

# GAS CHEMISTRY AND THERMOMETRY OF THE CERRO PRIETO GEOTHERMAL FIELD

N. L. Nehring  
U.S. Geological Survey  
Menlo Park, California, U.S.A.

and

F. D'Amore  
Consiglio Nazionale delle Ricerche,  
Istituto Internazionale per le Ricerche Geotermiche  
Pisa, Italy

## INTRODUCTION

Geothermal gases at Cerro Prieto are derived from high temperature reactions within the reservoir or are introduced with recharge water. Gases collected from geothermal wells should, therefore, reflect reservoir conditions. Interpretation of gas compositions of wells indicates reservoir temperatures, controls of oxygen and sulfur fugacities, and recharge source and direction.

## COLLECTION AND ANALYSIS OF GASES

Steam samples were collected for gas analyses in April-May 1977 (Nehring and Fausto, 1979). Steam was tapped from the central steam outlets of production separators, cooled to 30°C through a stainless steel condensing coil, and collected in evacuated 300-ml bottles containing 100 ml of 4N NaOH (Nehring and Truesdell, 1978). Total flow from the condenser (gas and steam condensate) was collected in the bottles. Analyses of major gases were made by wet chemistry ( $H_2O$ ,  $CO_2$ , and  $H_2S$ ), specific ion electrode ( $NH_3$ ), and gas chromato-

graphy ( $He$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $Ar$ ,  $O_2$ , and  $N_2$ ). Compositions are shown in Table 1.

## DERIVATION OF GEOTHERMOMETERS

Four geothermometers\* based on gas composition have been developed for the Cerro Prieto geothermal field. All gas geothermometers are based on the assumption that the total fluid from the wells (gas, steam, and residual brine) is representative of the deep brine in the geothermal reservoir; i.e., there is only one phase. Then the calculated mole fractions of individual gases represent their actual molar fractions in the reservoir.

Using thermodynamic data for gas solubilities and for gas and mineral stabilities, the following geothermometer equations were derived where  $T$  is in °K,  $X_i$  is the mole fraction of each gas, and  $Kh_i$  is the Henry's Law constant. The mole fraction  $X_i$  of each gas was calculated from

$$X_i = \left( \frac{100}{YX_s(^{\circ}/o)_i} + \frac{100}{(^{\circ}/o)_i} \right)^{-1}$$

\* (1) Fischer-Tropsch: Based on the Fischer-Tropsch reaction,

$$\log X_{CH_4} - 4 \log X_{H_2} - \log X_{CO_2} = -21.78 + 13419/T + 4 \log Kh_{H_2} + \log Kh_{CO_2} - \log Kh_{CH_4}$$

(2) Hydrogen: Based on water dissociation and  $C + O_2 = CO_2$ ,

$$\log X_{H_2} + 1/2 \log X_{CO_2} = 8.11 - 4501/T - \log Kh_{H_2} - 1/2 \log Kh_{CO_2}$$

(3) Ammonia: Based on ammonia dissociation,

$$1/2 \log X_{N_2} + 3/2 \log X_{H_2} - \log X_{NH_3} = 5.75 - 2618/T + \log Kh_{NH_3} - 1/2 \log Kh_{N_2} - 3/2 \log Kh_{H_2}$$

(4) Hydrogen sulfide: Based on pyrite-pyrrhotite controlling sulfur fugacity and free carbon and  $CO_2$  controlling oxygen fugacity,

$$\log X_{H_2S} + 1/6 \log X_{CO_2} = 10.58 - 5071.8/T - 0.79 \log T - \log Kh_{H_2S} - 1/6 \log Kh_{CO_2}$$

where  $Y$  is the molar gas/steam ratio,  $X_s$  is the steam fraction, and  $(\text{o/o})_i$  is the mole percent of each gas on a dry basis. Of the gases analyzed, only  $\text{NH}_3$  partitions significantly into the separated brine with an average concentration of 20 ppm in 1979. Therefore, only  $X_{\text{NH}_3}$  was corrected for the amount of gas in the brine.

Henry's Law constants (for pure water) used in the gas geothermometers were derived directly from experimental data (Himmenblau, 1960; Ellis and Golding, 1963; Kozintseva, 1964; and Haas, 1977). These constants have been fitted to the following equations.

$$\begin{aligned}\log K_{\text{hCO}_2} &= 5.31328 - 0.00306T \\ \log K_{\text{hH}_2} &= 7.34835 - 0.00563T \\ \log K_{\text{hCH}_4} &= 7.35698 - 0.00590T \\ \log K_{\text{hH}_2\text{S}} &= 4.00871 - 0.00142T \\ \log K_{\text{hNH}_3} &= -0.21173 + 0.00488T \\ \log K_{\text{hN}_2} &= 7.56180 - 0.00567T\end{aligned}$$

Use of these equations will decrease the calculated geothermometer temperatures slightly. If the salinity of the brine is known, Henry's Law constants can be corrected for the salting-out effect, which decreases the solubility of gas with increasing salinity. At any one temperature the salting-out effect is almost the same for the more common gases (Ellis and Mahon, 1977). Correction of  $K_{\text{h}_1}$  for a 0.25 M NaCl solution (which would approximate the Cerro Prieto brine) would increase the gas geothermometer temperatures calculated by 1 to 5 °C.

