

GAS CHEMISTRY AND HELIUM ISOTOPES AT CERRO PRIETO

J. A. Welhan, R. Poreda, J. E. Lupton, and H. Craig
Scripps Institution of Oceanography, La Jolla, California, USA

Summary

Seven producing wells and seven hot springs in the Cerro Prieto geothermal field were sampled during April and September, 1977 for determination of gas chemistry and helium isotope ratios. Well gases are remarkably uniform in gas chemistry and helium isotope ratio, showing high $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratios characteristic of mantle-derived helium, and higher than expected N_2/Ar ratios. Comparison with the hot spring data suggests that the deep gas component observed in wells is modified during transit to the hot springs by addition of crustal helium, dissolved air and possibly organic methane; alternatively, chemical re-equilibration at lower temperatures may be responsible for increasing the CH_4/H_2 ratio.

Sampling and Analysis

Hot spring sampling locations were chosen as closely as possible to correspond to the numbering system of Mercado¹; 'a' and 'b' here designate separate springs sampled at a given location.

Samples of gas from springs and wells were taken either in gas tubes which were sealed off with a propane torch at the collection site, or in evacuated flasks, both constructed of Corning 1720 glass which has low helium permeability. The gas was later dried and separated into residual gas and acid gas fractions and stored in glass breakseal tubes.

Gas analyses were made by manometric measurement of the $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ fraction, followed by gas

chromatography of the residual gases on molecular sieve 5A and silica gel to separate H_2 , Ar, O_2 , N_2 , CH_4 , CO and C_2H_6 , which were detected by an ultrasonic detector with electronic digital peak integration. Helium isotope ratios and He/Ne ratios were analyzed on a split-tube, double-collecting mass spectrometer specially designed for $^3\text{He}/^4\text{He}$ measurements. Helium concentrations were determined with a small single-collecting mass spectrometer.

Although we have the capability of routinely analyzing CO and C_2H_6 , and have analyzed all of the Cerro Prieto samples for these components, it has been found recently that the process of sealing glass tubes at high temperature releases a significant quantity of CO from the glass, and appears to affect C_2H_6 concentrations also (portions of H_2 , CH_4 , N_2 and Ar are not affected). Because of these problems, these two components are not reported here. We are presently processing gas samples from Cerro Prieto which have not been in contact with hot glass, in order to analyze CO and C_2H_6 .

Results

Chemical analyses for hot spring gases and producing wells are presented in Tables 1 and 2. Helium isotope data are presented in Tables 3 and 4, together with He/Ne ratios; helium isotope ratios ($R = ^3\text{He}/^4\text{He}$) are expressed relative to that of air ($R_A = 1.4 \times 10^{-6}$).

Table 1. Cerro Prieto Production Well Gas Analyses

Separator Gas Samples	Separator T, °C	Residual Gas Acid Gas (by volume)	Total Gas Concentration cc/g H_2O	% of Residual Gas					
				He (ppm)	H_2	CH_4	Ar	N_2	O_2
M-5	149	.10 ₂	N.A.	225	39.7	53.5	.130	6.64	0
M-8	154	.066 ₉	N.A.	102	58.6	37.4	.101	3.86	0
M-11	153	.083 ₇	N.A.	253	31.6	59.6	.172	8.57	0
M-14	153	.096 ₃	N.A.	189	41.2	51.3	.140	7.41	.04
M-20 (gas only)	151	.081 ₂	N.A.	144	47.8	45.1	.134	6.90	0
M-20 (steam + gas)	151	.069 ₉	9.61	144	49.9	42.2	.150	7.69	0
M-29	155	.083 ₃	N.A.	255	30.8	58.8	.197	10.2	0
M-31 (steam + gas)	155	.10 ₆	6.30	233	49.9	43.8	.133	6.07	0

