 1961) y los valores $\delta^{13}\text{C}$ respecto al estándar PDB (Craig, 1957). Los errores analíticos de medición ($\pm \sigma_{\text{rel}}$) fueron de $\pm 0.5\%$ y $\pm 0.1\%$ para $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$; $\pm 0.2\%$ para $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$; y $\pm 1.1\%$ y $\pm 4\%$ para $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ y $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ respectivamente (Portugal, 1993).

RESULTADOS

Los valores de $\delta^{18}\text{O}$ y δD de 21 muestras de agua de manantiales se presentan en la Tabla 1. No se cuenta con los datos fisicoquímicos. La localización de la mayoría de los sitios se encuentra representada en la Figura 2. Las Tablas 2 y 3 presentan los resultados de $\delta^{18}\text{O}$ y δD , obtenidos del análisis isotópico realizado a muestras del líquido y vapor del fluido de los ocho pozos geotérmicos muestreados. Además, las tablas incluyen valores isotópicos de ¹⁸O y D en la descarga total del fluido. La metodología empleada para el cálculo de los valores isotópicos de oxígeno e hidrógeno del fluido hidrotermal en la descarga total se encuentra descrita en Henley *et al.* (1984). En la Tabla 4 se presentan los resultados isotópicos de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$, $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ y $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ de las muestras gaseosas recolectadas en los mismos pozos. En la tabla además se incluyen los resultados isotópicos determinados por A. Truesdell en 1987 y publicados por Tello (1992), para los pozos H-17 y H-18. Finalmente, la Tabla 5 presenta los datos calculados por el programa de cómputo "EQQYAC" desarrollado por Barragán y Nieva (1989), que incluye los valores de porcentajes de déficit de vapor de los pozos y la fracción de dióxido de carbono en el líquido del yacimiento, así como también los valores de la sumatoria de las fracciones de CO₂ y CH₄ en la descarga total.

HIDROLOGIA ISOTOPICA

El procesamiento de los datos químicos de la fase gaseosa mediante la metodología implementada por Nieva *et al.* (1987a), demostró a diferencia de lo encontrado por Barragán *et al.* (1991) en 1987 y por Tello (1992), que no existe incorporación de vapor marginal a la fracción másica que alimenta los pozos, sino un ligero déficit de vapor, que va desde -2.6% para el pozo H-31, hasta valores tan pequeños de -0.1% para el H-33 y cero para el H-6, encon-

Tabla 1

Valores de $\delta^{18}\text{O}$ y δD correspondientes a las fuentes superficiales localizadas en zonas circunvecinas al campo Los Humeros recolectadas en 1991. N y P significan norias y pozos domésticos.

Muestra	Descripción	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	δD (‰)
1	M-2; Alto Lucero	-9.9	-70.1
2	M-3; Mixquiapan	-10.8	-75.5
3	M-4; Tezompa	-11.2	-90.1
4	P-11; Rcho. Sn Miguel	-10.3	-87.4
5	P-12; Rcho. Sn Roque	-10.7	-86.5
6	P-13; Local Cuyuaco	-11.6	-97.1
7	N-14; Rcho. Sn Luis	-8.2	-75.5
8	N-16; Rcho. Panchit	-10.8	-90.8
9	N-18; Mazapa	-10.6	-83.7
10	M-19; Zoatzingo	-11.4	-92.0
11	M-20; Chignautla	-10.3	-78.5
12	M-21; Xiutetelco	-10.3	-84.2
13	M-22; Zoatzingo	-8.6	-62.4
14	M-30; Agucatan	-8.2	-59.0
15	M-31; Xaltipan	-10.2	-76.0
16	P-42; Rcho. Sta. Julia	-10.8	-87.3
17	N-47; Rcho. la Calderona	-10.0	-87.5
18	N-48; Rcho. Tetepango	-10.0	-87.7
19	P-49; Rcho. Sn Martín	-9.0	-81.0
20	P-50; Rcho. Sn Martín	-10.8	-91.7
21	P-51; Rcho. Concepción	-10.7	-92.3

Tabla 2

Composición isotópica de oxígeno del fluido de pozos del campo geotérmico de Los Humeros, Puebla. P_{sep} y DT se refieren a la presión de separación de fases durante la recolección de las muestras y a la descarga total respectivamente.

POZO	Fecha de muestreo	Entalpia (J/g)	P_{sep} (psi)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{liq}}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{vap}}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{DT}}$ (‰)
H-1	040791	1300	80	-1.5	-5.4	-3.0
H-6	040791	1900	100	-3.8	-3.8	
H-7	030791	2680	100		-4.1	-4.1
H-8	020791	2450	130		-4.3	-4.3
H-9	030791	2600	100		-2.5	-2.5
H-12	040791	2600	100	0.5	-3.5	-3.2
H-16	030791	2600	95	-4.6	-7.9	-7.5
H-30	040791	2500	100	-1.1	-5.3	4.4

Tabla 3

Composición isotópica de hidrógeno del fluido de pozos del campo geotérmico de Los Humeros, Puebla. P_{sep} y DT tienen el mismo significado que en la Tabla 2.

POZO	Fecha de muestreo	Entalpia (J/g)	P_{sep} (psi)	$\delta\text{D}_{\text{liq}}$ (‰)	$\delta\text{D}_{\text{vap}}$ (‰)	$\delta\text{D}_{\text{DT}}$ (‰)
H-1	040791	1300	80	-69	-89	-79
H-6	040791	1900	100		-80	-80
H-7	030791	2680	100		-81	-81
H-8	020791	2450	130		-87	-87
H-9	030791	2600	100		-77	-77
H-12	040791	2600	100	-64	-80	-79
H-16	030791	2600	95	-68	-98	-95
H-30	040791	2500	100	-79	-91	-91

Tabla 4

Valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ y $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ del fluido de pozos del campo geotérmico de Los Humeros, Puebla.