#### RESERVOIR FUGACITIES

Because coal has been found to be ubiquitous in minute particles in the reservoir (Barker and Elders, 1979), the reaction between free carbon and carbon dioxide was tested as a possible oxygen fugacity buffer. Oxygen fugacity,  $f_{\text{O}_2}$ , as a function of temperature in a liquid phase, is given by

$$\log f_{\text{O}_2} = -0.044 - 20590.16/T + \log K_{\text{hCO}_2} + \log X_{\text{CO}_2}$$

Using the gas composition and NaKCa temperature of several wells, an oxygen fugacity of  $10^{-35.3}$  was obtained. Making the assumption that  $\text{H}_2$  partial

pressure is controlled by dissociation of water at an oxygen fugacity fixed by the C- $\text{CO}_2$  buffer, the following equation was derived for the change in oxygen fugacity with  $\text{H}_2$  content and temperature:

$$\log f_{\text{O}_2} = 16.21 - 29592/T - 2 \log K_{\text{H}_2} - 2 \log X_{\text{H}_2}$$

Substituting the actual  $\text{H}_2$  contents of the wells, an oxygen fugacity is obtained which is very close to the value obtained for the C- $\text{CO}_2$  buffer. This implies that the reaction between C- $\text{CO}_2$  controls the oxygen fugacity and that the dissociation of water is buffered by an outside oxygen fugacity.

The sulfur fugacity,  $f_{\text{S}_2}$ , was calculated based on the reaction of sulfur and hydrogen using controls for hydrogen partial pressure outlined above. The equation

$$\log f_{\text{S}_2} = f(T) + 2 \log X_{\text{H}_2\text{S}} + \log X_{\text{CO}_2}$$

was derived where  $f(T)$  is a function of temperature (incorporating Henry's Law constants for  $\text{H}_2\text{S}$  and  $\text{CO}_2$ ) and  $X_{\text{H}_2\text{S}}$  and  $X_{\text{CO}_2}$  are the average molar fractions of these gases. At 280°C, the average sulfur fugacity calculated above agreed with the sulfur fugacity calculated from the pyrite-pyrrhotite buffer with  $f_{\text{S}_2} = 10^{-12.6}$ . Pyrite and pyrrhotite are both present in the Cerro Prieto reservoir (Elders and others, 1978), and the sulfur fugacity seems to be buffered by this equilibrium.

#### DISCUSSION OF GEOTHERMOMETERS

Calculated temperatures for these new gas geothermometers are given in Table 2. Of the four, the Fisher-Tropsch geothermometer indicates the highest temperatures, up to 343°C for M-21A. Calculated temperatures increase across the old field from northwest to southeast (Fig. 1A). The maximum geothermometer temperature is in good agreement with a measured temperature of about 340°C in M-53, M-102, and other deeper wells to the southeast. The Fisher-Tropsch geothermometer apparently reflects the maximum temperature in the reservoir. Reequilibration of this geothermometer must be very slow as it shows no effects of cooling indicated by other chemical parameters (Truesdell and others, 1981).

The hydrogen geothermometer shows the same general pattern as the Fisher-Tropsch geothermometer but calculates temperatures about 30°C cooler (Fig. 1B). Considering that the two components,  $H_2$  and  $CO_2$ , of the hydrogen geothermometer are also contained in the Fisher-Tropsch geothermometer, one can assume that the reactions involved in the equilibration of  $H_2$  and  $CO_2$  occur faster than those involving  $CH_4$ .

$H_2S$  and NaKCa geothermometers show similar patterns with high (290°C) temperatures around M-19A and M-25 and low (270°C) temperatures around M-20 (Fig. 1C and 1D). Since the NaKCa geothermometer equilibrates rapidly to give good estimates of the reservoir temperature near the well bottoms (Truesdell and others, 1981), one can assume the  $H_2S$  geothermometer also equilibrates rapidly and reflects reservoir temperatures near the well bottoms.

Equilibration time for the  $NH_3$  geothermometer appears to be intermediate between the Fisher-Tropsch and  $H_2S$  geothermometers. Predicted temperatures are intermediate, and the spatial pattern is intermediate between the banded pattern of the Fisher-Tropsch temperature distribution and the more circular pattern of  $H_2S$  temperatures (Fig. 1E). The comparison is actually clearer using the NaKCa temperature distribution instead of  $H_2S$ .