Table 2. Cerro Prieto Hot Spring Gas Analyses

Hot Spring	T, °C	pH	Residual Gas Acid Gas (by volume)	Total Dissolved Gas cc/g H ₂ O	% of Residual Gas					
					He (ppm)	H ₂	CH ₄	Ar	N ₂	O ₂
<u>Gas Samples/Date</u>										
5-a (April)	36.7	2.5	0.0411	--	492	2.78	78.8	0.40 ₃	16.6 ₆	1.2 ₇
5-a (Sept.)	37.0	1.6	0.0494	--	251	2.49	80.9	0.36 ₈	16.1 ₄	0.03
5-b (Sept.)	29.5	4.9	0.0487	--	205	2.35	48.3	1.11	48.0	0.18
Mudpot (21) (September)	96.3	7.1	0.0500	--	163	16.8	69.9	0.31 ₁	12.9	0
22 (Sept.)	60.5	6.0	0.216	--	273	26.4	65.2	0.16 ₆	8.2 ₇	0
31 (April)	83.3	7.65	0.0747	--	28	67.1	8.21	0.54 ₃	23.4 ₆	0
44-a (Sept.)	34.8	5.6	0.113	--	175	3.60	79.9	0.37 ₈	16.0 ₈	0
44-b (Sept.)	28.5	6.1	3.011	--	311	0.095 ₈	76.2 ₅	0.417	20.0	3.21
<u>Water Samples/Date</u>										
5-a (April)	36.7	2.5	0.0814	0.15 ₉	N.A.	0.51 ₆	3.28	2.09	94.0	0
31 (Sept.)	94.0	7.0	0.800	0.0083	13	0.17 ₃	2.53	1.97	95.1	0

Reported precision for chemical analyses including helium concentrations is $\pm 3\%$ of stated concentration. Helium isotope ratios are $\pm 3\%$ of reported value.

Comparison of Wells and Hot Springs

The most obvious feature of the data is the uniformity among gases from different wells, and the much larger variation among hot springs. The residual gas/acid gas ratio in wells varies only between 0.067 to 0.11, compared with a range of 0.041 to 3.01 in hot springs. In the residual gas fraction, CH₄/H₂ in wells varies from 0.64 to 1.91 and N₂ comprises 3.9 to 10.2% by volume, whereas in hot springs gases, CH₄/H₂ ranges from 0.12 to 796 and N₂ varies from 8.3 to 48% by volume of residual gas.

The mean helium isotope ratio in well gases is 6.26 x the atmospheric ratio, with only a 5% spread; in contrast, hot springs show a range of 5.1 to 6.2 x atmospheric ratio. Helium concentrations in wells and springs are comparable, mostly in the range of 100-200 ppm of residual gas, although the average He concentration in well gases is about 50 ppm lower than in hot springs.

N₂/Ar ratios. The average concentration of N₂ in hot spring gases (20.2% of the residual gas fraction) represents a three-fold increase over that of the well gases (Table 5). However, N₂/Ar ratios in well gases cluster closely about a mean of 50, whereas in the hot springs, this ratio lies between 41 and 44 (with the exception

Table 3. Cerro Prieto Production Well Helium Isotope Analyses

Separator Gas Samples	R/R _A	He/Ne (He/Ne) _A
M-5	6.33	750
M-8	6.28	640
M-11	6.31	380
M-14	6.32	~1300
M-20 (gas only)	6.20	~570
M-20 (steam + gas)	6.30	300
M-29	6.28	370
M-31 (steam + gas)	6.06	>80

Table 4. Cerro Prieto Hot Spring Helium Isotope Analyses

Hot Spring	R/R _A	He/Ne (He/Ne) _A
<u>Gas Samples/Date</u>		
5-a (April)	6.23	~500
5-a (Sept.)	5.93	~700
5-b (Sept.)	5.98	470
Mudpot (21) (September)	6.08	~160
22 (Sept.)	6.24	>350
31 (April)	5.07	15
44-a (Sept.)	5.87	~270
44-b (Sept.)	5.82	~160
<u>Water Sample/Date</u>		
31 (Sept.)	2.36	2.4

Table 5. Nitrogen/Argon Ratios in Wells and Hot Springs

Hot Spring Gas Sample	N ₂ /Ar (by volume)	Separator Gas Sample	N ₂ /Ar (by volume)
5-a	41.3	M-5	50.9
5-a	43.9	M-8	38.1
5-b	43.2	M-11	49.8
Mudpot 21	41.5	M-14	52.9
22	49.8	M-20	51.5
31	43.2	M-20	51.3
44-a	42.5	M-29	51.8
44-b	48.0	M-31	45.6
Mean N ₂ conc. = 20.2%		Mean N ₂ conc. = 7.2%	
Mean N ₂ /Ar = 44.2		Mean N ₂ /Ar = 49.0	

of Springs 22 and 44b, which also are anomalous in their high residual gas/acid gas ratios).