POZO	Fecha de muestreo	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ (‰)	$\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ (‰)
Datos analizados en sept-oct de 1992				
H-1	040791	-26	-4.5	-173
H-6	040791	-22	-5.6	-161
H-7	030791	-27		-158
H-8	020791		-4.2	
H-9	030791	-22	-4.8	-164
H-12	040791	-24	-6.6	-175
H-16	030791	-26	-5.3	-152
H-30	040791	-25		-173
H-33	040791	-25	-5.7	-159
Datos de Truesdell (1987), Publicados por Tello (1992)				
H-17		-22.9		-154
H-18		-24.6		-155

Tabla 5

Resultados de exceso de vapor obtenidos a partir de la metodología desarrollada por Barragán y Nieva (1989).

POZO	Fecha de muestreo	Exceso de vapor (%)	X_{CO_2} (YAC)	$X_{\text{CO}_2+\text{CH}_4}$ (DT)
H-6	270891	0.0	0.2307E-02	0.2465E-02
H-7	260891	-1.5	0.5588E-02	0.3094E-02
H-8	260891	-0.9	0.3647E-02	0.2251E-02
H-9	210891	-1.6	0.2714E-02	0.1582E-02
H-12	280891	-0.6	0.9499E-02	0.7757E-02
H-16	210891	-8.6	0.6311E-02	0.1274E-02
H-30	210891	-1.2	0.1759E-02	0.1094E-02
H-31	210891	-2.6	0.2139E-02	0.9131E-02
H-32	121084	-2.2	0.2663E-02	0.1278E-02
H-33	220891	-0.1	0.4175E-02	0.3768E-02

En la columna de "exceso de vapor" los valores precedidos por un signo negativo "-", indican la existencia de un déficit de vapor. DT y YAC se refieren a la descarga total y yacimiento.

trándose más acentuado para el pozo H-16, cuyo porcentaje calculado fue de -8.16%. Estos resultados permiten considerar para la interpretación geoquímica preliminar, los datos químicos e isotópicos de la descarga total sin necesidad de realizar una reconstrucción de los valores en el yacimiento por incorporación de fluido adicional, suponiendo que no existe pérdida de vapor durante el ascenso del fluido. Además es factible suponer la posibilidad de que la reacción de Fischer-Tropsch se encuentre en equilibrio químico en el sistema (Giggenbach, 1980). Los datos químicos del fluido fueron proporcionados por la Gerencia de Proyectos Geotermoeléctricos de la CFE.

La Figura 3 presenta un diagrama de $\delta^{18}\text{O}$ vs δD en el cual se graficaron los valores isotópicos del agua de manantiales, norias, pozos domésticos de agua potable y pozos geotérmicos del campo. La línea continua corresponde a la línea meteórica mundial obtenida a partir de la ecuación $\delta\text{D}=8\delta^{18}\text{O}+10$. Los puntos correspondientes a las manifestaciones naturales caen cerca de la línea meteórica, mostrando un agrupamiento quasi-lineal como resultado de los efectos de altitud. La mayoría de las manifestaciones líquidas naturales presentan bajos valores de salinidad y temperaturas que fluctúan alrededor de 18°C (López-Mendiola, comunicación personal), por lo cual es factible considerar que representan aguas meteóricas locales. Los datos isotópicos de las aguas superficiales presentan una dispersión para $\delta^{18}\text{O}$ de 3.4 unidades (-11.6 a -8.2) y los de deuterio de 37 unidades (-97 a -60). En la misma figura, los puntos correspondientes a los pozos geotérmicos se agrupan a la derecha de los puntos de los manantiales, indicando una interacción a profundidad entre el fluido y la roca caliente. Además, en la Figura 3 se alcanza a apreciar un arreglo quasi-lineal de los pares isotópicos del fluido de

los pozos, siendo mejor representado en la Figura 4, donde además se trazó una línea de ajuste de los datos por mínimos cuadrados. El coeficiente de correlación lineal es 0.89, que es bastante bueno considerando que los datos representan las características de un sistema natural abierto y los efectos ocasionados por los errores de muestreo y analíticos. Los valores isotópicos del fluido de los pozos geotérmicos tienen una dispersión para $\delta^{18}\text{O}$ de 5 unidades y para δD de 18. La Figura 3 sugiere la posibilidad de una recarga regional al sistema por aguas meteóricas. El alineamiento de los puntos observado en la Figura 4, correspondiente a los pozos localizados a un costado de las fallas Mastaloya y Los Humeros (excepto los pozos H-16 y H-30 ubicados en el colapso Central) puede ser ocasionado predominantemente por un proceso de mezcla, en donde el pozo H-16 presenta la composición isotópica más ligera, y los pozos H-1 y H-9 más enriquecida en isótopos pesados. Así, el fluido de los pozos H-1, H-7, H-8, H-12, H-16 y H-30 podría ser el resultado de la mezcla de esos fluidos. Este alineamiento también se observa fortuitamente en la ubicación de los pozos en el campo, al trazar en la Figura 2 una línea imaginaria sobre los pozos involucrados, a pesar de no encontrarse en la misma posición como en la Figura 4. Una observación similar se debe a Barragán *et al.* (1989), a partir del trazo cartesiano de las concentraciones de diversas especies químicas del fluido de varios pozos del sistema. La Figura 5 presenta la gráfica del contenido de ^{18}O contra la elevación de la zona de producción (EZP), mostrando un arreglo de los valores de $\delta^{18}\text{O}$ con tendencia de pendiente negativa. El fluido más profundo presenta mayor abundancia de isótopos pesados y un comportamiento lineal más consistente, a diferencia del fluido somero (H-16 y H-1). En la gráfica se observa un enriquecimiento isotópico del pozo H-1 respecto al H-16, lo cual provoca un dis-