#### DISTRIBUTION OF GASES

Not all processes controlling the composition of gas in the reservoir are temperature dependent. The composition may also reflect processes such as recharge or the occurrence of a 2-phase fluid. The total gas in the reservoir fluid (Fig. 2A) shows the same general pattern as the Fisher-Tropsch temperatures. Amounts are highest to the east and decrease to the west, but the total gas shows a reversal on the west edge. The reversal is probably due to meteoric water, which contains dissolved gases such as  $N_2$ , Ar, and  $O_2$ , seeping in from the west. This is supported by higher percentages of  $N_2$  to the west (Fig. 2B). Based on reactions used for the  $NH_3$  geothermometer, equilibrium between  $N_2$  and  $NH_3$  would require in-

creased  $NH_3$  with increased  $N_2$ . Such an increase in  $NH_3$  can be seen in Fig. 2C. The lobe in the  $N_2$  diagram around wells M-5, M-26, and M-31 may indicate drawdown of  $N_2$ -rich meteoric water from upper aquifers. The  $NH_3$  diagram does not show this feature, probably reflecting a long equilibration time for  $N_2$  and  $NH_3$ .

The  $CO_2$  diagram (Fig. 2D) shows a low centered around the same wells as the lobe in the  $N_2$  diagram. The low  $CO_2$  probably results from degassing of the reservoir fluid due to a small 2-phase fluid zone (Grant and others, this volume). The gases would preferentially migrate upward and westward as the water migrated downward and eastward. Production of this zone would result in rapid degassing. A 2-phase fluid is unstable at Cerro Prieto and results in an influx of cooler water to suppress the 2-phase region. In this case the cooler water was probably meteoric as already indicated by the increased  $N_2$  in this region.

The  $H_2S$  diagram (Fig. 2E) shows the same pattern as  $CO_2$  but with an inverse relationship as predicted by the reactions proposed for the  $H_2S$  geothermometer. These reactions require an increase in  $H_2S$  with a decrease in  $CO_2$  as the temperature decreases.

#### SUMMARY

Gas geothermometers and spatial distribution of gases in the Cerro Prieto reservoir reflect reservoir conditions. As with the silica and NaKCa geothermometers, the gas geothermometers have widely varying equilibration times. This allows different information to be obtained from each of the individual geothermometers; for example, the Fisher-Tropsch geothermometer can be used to estimate the maximum temperature in the reservoir and the  $H_2S$  geothermometer can estimate the well bottom temperature.

Recent changes in the reservoir can be seen in the spatial distribution of gases. Flow of meteoric water toward the reservoir from the west or northwest is evident. Degassing of the central

part of the field due to a 2-phase fluid can also be detected.

#### REFERENCES

Barker, C. E., and Elders, W. A., 1979, Vitrinite reflectance geothermometry in the Cerro Prieto geothermal field, Baja California, Mexico: Geothermal Resources Council, Transactions, v. 3, p. 27-30.

Elders, W. A., Hoagland, J. R., Olson, E. R., McDowell, S. D., and Collier, P., 1978, A comprehensive study of samples from geothermal reservoirs: Petrology and light stable isotope geochemistry of twenty-three wells in the Cerro Prieto geothermal field, Baja California, Mexico: University of California, Riverside, Report UCR/IGPP-78/26, p. 264.

Ellis, A. J., and Golding, R. M., 1963, The solubility of carbon dioxide above 100°C in water and in sodium chloride solutions: American Journal of Science, v. 261, p. 47-60.

Ellis, A. J., and Mahon, W. A. J., 1977, Chemistry and geothermal systems: New York, Academic Press, 392 p.

Grant, M.A., Truesdell, A.H., Mañón M., A., 1981, Production Induced Boiling and Cold Water Entry in the Cerro Prieto Geothermal Reservoir Indicated by Chemical and Physical Measurements, this volume.

Haas, J. L., Jr., 1977, An empirical equation with tables of smoothed solubilities of methane in water and aqueous sodium chloride solutions up to 25 weight percent, 360°C and 138 MPa: U.S. Geological Survey Open-file Report 78-1004, 41 p.

Himmenblau, D. M. H., 1960, Solubilities of inert gases in water from 0°C to near the critical point of water: Journal Chemical Engineering Data, v. 5, p. 10-15.

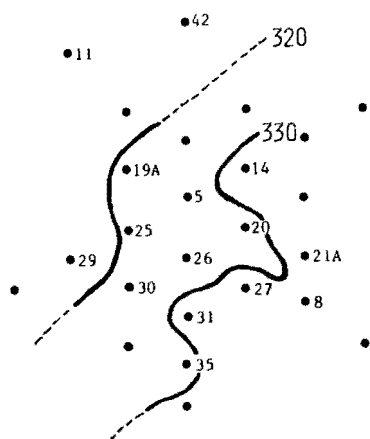
Kozintseva, T. N., 1964, Solubility of hydrogen sulfide in water at elevated temperatures: Geokhimiya, v. 8, p. 758-765.

Nehring, N. L., and Fausto, J. J., 1979, Gases in steam from Cerro Prieto geothermal wells with a discussion of steam/gas ratio measurements: Geothermics, v. 8, p. 253-255.

