

# RELATIONSHIP BETWEEN WATER CHEMISTRY AND SEDIMENT MINERALOGY IN THE CERRO PRIETO GEOTHERMAL FIELD: A PRELIMINARY REPORT

J. N. Valette-Silver

Centre de Recherches de Sédimentologie Marine de Perpignan  
Université de Perpignan  
Perpignan, France

and

J. M. Thompson and J. W. Ball

U.S. Geological Survey  
Menlo Park, California, U.S.A.

## ABSTRACT

The chemical compositions of waters collected from the Cerro Prieto geothermal production wells and hydrothermal emanations are different. Compared to the Cerro Prieto well waters, the surficial waters generally contain significantly less potassium, slightly less calcium and chloride, and significantly more magnesium and sulfate.

In comparison to the unaltered sediments, the changes in the mineralogy of the altered sediments appear to be controlled by the type of emanation (well, spring, mud pot, "geyser", fumarole, or cold pool). However, an increase in quartz and potassium feldspar percentages seems to be characteristic of the majority of the sediments in contact with geothermal fluids.

Here, we report on preliminary attempts to model the chemical processes occurring in the Cerro Prieto geothermal field using chemical equilibrium calculations. For this purpose we utilized the chemical compositions of thermal waters (well and surficial emanation) as input data to make calculations with SOLMNEQ and WATEQ2 computer programs. We then predict the theoretical mineral composition of altered sediments and compare it to the mineralogy actually observed in the solid samples. The interpretation of the similarities and discrepancies noted between predicted and observed mineralogies will lead to a better understanding of rock-water interactions at Cerro Prieto and especially to evaluate the influence of fluid chemistry on the sediments in the past decade.

## INTRODUCTION

Since 1960, more than 81 geothermal wells, ranging in depth from 1.5 to 3.5 km, have been drilled in the Cerro Prieto Geothermal Field. Mañón et al. (1977) published locations, lithologies, and chemical analyses for all wells completed prior to 1977. Chemical compositions for all wells studied after 1977 are reported by Fausto et al. (1979 and 1981). In 1977 under the auspices of the Comisión Federal de Electricidad

- Department of Energy (CFE-DOE) agreement, U.S. Geological Survey personnel began extensive sampling of the production well waters yearly. Concurrently, personnel from the Institute of Geophysics and Planetary Physics at the University of California, Riverside (IGPP-UCR) began extensive studies of several hundred core and cuttings samples from approximately 50 wells (Elders et al., 1978a, 1978b, and 1979, and 1981).

Mercado (1968) published chemical analyses of some hydrothermal emanations then observed in the Cerro Prieto region. In 1979, the IGPP-UCR group began detailed examination of the hydrothermal emanations (Valette and Patiño, 1979; Valette-Silver et al., 1981) located west of the production field (figure 1). The study included 163 fluid samples and 120 altered and unaltered sediment samples collected from inside the orifices and from approximately two meters away from the orifices. All samples were analyzed by various published procedures (Watson, 1978; Elders et al., 1978a, 1978b, and 1979; Valette and Patiño, 1979; Skougstad et al., 1979; and Valette-Silver et al., 1981).

Until recently, interpretations of the fluid chemistry have been made without consideration of the chemistry and mineralogy of the country rocks and sediments. Here, the interaction of the two systems is used in an attempt to model the chemical processes occurring in the Cerro Prieto Geothermal Field. For this purpose the chemical composition of the geothermal waters (wells and surficial emanations sampled in 1979) is utilized as basic data to equilibrium calculations. These calculations allow prediction of the sediment mineralogy associated with the thermal waters. Assuming the validity of calculations, the similarities and differences between the observed and predicted altered sediment mineralogy are indicative of the active chemical processes occurring in the geothermal field.

## Methodology

To calculate the theoretical mineralogy of the altered sediments associated with the different categories of thermal waters (wells, hot springs, mud pots, "geysers", fumaroles, and

cold pools) two computer programs were used - SOLMNEQ (Kharaka and Barnes, 1973) and WATEQ2 (Truesdell and Jones, 1974; Plummer et al., 1976; Ball et al., 1979 and 1980). Both computer programs are able to calculate whether the water is supersaturated, undersaturated, or in equilibrium with respect to a given mineral at a given temperature.

The computer programs calculate activity products (AP) for various chemical species dissolved in the thermal water and compare them to equilibrium constants for various minerals at given temperatures (KT). If for a mineral the  $\log(AP/KT)$  is positive, then the thermal water is supersaturated with respect to that mineral and it should be precipitating out of solution. If the  $\log(AP/KT)$  is negative, then the thermal water is undersaturated with respect to that mineral and it should be dissolving into solution. If the  $\log(AP/KT)$  is zero, then the mineral and solution are in equilibrium. Because the limitations of each computer program are different, a brief description of both follows below.

#### SOLMNEQ

SOLMNEQ (Kharaka and Barnes, 1973) was written to calculate the equilibrium distribution of the more common chemical species in aqueous solution. The equilibrium distribution of some 162 chemical species and the reaction state with respect to 158 solid phases can be calculated. SOLMNEQ also calculates the Gibbs free energy difference ( $\Delta G_{diff} = \Delta G$ ) which is the difference between the actual and the equilibrium state. For a given reaction occurring at specified temperature and pressure,  $\Delta G_{diff}$  is calculated in kilocalories from the expression  $\Delta G_{diff} = RT \ln(AP/K)$  where AP is the activity product and K is the equilibrium constant. Data used by the computer program include pH, Eh, density, temperature, and chemical composition of the water. SOLMNEQ can calculate equilibrium distributions from 0° to 350°C. Kharaka (oral communication, 1981) just revised the 1973 original version of SOLMNEQ introducing newly published thermodynamic data, thus significantly increasing the accuracy of the calculations.

#### WATEQ2

WATEQ2 computer program performs essentially the same calculations as SOLMNEQ does and uses the same input data. The thermodynamic data used by WATEQ2 has been extensively evaluated and revised (Ball et al., 1979 and 1980) since publication of the original WATEQ (Truesdell and Jones, 1974). Several metals and ligands have been added to the original version by Ball et al. (1980) so that WATEQ2 now calculates the equilibrium distribution of 220 aqueous species and the solubility indices [ $SI = \log(AP/K_{sp})$ ] for 309 different solid phases (where AP is the activity product and  $K_{sp}$  is the thermodynamic equilibrium constant at the measured water temperature). The equilibrium constants in WATEQ2 are corrected by either the Van't Hoff equation or by a mathematical expression based on an empirical relationship between  $\log(K_{sp})$  and

temperature. Equilibrium constants are not corrected beyond 100°C and 1 bar pressure thus limiting WATEQ2's usefulness to temperatures less than 100°C.

Although the quality of the thermodynamic data used in the programs appears to be equivalent, the programmers of SOLMNEQ and WATEQ2 did not always use the same sources. Thus, the differences in the thermodynamic data along with differences in programming may influence the results of the calculations. Therefore, we have used, whenever possible, both SOLMNEQ and WATEQ2 to predict the mineralogy of the altered sediments. However, for temperatures >100°C, only SOLMNEQ was used.

Another problem affecting the accuracy of theoretical calculations is the completeness and quality of the chemical data. The chemical analyses reported here are reasonably complete (tables 1 and 2) and the quality of all the analyses is equivalent. The methods used for the surficial emanations include instrumental neutron activation analysis (INAA), atomic absorption spectrometry, atomic emission spectrometry, and volumetric analysis. In the wells aluminum was determined by emission spectrometry in a direct current, argon plasma instead of by INAA, and pH,  $NH_3$ , and  $SO_4^{2-}$  were determined on site rather than in the laboratory.

#### Summary of previous results

Most data used in this report were obtained from previous studies (i.e., Elders et al., 1978a, 1978b, and 1981; Valette and Patiño, 1979; Valette-Silver et al., 1981). Therefore we shall review only the pertinent features of the fluid chemistry and of the sediment mineralogy.

#### WATER CHEMISTRY

##### Chemistry of surficial waters

The hydrothermal manifestations located in the west of the producing geothermal field can be classified into the following five different categories (table 1):

1. Hot springs--temperatures near 90°C, pH values ranging between 6.5 and 8.0, Eh values between -25 and +100 mV, salinities near 15 g/kg, low sulfate and aluminum concentrations and moderate silica concentrations (mean of ~40 samples).

2. Mud pots--temperatures between 90° and 100°C, pH values less than 8, negative Eh values, salinities typically less than 5 g/kg, but sometimes approaching 15 g/kg, high sulfate and low silica concentrations (mean of ~30 samples).

3. "Geyser"--temperatures close to 100°C, pH values near 2, positive Eh measurements, salinities generally less than 2 g/kg, high silica and aluminum concentrations, and low Na/K weight ratio (mean of ~15 samples).

4. Fumaroles--two temperature ranges, one near 45°C, the other between 80° and 100°C, pH of

fluid condensates from 3 to 8, negative Eh values, salinities less than 1 g/kg, sulfate and chloride concentrations near 500 and 100 mg/kg, respectively (mean of ~30 samples).

5. Pools--temperatures less than 45°C, pH ranging from 1 to 5, negative Eh values, salinities approaching 30 g/kg, and high sulfate concentrations (mean of ~45 samples).

The chemistry of the surficial thermal waters show considerable variation between categories but can be considered homogenous within each category of discharge; however, there are only slight variations in silica, magnesium, bicarbonate, and sulfate concentrations (Valette and Patiño, 1979). We have used the chemical compositions of spring N29, mud pot N21, "geyser" N46, fumarolic condensate N12C, and cold pool N5 to make equilibrium calculations because the chemistries of these emanations are representative of each category (table 1).