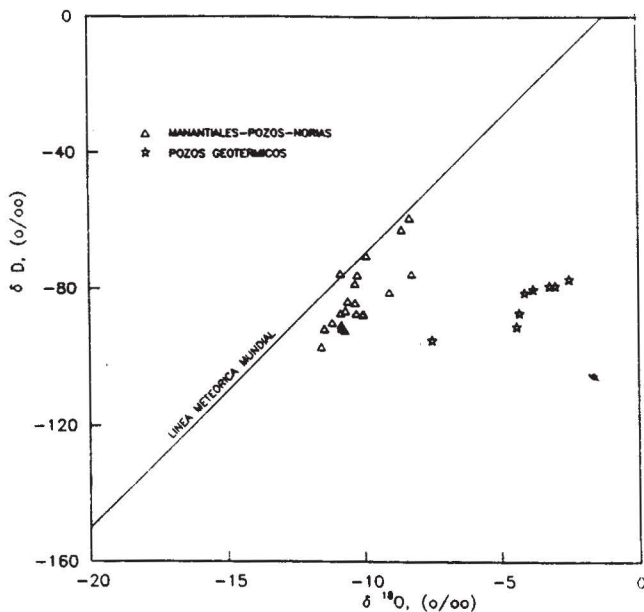


Fig. 3. Composición $\delta^{18}\text{O}$ vs δD , mostrando la ubicación de los puntos correspondientes a manifestaciones superficiales y pozos geotérmicos.

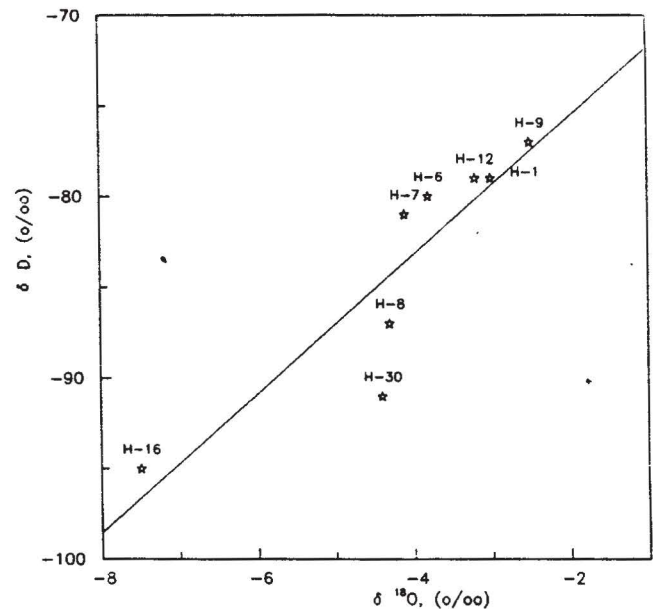


Fig. 4. Gráfica de composición $\delta^{18}\text{O}$ y δD , que indica la ubicación de los puntos correspondientes al fluido de los pozos geotérmicos.

tanciamiento fuera de la tendencia general según la línea de ajuste, siendo más acentuado para el pozo H-1. Una posible explicación podría ser una diferencia en la distribución isotópica entre la roca y el fluido en los estratos someros del campo. Otra explicación sería la ocurrencia de procesos diferentes de separación de fases y un efecto meteórico en esta zona. Estas explicaciones deben ser consideradas con cautela tomando en cuenta el número de valores isotópicos reportados. Sería recomendable monitorear sistemáticamente el fluido de los pozos más someros para establecer un criterio más certero. Por otro lado, en la Figura 5 se esperaría que los valores de $\delta^{18}\text{O}$ mostraran una tendencia con pendiente positiva, considerando que el fluido más somero presenta mayor fracción másica de líquido en el fluido. Sin embargo, el comportamiento encontrado es representativo de una interacción de fluidos con diferentes características isotópicas, más que de un proceso de evaporación y condensación, así como fue observado en el campo geotérmico Los Azufres, Mich. (Nieva *et al.*, 1987b). Estos resultados apoyan la existencia de fluidos diferentes en el sistema (Barragán *et al.*, 1989).

ISOTOPIA DEL SISTEMA $\text{CO}_2\text{-CH}_4$

i. Dióxido de carbono

La composición $\delta^{13}\text{C}$ del $\text{CO}_{2,\text{gas}}$ varía de -4.2 a -6.6 ‰ con una dispersión de 2.4 unidades, mientras que la correspondiente a la fase líquida resulta ser despreciable considerando la alta proporción de CO_2 en la fase vapor del fluido (Verma *et al.*, 1992). En la Figura 6 se presenta un dibujo del trazo de los valores $\delta^{13}\text{C}$ vs la EZP, con la finalidad de ilustrar la distribución de los valores isotópicos en el campo. Se observa un perfil con pendiente positiva para los pozos más profundos (H-12, H-7, H-6, H-17 y H-8), indicada con la línea segmentada correspondiente a la línea de ajuste.

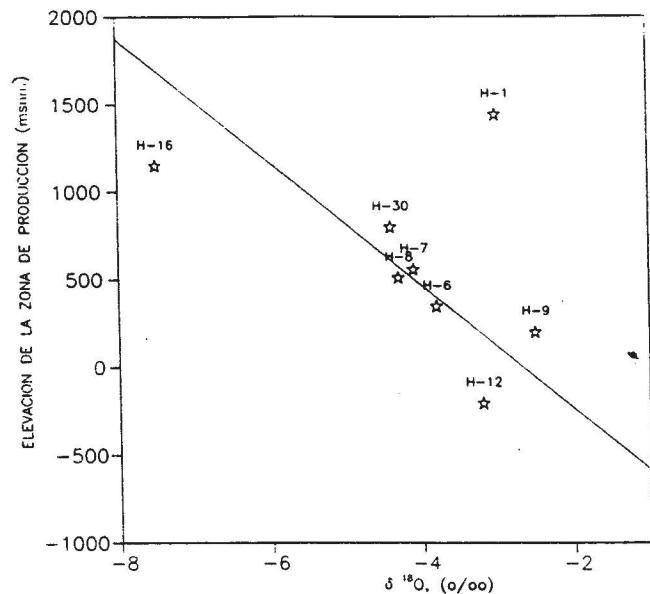


Fig. 5. Gráfica $\delta^{18}\text{O}$ contra la elevación de la zona de producción respecto al nivel del mar.