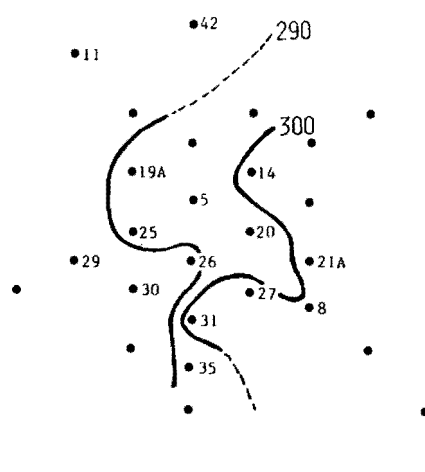
Nehring, N.L., and Truesdell, A.H., 1978, Collection of chemical, isotope, and gas samples from geothermal wells: Proceedings of the Second Workshop on Sampling Geothermal Effluents, Las Vegas, Nevada, Feb. 1977, Environmental Protection Agency Report EPA-600/7-78-121, pp. 130-140.

Truesdell, A.H., Thompson, J.M., Coplen, T.B., Nehring, N.L., and Janik, C.J., 1981, The Origin of the Cerro Prieto geothermal brine: Actas Segundo Simposio sobre el Campo Geotermico de Cerro Prieto, Baja California, Mexico, Mexicali, Mexico, Oct., 1979, Comision Federal de Electricidad, pp. 224-240.

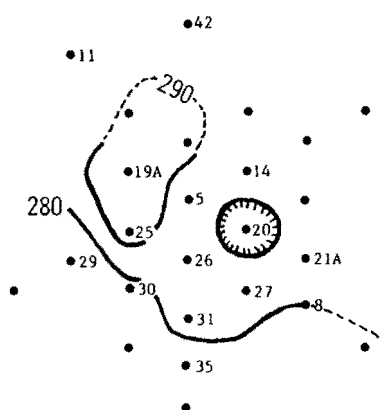
A: FISHER-TROPSCH GEOTHERMOMETER TEMPERATURES



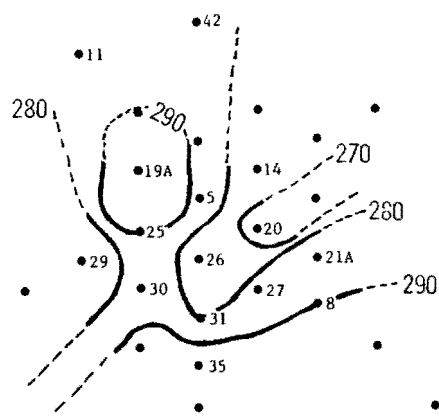
B: H<sub>2</sub> GEOTHERMOMETER TEMPERATURES



C: H<sub>2</sub>S GEOTHERMOMETER TEMPERATURES



D: NAKCA GEOTHERMOMETER



E: NH<sub>3</sub> GEOTHERMOMETER TEMPERATURES

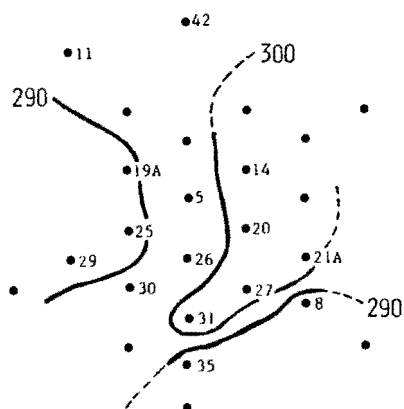
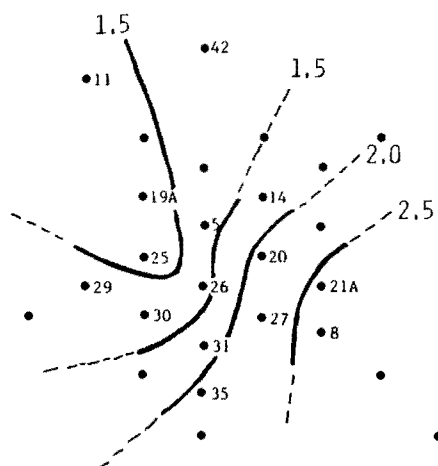


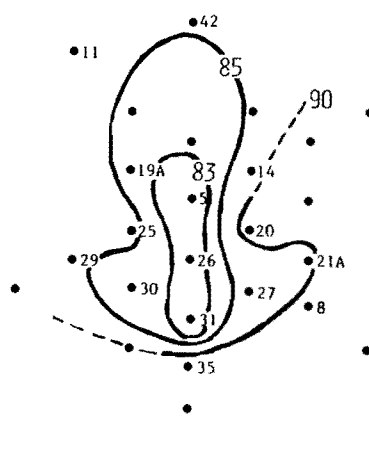
Figure 1. Spatial distribution of geothermometer temperatures.

Figura 1. Distribución espacial de temperaturas geotermométricas.