#### Chemistry of the well waters

The chemical compositions of the well waters from the Cerro Prieto I geothermal field (the original production field) are essentially homogeneous (table 2). This is illustrated by Schoeller diagrams on north-south and west-east cross sections (figure 2a and b). The pH of condensed flashed brine varies between 6 and 8. The Na-K-Ca geothermometer (Fournier and Truesdell, 1973) indicates a maximum subsurface temperature of 290°C in the production aquifer(s) of Cerro Prieto I. Compared to seawater the flashed Cerro Prieto brine has a lower salinity (~15 g/kg) with exceedingly low magnesium, sulfate and bicarbonate concentrations and with elevated potassium, lithium, boron, ammonia, and silica concentrations (Mañón et al., 1977; Truesdell et al., 1981; J.M. Thompson, unpublished data, 1979). Because well M-5, located in the original part of the production field, is still one of the best producers and its chemical composition is representative of the Cerro Prieto I field (figure 1), we have used its chemistry as input data to SOLMNEQ and WATEQ2.

Compared to the well waters, the chemical analyses of the surficial emanations, particularly the hot springs, indicate that the emanations have generally less potassium, calcium, and chloride and have more magnesium and sulfate. These changes are attributed to mixing of hydrothermal and meteoric ground waters and to rock-water interaction during ascent of the thermal fluids (Valette and Patiño, 1979; and Elders et al., 1979).

#### SEDIMENT MINERALOGY

##### Altered sediment mineralogy in the surface emanations

In comparison to unaltered sediments, the hydrothermally altered sediments usually show formation of quartz, amorphous silica, plagioclase (albite), potassium feldspar

(adularia), and pyrite, as well as depletion of calcite, dolomite and, frequently, gypsum (table 3). These results were obtained from X-ray diffraction, thin section, electron microscope, and scanning electron microscope studies. However, the mineralogy of the altered sediments appears to be controlled by the type of surface emanation. Table 3 shows the sediment mineralogy of hot spring N29, mud pot N21, "geyser" N46, fumarole N12C, and cold pool N5.

##### Well mineralogy

From X-Ray diffraction analyses and thin sections, Elders et al. (1978a, 1978b, and 1979) have reported gradational changes in well mineralogy from top to bottom as a function of increasing temperature and, for the sandstone, have divided these changes into four temperature-dependent mineral assemblages:

Montmorillonite-kaolinite zone (25° to 150°-180°C)

Illite-chlorite zone (180° to 230°C)

Calc-aluminum silicate zone (230° to 315°C)  
(epidote, wairakite, prehnite, and actinolite)

Biotite-stilpnomelane zone (315° to 350°C).

In well M-5 the thermal gradient is especially steep in the last 400m - from a measured 180°C at 800m to 290°C at 1250m depth. As the temperature in the well increases, modifications of the mineralogy in the surrounding rocks are observed. These changes follow those described by Elders et al. (1978a, 1978b, and 1981). In addition to temperature effects, Elders studies (Elders et al, 1978a, 1978b, and 1981) indicate that mineralogical variations appear to be a function of intrinsic permeability of the rock, thus, as a function of the sediment grain size. Usually the same mineral zone occurs in the sandstone at a lower temperature than in the shale and the last two mineral assemblages observed in the sandstone at high temperature are generally absent in the shale. Consequently, Elders et al. (1978b and 1981) considers the reactions occurring in the sandstone are more symptomatic of the reservoir conditions than those occurring in the shale. The differences between the sandstone and shale mineralogy in well M-5 near the bottom of the well are shown in figure 3a and 3b and in table 3. The shale mineralogy is typical of the illite-chlorite zone; whereas, the sandstone mineralogy is characteristic of the calc-aluminum silicate zone.

The comparison of mineralogy in the altered sediments collected from the wells (~2500 samples) and from the surficial emanations (~120 samples), especially in the hot springs, show some similarities: in general, an increase in quartz and feldspar abundances with subsequent disappearance of montmorillonite, kaolinite, dolomite, and calcite. Chlorite, absent in the surficial sediments, is often associated with illite in the well mineralogy. The progressive changes noted for the wells are spread over the temperature range 150° to 350°C; whereas, the changes for the surficial emanations occur <100°C.

## DISCUSSION OF RESULTS

The results of the theoretical calculations along with the minerals actually observed in the altered sediments are presented in table 4 for the surficial emanations and in table 5 for well M-5. There are slight differences obtained between the results obtained by SOLMNEQ and WATEQ2 which probably reflect the influence of the variations in the thermodynamic constants used. The value of  $\log(AP/KT)$  is usually 10 percent higher for SOLMNEQ calculation than for the WATEQ2 calculation; for example, from cold pool N5 we obtained: quartz 2/1.6, albite 11/9.9, adularia -9/-8.3, kaolinite -11/-10, anhydrite 0.7/0.56, respectively. For our purposes we are mainly concerned about the sign of  $\log(AP/KT)$  because this gives the nature of the chemical process involved, dissolution or precipitation. As can be seen from tables 4 and 5, the sign of  $\log(AP/KT)$  of the various minerals using SOLMNEQ and WATEQ2 is generally concordant (80 out of 84 pairs). There is total agreement in sign of  $\log(AP/KT)$  for emanations N46, N12C and N5 and for well M-5 (when the calculation was made at 25°C). The agreement appears to be best for the low temperature calculations (~25°C) and probably reflects the greater similarity of the thermodynamic constants used in both programs.

The four discrepancies noted in the results are found in the surficial emanations from spring N29 (plagioclase, potassium feldspar, and illite) and from mud pot N21 (quartz). At Cerro Prieto, when opposite signs are found in the  $\log(AP/KT)$  calculated for the same mineral, generally SOLMNEQ calculations match the mineralogy of the altered sediments better than WATEQ2 does; however, further investigation of this problem is necessary. Because the discrepancies imply antagonistic phenomena for a particular mineral and because we cannot presently explain them, we have not included these data in the discussion below. The results of the SOLMNEQ and WATEQ2 calculations are generally quite consistent; indicating that the differences in the thermodynamic constants used does not strongly affect the sign of  $\log(AP/KT)$  nor the predicted behavior of a mineral.

Another problem that can affect the results of the theoretical calculations is that of missing chemical constituents. In the surficial emanations, for example, minor components such as boron, fluoride, ammonia, and gas concentrations have not been routinely determined. The chemical analyses of the production wells are slightly more complete and some gas data for the production wells have been reported (Nehring and Fausto, 1978; Nehring and D'Amore, this vol.). We have not systematically investigated the effect of missing data items in this preliminary report. If a missing chemical component is critical to a predicted state of some mineral, no prediction is reported; however, if the missing component is deemed noncritical, then a prediction is reported.

Comparison between observed and predicted mineralogy of altered sediments

## Surficial emanations

In the surficial emanations two patterns emerge from comparing the predicted and observed mineralogy (table 4): those having a good agreement between observed and predicted mineral behavior and those indicating some discrepancies in agreement. In the former category are included cold pool N5 and hot spring N29. The good agreement between predicted and observed mineral behavior suggests that the water and local sediment have had sufficient time to react, implying either that the water chemistry has not changed significantly in the recent past (preceding the 1979 collection) or that the chemical kinetics are rapid. The first explanation is preferred.

The latter category is exemplified by the "geyser" N46, the mud pot N21, and the fumarolic condensate N12C. Here, discrepancies between predicted and observed behavior are noted for plagioclase, potassium feldspar, and alunite in the "geyser", plagioclase, illite, and montmorillonite in the mud pot, and plagioclase, potassium feldspar, and anhydrite for the fumarole, implying that some of the predicted reactions have not occurred as expected. This suggests that the water chemistry has changed recently and that the sediments have retained the mineralogy corresponding to an earlier state or that the chemical kinetics are slow. Here, the first explanation is also preferred. The difference noted in the samples for plagioclase, potassium feldspar, montmorillonite and illite may be explained by chemical changes, especially in the silica, aluminum, calcium, and potassium concentrations.

The differences between the concordant samples (N5 and N29) and the discordant ones (N46, N21, and N12C) cannot be explained simply by problems with precision or completeness of data. Both data sets are of equal quality and are missing the same components.

## Well M-5

In the interpretation of results obtained from this well, we will not only compare the predicted and observed mineralogy as we did for the surficial emanations, but we will also try to determine the influence of temperature and of granulometric variations (Elders et al., 1978b) on the calculations.

In well M-5 the water was initially in the aquifer at a temperature near 280°C; it is flashed in the well to 160°C, the separator temperature; finally it is withdrawn, cooled to 25°C and sampled. The computer program SOLMNEQ was used at each of these temperatures to calculate the  $\log(AP/KT)$  (table 5). Because of its temperature limitations, WATEQ2 was not used for calculations at 160°C and 280°C; hence, there is no check on the consistency of the calculations made by the computer program SOLMNEQ at these temperatures. Elders et al. (1978b) have observed variations in the mineral assemblages from shale to sandstone in the production wells at Cerro Prieto. Therefore,

differences between the observed and predicted mineral behavior will be examined here for any granulometric effect.

When the SOLMNEQ and WATEQ2 calculations are made at 25°C, the temperature measured in the well at 9 meters depth, the comparison of the predicted mineral composition to the observed mineralogy of the bulk sediments collected at 9 meters indicates discrepancies for more than half of the studied minerals. This indicates that the water reacting with the sediments at 9 meters and at 25°C is substantially different from that collected in the well separator and supports the hypothesis that the hydrothermal fluid has been diluted during its ascent, probably by meteoric water. Unfortunately, only the bulk mineralogy of altered sediment is available; no comparison with either the sandstone or shale observed mineral composition is possible.

At 160°C, the temperature measured at 800 meters in the well, SOLMNEQ predicts the dissolution of all minerals present in the altered sediments; however, four discrepancies between the observed and predicted mineralogy are noted for both sandstone and shale. In the well sediments at 800 meters, the percentage of quartz, potassium feldspar, calcite, and chlorite increases in the sandstone and the percentage of quartz, illite, chlorite, and anhydrite increases in the shale.

At 280°C, the temperature measured at 1250 meters depth in the well, the SOLMNEQ calculations indicate that most of the minerals present in the original sediment, except chlorite should be dissolving. The predicted mineralogy agrees with the observed shale mineralogy (2 discrepancies) better than with the observed sandstone mineralogy (6 discrepancies) collected from the well bottom. Quartz and illite, which are predicted to be undersaturated, are precipitating in shales. Quartz, plagioclase, potassium feldspar, dolomite, chlorite, and zeolite are predicted to be dissolving when, in fact, their percentages are increasing in the altered sandstones. Chlorite, which is predicted to be present in both shale and sandstone, is observed only in the shale and is absent from the sandstone.