te de los datos. Esto concuerda con el comportamiento isotópico encontrado para el oxígeno del fluido profundo, ya que, si se considera la existencia de una mayor fracción másica de líquido en los estratos más someros, se esperarían valores más positivos de $^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ para las zonas más profundas. Así mismo, este comportamiento apoya la hipótesis de ocurrencia de un proceso de mezcla. Por otro lado, la dispersión de los valores $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ del fluido menos profundo respecto a la línea de ajuste (Figura 6), parece ser congruente con la hipótesis de un efecto meteórico y con los procesos de separación ocurrientes en la región somera, lo cual disminuye el contenido isotópico dando lugar a valores más negativos. Desafortunadamente, no fue posible realizar una determinación de las relaciones isotópicas de ^{13}C entre el CO_2 y las calcitas de neoformación debido a la ausencia de datos $\delta^{13}\text{C}$ medidos en las calcitas del sistema. La tendencia encontrada en el campo, al graficar la fracción másica de CO_2 con los valores $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ en la descarga total (Figura 7), coincide con los resultados documentados para otras áreas geotérmicas (Lyon y Hulston, 1984; Tabaco *et al.*, 1991), en donde se ha encontrado que a medida que aumenta la cantidad de CO_2 en el fluido se incrementan los valores $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$. Esto además, confirma la validez global de los datos isotópicos ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$) determinados en el sistema. En la misma figura, el punto correspondiente al pozo H-12 cae fuera del grupo de valores, por lo que no se consideró al realizar el ajuste de los datos.

ii. Origen del dióxido de carbono

Taylor, (1986); Hoefs (1980), Panichi y Tongiorgi (1976) han reportado diferentes rangos característicos de composición para CO_2 de diferente origen con base en los valores $\delta^{13}\text{C}$. Tabaco *et al.* (1991) presentaron un esquema que muestra las zonas de las principales fuentes proveedo-

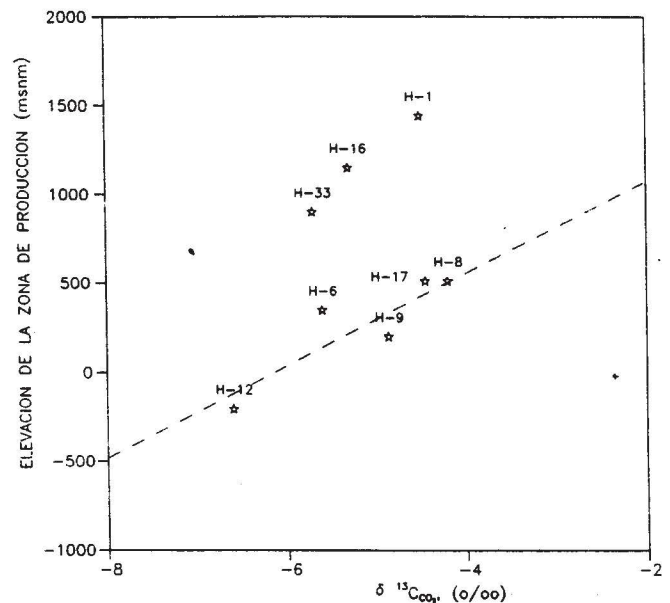


Fig. 6. Gráfica $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ contra la elevación de la zona de producción respecto al nivel del mar.

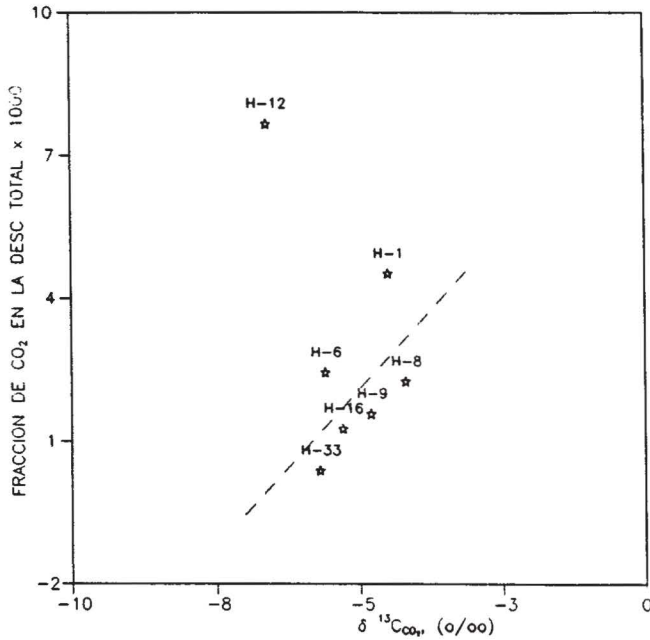


Fig. 7. Gráfica $\delta^{13}C_{CO_2}$ contra la fracción de CO_2 en la descarga total $\times 10^3$.

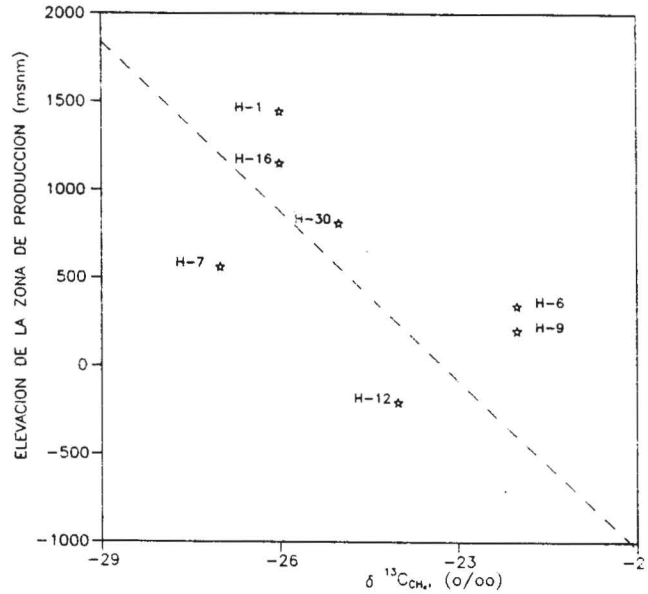


Fig. 8. Gráfica $\delta^{13}C_{CH_4}$ contra la elevación de la zona de producción respecto al nivel del mar.