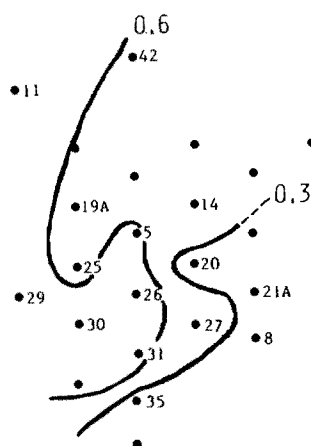
A: TOTAL GAS IN RESERVOIR FLUID



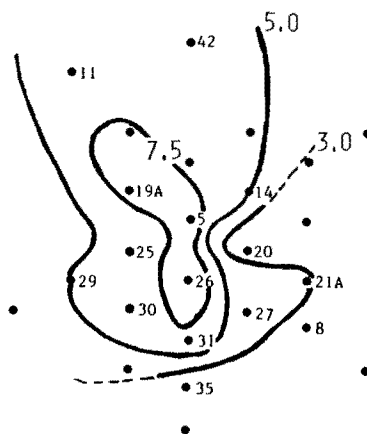
D: CO<sub>2</sub> % IN DRY GAS



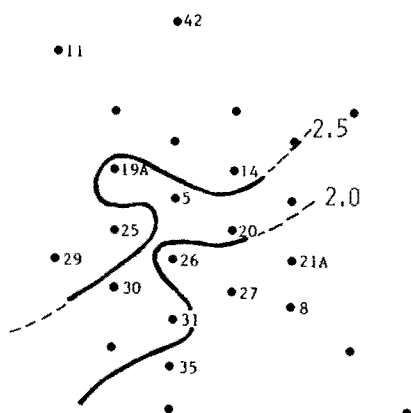
B: N<sub>2</sub> % IN DRY GAS



E: H<sub>2</sub>S % IN DRY GAS



C: NH<sub>3</sub> % IN DRY GAS



XBL 826-752

Figure 2. Spatial distribution of gas contents.

Figura 2. Distribución espacial del contenido de gases.

Table 1. Gas compositions (molar) for 1977 Cerro Prieto production fluids.

Tabla 1. Composición de gases (en moles) de los fluidos producidos en Cerro Prieto en 1977.

| Well  | Steam fraction<br>( $X_s$ ) | Gas/steam<br>( $Y \cdot 10^3$ ) | Noncondensable gas composition in mole percent |                  |                |                 |        |                |                 |
|-------|-----------------------------|---------------------------------|------------------------------------------------|------------------|----------------|-----------------|--------|----------------|-----------------|
|       |                             |                                 | CO <sub>2</sub>                                | H <sub>2</sub> S | H <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | Ar     | N <sub>2</sub> | NH <sub>3</sub> |
| M-5   | 0.287                       | 4.46                            | 78.86                                          | 7.63             | 4.66           | 5.18            | 0.014  | 0.60           | 2.28            |
| M-8   | 0.284                       | 9.24                            | 92.02                                          | 2.59             | 2.33           | 1.51            | 0.0037 | 0.15           | 1.47            |
| M-11  | 0.279                       | 5.64                            | 71.30                                          | 5.69             | 1.77           | 4.26            | 1.091  | 11.0           | 3.98            |
| M-14  | 0.244                       | 7.81                            | 81.75                                          | 4.99             | 4.52           | 4.86            | 0.013  | 0.51           | 2.97            |
| M-19A | 0.289                       | 5.88                            | 82.19                                          | 7.91             | 2.86           | 3.98            | 0.014  | 0.51           | 2.31            |
| M-20  | 0.227                       | 9.12                            | 91.65                                          | 2.32             | 1.98           | 1.77            | 0.0059 | 0.23           | 2.07            |
| M-21A | 0.273                       | 10.1                            | 87.93                                          | 3.17             | 3.97           | 2.95            | 0.0038 | 0.27           | 1.77            |
| M-25  | 0.284                       | 6.93                            | 82.73                                          | 7.07             | 2.25           | 3.39            | 0.0097 | 0.46           | 3.00            |
| M-26  | 0.243                       | 4.85                            | 80.89                                          | 8.33             | 4.09           | 4.26            | 0.016  | 0.63           | 1.80            |
| M-27  | 0.262                       | 9.19                            | 86.13                                          | 3.82             | 4.42           | 3.50            | 0.013  | 0.45           | 1.75            |
| M-29  | 0.217                       | 5.25                            | 82.88                                          | 4.94             | 2.98           | 4.99            | 0.014  | 0.82           | 2.73            |
| M-30  | 0.269                       | 4.63                            | 82.52                                          | 5.80             | 4.14           | 4.12            | 0.019  | 0.71           | 2.40            |
| M-31  | 0.257                       | 6.56                            | 80.87                                          | 5.76             | 5.46           | 5.08            | 0.016  | 0.65           | 2.24            |
| M-35  | 0.285                       | 7.08                            | 91.10                                          | 2.63             | 2.21           | 2.07            | 0.0091 | 0.30           | 1.71            |
| M-42  | 0.257                       | 5.48                            | 81.50                                          | 6.14             | 2.24           | 4.43            | 0.0083 | 0.49           | 4.58            |

No O<sub>2</sub> or He was detected.