From the results obtained at the three temperatures, the best match between the observed and calculated mineral behavior is found for the shale at 280°C, indicating that the chemical composition of the waters sampled from the well is similar to that which has left its "signature" on the bottom sediments. However, some discrepancies exist, in particular, quartz is predicted to be undersaturated when it is actually precipitating in the sediments. This may indicate a problem in the sampling of the water because silica may have been lost onto the well bore or in the separator between the well bottom and the sampling point. The precipitation of silica may also remove aluminum and potassium ions. If so, then the predictions of chlorite, plagioclase, potassium feldspar, and illite behavior may also be affected.

The calculations made at 25°C show that cooling effects alone cannot explain the numerous discrepancies observed in this case. It suggests that mixing processes have occurred between the thermal water and another type of water (probably near surface meteoric water) as the fluid migrates from a depth of 1250 meters to the surface. Elders et al. (1978b, 1979, and 1981) have indicated that the sandstones respond to changes in temperature more completely than the shales do. Here, the shale mineralogy matches the predicted mineralogy better than the sandstone mineralogy does. Obviously, this difference in conclusions between Elders et al. (1978a and 1978b) and our results must be reconciled.

## CONCLUSIONS

In this preliminary report, the observed mineralogies of the altered sediments from hydrothermal emanations (five types) and from a production well have been compared to predicted mineralogies obtained using the computer programs SOLMNEQ and WATEQ2. In the examples discussed, the correlation between the predicted and observed mineralogy are dependent on the type of emanation: the minerals observed in hot spring N29 and cold pool N5 are in good agreement with the minerals predicted. For well M-5, "geyser" N46, the fumarolic condensate N12C, and mud pot N21, several discrepancies were found between the observed and the predicted mineralogy. We propose that in the altered sediments the behavior of the minerals carries the "signature" of the chemical composition of water in contact with them. Thus, a correlation between the observed and predicted mineralogy indicates that the water has had sufficient time to react with the sediments and implies that relatively slow changes in the water chemistry are occurring over time. Where there is discordance between the observed and predicted mineralogy, we propose that the altered sediments have retained the chemical "signature" of a previous water in contact with them, implying the existence of recent changes in the fluid chemistry. These changes are probably due to mixing processes. This interpretation is based on a small sample data set and must be considered tentative. These preliminary results indicate that the procedure is potentially useful in following and evaluating the chemical process occurring at the Cerro Prieto geothermal field in the recent past.

## ACKNOWLEDGMENTS

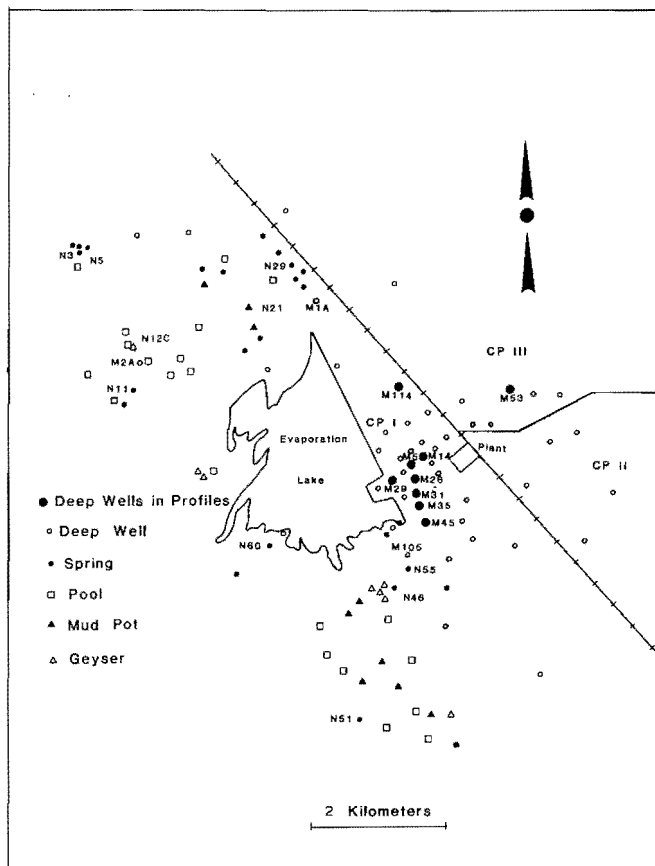
We especially thank Y. Kharaka, U.S. Geological Survey, for his help with the computer program SOLMNEQ and its data interpretation. We thank P. Silvers and others at Scripps Institution of Oceanography for assisting in the editing of this manuscript. We also thank M. Lippmann and R. Zelwer for their editorial assistance and patience. This study received financial support from U.S. Department of Energy, the French Centre National de la Recherche Scientifique, and the U.S. Geological Survey.

# REFERENCES

- Ball, J.W., Jenne, E.A., and Nordstrom, D.K., 1979. WATEQ2-a computerized chemical model for trace and major element speciation and mineral equilibria of natural waters, in Jenne, E.A., ed., *Chemical modeling in aqueous systems. Speciation, sorption, solubility and kinetics*: American Chemical Society Symposium Series 93, p. 815-835.
- Ball, J.W., Nordstrom, D.K., Jenne, E.A., 1980. Additional and revised thermochemical data and computer code for WATEQ2-a computerized chemical model for trace and major element speciation and mineral equilibria of natural waters: U.S. Geological Survey Water Resources Investigations 78-116, 109 p.
- Elders, W.A., Hoagland, J.R., and Olson, E.R., 1978a. Hydrothermal mineralogy and isotopic geochemistry in the Cerro Prieto Geothermal Field, Mexico, III Practical applications: Geothermal Resources Council, Transactions, 2, p. 177-180.
- Elders, W.A., Hoagland, J.R., Olson, E.R., McDowell, S.P., and Collier, P., 1978b. 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, 264 p.
- Elders, W.A., Hoagland, J.R., McDowell, S.D., and Cobo, R.J.J., 1979. Hydrothermal mineral zones in the geothermal reservoir of Cerro Prieto: Proceedings First Symposium on the Cerro Prieto Geothermal Field, Baja California, Mexico, San Diego, September 20-22, 1978, LBL report 7098, p 68-75.
- Elders, W.A., Hoagland, J.R., and Williams, A.E., 1981. Distribution of hydrothermal mineral zones in the Cerro Prieto geothermal field, Baja California, Mexico: *Geothermics*, vol 10 (3/4), p. 245-253.
- Fausto, J.J., Jiménez, M.E., and Esquer, I., 1981. Current state of the hydrothermal geochemistry studies at Cerro Prieto: Abstracts, Third Symposium on the Cerro Prieto Geothermal Field, Baja California, Mexico, March 24-26, San Francisco, CA. p 22.
- Fausto, J.J., Sánchez, A., Jiménez, M.E., Esquer, I., and Ulloa, F., 1979. Hydrothermal geochemistry of the Cerro Prieto geothermal field: Proceedings, Second Symposium on the Cerro Prieto Geothermal Field, Baja California, Mexico, 17-19 October 1979, Mexicali, Baja California, Mexico, p. 199-223.
- Fournier, R.O., and Truesdell, A.H., 1973. An empirical Na-K-Ca geothermometer for natural waters: *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol 37, p. 1255-1275.
- Kharaka, Y.K., and Barnes, I., 1973. SOLMNEQ: Solution-mineral equilibrium computations, U.S. Geological Survey Computer Cont., Report PB-215-899, 81 pp.
- Mercado, S., 1968. Localización de zonas de máxima actividad hidrotermal por medio de proporciones químicas, Campo Geotérmico Cerro Prieto, Baja California, México: Sociedad Química de México, III Congreso Mexicano de Química Pura y Aplicada, 32p.
- Mañón, A., Mazon, E., Jiménez, M., Sánchez, A., Fausto, J., and Zenizo, C., 1977. Extensive geochemical studies in the geothermal field of Cerro Prieto: Lawrence Berkeley Laboratory Report LBL 7019, 113 p.
- Nehring, N.L., and D'Amore, F., 1981. Gas chemistry and thermometry of the Cerro Prieto Geothermal Field: Proceedings, Third symposium on the Cerro Prieto Geothermal Field, Baja California, Mexico, March 24-26, 1981, San Francisco, CA. (this vol.).
- Nehring, N.L., and Fausto, J.J., 1978. Gases in steam from Cerro Prieto geothermal brines: Proceedings, First Symposium on the Cerro Prieto Geothermal Field, Baja California, Mexico, Sept. 20-22, 1978, San Diego, CA., p. 127-129.
- Plummer, L.N., Jones, B.F., and Truesdell, A. H., 1976. WATEQF, a fortran IV version of WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibrium of natural waters: U.S. Geological Survey Water Resources Investigations 76-13, 63 p.
- Skougstad, M.W., Fishman, M.J., Friedman, L.C., Erdman, D.E., and Duncan, S.S., 1979. Methods for the determination of inorganic substances in water and fluvial sediments: U.S. Geological Survey Techniques of Water Resources Investigations, Book 5, Chapter A1, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 626 p.
- Truesdell, A.H., and Jones, B.F., 1974. WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters: U.S. Geological Survey Journal of Research, V2(2), p. 233-248.
- 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: *Geothermics*, vol 10 (3/4), p 225-238.
- Valette, J.N., and Patiño, I.E., 1979. Geochemistry of the surface emissions in the Cerro Prieto Geothermal Field: Proceedings, Second Symposium on the Cerro Prieto Geothermal Field, Baja California, Mexico, Mexicali, Baja California, Mexico, October 17-19, 1979, p. 241-250.
- Valette-Silver, J.N., Patiño, I.E., Elders, W.A., Collier, P., and Hoagland, J.R., 1981. Hydrothermal alteration of sediments associated with surface emissions from the

Cerro Prieto Geothermal Field, Baja California, Mexico : Proceedings, Third Symposium on the Cerro Prieto Geothermal Field, Baja California, Mexico, March 24-26, San Francisco, CA (this vol.).