ras de CO_2 en sistemas geotérmicos. Para el caso de Los Humeros, los datos isotópicos de carbono sugieren que el contenido de CO_2 observado en la descarga superficial está controlado por diversas fuentes. Una evaluación detallada a partir de la cantidad de datos reportados en este trabajo no es posible. Sin embargo, la composición isotópica de carbono en el área deja entrever que el equilibrio químico de CO_2 con asociaciones de minerales de neoformación presentes en el yacimiento podría ser el mecanismo predominante. Este mecanismo podría posiblemente sufrir perturbaciones secundarias por adición de CO_2 atmosférico y magmático, a través de la infiltración de fluido superficial hacia zonas más profundas y por adición de fluidos más profundos.

iii. Metano

Los valores isotópicos de $\delta^{13}C$ del CH_4 para los pozos de Los Humeros presentan una dispersión de 5 unidades (-27 a -22) y los de deuterio de 23 unidades (-152 a -175). El diagrama de $\delta^{13}C_{CH_4}$ vs la EZP (Figura 8) muestra, a pesar de la dispersión de los datos, una tendencia con pendiente negativa. En la Figura 9 se presenta un acercamiento del diagrama de composición isotópica de $\delta^{13}C$ vs δD de metano del modelo de Schoell (1980), ilustrándose las regiones del metano termogénico indicadas por la línea continua y las líneas segmentadas. La figura incluye los rangos de composición isotópica característicos de metano magmático, volcánico y geotérmico propuestos por Mizutani *et al.* (1989). Se graficaron también los puntos correspondientes a los pozos geotérmicos de Los Humeros y los datos isotópicos de Truesdell para los pozos H-17 y H-18 de un muestreo realizado en 1987 (Tello, 1992). Todos los

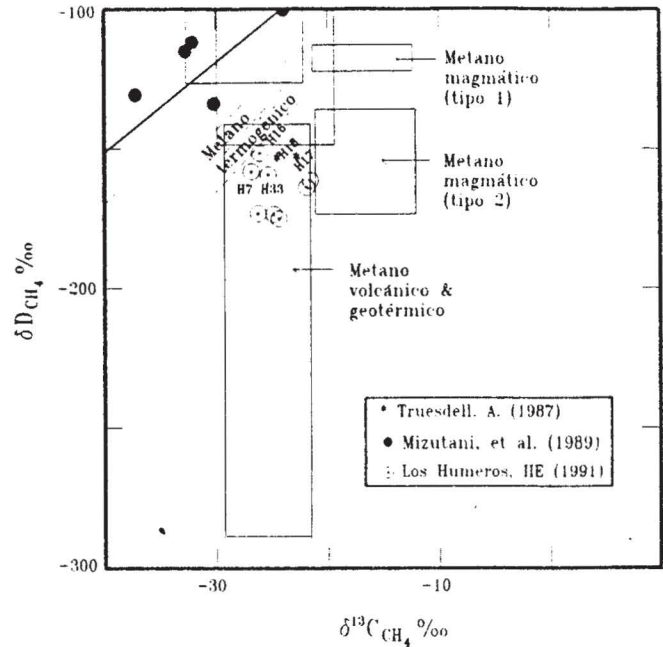


Fig. 9. Diagrama $(\delta^{13}C - \delta D)_{CH_4}$ de Schoell (1980), indicando por líneas continuas y segmentadas los rangos de composición de metano termogénico y los correspondientes al metano magmático, volcánico y geotérmico adicionados por Mizutani *et al.* (1989), y la ubicación de los valores isotópicos del fluido del campo Los Humeros determinados en este trabajo y los publicados por Tello (1992) para este mismo sistema.

puntos caen dentro del rango de composición para CH_4 de origen volcánico y geotérmico definido por Mizutani *et al.* (1989). Aparentemente, no se observa ninguna relación consistente entre los valores $\delta^{13}C$ y δD , únicamente un

agrupamiento de los pozos H-7, H-17, H-18, H-16 y H-33 con la porción de hidrógeno menos ligera, siendo éstos los más cercanos a la región del CH₄ termogénico TT(t) de los gases naturales clasificados por Schoell (1980).

iv. Origen del metano

Actualmente, en sistemas hidrotermales no existe una clasificación isotópica de metano, que ubique a las fuentes proveedoras en regiones características dentro de un diagrama de composición ($\delta^{13}\text{C}-\delta\text{D}$)_{CH₄} (ver Figura 9). La determinación del origen del metano en este tipo de sistemas aún no se encuentra muy bien definida. Arnórsson y Gunnlaugsson (1985) demostraron la poca relación existente entre la temperatura y la concentración de CH₄ a condiciones del yacimiento (ilustrada en la Figura 10 de Arnórsson y Gunnlaugsson, 1985), en la cual se refleja la importancia del equilibrio fluido-mineral en el sistema, principalmente para el CO₂ y no tan evidente para el CH₄ (discutido am-

pliamente por otros autores tales como Giggenbach, 1980, 1981 y Nehring y D'Amore, 1984). Sin embargo, este hecho no descarta la posibilidad de que exista un equilibrio químico en el yacimiento entre asociaciones de minerales autigénicos que generen metano, considerando que su producción sea modificada por algún proceso secundario.