The expected ratio of dissolved N₂ to Ar in meteoric water which has equilibrated with air at 1 atmosphere varies from about 37.6 at 10°C to 38.9 at 30°C². Furthermore, since the residual gases partition so strongly into the steam phase during boiling, the N₂/Ar ratios observed in the well head separators essentially represent the ratio in the reservoir fluid; the geothermal reservoir therefore appears to be enriched in N₂ relative to that expected for air dissolved in ground water.

However, the increase in relative amounts of N₂ (and Ar) in the residual gas of hot springs, as compared to wells, associated with decreased N₂/Ar ratios, is consistent with a model of mixing of the deep gas component (N₂/Ar ~50) with dissolved air in groundwater (N₂/Ar ~38). Oxygen is not observed due to its removal in oxidation reactions.

CH₄/H₂ ratios. Uniformity in chemical composition among well gases is also evidenced in the CH₄/H₂ ratio (Table 6). For the temperatures, pressures and CO₂/H₂O ratios found at the flash-point in these wells, calculations show that at chemical equilibrium, CH₄/H₂ ratios near unity can be expected. In general, the proportion of CH₄ increases with decreasing equilibration temperature.

Although the CH₄/H₂ ratio observed in hot spring gases shows a much larger range than in wells, the trend toward higher ratios suggests that re-equilibration at lower temperatures may be occurring. However, it is also possible that additional CH₄ may be derived from organic-rich sediments near the surface. Stable isotope ratios of carbon and hydrogen in CH₄, CO₂ and H₂ may distinguish between these possibilities.

Table 6. Methane/Hydrogen Ratios in Wells and Hot Springs

Hot Spring Gas Sample	CH ₄ /H ₂ (by volume)	Separator Gas Sample	CH ₄ /H ₂ (by volume)
5-a	28.4	M-5	1.35
5-a	32.5	M-8	0.64
5-b	20.6	M-11	1.89
Mudpot 21	4.2	M-14	1.25
22	2.5	M-20	0.94
31	0.12	M-20	0.96
44-a	22.2	M-29	1.91
44-b	796	M-31	0.88

Helium isotope ratios. Measurements of helium isotope ratios in geothermal gases of the Imperial Valley have shown maximum values in the range of 6 - 7 x atmospheric ratio, very similar to that of the Cerro Prieto wells (Table 7). Additionally, helium dissolved in seawater at the ridge crest in the Guaymas Basin, Gulf of California has an isotope ratio of 7.9 x atmospheric ratio, and is clearly of upper mantle origin. Evidently, mantle-derived helium with an isotopic "signature" of R/R_A ~ 6 - 8 is being observed

all along this major tectonic spreading center, even in areas of continental crust several kilometers thick.

At Cerro Prieto, slightly lower helium isotope ratios in hot spring gases compared to wells indicates that dilution of the deep helium component (R/R_A ~ 6.2) is occurring during transport to the surface. However, both the high absolute helium concentrations and the high He/Ne ratios preclude the possibility of air helium as diluent. Although addition of helium of crustal (radiogenic) origin is indicated (R/R_A ~ 0.1), a correlation between isotope ratio and helium concentration in individual spring gases is not evident. However, the mean He concentration in the sampled hot spring gases is ~50 ppm higher than in wells, indicating that addition of helium is occurring as the gases rise to the surface.