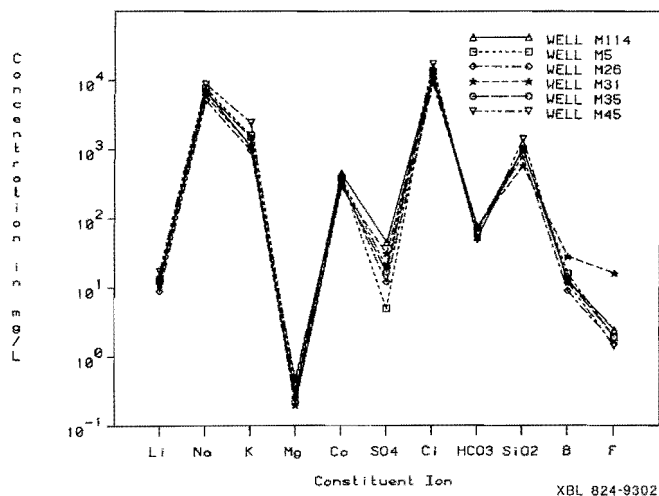
Watson, J.C., 1978. Sampling and analysis methods for geothermal fluids and gases: Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington, D.O.E. contract no. EY-76-C-06-1380, PNL-MA-572, UC-66d, 282 p.



XBL 824-9298

Figure 1. Location map of deep wells and surficial thermal features in the Cerro Prieto region.

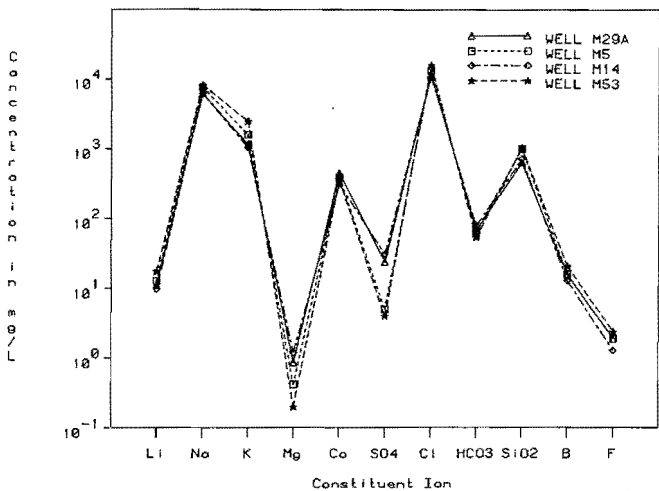
Figura 1. Mapa de localización de los pozos profundos y de los rasgos termales superficiales en la región de Cerro Prieto.



XBL 824-9302

Figure 2a. Schoeller diagram for producing wells located along a N-S section.

Figura 2a. Diagrama de Schoeller para pozos productores localizados a lo largo de una sección norte-sur.



XBL 824-9300

Figure 2b. Schoeller diagram for producing wells located along an E-W section.

Figura 2b. Diagrama de Schoeller para pozos productores localizados a lo largo de una sección oeste-este.

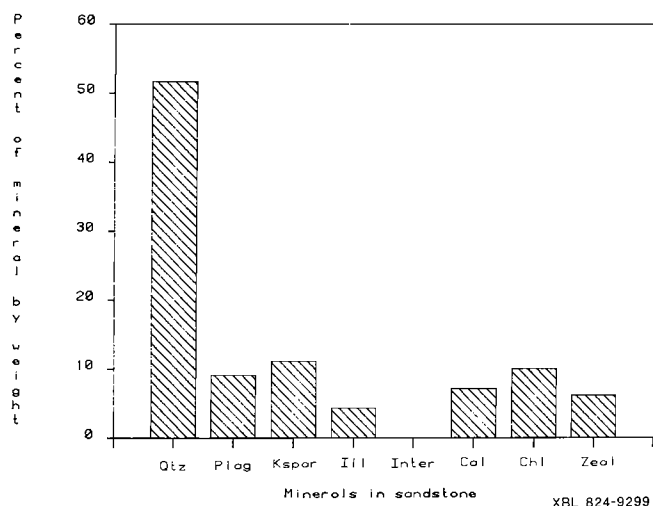


Figure 3a. Sandstone mineralogy in well M-5 at 1242 meters depth.

Figura 3a. Mineralogía de las areniscas del pozo M-5 a 1227 m de profundidad.

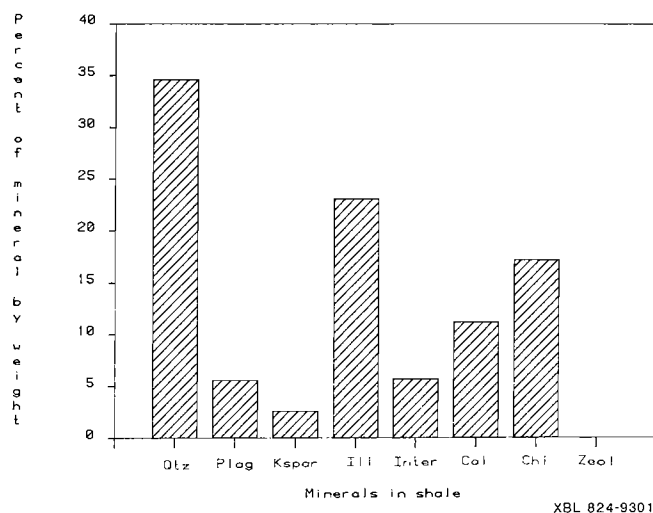


Figure 3b. Shale mineralogy in well M-5 at 1242 meters depth.

Figura 3b. Mineralogía de las lutitas del pozo M-5 a 1242 m de profundidad.

Table 1. Chemical characteristics of the different categories of water collected from the Cerro Prieto field (concentration in mg/kg, from Valette and Patiño, 1979).

Tabla 1. Características químicas de las diferentes categorías de agua recolectada en el campo de Cerro Prieto (concentraciones dadas en mg/kg, de Valette y Patiño, 1979).

| Sample No.<br>Category | N29<br>Spring | N21<br>Mud Pot | N46<br>"Geyser" | N12C<br>Fumarolic<br>Condensate | N5<br>Cold Pool |
|------------------------|---------------|----------------|-----------------|---------------------------------|-----------------|
| Temp. (C°)             | 89            | 100            | 99.5            | 90                              | 22              |
| pH                     | 7.6           | 6.8            | 2.0             | 8.5                             | 2.0             |
| Eh(mV)                 | +100          | -335           | +310            | -155                            | -400            |
| SiO <sub>2</sub>       | 73            | 30             | 400             | -*                              | 200             |
| Al                     | .034          | -              | 12.78           | .015                            | 93.5            |
| Fe                     | .35           | .2             | 117             | -                               | 53              |
| Mn                     | .13           | .04            | 1.83            | .0036                           | 1.88            |
| Ca                     | 357           | 38             | 128             | 12.2                            | 2285            |
| Mg                     | 4.6           | 2              | 72              | 4                               | 163             |
| Na                     | 5115          | 160            | 92              | 19.2                            | 953             |
| K                      | 664           | 19             | 157             | 9                               | 157             |
| Li                     | 12.4          | 2.3            | .06             | -                               | 1.5             |
| NH <sub>3</sub>        | -             | -              | 400             | -                               | 6.8             |
| HCO <sub>3</sub>       | 65            | 124            | 0               | 4                               | 0               |
| SO <sub>4</sub>        | 31            | 307            | 5088            | 501                             | 5203            |
| Cl                     | 8794          | 14             | 31              | 65                              | 1258            |
| V                      | .004          | -              | .08             | .00001                          | .17             |

\* - means constituent not determined

Table 2. Chemical composition of selected Cerro Prieto production wells (concentrations in mg/kg).

Tabla 2. Composición química de pozos productores seleccionados de Cerro Prieto (concentraciones dadas en mg/kg).

| Well Number      | M-5       | M-14      | M-26      | M-29A     | M-31     | M-35     | M-45     | M-53      | M-114    |
|------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|----------|-----------|----------|
| Date             | 30 Jan 79 | 31 Jan 79 | 31 Jan 79 | 15 May 79 | 1 Feb 79 | 1 Feb 79 | 1 Feb 79 | 16 May 79 | 2 Feb 79 |
| pH               | 7.22      | 7.11      | 5.72      | 7.38      | 7.38     | 7.16     | 6.80     | 6.36      | 7.24     |
| SiO <sub>2</sub> | 1005      | 720       | 806       | 644       | 575      | 1016     | 1420     | 1057      | 1020     |
| Al               | .17       | -*        | -         | -         | -        | .16      | -        | -         | .16      |
| Ca               | 386       | 310       | 345       | 448       | 281      | 307      | 369      | 352       | 445      |
| Mg               | .42       | 1.21      | .48       | .87       | .20      | .22      | .31      | .20       | .26      |
| Na               | 7610      | 6180      | 5080      | 6170      | 6030     | 6840     | 877      | 8180      | 6550     |
| K                | 1580      | 1040      | 956       | 1140      | 1120     | 1470     | 2450     | 2480      | 1100     |
| Li               | 12.7      | 9.7       | 8.9       | 11        | 11.2     | 13.5     | 17.2     | 17.5      | 15.0     |
| Rb               | 8.2       | 5.4       | 5.4       | -         | 6.4      | 8.2      | 12.2     | -         | 6.1      |
| Cs               | 1.1       | 0.8       | 0.8       | -         | .9       | 1.2      | 1.6      | -         | 0.6      |
| NH <sub>4</sub>  | 20.6      | 19        | 18        | 23        | 17       | 19       | 21       | 41        | 16       |
| HCO <sub>3</sub> | 66        | 79        | 73        | 69        | 76       | 73       | 50       | 54        | 53       |
| SO <sub>4</sub>  | 5         | 31        | 12        | 24        | 31       | 17       | 20       | 4         | 41       |
| Cl               | 13300     | 10900     | 9180      | 11500     | 10700    | 12400    | 17200    | 15600     | 12600    |
| F                | 1.9       | 1.3       | 1.5       | 1.9       | 1.6      | 1.9      | 1.4      | 2.4       | 2.4      |
| Br               | 42        | 31        | 27        | 34        | 35       | 37       | 45       | 42        | 40       |
| B                | 16        | 13        | 5         | 16        | 11       | 13       | 17       | 21        | 15       |
| H <sub>2</sub> S | .11       | .46       | .35       | .08       | .15      | .05      | .09      | .08       | .78      |

\* - means constituent not analyzed

Table 3. Mineralogy of various altered sediments from the Cerro Prieto I area (values in weight percent).