Según los valores isotópicos de metano encontrados en el sistema Los Humeros (Figura 9), la aproximación de algunos de los datos de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ a la región termogénica sugiere un origen orgánico para el CH₄. El enriquecimiento de ¹³C de los valores $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ respecto al metano termogénico puede ser el resultado de una diferenciación sistemática en los estados de metamorfismo del estrato sedimentario del sistema. Esto se explicaría en términos de efectos estructurales observados únicamente sobre el fraccionamiento isotópico del carbono, siendo menos intensos para el deuterio (Welhan, 1987; Schoell, 1980). La asociación

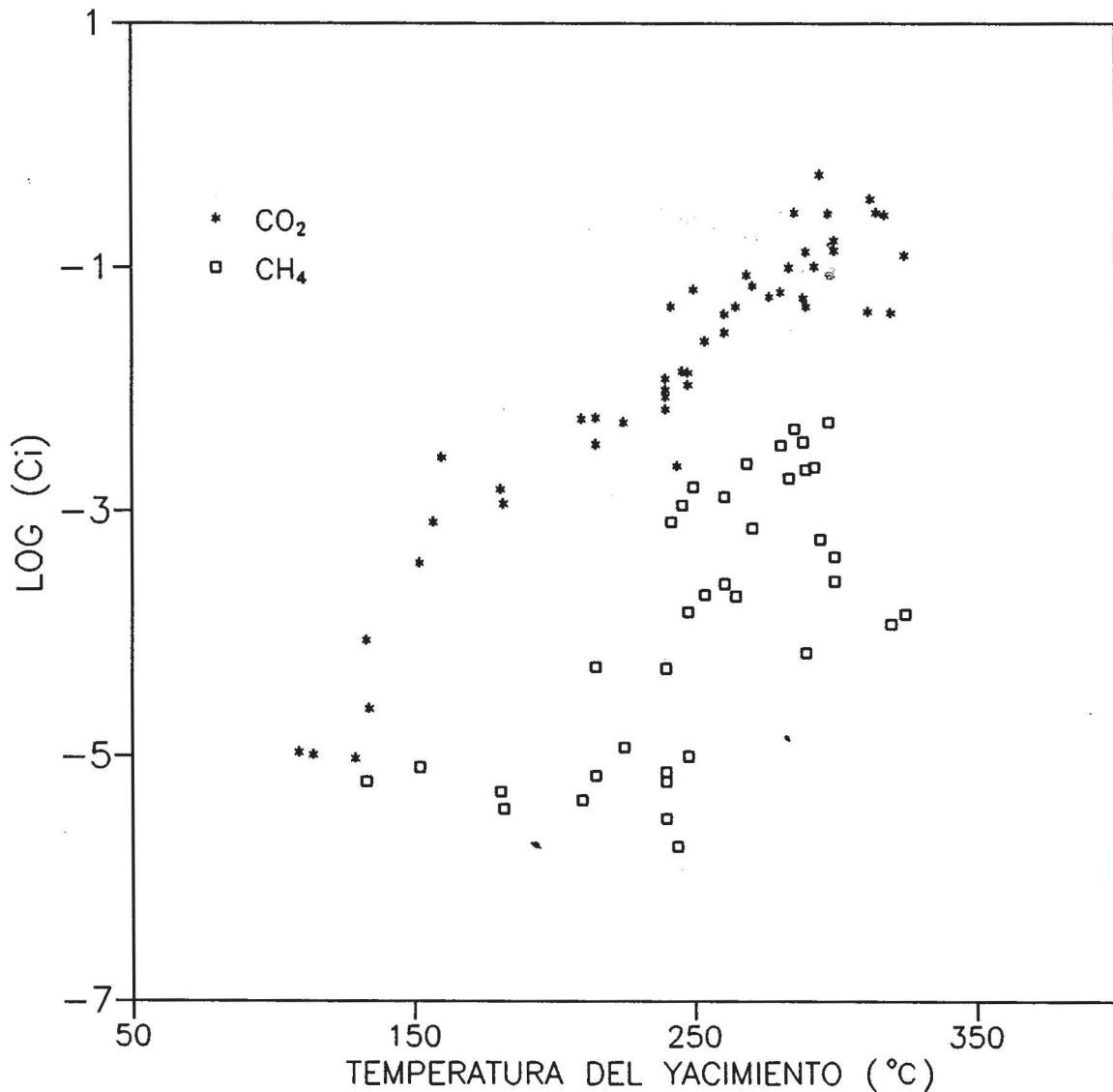


Fig. 10. Comportamiento del logaritmo de la concentración de CO₂ y CH₄ respecto a la temperatura a condiciones de yacimiento. Gráfica tomada de Arnórsson y Gunnlaugsson, (1985).

del metano termogénico (Schoell, 1980) con bajos niveles de concentración de hidrocarburos (C_2-C_6), contrasta con las proporciones encontradas en campos geotérmicos. Asimismo, la detección de intercalaciones de materia orgánica en las unidades sedimentarias apoya una contribución sedimentaria de CH_4 en el sistema. Esta hipótesis podría quedar establecida a partir del estudio de la composición elemental e isotópica de carbono de los hidrocarburos presentes en el yacimiento.

En contraste a lo encontrado por Welhan (1987), los datos del sistema Los Hornos presentan una tendencia positiva ilustrada por la línea segmentada resultante del ajuste lineal de los datos, mostrando un incremento en la abundancia isotópica de carbono a medida que aumenta la proporción de metano (Figura 11). Este suceso puede ser el resultado de la perturbación debida a procesos secundarios; tales como adición de metano aportado del manto, lo cual podría ser confirmado mediante la caracterización de la abundancia relativa de la relación isotópica de $^3He/^4He$, o por la producción de metano a través de la reacción de Fischer-Tropsch, lo cual es todavía polémico.

CONCLUSIONES

El análisis de los datos químicos de la fase vapor del fluido profundo demostró que no existe incorporación de vapor marginal a la fracción másica del fluido que alimenta los pozos, sino un ligero déficit de vapor despreciable para la mayoría de los pozos muestreados siendo más acentuado para el H-16. Estos resultados parecen indicar la ocurrencia de un equilibrio de la reacción de Fischer-Tropsch en el yacimiento.