Table 2. Temperatures (°C) from gas and NaKCa geothermometers.

Tabla 2. Temperaturas (°C) basadas en los geotermómetros de gas y de NaKCa.

|       | FT  | H <sub>2</sub> | NH <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> S | NaKCa |
|-------|-----|----------------|-----------------|------------------|-------|
| M-5   | 326 | 294            | 298             | 286              | 289   |
| M-8   | 335 | 303            | 289             | 280              | 290   |
| M-11  | 307 | 280            | 295             | 284              | 288   |
| M-14  | 335 | 305            | 301             | 287              | 274   |
| M-19A | 322 | 293            | 289             | 295              | 293   |
| M-20  | 324 | 293            | 277             | 271              | 266   |
| M-21A | 343 | 313            | 307             | 287              | 288   |
| M-25  | 321 | 292            | 281             | 296              | 290   |
| M-26  | 322 | 289            | 295             | 285              | 276   |
| M-27  | 342 | 312            | 312             | 287              | 283   |
| M-29  | 312 | 282            | 282             | 272              | 264   |
| M-30  | 324 | 286            | 297             | 278              | 286   |
| M-31  | 336 | 305            | 309             | 287              | 280   |
| M-35  | 325 | 296            | 285             | 273              | 293   |
| M-42  | 311 | 282            | 268             | 283              | 281   |

# QUIMICA DE GASES Y TERMOMETRIA DEL CAMPO GEOTERMICO DE CERRO PRIETO

## INTRODUCCION

Los gases geotérmicos en Cerro Prieto derivan de reacciones de alta temperatura dentro del yacimiento o se introducen con el agua de recarga. Por consiguiente, los gases obtenidos de pozos geotérmicos deberían reflejar las condiciones del yacimiento. La interpretación de las composiciones de los gases de los pozos indica temperaturas del yacimiento, controles de las fugacidades de oxígeno y azufre, y fuente y dirección de la recarga.

## COLECCION Y ANALISIS DE GASES

En abril-mayo 1977 se obtuvieron muestras de vapor para análisis de gas (Nehring y Fausto, 1979). El vapor se extrajo de las salidas centrales de vapor de los separadores de producción, se enfrió a 30°C a través de una serpentina de condensación de acero inoxidable, y se recolectó en botellas evacuadas de 300 ml que contenían 100 ml de una solución 4 N de NaOH (Nehring y Truesdell, 1978). Se recolectó en las botellas el flujo total del condensador (gas y vapor condensado). Se efectuaron análisis de los gases más abundantes mediante química húmeda (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S), electrodo de ión específico (NH<sub>3</sub>) y cromatografía de gases (He, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, Ar, O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>). Las composiciones se muestran en la Tabla 1.

## DERIVACION DE LOS GEOTERMOMETROS

Para el campo geotérmico de Cerro Prieto

se han desarrollado cuatro geotermómetros basados en la composición del gas.\* Todos los geotermómetros de gas se basan en la suposición de que el fluido total de los pozos (gas, vapor y salmuera residual) es representativo de la salmuera profunda en el yacimiento geotérmico; i.e. sólo hay una fase. Entonces, las fracciones molares calculadas de gases individuales representan sus fracciones molares reales en el yacimiento.

Utilizando datos termodinámicos para solubilidades de gases y estabilidades de gases y minerales, se derivaron las siguientes ecuaciones geotermométricas donde T está dada en °K,  $X_i$  es la fracción molar de cada gas y  $Kh_i$  es la constante de la ley de Henry. La fracción molar  $X_i$  de cada gas se calculó de

$$X_i = \left( \frac{100}{YX_s(\%)_i} + \frac{100}{(\%)_i} \right)^{-1}$$

donde Y es la razón molar gas/vapor,  $X_s$  es la fracción de vapor y  $(\%)_i$  es el porcentaje molar de cada gas en base a medidas secas. De los gases analizados, sólo NH<sub>3</sub> particiona significativamente en la salmuera separada, con una concentración promedio de 20 ppm en 1979. Por consiguiente, sólo  $X_{NH_3}$  fue corregido por la cantidad de gas en la salmuera.

Las constantes de la Ley de Henry (para agua pura) utilizadas en los geotermómetros de gas se derivaron directamente de datos experimentales

\* (1) Fischer-Tropsch: Basada en la reacción de Fischer-Tropsch,

$$\log X_{CH_4} - 4 \log X_{H_2} - \log X_{CO_2} = -21.78 + 13419/T + 4 \log Kh_{H_2} + \log Kh_{CO_2} - \log Kh_{CH_4}$$

(2) Hidrógeno: Basado en la disociación de agua y C + O<sub>2</sub> = CO<sub>2</sub>,

$$\log X_{H_2} + 1/2 \log X_{CO_2} = 8.11 - 4501/T - \log Kh_{H_2} - 1/2 \log Kh_{CO_2}$$