Tabla 3. Mineralogía de varios sedimentos alterados del área Cerro Prieto I (valores dados en por ciento en peso).

| Mineral            | Non altered<br>Sediment* | Spring<br>N29 | Mud Pot<br>N21 | Surface Emanations |                                |                 |                      | Well M-5          |                    |               |                |
|--------------------|--------------------------|---------------|----------------|--------------------|--------------------------------|-----------------|----------------------|-------------------|--------------------|---------------|----------------|
|                    |                          |               |                | "Geyser"<br>N46    | Fumarole<br>Condensate<br>N12C | Cold Pool<br>N5 | Bulk<br>Sample<br>9m | Sandstone<br>800m | Sandstone<br>1227m | Shale<br>854m | Shale<br>1242m |
| Quartz             | 28                       | 72            | 57.3           | 71.3               | 35.3                           | 34.4            | 25.6                 | 48.1              | 51.7               | 30.1          | 34.6           |
| Plagioclase        | 6.6                      | 9.6           | 9.1            | 8.4                | 7.2                            | 3.7             | 6.2                  | 6.5               | 9.2                | 3.3           | 5.6            |
| Potassium Feldspar | 7.6                      | 11.8          | 10.8           | 11.2               | 9.3                            | 6.2             | 6.1                  | 9.5               | 11.2               | 2.5           | 2.6            |
| Illite             | 9.5                      | 4.5           | -              | -                  | -                              | -               | 8.5                  | 2.8               | 4.4                | 12.3          | 23.1           |
| Interlayered       |                          |               |                |                    |                                |                 |                      |                   |                    |               |                |
| Montmorillonite    | 11.5                     | -             | -              | -                  | -                              | -               | 28.4                 | -                 | -                  | 26.1          | 5.7            |
| Montmorillonite    | 9.7                      | -             | 11.0           | -                  | -                              | -               | 7.8                  | -                 | -                  | -             | -              |
| Kaolinite          | 7.6                      | -             | 4.9            | -                  | 2.8                            | -               | 5.2                  | -                 | -                  | -             | -              |
| Calcite            | 11.6                     | 2.1           | 3.6            | -                  | -                              | -               | 9.0                  | 26.4              | 7.2                | 9.1           | 11.2           |
| Dolomite           | 2.3                      | -             | -              | -                  | -                              | -               | 3.2                  | -                 | -                  | 5.1           | -              |
| Chlorite           | -                        | -             | -              | -                  | -                              | -               | -                    | -                 | 10.1               | 9.7           | 17.2           |
| Ankerite           | -                        | -             | -              | -                  | -                              | -               | -                    | 6.7               | -                  | -             | -              |
| Zeolite            | -                        | -             | -              | -                  | -                              | -               | -                    | -                 | 6.2                | -             | -              |
| Pyrite             | -                        | 0.1           | 3.4            | 2.2                | 3.0                            | -               | -                    | -                 | -                  | .6            | -              |
| Sulfur             | -                        | -             | -              | -                  | 19.9                           | 14.5            | -                    | -                 | -                  | -             | -              |
| Anhydrite          | -                        | -             | -              | -                  | 2.4                            | 35.3            | -                    | -                 | -                  | .9            | -              |
| Gypsum             | 2.6                      | -             | -              | -                  | 20.2                           | 5.9             | -                    | -                 | -                  | -             | -              |
| Halite             | .8                       | -             | -              | -                  | -                              | -               | -                    | -                 | -                  | -             | -              |
| Sylvite            | .6                       | -             | -              | -                  | -                              | -               | -                    | -                 | -                  | -             | -              |
| Alunite            | -                        | -             | -              | 6.9                | -                              | -               | -                    | -                 | -                  | -             | -              |
| Hematite           | 1.6                      | -             | -              | -                  | -                              | -               | -                    | -                 | -                  | -             | -              |
| Total              | 100.0                    | 100.1         | 100.1          | 100.0              | 100.1                          | 100.0           | 100.0                | 100.0             | 100.0              | 100.1         | 100.6          |

\* Value calculated as the mean of 15 analyses of unaltered sediment

Table 4. Comparison between observed and predicted mineralogy of altered sediments collected from the surficial vents.

Tabla 4. Comparación entre mineralogía observada y predicha en sedimentos alterado recolectados de las manifestaciones superficiales.

| Mineral            | T=25°C         |                |                   | T=160°C          |                 |                | T=280°C |                 |                |
|--------------------|----------------|----------------|-------------------|------------------|-----------------|----------------|---------|-----------------|----------------|
|                    | S <sup>1</sup> | W <sup>2</sup> | O <sup>3</sup>    | S                | O <sup>4</sup>  | O <sup>5</sup> | S       | O <sup>6</sup>  | O <sup>7</sup> |
|                    |                |                | bulk <sup>3</sup> |                  | SS <sup>4</sup> | S <sup>5</sup> |         | SS <sup>6</sup> | S <sup>7</sup> |
| Quartz             | +8             | +              | =+9               | =-               | +               | =+             | -10     | +               | +              |
| Plagioclase        | +              | +              | =-11              | -                | =-              | -              | -       | +               | -              |
| Potassium feldspar | +              | +              | -                 | -                | +               | -              | -       | +               | -              |
| Illite             | +              | +              | -                 | -                | -               | +              | -       | -               | +              |
| Montmorillonite    | +              | +              | -                 | -                | -               | -              | -       | -               | -              |
| Kaolinite          | +              | +              | -                 | -                | -               | -              | -       | -               | -              |
| Calcite            | =-             | =-             | -                 | -                | +               | -              | -       | -               | =-             |
| Dolomite           | -              | -              | +                 | -                | -               | -              | -       | +               | -              |
| Chlorite           | -              | -              | NO <sup>11</sup>  | -                | +               | +              | +       | -               | +              |
| Zeolite            | +              | +              | NO                | -                | -               | -              | -       | +               | -              |
| Gypsum             | -              | -              | -                 | -                | -               | -              | -       | -               | -              |
| Anhydrite          | -              | NC             | NO                | -                | -               | +              | -       | -               | -              |
| Halite             | -              | -              | -                 | -                | -               | -              | -       | -               | -              |
| Alunite            | NC             | -              | NO                | NC <sup>12</sup> | NO              | NO             | NC      | NO              | NO             |

1. S = SOLMNEQ prediction
2. W = WATEQ2 prediction
3. O<sub>bulk</sub> = Observed in bulk sediment at 9m depth
4. O<sub>SS</sub> = Observed in sandstone at ~800m depth
5. O<sub>S</sub> = Observed in shale at ~800m depth
6. O<sub>SS</sub> = Observed in sandstone ~1250m depth
7. O<sub>S</sub> = Observed in shale ~1250m depth
8. + = Mineral precipitating
9. += = Mineral in approximate equilibrium, tendency to precipitate
10. - = Mineral dissolving
11. -= = Mineral in approximate equilibrium, tendency to dissolve
12. NO = Mineral not observed
13. NC = Mineral not calculated

1. S = Predicho por SOLMNEQ
2. W = Predicho por WATEQ2
3. O<sub>bulk</sub> = Observado en sedimento global a 9 m de profundidad
4. O<sub>SS</sub> = Observado en arenisca a unos 800 m de profundidad
5. O<sub>S</sub> = Observado en lutita a unos 800 m de profundidad
6. O<sub>SS</sub> = Observado en arenisca a unos 1250 m de profundidad
7. O<sub>S</sub> = Observado en lutita a unos 1250 m de profundidad
8. += = Mineral precipitando
9. += = Mineral en equilibrio aproximado, tendencia a precipitando
10. - = Mineral disolviendo
11. -= = Mineral en equilibrio aproximado, tendencia a disolver
12. NO = Mineral no observado
13. NC = Mineral no calculado

Table 5. Comparison between observed and predicted mineralogy of altered sediments collected from well M-5.

Tabla 5. Comparación entre mineralogía observada y predicha en sedimentos alterado recolectados del pozo M-5.

| Sample Number<br>Temperature | Spring N29<br>T=89°C |                 |    | Mud Pot N21<br>T=100°C |    |    | "Geyser" N46<br>T=99.5°C |    |    | Condensate N12C<br>T=90°C |                 |    | Cold Pool N5<br>T=22°C |    |                 |
|------------------------------|----------------------|-----------------|----|------------------------|----|----|--------------------------|----|----|---------------------------|-----------------|----|------------------------|----|-----------------|
|                              | S1                   | W2              | O3 | S                      | W  | O  | S                        | W  | O  | S                         | W               | O  | S                      | W  | O               |
|                              |                      |                 |    |                        |    |    |                          |    |    |                           |                 |    |                        |    |                 |
| Quartz                       | + <sup>4</sup>       | =+ <sup>5</sup> | +  | +                      | =  | +  | +                        | +  | +  | +                         | +               | +  | +                      | +  | +               |
| Plagioclase                  | +                    | - <sup>6</sup>  | +  | -                      | -  | +  | -                        | -  | +  | -                         | NC <sup>7</sup> | +  | -                      | -  | -               |
| Potassium Feldspar           | +                    | -               | +  | +                      | +  | +  | -                        | -  | +  | -                         | NC              | +  | -                      | -  | -               |
| Illite                       | +                    | -               | -  | +                      | +  | -  | -                        | -  | -  | -                         | -               | -  | -                      | -  | -               |
| Montmorillonite              | -                    | -               | -  | -                      | NC | +  | -                        | -  | -  | -                         | -               | -  | -                      | -  | -               |
| Kaolinite                    | -                    | -               | -  | -                      | -  | -  | -                        | -  | -  | -                         | -               | -  | -                      | -  | -               |
| Calcite                      | -                    | -               | -  | -                      | -  | -  | -                        | -  | -  | -                         | -               | -  | -                      | -  | -               |
| Dolomite                     | -                    | -               | -  | -                      | -  | -  | -                        | -  | -  | -                         | NC              | -  | -                      | -  | -               |
| Pyrite                       | NC                   | NC              | +  | NC                     | NC | +  | NC                       | NC | +  | NC                        | NC              | +  | NC                     | NC | NO <sup>8</sup> |
| Sulfur                       | NC                   | NC              | NO | NC                     | NC | NO | NC                       | NC | NO | NC                        | NC              | +  | NC                     | NC | +               |
| Anhydrite                    | -                    | -               | NO | -                      | -  | NO | =-                       | =- | NO | -                         | NC              | +  | =+                     | =+ | +               |
| Gypsum                       | -                    | -               | -  | -                      | -  | -  | -                        | -  | -  | -                         | NC              | +  | +                      | =+ | +               |
| Halite                       | -                    | -               | -  | -                      | -  | -  | -                        | -  | -  | -                         | -               | -  | -                      | -  | -               |
| Sylvite                      | -                    | NC              | -  | -                      | NC | -  | -                        | NC | -  | -                         | NC              | -  | -                      | NC | -               |
| Alunite                      | NC                   | -               | NO | NC                     | NC | NO | NC                       | -  | +  | -                         | NC              | NO | NC                     | -  | NO              |