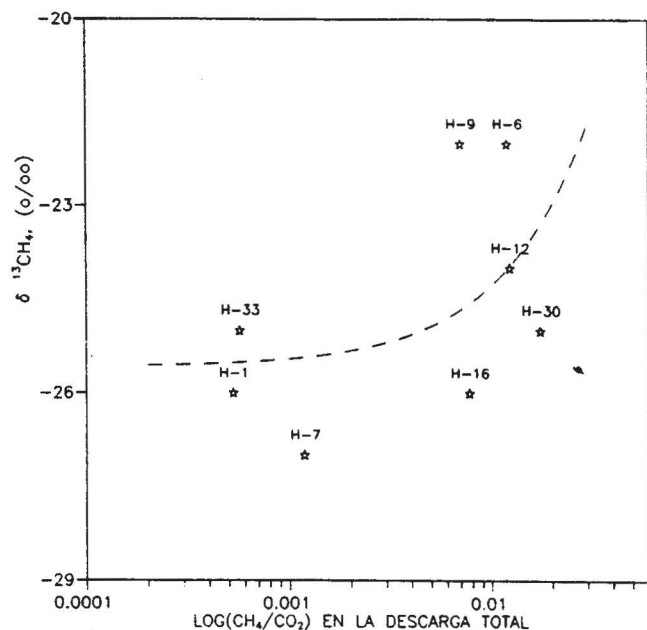


Fig. 11. Gráfica del logaritmo de la concentración (CH_4/CO_2) contra $\delta^{13}C_{CH_4}$.

Existe la posibilidad de una recarga regional por agua meteórica al yacimiento, indicada por los valores de $\delta^{18}O$ del acuífero respecto a los determinados para los manantiales naturales considerados como aguas meteóricas locales. El comportamiento quasi-lineal de $\delta^{18}O$ y δD del fluido geotérmico y el de las especies volátiles $\delta^{13}C_{CO_2}$ y $\delta^{13}C_{CH_4}$, evidenció un proceso de mezcla en el sistema, lo cual es congruente con lo encontrado por Barragán *et al.* (1989) para algunas especies químicas disueltas. Se postula la ocurrencia de un efecto meteórico o de procesos diferentes de separación de fases en los estratos someros del campo, lo que provoca la dispersión observada en los diagramas de distribución isotópica trazados para las especies $\delta^{18}O_{H_2O}$ y $\delta^{13}C_{CO_2}$. Estas hipótesis podrían ser confirmadas a partir de un análisis isotópico detallado del fluido (H_2O) y gases (H_2 , CH_4 y CO_2) provenientes de la zona menos profunda del campo.

Los valores $\delta^{13}C$ del CO_2 en el yacimiento indican que se encuentra controlado principalmente por reacciones con asociaciones de minerales autigénicos, y por la adición de CO_2 atmosférico transportado por el fluido de recarga. Con base en los valores más ligeros presentados en el fluido de los pozos profundos, se cree que existe un cuerpo magmático que posiblemente también aporte CO_2 al sistema. Finalmente, la inconsistencia en los valores de δD_{CH_4} y $\delta^{13}C_{CH_4}$ refleja que el metano es controlado por diversas fuentes. Según el modelo de Schoell (1980) es posible que exista un aporte de metano orgánico, sin embargo, esto no quedará claro hasta evaluar la presencia y composición isotópica de los hidrocarburos en el sistema. No se descarta la posibilidad de que exista un aporte a partir de zonas más profundas y a través de la reacción de Fischer-Tropsch, lo cual podría confirmarse con la medición de la relación de $^3He/^4He$.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Dr David Nieva G. por los comentarios realizados y a la Dra Georgina Izquierdo M. por la revisión de la presentación de la sección de geología de la zona. También desean agradecer a los árbitros por los comentarios y sugerencias realizadas para mejorar la presentación del trabajo.

BIBLIOGRAFIA

- AGUILAR-y-VARGAS, V. H. y S. P. VERMA, 1987. Composición química (elementos mayores) de los magmas en el Cinturón Volcánico Mexicano. *Geofis. Int.* 26, 2, 195-272.
- ARNÓRSSON, S. y E. GUNNLAUGSSON, 1985. New gas geothermometer for geothermal exploration-calibration and application. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 1307-1325.
- ARNÓRSSON, S., 1991. Geochemistry and geothermal resources in Iceland. *In: Application of Geochemistry*