Table 7. Imperial Valley Geothermal Gas Helium Isotope Analyses

Gas Sample	R/R _A
Western Geothermal Sinclair #3 Well	6.22
CO ₂ Wells	6.61
Hot Mineral Well	1.92
Wister Mudpots	7.19
Frink Spring	1.86
Dos Palms Spring	0.80

Conclusions

A comparison of N_2 and Ar contents of deep well gases and hot spring gases, CH_4/H_2 ratios and helium isotope data suggests that the deep gas component (enriched in 3He and N_2 , with $CH_4/H_2 \sim 1$) becomes diluted with crustal helium and dissolved air as it moves toward the surface. The gases either re-equilibrate chemically at lower temperatures, or are mixed with CH_4 of organic origin near the surface to yield higher CH_4/H_2 ratios.

Stable isotope analyses of CH_4 and H_2 , as well as of CO_2 , H_2O and N_2 will be performed in order to determine whether chemical and isotopic equilibrium can be identified, or whether CH_4 and N_2 have significant organic sources either near the surface or at depth.

Acknowledgements

We wish to thank Dr. A. H. Truesdell of the USGS and Dr. E. Mazar for fruitful discussion and interest in this work. The staff of Comisión Federal de Electricidad in Mexicali provided excellent logistical and technical support during the field work, and we especially thank Engineers H. Alonso, A. Mañón, and J. Fausto for their help. This work was supported by the USGS Geothermal Research Program, Grant No. 14-08-0001-G-361.

References

- 1) Mercado, S. (1968) Soc. Quím. México, III Congreso Mexicano de Química Pura y Aplicada, 32 p.
- 2) Weiss, R. F. (1970) Deep Sea Research, 17, pp. 721-735.

QUIMICA DE GASES E ISOTOPOS DE HELIO EN CERRO PRIETO

Resumen

Durante abril y septiembre de 1977 se tomaron muestras de siete pozos de producción y siete manantiales calientes en el campo geotérmico de Cerro Prieto, para determinar las composiciones químicas de los gases y las razones isotópicas de helio. Los gases de los pozos son notablemente uniformes en su composición química gaseosa y en su razón isotópica de helio, mostrando altas relaciones $^3He/^4He$ características de helio derivado del manto, y relaciones N_2/Ar mayores de lo esperado. La comparación con los datos de los manantiales calientes sugiere que el componente gaseoso profundo observado en los pozos, se modifica durante su migración hacia los manantiales al agregársele helio de la corteza, aire disuelto y posiblemente metano orgánico. Alternativamente, la reequilibración química a menores temperaturas puede ser responsable del aumento en la relación CH_4/H_2 .

Muestreo y Análisis

Se eligieron los lugares para muestrear los manantiales calientes para que correspondieran lo mejor posible al sistema de numeración utilizado por Mercado¹; 'a' y 'b' se utilizan para designar distintos manantiales muestreados en un mismo sitio.

Las muestras de gas de los manantiales y pozos fueron tomadas en tubos para gas, sellados con un soplete de propano en el sitio de recolección, o en frascos evacuados, ambos de vidrio Corning 1720, que tiene una baja permeabilidad al helio. Posteriormente, se secó el gas, y se separó en fracciones de gas residual y gas ácido, almacenándose en tubos de vidrio rompeseellos.

El análisis de los gases se realizó mediante medida manométrica de la fracción de $CO_2 + H_2S$, seguida por cromatografía gaseosa de los gases residuales en cedazo molecular 5A y gel de sílice para separar H_2 , Ar, O_2 , N_2 , CH_4 , CO y C_2H_6 , que se detectaron por medio de un detector ultrasónico con integración electrónica digital de picos. Se analizaron las razones isotópicas de helio y He/Ne en un espectrómetro de masas de doble recolección y tubo dividido, diseñado especialmente para medidas de $^3He/^4He$. Se determinaron las concentraciones de helio con un espectrómetro de masas de recolección única.

Aunque poseemos la capacidad para analizar rutinariamente el CO y el C_2H_6 , y hemos analizado todas las muestras de Cerro Prieto en cuanto a estos componentes, recientemente se ha encontrado que el proceso de sellar los tubos de vidrio a alta temperatura libera una cantidad importante de CO del vidrio, y parece afectar también las concentraciones de C_2H_6 (las proporciones de H_2 , CH_4 , N_2 y Ar no son afectadas). Debido a dichos problemas no se informa sobre CO y C_2H_6 en este trabajo. Actualmente estamos procesando muestras de gases de Cerro Prieto que no han estado en contacto con vidrio caliente, para analizar CO y C_2H_6 .