S = SOLMNEQ prediction

W = WATEQ2 prediction

O = Observed mineral

+ = Mineral precipitating

= = Mineral in approximate equilibrium, + indicates tendency to precipitate, - indicates tendency to dissolve

- = Mineral dissolving

NC = Not calculated

NO = Not observed

S = Predicho por SOLMNEQ

W = Predicho por WATEQ2

O = Mineral observado

+ = Mineral precipitando

= = Mineral en equilibrio aproximado, + indica tendencia a precipitar, - indica tendencia a disolver

- = Mineral disolviendo

NC = No calculado

NO = No observado

# RELACION ENTRE LA QUIMICA DEL AGUA Y LA MINERALOGIA DE LOS SEDIMENTOS DEL CAMPO GEOTERMICO DE CERRO PRIETO

## RESUMEN

Las composiciones químicas de las aguas recolectadas de los pozos de producción geotérmica y de las emanaciones hidrotermales de Cerro Prieto son diferentes. En comparación con las aguas de los pozos, las aguas superficiales contienen significativamente menos potasio, ligeramente menos calcio y cloruro, y significativamente más magnesio y sulfato.

En comparación con los sedimentos no alterados, los cambios en la mineralogía de los sedimentos alterados parecen estar controlados por el tipo de emanación (pozo, manantial, hoya de lodo, "géiser", fumarola, o laguna fría). Sin embargo, un aumento en los porcentajes de cuarzo y feldespato potásico parece ser característico de la mayoría de los sedimentos en contacto con fluidos geotérmicos.

Presentamos aquí un informe sobre los intentos preliminares de modelar los procesos químicos que ocurren en el campo geotérmico de Cerro Prieto usando cálculos de equilibrio químico. Para dicho propósito utilizamos las composiciones químicas de las aguas termales (emanaciones superficiales y de los pozos) como datos de entrada para los programas de cómputo SOLMNEQ y WATEQ2. Luego predecimos la composición mineralógica teórica de los sedimentos alterados y la comparamos con la mineralogía observada en las muestras sólidas. La interpretación de las similitudes y discrepancias entre las mineralogías predichas y observadas conducirá a un mejor entendimiento de las interacciones roca-agua en Cerro Prieto y especialmente a una evaluación de la influencia que ha tenido la química del fluido sobre los sedimentos durante los últimos diez años.

## INTRODUCCION

Desde 1960 más de 81 pozos geotérmicos, entre 1.5 y 3.5 km de profundidad, han sido perforados en el campo geotérmico de Cerro Prieto. Mañón et al. (1977) publicaron la ubicación, litología, y análisis químicos de todos los pozos completados hasta 1977. Fausto et al. (1981 y 1979) informaron sobre las composiciones químicas de todos los pozos estudiados después de 1977. En 1977, bajo los auspicios del acuerdo entre la Comisión Federal de Electricidad (CFE) y el Departamento de Energía (DOE), el personal del U.S. Geological Survey de Menlo Park, California, comenzó un extensivo muestreo anual de los pozos bajo producción. Al mismo tiempo, el personal del Institute of Geophysics and Planetary Physics de la Universidad de California, Riverside (IGPP-UCR) inició estudios extensivos de varios cientos de muestras de núcleos y recortes obtenidos de

aproximadamente 50 pozos (Elders et al., 1978a, 1978b, 1979 y 1981).

Mercado (1968) publicó análisis químicos de algunas emanaciones hidrotermales observadas en aquel entonces en la región de Cerro Prieto. En 1979 el grupo de IGPP-UCR comenzó un examen detallado de las emanaciones hidrotermales (Valette y Patiño, 1979; Valette-Silver et al., 1981) localizadas al oeste del campo bajo producción (Figura 1). Ese estudio incluyó 163 muestras de fluidos y 120 muestras de sedimentos alterados y no alterados recolectados dentro de los orificios y a unos dos metros de los mismos. Todas las muestras fueron analizadas utilizando procedimientos descritos en la literatura (Watson, 1978; Elders et al., 1978a, 1978b y 1979; Valette y Patiño, 1979; Skougstad et al., 1979; y Valette-Silver et al., 1981).

Hasta hace poco, la interpretación de la química del fluido se hacía sin tomar en cuenta la química y la mineralogía de las rocas y sedimentos de caja. En este trabajo se utiliza la interacción de los dos sistemas para modelar los procesos químicos que ocurren en el campo geotérmico de Cerro Prieto. Para este propósito se usa la composición química de las aguas geotérmicas (de pozos y emanaciones muestreadas en 1979) como datos básicos para los cálculos de equilibrio. Estos cálculos permiten predecir la mineralogía de los sedimentos asociados con las aguas termales. Asumiendo la validez de estos cálculos, las similitudes y diferencias entre la mineralogía observada y predicha de los sedimentos alterados son indicativas de los procesos químicos que ocurren actualmente en el campo geotérmico.

## METODOLOGIA

Para calcular la mineralogía teórica de los sedimentos alterados asociados con la diferentes categorías de aguas termales (de pozos, manantiales calientes, hoyas de lodo, "géisers", fumarolas y lagunas frías) se utilizaron dos programas de cómputo: SOLMNEQ (Kharaka y Barnes, 1973) y WATEQ2 (Truesdell y Jones, 1974; Plummer et al., 1976; Ball et al., 1979 y 1980). Ambos programas permiten calcular si el agua está sobresaturada, no saturada, o en equilibrio con respecto a un mineral dado a cierta temperatura.

Dichos programas de cómputo calculan productos de actividad (AP) para varias especies químicas disueltas en el agua termal, y los comparan con las constantes de equilibrio de ciertos minerales a dadas temperaturas (KT). Si para un mineral  $\log (AP/KT)$  es positivo, el agua termal está sobresaturada con respecto a dicho mineral y éste debería precipitar de la solución. Si el  $\log (AP/KT)$  es negativo, el agua termal no está saturada con respecto a

dicho mineral, y significa que éste debería estar disolviéndose en la solución. Si  $\log (AP/KT)$  es cero, el mineral y la solución están en equilibrio. Debido a que las limitaciones de cada programa de cómputo son diferentes, a continuación se presenta una breve descripción de ambos.

#### SOLMNEQ

El programa de cómputo SOLMNEQ (Kharaka y Barnes, 1973) fue escrito para calcular la distribución de equilibrio de las especies químicas más comunes en solución acuosa. Pueden calcularse la distribución de equilibrio de unas 162 especies químicas y el estado de reacción con respecto a 158 estados sólidos. SOLMNEQ también calcula la energía libre de Gibbs ( $\Delta G_{diff} = 'delg'$ ) que es la diferencia entre el estado real y el de equilibrio. Dada una reacción a una temperatura y presión específica,  $\Delta G_{diff}$  se calcula en kilocalorías de la expresión  $\Delta G_{diff} = RT \ln (AP/K)$ , donde AP es el producto de actividad y K la constante de equilibrio. Los datos usados por el programa incluyen pH, Eh, densidad, temperatura, y composición química del agua. SOLMNEQ puede calcular distribuciones de equilibrio entre 0 y 350°C. Kharaka (comunicación personal, 1981) acaba de modificar SOLMNEQ incluyendo datos termodinámicos recientemente publicados, aumentando así significativamente la precisión de los cálculos.

#### WATEQ2

El programa de cómputo WATEQ2 realiza esencialmente los mismos cálculos que el programa SOLMNEQ, y utiliza los mismos datos de entrada. Los datos termodinámicos usados en WATEQ2 han sido ampliamente evaluados y revisados (Ball et al., 1979 y 1980) desde la publicación de la versión original WATEQ (Truesdell y Jones, 1974). Varios metales y grupos de coordinación han sido adicionados a la versión original de Ball et al. (1980), tal que ahora WATEQ2 calcula la distribución de equilibrio de 220 especies químicas y los índices de solubilidad  $SI = \log (AP/K_{sp})$  para 309 fases sólidas diferentes (donde AP es el producto de actividad y  $K_{sp}$  la constante termodinámica de equilibrio a la temperatura del agua). Las constantes de equilibrio en WATEQ2 están modificadas, ya sea por la ecuación de Van't Hoff, o por una expresión matemática basada en la relación empírica entre  $\log(K_{sp})$  y temperatura. Las constantes de equilibrio no están corregidas por encima de 100°C y 1 bara de presión, lo que limita el uso de WATEQ2 a temperaturas menores de 100°C.

A pesar de que la calidad de los datos termodinámicos utilizados por los programas parecen ser equivalentes, no necesariamente usan las mismas fuentes de datos. Por lo tanto las diferencias en los datos termodinámicos y en la forma de programar pueden afectar el resultado de los cálculos. Por eso, cuando fue posible, se usaron tanto SOLMNEQ como WATEQ2 para predecir la mineralogía de los sedimentos alterados.

Para temperaturas mayores de 100°C se usó solamente SOLMNEQ.