(3) Amoníaco: Basado en la disociación del amoníaco,

$$1/2 \log X_{N_2} + 3/2 \log X_{H_2} - \log X_{NH_3} = 5.75 - 2618/T + \log Kh_{NH_3} - 1/2 \log Kh_{N_2} - 3/2 \log Kh_{H_2}$$

(4) Sulfuro de hidrógeno: Basado en la fugacidad del azufre controlada por la pirita-pirrotita y en la fugacidad de oxígeno controlada por el carbono libre y CO<sub>2</sub>,

$$\log X_{H_2S} + 1/6 \log X_{CO_2} = 10.58 - 5071.8/T$$

(Himmenblau, 1960; Ellis y Golding, 1963; Kozintseva, 1964; y Haas, 1977). Estas constantes se han ajustado a las siguientes ecuaciones

$$\begin{aligned}\log K_{hCO_2} &= 5.31328 - 0.00306T \\ \log K_{hH_2} &= 7.34835 - 0.00563T \\ \log K_{hCH_4} &= 7.35698 - 0.00590T \\ \log K_{hH_2S} &= 4.00871 - 0.00142T \\ \log K_{hNH_3} &= -0.21173 - 0.00488T \\ \log K_{hN_2} &= 7.56180 - 0.00567T\end{aligned}$$

El uso de estas ecuaciones disminuirá levemente las temperaturas geotermométricas calculadas. Si se conoce la salinidad de la salmuera, las constantes de la Ley de Henry pueden corregirse por salinidad (salting-out effect), la que disminuye la solubilidad del gas con el aumento de la salinidad. A cualquier temperatura, el efecto de la salinidad sobre los gases más comunes es casi igual (Ellis y Mahon, 1977). La corrección de  $K_{h_i}$  para una solución 0.25 M de NaCl (que se aproximaría a la salmuera de Cerro Prieto), incrementaría en 1 a 5°C las temperaturas calculadas del geotermómetro de gas.

#### FUGACIDADES DEL YACIMIENTO

Dado que se encontró que el carbón es ubicuo en partículas diminutas en el yacimiento (Barker y Elders, 1979), se probó la reacción entre carbono libre y dióxido de carbono como un posible regulador (buffer) de la fugacidad del oxígeno. La fugacidad del oxígeno,  $f_{O_2}$ , como función de la temperatura en fase líquida, está dada por  $\log f_{O_2} = -0.044 - 20590.16T + \log K_{hCO_2} + \log X_{CO_2}$ . Utilizando la composición del gas y la temperatura dada por el geotermómetro de NaKCa de varios pozos, se obtuvo una fugacidad de oxígeno de  $10^{-35.3}$ . Asumiendo que la presión parcial de  $H_2$  está controlada por la disociación del agua a una fugacidad del oxígeno determinada por el regulador C-CO<sub>2</sub>, se derivó la siguiente ecuación para el cambio de la fugacidad de oxígeno con el contenido de  $H_2$  y con la temperatura:

$$\log f_{O_2} = 16.21 - 29592/T - 2 \log K_H - 2 \log X_{H_2}.$$

Sustituyendo el contenido real de  $H_2$  de los pozos, se obtuvo una fugacidad del oxígeno muy cercana al valor obtenido para el regulador C-CO<sub>2</sub>. Esto implica que la reacción entre C-CO<sub>2</sub> controla la fugacidad del oxígeno, y que la disociación del agua está regulada por una fugacidad de oxígeno externa.

Se calculó la fugacidad del azufre,  $f_{S_2}$ , basada en la reacción de azufre e hidrógeno, utilizando los controles para presión parcial de hidrógeno mencionados más arriba. Se derivó la ecuación

$$\log f_{S_2} = f(T) + 2 \log X_{H_2S} + \log X_{CO_2}$$

donde  $f(T)$  es una función de la temperatura (que incorpora las constantes de la Ley de Henry para  $H_2S$  y  $CO_2$ ), y  $X_{H_2S}$  y  $X_{CO_2}$  son las fracciones molares promedio de esos gases. A 280°C, la fugacidad promedio del azufre calculada más arriba concuerda con la fugacidad del azufre calculada del regulador pirita-pirrotita, con  $f_{S_2} = 10^{-12.6}$ . Tanto la pirita como la pirrotita se encuentran presentes en el yacimiento de Cerro Prieto (Elders y otros, 1978) y parece que la fugacidad del azufre está regulada por este equilibrio.

#### DISCUSION DE GEOTERMOMETROS

En la Table 2 se dan las temperaturas calculadas con estos nuevos geotermómetros de gas. De los cuatro, el geotermómetro de Fischer-Tropsch indica las temperaturas más elevadas, arriba de 343°C para el pozo M-21A. Las temperaturas calculadas aumentan del noroeste al sudeste a través del campo antiguo (Figura 1A). La temperatura máxima del geotermómetro concuerda bien con una temperatura medida de alrededor de 340°C en el M-53, M-102 y otros pozos más profundos al sudeste. El geotermómetro Fischer-Tropsch refleja, aparentemente, la temperatura máxima en el yacimiento. El reequilibrio de este geotermómetro debe ser muy lento y no muestra efectos de enfriamiento indicados por otros parámetros químicos (Truesdell y otros, 1981).