Resultados

En las Tablas 1 y 2 se presentan análisis químicos correspondientes a los manantiales calientes y los pozos en producción. En las Tablas 3 y 4 se presentan datos sobre isótopos de helio, junto con las razones He/Ne; las razones isotópicas de helio ($R = ^3He/^4He$) se expresan en términos relativos a las del aire ($R_A = 1.4 \times 10^{-6}$).

La precisión atribuida a los análisis químicos, incluyendo las concentraciones de helio, es de $\pm 3\%$ de la concentración correspondiente. Las razones isotópicas de helio son $\pm 3\%$ del valor presentado.

Comparación de Pozos y Manantiales Calientes

La característica más obvia de los datos es la uniformidad que hay entre los gases de los diferentes pozos, y la variación mucho mayor entre los manantiales calientes. La razón entre gas residual/gas ácido en los pozos varía sólo entre 0.067 y 0.11, en comparación con un rango de 0.041 y 3.01 en los manantiales calientes. En la fracción de gas residual, la razón CH_4/H_2 en los pozos varía entre 0.64 y 1.91 y el N_2 contribuye 3.9 a 10.2% por volumen, mientras que en los gases de manantiales calientes la razón CH_4/H_2 varía entre 0.12 y 796 y el N_2 entre 8.3 y 48% por volumen de gas residual.

La razón isotópica media de helio en gases de pozos es 6.26 veces la razón atmosférica, con una dispersión de sólo 5%; en contraste, los manantiales calientes muestran un rango de 5.1 a 6.2 veces la razón atmosférica. Las concentraciones de helio en los pozos y en los manantiales son comparables, sobre todo en el rango de 100-200 ppm de gas residual, aunque la concentración promedio de He en gases de pozos es aproximadamente 50 ppm menor que en los manantiales calientes.

Razones N_2/Ar . La concentración promedio de N_2 en gases de manantiales calientes (20.2% de la fracción de gas residual) representa un aumento de tres veces sobre la de los gases de pozos (Tabla 5). Sin embargo, las razones N_2/Ar en gases de pozos se agrupan apretadamente alrededor de una media de 50, mientras que en los manantiales calientes esta razón está entre 41 y 44 (con la excepción de los manantiales 22 y 44b, que también son anómalos en cuanto a sus altas razones gas residual/gas ácido).

La razón esperada de N_2 disuelto a Ar en agua meteórica que se ha equilibrado con aire a 1 atmósfera, varía aproximadamente entre 37.6 a 100°C, y 38.9 a 300°C. Además, como los gases residuales causan una partición tan fuerte en la fase de vapor durante la ebullición, las razones N_2/Ar observadas en los separadores de las cabezas de los pozos representan esencialmente la relación en el fluido del yacimiento. Por lo tanto, el yacimiento geotérmico parece estar enriquecido en N_2 en relación a lo esperado para aire disuelto en agua subterránea.

Sin embargo, el aumento en las cantidades relativas de N_2 (y Ar) en el gas residual de los manantiales calientes, en comparación con los pozos, asociada con menores razones N_2/Ar es consistente con un modelo de mezcla del componente de gas profundo ($\text{N}_2/\text{Ar} \sim 50$) con aire disuelto en aguas subterráneas ($\text{N}_2/\text{Ar} \sim 38$). No se observa oxígeno debido a que se elimina en reacciones de oxidación.

Razones CH_4/H_2 . La uniformidad en la composición química entre los gases de pozos también se hace evidente en la relación CH_4/H_2 (Tabla 6).

Para las temperaturas, presiones y razones $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ que se encuentran en el punto de flasheo en estos pozos, algunos cálculos demuestran que en condiciones de equilibrio químico pueden esperarse razones CH_4/H_2 cercanas a 1. En general, la proporción de CH_4 aumenta a medida que disminuye la temperatura de equilibrio.