Otro problema que afecta la precisión de los cálculos teóricos es la integridad y calidad de los análisis químicos. Los análisis químicos presentados aquí son razonablemente completos (Tablas 1 y 2), y la calidad de todos los análisis es equivalente. Los métodos utilizados para las emanaciones superficiales incluye un análisis de activación neutrónica (INAA), espectrometría de absorción atómica, espectrometría de emisión atómica, y análisis volumétricos. En los pozos, el aluminio se determinó utilizando espectrometría de emisión en un plasma de argón de corriente continua, en lugar de INAA, y el pH,  $NH_3$  y  $SO_4^{2-}$  fueron determinados en el campo y no en el laboratorio.

#### Resumen de resultados anteriores

La mayoría de los datos usados en este informe fueron obtenidos de estudios anteriores (i.e., Mañón et al., 1977; Elders et al., 1978a, 1978b y 1979; Valette y Patiño, 1979; Valette-Silver et al., 1981). Por lo tanto, discutiremos solamente las características pertinentes a la química del fluido y a la mineralogía de los sedimentos.

#### QUIMICA DEL AGUA

##### Química de las aguas superficiales

Las manifestaciones hidrotermales localizadas al oeste del campo geotérmico bajo producción pueden clasificarse en cinco diferentes categorías (Tabla 1):

1. Manantiales calientes -- temperaturas cercanas a 90°C, pH entre 6.5 y 8.0, Eh entre -25 y +100 mV, salinidades cercanas a 15 g/kg, bajas concentraciones de sulfato y aluminio, y concentraciones moderadas de sílice (promedio de unos 40 valores).
2. Hoyas de lodo -- temperaturas entre 90 y 100°C, pH menor de 8, Eh negativo, salinidades típicamente menores de 5 g/kg, pero a veces alcanzando hasta 15 g/kg, concentraciones elevadas de sulfato y bajas concentraciones de sílice (promedio de unos 30 valores).
3. "Géiser" -- temperaturas cercanas a 100°C, pH cercano a 2, Eh positivo, salinidades generalmente menores de 2 g/kg, concentraciones elevadas de sílice y aluminio, y bajos índices Na/K, dados en peso (promedio de unos 15 valores).
4. Fumarolas -- dos intervalos de temperatura, uno cercano a 45°C, y el otro entre 80 y 100°C, el pH del fluido condensado varía entre 3 y 8, Eh negativo, salinidades menores de 1 g/kg, concentraciones de sulfato y cloruro cercanos a los 500 y 100 mg/kg, respectivamente (promedio de unos 30 valores).

5. Lagunas -- temperaturas menores de 45°C, pH entre 1 y 5, Eh negativo, salinidades cercanas a 30 g/kg, y elevadas concentraciones de sulfato (promedio de unos 45 valores).

Las características químicas de las aguas termales superficiales varían considerablemente entre dichas categorías, pero se pueden considerar homogéneas dentro de cada una de las categorías en que se clasifican las descargas. Sin embargo, sólo hay leves variaciones en las concentraciones de sílice, magnesio, bicarbonato y sulfato (Valette y Patiño, 1979). Para realizar cálculos de equilibrio hemos utilizado las composiciones químicas del manantial N29, la hoya de lodo N21, el "géiser" N46, el condensado de la fumarola N12C, y de la laguna fría N5, debido a que su química es representativa de cada una de las categorías (Tabla 1).

#### Química de las aguas de pozo

La composición química de las aguas de los pozos del área Cerro Prieto I (parte del campo explotada originalmente) son esencialmente homogéneas (Tabla 2). Esto está ilustrado por los diagramas de Schoeller a lo largo de las secciones norte-sur y oeste-este (Figuras 2a y 2b). El pH del condensado de las salmueras flasheadas varía entre 6 y 8. El geotermómetro de Na-K-Ca (Fournier y Truesdell, 1973) indica una temperatura máxima en el subsuelo de 290°C en el (los) acuífero(s) productor(es) de Cerro Prieto I. Comparado con el agua de mar, las salmueras flasheadas de Cerro Prieto tienen una salinidad menor (~15 g/kg), con concentraciones extremadamente bajas de magnesio, sulfato y bicarbonato, y concentraciones elevadas de potasio, litio, boro, amoníaco y sílice (Mañón et al., 1977; Truesdell et al., 1981; J.M. Thompson, datos no publicados, 1979). Debido a que el pozo M-5, localizado en la parte inicialmente explotada del campo, es aún uno de los mejores productores y su composición química es representativa del área Cerro Prieto I (Figura 1), hemos usado su composición química como dato de entrada para los programas SOLMNEQ y WATEQ2.

Comparado con las aguas de pozo, los análisis químicos de las emanaciones superficiales, particularmente de los manantiales calientes, indican que las emanaciones tienen menos potasio, calcio y cloruro y más magnesio y sulfato. Estos cambios se atribuyen a la mezcla de aguas hidrotermales con aguas subterráneas meteóricas, y a la interacción roca-agua durante el ascenso de los fluidos termales (Valette y Patiño, 1979; y Elders et al., 1979).

#### MINERALOGÍA DE LOS SEDIMENTOS

##### Mineralogía de los Sedimentos alterados en las emanaciones superficiales

La comparación entre los sedimentos sin alterar y los que han sido alterados hidroter-

malmente indica la formación de cuarzo, sílice amorfa, plagioclasa (albita), feldespato potásico (adularia) y pirita, y la reducción de calcita, dolomita y yeso (Tabla 3). Estos resultados fueron obtenidos mediante difracción de rayos X, secciones delgadas, microscopio electrónico y microscopio electrónico con barrido. Sin embargo, la mineralogía de los sedimentos alterados parece estar controlada por el tipo de emanación superficial. La Tabla 3 muestra la mineralogía de los sedimentos del manantial caliente N29, de la hoya de lodo N21, del "géiser" N46, de la fumarola N12C y de la laguna fría N5.

#### Mineralogía de los pozos

Basado en análisis de difracción de rayos X y secciones delgadas, Elders et al. (1978a, 1978b y 1979) han presentado los cambios graduales en la mineralogía de los pozos desde la parte superior a la inferior en función del aumento de temperatura, y, para las areniscas, han dividido estos cambios en cuatro asociaciones mineralógicas dependientes de la temperatura:

zona de montmorillonita-caolinita  
(25 a 150-180°C)

zona de illita-clorita (180-230°C)

zona de silicatos de calcio y aluminio  
(230 a 315°C) (epidota, wairakita, prehenita y actinolita)

zona de biotita-estilpnomelano  
(315 a 350°C)

En el pozo M-5 el gradiente térmico es particularmente empinado en los últimos 400 m - de 180°C medidos a 800 m, a 290°C a 1250 m de profundidad. A medida que aumenta la temperatura en el pozo se observan cambios en la mineralogía de la roca circundante. Estos cambios siguen aquellos descritos por Elders et al. (1978a, 1978b y 1981). Además de los efectos de temperatura, los estudios de Elders et al. (1978a, 1978b y 1981) indican que los cambios mineralógicos parecen variar en función de la permeabilidad intrínseca de la roca, o sea, varían en función del tamaño de grano de los sedimentos. Generalmente la misma zona mineralógica ocurre en las areniscas a una temperatura menor que en las lutitas, y las últimas dos asociaciones mineralógicas observadas a altas temperaturas en las areniscas generalmente no aparecen en las lutitas. Por consiguiente, Elders et al. (1978b y 1981) consideran que las reacciones que ocurren en las areniscas son más sintomáticas de las condiciones en el yacimiento que aquellas que ocurren en las lutitas. En las Figuras 3a y 3b y en la Tabla 3 se muestran las diferencias entre la mineralogía de las lutitas y de las areniscas cerca del fondo del pozo M-5. La mineralogía de las lutitas es típica de la zona de illita-clorita, mientras que la de las areniscas es típica de la zona de silicatos de calcio y aluminio.

Comparando la mineralogía de los sedimentos alterados recolectados de los pozos (~2500 muestras) y de las emanaciones superficiales (~20 muestras), especialmente de los manantiales calientes, se observan ciertas similitudes: en general un aumento en las abundancias de cuarzo y feldespato, y la subsiguiente desaparición de montmorillonita, caolinita, dolomita y calcita. La clorita, que no ocurre en los sedimentos superficiales, está frecuentemente asociada con illita en la mineralogía de los pozos. Los progresivos cambios que se observan en los pozos están distribuidos a lo largo de un intervalo de temperatura entre 150 y 360°C; mientras que los cambios en las emanaciones superficiales ocurren a temperaturas menores de 100°C.

## DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Los resultados de los cálculos teóricos, junto con los minerales observados realmente en los sedimentos alterados, se presentan en la Tabla 4 para las emanaciones superficiales, y en la Tabla 5 para el pozo M-5. Existen pequeñas diferencias entre los resultados obtenidos por los programas SOLMNEQ y WATEQ2 que probablemente reflejan variaciones en las constantes termodinámicas utilizadas. El valor de  $\log(AP/KT)$  es normalmente un 10 por ciento más alto para los cálculos de SOLMNEQ que para los de WATEQ2. Por ejemplo, para la laguna fría N5 se obtuvo: cuarzo 2/1.6, albita 11/9.9, adularia -9/-8.3, caolinita -11/-10, anhidrita 0.7/0.56. Para nuestros propósitos estamos principalmente interesados en el signo de  $\log(AP/KT)$  ya que indica la índole del proceso químico involucrado - disolución o precipitación. Como se puede apreciar de las Tablas 4 y 5, el signo de  $\log(AP/KT)$  de los diversos minerales usando SOLMNEQ y WATEQ2 generalmente concuerda (80 de 84 pares). Existe un acuerdo total en el signo de  $\log(AP/KT)$  para las emanaciones N46, N12C y N5, y para el pozo M-5 (cuando el cálculo se hizo a 25°C). El acuerdo parece ser mejor para los cálculos a baja temperatura (~25°C) y probablemente reflejan la gran similitud de las constantes termodinámicas utilizadas en ambos programas.