El geotermómetro de hidrógeno muestra la misma configuración general que el de Fischer-Tropsch pero indica temperaturas alrededor de 30°C más bajas (Figura 1B). Considerando que los dos componentes del geotermómetro de hidrógeno,  $H_2$  y  $CO_2$ , también se utilizan en el geotermómetro de Fischer-Tropsch, se puede asumir que las reacciones involucradas en el equilibrio de  $H_2$  y  $CO_2$  ocurren más rápidamente que aquellas involucrando  $CH_4$ .

Los geotermómetros de  $H_2S$  y NaKCa muestran configuraciones parecidas, con altas temperaturas (290°C) alrededor del M-19A y M-25, y bajas temperaturas (270°C) alrededor del M-20 (Figura 1C y 1D). Dado que el geotermómetro de NaKCa se equilibra rápidamente y da buenas estimaciones de la temperatura del yacimiento cerca del fondo de los pozos (Truesdell y otros, 1981), se puede asumir que el geotermómetro de  $H_2S$  también se equilibra rápidamente y refleja las temperaturas del yacimiento cerca del fondo de los pozos.

El tiempo de equilibrio para el geotermómetro de  $NH_3$  parece ser intermedio entre los geotermómetros de Fischer-Tropsch y de  $H_2S$ . Las temperaturas predichas son intermedias, y la configuración espacial es intermedia entre la configuración bandeada de las temperaturas de Fischer-Tropsch y la configuración más circular de las temperaturas de  $H_2S$  (Figura 1E). La comparación se nota más claramente

utilizando la distribución de temperatura de NaKCa en lugar de la de H<sub>2</sub>S.

#### DISTRIBUCION DE GASES

No todos los procesos que controlan la composición de los gases en el yacimiento dependen de la temperatura. La composición también puede reflejar procesos tales como la recarga o la presencia de un fluido de dos fases. El gas total en el fluido del yacimiento (Figura 2A) muestra la misma distribución general que las temperaturas de Fischer-Tropsch. Los valores son más elevados hacia el este y decrecen hacia el oeste, pero el gas total muestra una inversión sobre el borde occidental. La inversión se debe probablemente al agua meteórica que se infiltra desde el oeste que contiene gases disueltos tales como N<sub>2</sub>, Ar, y O<sub>2</sub>. Esto está respaldado por los porcentajes más elevados de N<sub>2</sub> encontrados al oeste (Figura 2B). Basándonos en las reacciones utilizadas en el geotermómetro de NH<sub>3</sub>, el equilibrio entre N<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub> requerirá un incremento del NH<sub>3</sub> cuando aumenta N<sub>2</sub>. En la Figura 2C puede verse tal incremento en NH<sub>3</sub>. El lóbulo en el diagrama de N<sub>2</sub> alrededor de los pozos M-5, M-26 y M-31 puede indicar infiltración de agua meteórica rica en N<sub>2</sub> desde un acuífero superior. El diagrama de NH<sub>3</sub> no muestra esta característica, reflejando probablemente un largo tiempo de equilibrio para el N<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub>.

El diagrama de CO<sub>2</sub> (Figura 2D) muestra un bajo centrado alrededor de los pozos vecinos al lóbulo observado en el diagrama de N<sub>2</sub>. La

reducción en CO<sub>2</sub> resulta, probablemente, de la desgasificación del fluido del yacimiento debido a una pequeña zona de fluido de 2 fases. (Grant et al., 1981). Los gases migrarían preferentemente hacia arriba y hacia el oeste a medida que el agua migra hacia abajo y hacia el este. La explotación de esta zona resultaría en una rápida desgasificación. Un fluido de dos fases es inestable en Cerro Prieto y resulta en la entrada de agua más fría para suprimir la región de dos fases. En este caso, el agua fría fue probablemente meteórica como lo indica el incremento de N<sub>2</sub> en esta región.

#### RESUMEN

Los geotermómetros de gas y la distribución espacial de gases en el yacimiento de Cerro Prieto reflejan las condiciones del yacimiento. Como en el caso de los geotermómetros de sílice y NaKCa, los geotermómetros de gas tienen tiempos de equilibrio que varían ampliamente. Esto permite que se obtenga diferente información de cada uno de los geotermómetros; por ejemplo, el geotermómetro de Fisher-Tropsch puede usarse para estimar la temperatura máxima en el yacimiento y el geotermómetro de H<sub>2</sub>S puede estimar la temperatura de fondo de pozo.

En la distribución espacial de gases pueden verse cambios recientes en el yacimiento. Es evidente el flujo de agua meteórica del oeste o del noroeste hacia el yacimiento. También puede detectarse desgasificación en la parte central del campo debido al fluido de dos fases.