Aunque la razón CH_4/H_2 que se observa en los gases de manantiales calientes muestra un rango mucho mayor que en los pozos, la tendencia hacia razones mayores sugiere que podría estar teniendo lugar un reequilibrio a temperaturas más bajas. Sin embargo, también es posible que el CH_4 adicional provenga de sedimentos cercanos a la superficie, ricos en materia orgánica. Las razones de isótopos estables de carbono e hidrógeno en CH_4 , CO_2 y H_2 podrían diferenciar entre estas posibilidades.

Razones Isotópicas de Helio. Las mediciones de razones isotópicas de helio en gases geotérmicos del Valle Imperial han indicado valores máximos en el rango de 6 - 7 veces la relación atmosférica, muy similares a las de los pozos de Cerro Prieto (Tabla 7). Además, el helio disuelto en agua de mar en la cresta submarina de la Cuenca de Guaymas, Golfo de California, tiene una relación isotópica de 7.9 veces la relación atmosférica, y claramente se origina en el manto superior. Evidentemente, se está observando helio originado en el manto con una "firma" isotópica de $R/R_A \sim 6 - 8$ a todo lo largo de este importante centro tectónico de dispersión, aún en áreas en que la corteza continental es de varios kilómetros de espesor.

En Cerro Prieto, las razones isotópicas de helio, ligeramente más bajas en gases de manantiales calientes que en los de pozos, indican que se está diluyendo el componente profundo de helio ($R/R_A \sim 6.2$) durante su transporte a la superficie. Sin embargo, tanto las altas concentraciones absolutas de helio como las altas razones He/Ne excluyen la posibilidad del helio del aire como diluyente. Aunque la adición de helio originado en la corteza (radiogénico) ($R/R_A \sim 0.1$) parece indicada, no es evidente una correlación entre la razón isotópica y la concentración de helio en gases de manantiales individuales. Sin embargo, la concentración media de He en los gases de manantiales calientes muestreados es ~ 50 ppm más alta que en los pozos, lo que indica que está ocurriendo una adición de helio al subir los gases hacia la superficie.

Conclusiones

Una comparación entre el contenido de N_2 y Ar en gases de pozos profundos y el correspondiente a gases de manantiales calientes, las razones CH_4/H_2 y datos isotópicos de helio, sugieren que el componente de gas profundo (enriquecido en ^3He y N_2 , con $\text{CH}_4/\text{H}_2 \sim 1$) se diluye con helio de la corteza y aire disuelto al migrar hacia la superficie. Los gases o bien se reequilibran químicamente a temperaturas menores, o se mezclan con CH_4 de origen orgánico cerca de la superficie para producir mayores relaciones CH_4/H_2 .

Se realizarán análisis de isótopos estables de CH_4 y H_2 , así como de CO_2 , H_2O y N_2 para deter-

minar si puede identificarse un equilibrio químico e isotópico, o si el CH_4 y N_2 tienen orígenes orgánicos apreciables ya sea cerca de la superficie o en profundidad.

Agradecimientos

Deseamos agradecer al Dr. A.H. Truesdell del USGS y al Dr. E. Mazar por su provechosa discusión e interés en este trabajo. El personal de la Comisión Federal de Electricidad en Mexicali proporcionó un excelente apoyo logístico y técnico durante el trabajo de campo, y agradecemos especialmente a los Ingenieros H. Alonso, A. Mañón, y J. Fausto por su ayuda. Este trabajo fue respaldado por el Programa de Investigación Geotérmica del USGS, Subvención No. 14-08-0001-G-361.

Títulos de Tablas

Tabla 1. Análisis de gases de pozos de producción en Cerro Prieto.

Tabla 2. Análisis de gases de manantiales calientes en Cerro Prieto.

Tabla 3. Análisis de isótopos de helio de pozos de producción en Cerro Prieto.

Tabla 4. Análisis de isótopos de helio de manantiales calientes de Cerro Prieto.

Tabla 5. Relaciones nitrógeno/argón en pozos y manantiales calientes.

Tabla 6. Relaciones metano/hidrógeno en pozos y manantiales calientes.

Tabla 7. Análisis de isótopos de helio en gases geotérmicos del Valle Imperial.