Las cuatro discrepancias que se observaron en los resultados corresponden a las emanaciones superficiales del manantial N29 (plagioclasa, feldespato potásico e illita), y de la hoya de lodo N21 (cuarzo). En Cerro Prieto, si se obtienen signos opuestos para un mismo mineral, los cálculos de SOLMNEQ generalmente corresponden mejor con la mineralogía de los sedimentos alterados que los dados por WATEQ2. Sin embargo, se necesitará estudiar mejor este problema. Debido a que las discrepancias implican fenómenos opuestos para un mineral dado y porque actualmente no podemos explicarlas, no hemos incluido estos datos en la discusión que se presenta más abajo. Los resultados de los cálculos de SOLMNEQ y WATEQ2 son normalmente bastante coherentes; las diferencias en las constantes termodinámicas utilizadas no afectan mucho el signo de  $\log(AP/KT)$  ni el comportamiento predicho del mineral.

La falta de ciertos constituyentes químicos es otro de los problemas que pueden afectar los resultados de los cálculos teóricos. Por ejemplo, en las emanaciones superficiales, los componentes secundarios como boro, fluor, amoníaco y las concentraciones de gas no fueron determinados habitualmente. Los análisis químicos de los pozos productores son más completos, y algunos datos sobre los gases de estos pozos han sido presentados (Nehring y Fausto, 1978; Nehring y D'Amore, este volumen). En este informe preliminar no hemos investigado sistemáticamente el efecto de la falta de datos. Si falta algún componente químico que sea crítico para predecir el estado de algún mineral, se omite la predicción; sin embargo, si el componente que falta no se considera crítico, se presenta la predicción.

## COMPARACION ENTRE LA MINERALOGIA OBSERVADA Y PREDICHA DE LOS SEDIMENTOS ALTERADOS

### Emanaciones superficiales

Al comparar la mineralogía predicha y observada de las emanaciones superficiales (Tabla 4) aparecen dos patrones: aquellos en los cuales existe un buen acuerdo entre las mineralogías predicha y observada, y aquellos donde hay un total desacuerdo. En la primera categoría se encuentran la laguna fría N5 y el manantial caliente N29. El buen acuerdo entre el comportamiento mineral predicho y observado sugiere que el agua y el sedimento local han tenido suficiente tiempo para reaccionar, lo que implica que las características químicas del agua no han cambiado significativamente en tiempos recientes (antes del muestreo de 1979), o que la cinética química es rápida. La primera explicación es preferible.

El "géiser" N46, la hoya de lodo N21 y el condensado de la fumarola N12C ilustran la segunda categoría. En este caso se observan las discrepancias entre la mineralogía observada y predicha (para plagioclasa, feldespato potásico y alunita en el "géiser"; para plagioclasa, illita y montmorillonita en la hoya de lodo; y para anhidrita en la fumarola), lo que implica que algunas de las reacciones predichas no han ocurrido tal como se esperaba. Esto sugiere que la química del agua ha cambiado recientemente y que los sedimentos han retenido la mineralogía correspondiente a un estado anterior, o que la cinética química es lenta. Aquí se prefiere la primera explicación. Las diferencias observadas en las muestras para la plagioclasa, feldespato potásico, montmorillonita e illita pueden explicarse por cambios químicos, especialmente en las concentraciones de sílice, aluminio, calcio y potasio.

Las diferencias entre las muestras concordantes (N5 y N29) y las muestras discordantes (N46, N21 y N12C) no pueden ser explicadas simplemente por problemas relacionados con la precisión o la integridad de los datos. Ambos conjuntos de datos son de la misma calidad y les faltan los mismos componentes químicos.

En la interpretación de los datos de este pozo, no solamente compararemos la mineralogía predicha y observada como hicimos con las emanaciones superficiales, sino que también trataremos de determinar la influencia de la temperatura y de las variaciones granulométricas (Elders et al., 1978b) sobre los cálculos.

En el pozo M-5 el agua del acuífero estaba inicialmente a una temperatura cercana a 280°C. Esta es flashada dentro del pozo a 160°C (la temperatura del separador), y finalmente es extraída, enfriada a 25°C y muestreada. El programa de cómputo SOLMNEQ fue usado a cada una de estas temperaturas para calcular  $\log(AP/KT)$  (Tabla 5). Debido a sus limitaciones en el intervalo de temperatura, el programa WATEQ2 no fue usado para los cálculos a 160 y a 280°C. Por lo tanto, no se comprobó la coherencia de los valores calculados por el programa SOLMNEQ a dichas temperaturas. Elders et al. (1978b) han observado variaciones en las asociaciones mineralógicas entre las lutitas y areniscas de los pozos productores de Cerro Prieto. Por lo tanto se estudiarán las diferencias entre la mineralogía predicha y observada para determinar cualquier efecto debido a la granulometría.

Cuando se realizan cálculos utilizando SOLMNEQ y WATEQ2 a 25°C, la temperatura medida en el pozo a 9 m de profundidad, la comparación entre la composición mineralógica predicha y observada de los sedimentos globales recolectados a 9 m de profundidad indica discrepancias para más de la mitad de los minerales estudiados. Esto indica que el agua reaccionando con los sedimentos a 9 m de profundidad y a 25°C es substancialmente diferente del agua obtenida del separador. Esto apoya la hipótesis de que el fluido hidrotermal ha sido diluido durante su ascenso, probablemente por aguas meteóricas. Desgraciadamente sólo se tiene la mineralogía global del sedimento alterado; no es posible realizar una comparación con la mineralogía que se observa en las areniscas o lutitas.

A 160°C, la temperatura medida en el pozo a 800 m, el programa SOLMNEQ predice la disolución de todos los minerales presentes en los sedimentos alterados. Sin embargo, se observan cuatro discrepancias entre la mineralogía predicha y observada, tanto para la arenisca como la lutita. En el pozo a 800 m los porcentajes de cuarzo, feldespato potásico, calcita y clorita aumentan en la arenisca, y los porcentajes de cuarzo, illita, clorita e anhídrita aumentan en la lutita.

A 280°C, la temperatura medida en el pozo a 1250 m de profundidad, los cálculos de SOLMNEQ indican que la mayoría de los sedimentos presentes en el sedimento original, con excepción de la clorita, deberían estar disolviéndose. La mineralogía predicha concuerda mejor con la mineralogía observada en la lutita (2 discrepancias) que con la observada en la arenisca (6 discrepancias) obtenida del fondo del pozo. El cuarzo y la illita, predichos a estar no saturados, precipitan en las lutitas.

Se predice que cuarzo, plagioclasa, feldespato potásico, dolomita y zeolita están disolviéndose, cuando en realidad sus porcentajes en las areniscas alteradas están aumentando. La clorita, que se predice estar presente tanto en la lutita como en la arenisca, se observa sólo en la lutita pero no en la arenisca.

De los resultados obtenidos a las tres temperaturas, la mejor concordancia entre la mineralogía observada y predicha se obtiene para la lutita a 280°C. Esto indica que la composición química de las aguas muestreadas del pozo son similares a las que dejaron su "firma" en los sedimentos del fondo del pozo. Sin embargo existen algunas discrepancias. En particular, se predice que el cuarzo debe estar no saturado, cuando en la realidad está siendo precipitado en los sedimentos. Esto podría indicar un problema en el muestreo del agua ya que puede haberse perdido sílice en el pozo o en el separador, entre el fondo del pozo y el punto de muestreo. La precipitación de sílice también puede remover iones de aluminio y potasio. Si es así, las predicciones de clorita, plagioclasa, feldespato potásico e illita también pueden estar afectadas.

Los cálculos hechos a 25°C muestran que los efectos de enfriamiento por sí solos no pueden explicar las numerosas discrepancias observadas en este caso. Esto sugiere que han ocurrido procesos de mezcla entre las aguas termales y otro tipo de aguas (probablemente aguas meteóricas cercanas a la superficie) al migrar a la superficie desde 1250 m de profundidad. Elders et al. (1978b, 1979 y 1981) han predicho que las areniscas responden más rápidamente a cambios de temperatura que las lutitas. Aquí la mineralogía de las lutitas concuerda mejor con la mineralogía predicha que la de las areniscas. Evidentemente habrá que reconciliar la diferencia entre las conclusiones de Elders et al. (1978a y 1978b) y nuestros resultados.

## CONCLUSIONES

En este informe preliminar se ha comparado la mineralogía observada en los sedimentos alterados de las emanaciones hidrotermales (cinco tipos) y de un pozo productor, con la mineralogía predicha por los programas de cómputo SOLMNEQ y WATEQ2. En los ejemplos presentados, la correlación entre la mineralogía predicha y observada depende del tipo de emanación: los minerales observados en el manantial caliente N29, y la laguna fría N5 coinciden bien con los minerales predichos. Se encontraron varias discrepancias entre la mineralogía predicha y observada en el pozo M-5, el "géiser" N46, el condensado de la fumarola N12C, y la hoya de lodo N21. Proponemos que en los sedimentos alterados el comportamiento de los minerales lleva la "firma" de la composición química del agua que está en contacto con ellos. Por lo tanto, una correlación entre la mineralogía observada y predicha indica que el agua ha tenido suficiente tiempo para reaccionar con los sedimentos, e implica que cambios relativamente lentos

en la composición química están ocurriendo con el transcurso del tiempo. Donde hay una discordancia entre la mineralogía predicha y observada, proponemos que los sedimentos alterados han retenido la "firma" química del agua que previamente en contacto con ellos, lo que implica cambios recientes en la química del fluido. Estos cambios probablemente se deban a procesos de mezcla. Esta interpretación está basada en un pequeño conjunto de muestras y debe considerarse como tentativa. Estos resultados preliminares indican que el procedimiento es potencialmente útil para seguir y evaluar los procesos químicos que ocurrieron recientemente en el campo geotérmico de Cerro Prieto.

#### AGRADECIMIENTOS

Agradecemos especialmente a Y. Kharaka del U.S. Geological Survey por su ayuda con el programa SOLMNEQ y la interpretación de datos. Agradecemos a Paul Silvers y otros del Scripps Institution of Oceanography por asistirnos en la edición del manuscrito. También agradecemos a M. Lippmann and R. Zelwer por su ayuda editorial y su paciencia. Este estudio fue financiado por el U.S. Department of Energy, el Centre National de la Recherche Scientifique de Francia, y el U.S. Geological Survey.