- in Geothermal Reservoir Development. (D'Amore, F. Coordinator). UNITAR/UNDP Centre on Small Energy Resources, Rome-Italy, 145-196.
- BARRAGAN, R. M. y D. NIEVA, 1989. EQQYAC: Program for determining geothermal reservoir chemical equilibrium. *Computers and Geosciences*, 15, 8, 1221-1240.
- BARRAGAN, R. M., D. NIEVA, E. GONZALEZ y J. M. LOPEZ, 1989. Comportamiento químico del fluido del pozo H-16 en el campo geotérmico de Los Humeros, (México). *Geos*, 9, 4, 245-252.
- BARRAGAN, R. M., E. SANTOYO, D. NIEVA, E. GONZALEZ, M. P. VERMA y J. M. LOPEZ, 1991. Geoquímica de fluidos del campo geotérmico Los Humeros. *Geotermia, Rev. Mex. Geoenergía*, 7, 1, 23-47.
- CRAIG, H., 1957. Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factor for mass spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 12, 133-149.
- CRAIG, H., 1961. Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters. *Science*, 133, 1833-1834.
- DE LA CRUZ, M. P., 1983. Estudio geológico a detalle de la zona geotérmica Los Humeros, Pue. Informe interno 10/83, C.F.E. México.
- EPSTEIN, S. y T. MAYEDA, 1953. Variation of ^{18}O content of waters from natural sources. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 4, 213-224.
- FERRIZ, H. y G. A. MAHOOD, 1984. Eruption rates and compositional trends at Los Humeros volcanic center, Puebla, Mexico. *J. Geophys. Res.*, 89, 8511-8524.
- FRIEDMAN, I., 1953. Deuterium content of natural waters and others substances. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 4, 89.
- GIGGENBACH, W. F., 1975. A simple method for collection and analysis of volcanic gas samples. *Bull. Volcanol.* 39, 135-145.
- GIGGENBACH, W. F., 1980. Geothermal gas equilibria. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 2021-2032.
- GIGGENBACH, W. F., 1981. Geothermal mineral equilibria. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 393-410.
- HENLEY, R., A. H. TRUESDELL y P. B. BARTON, 1984. Fluid-mineral equilibria in hydrothermal systems. Society of Economic Geologist, 268 p.
- HOEFS, J., 1980. Stable isotope geochemistry. Mineral, rocks and inorganic material series, Vol 9. 2nd. edition Springer-Verlag, Heidelberg-New York, 208 p.
- LYON, G. L. y J. R. HULSTON, 1984. Carbon and hydrogen isotopic composition of New Zealand geothermal gases. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 1161-1171.
- McCREA, J. M., 1950. On the isotopic chemistry of carbonates and paleotemperature scale. *J. Chem. Phys.* 18, 849-857.
- MIZUTANI, Y., M. TOKIWA y H. SATAKE, 1989. Hydrogen and carbon isotopic composition of methane in N_2 - and CO_2 -rich gases from Central Japan. *Geochemical Journal*, 23, 65-73.
- MUNGUÍA, B. F. y C. J. ROBLES, 1989. Interpretación geoquímica-petrológica del campo geotérmico de Los Humeros, Pue. Inf. interno C.F.E., México, 30 p.
- NEHRING, N.L. y F. D'AMORE, 1984. Gas chemistry and thermometry of the Cerro Prieto, geothermal field. *Geothermics*, 13, 75-89.
- NIEVA D., R.M. BARRAGAN, M. CATHELINÉAU, E. GONZALEZ, G. IZQUIERDO, R. OLIVER, E. PORTUGAL, E. SANTOYO y M. P. VERMA, 1987a. Estudio de la estructura hidrológica y de la distribución de parámetros fisicoquímicos en el yacimiento de Los Azufres, Mich. Fase II. Rep. interno, IIE-11-2011-F, 159 pp.
- NIEVA D., M. P. VERMA, E. SANTOYO, R. M. BARRAGAN, E. PORTUGAL, E. ORTIZ y J. L. QUIJANO, 1987b. Chemical and isotopic evidence of steam upflow and partial condensation in Los Azufres reservoir. Proceeding, Twelfth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering Stanford University, 253-259.
- PANICHI, C. y E. TONGIORGI, 1976. Carbon isotope composition of CO_2 from springs, fumaroles, mofettes and travertines of central and southern Italy: A preliminary prospection methods of geothermal areas. Proc. 2nd. N.U. Symp. Develop. Use of Geothermal Resources, San Francisco, 1, 815-825.
- PORTUGAL, E., 1993. Modelación de sistemas hidrotermales mediante la geoquímica del hidrógeno y metano en el sistema CO_2 - CH_4 - H_2 . Tesis de Maestría. Universidad Autónoma del Estado de Morelos.
- PORTUGAL, E. y M. P. VERMA, 1994. Determinación de la composición isotópica de hidrógeno y metano en fluidos geotérmicos. *Geotermia, Rev. Mex. Geoenergía*, (sometido).
- PORTUGAL, E., M. P. VERMA, D. NIEVA, A. MAÑÓN y J. M. LOPEZ, 1991. Comportamiento isotópico del campo geotérmico Los Humeros, Puebla y zonas circunvecinas. *GEOS*, 11, 235GT16.
- PROL-LEDESMA, R. M. y P. R. L. BROWNE, 1989. Hydrothermal alteration and fluid inclusion geothermo-

- metry of Los Humeros geothermal field, Mexico. *Geothermics*, 18, 677-690.
- SCHOELL, M., 1980. The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 649-661.
- TABACO, F., M. P. VERMA, D. NIEVA y E. PORTUGAL, 1991. Características geoquímicas e isotópicas del carbono en el sistema geotérmico de Los Azufres, Mich. *Geofís. Int.* 30, 3, 173-182.
- TAYLOR, B., 1986. Magmatic volatiles: Isotopic variation of C, H, O, and S. Stable isotope in high temperature geological processes. Valley, W.J., P.H. Taylor & R.J. O'Neil (Eds). *Reviews in mineralogy*, 16, 185 p.
- TELLO, E., 1992. Características químicas e isotópicas de los fluidos producidos por los pozos de Los Humeros, Puebla, México. *Geotermia, Rev. Mex. Geoenergía*, 8, 1, 3-48.
- VARGAS, A., 1990. Estudio de minerales opacos de pozos del campo geotérmico de Los Humeros, Pue. Tesis de licenciatura, Instituto Politécnico Nacional, 132 p.
- VERMA, M. P., E. PORTUGAL y D. NIEVA 1992. Carbon stable isotope geochemistry system: Los Azufres, Mexico. *Water-Rock Interaction WRI-7*. Ed Y. Kharka and A. Maest, 1367-1370.
- VIGGIANO, J. C. y J. ROBLES, 1988. Mineralogía hidrotermal en el campo geotérmico de Los Humeros, Puebla, I: Su uso como indicadora de temperatura y del régimen hidrológico. *Geotermia, Rev. Mex. Geoenergía*, 4, 15-28.
- WELHAN, J.A., 1987. Characteristics of abiotic methane in rocks. *In: Saline waters and gases in Crystalline Rocks*. Fritz, P. and S.K., Frape (Eds). *Geol. Assoc. Can., Spec. Pap.*, 33, 225-233.
- YAÑEZ-GARCIA, C., 1980. Informe geológico del proyecto geotérmico Los Humeros-Las Derrumbadas, estado de Puebla y Veracruz. Informe Interno C.F.E., México, 59 p.
-
- E. Portugal¹, M. P. Verma¹, R. M. Barragán¹ y A. Mañón²
- ¹ Instituto de Investigaciones Eléctricas, AP 475, Cuernavaca, Mor., México.
- ² Comisión Federal de Electricidad, Alejandro Volta 655, Morelia, Mich., México.