Aplicación del SPCALC en la especiación química y termodinámica de fluidos: ejemplo del caso de los pozos LV-4A, LV-11 y LV-13, del campo geotérmico de Las Tres Vírgenes, BCS

J.C. Viggiano-Guerra¹, F. Sandoval-Medina¹, M.C. Flores-Armenta¹, R.J. Pérez² y E. González-Partida³

¹Comisión Federal de Electricidad, Gerencia de Proyectos Geotermoeléctricos, correos: <u>fernando.sandoval@cfe.gob.mx</u>, <u>magaly.flores@cfe.gob.mx</u>, ²Universidad de Calgary, Canadá, ³Centro de Geociencias, UNAM.

Resumen

El SPCALC es un excelente software recientemente adquirido por la CFE a través de un contrato con la UNAM y la universidad de Calgary, Canadá, mediante el cual se obtiene la especiación química y multifásica de fluidos geotérmicos. La metodología consiste en el cálculo de variables termodinámicas, tales como las actividades (a) y las fugacidades (f) de las especies químicas, así como los índices de saturación (log Q/K) de las fases minerales del vacimiento, lo que implica que modela condiciones termodinámicas de yacimiento (pH entre otras cosas) contribuyendo así a pronosticar incrustaciones y corrosión dado que también simula la tasa de corrosión de los fluidos. En este artículo se modelan fluidos que han percolado a través de rocas granodioríticas cretácicas de los pozos LV-4A, LV-11 y LV-13 del campo geotérmico de Las Tres Vírgenes, BCS, haciendo uso del software mencionado a partir de sus análisis químicos. Así, las razones más importantes entre actividades, es decir aquéllas que influyen en las reacciones entre el fluido y la roca (v.gr. ${}^{a}K^{+/a}H^{+}$, ${}^{a}Ca^{++/a}H^{+}$, ${}^{a}Na^{+/a}H^{+}$, ${}^{a}Mg^{++/a}H^{+}$), cuyo resultado son los minerales caracterizados microscópicamente, se han graficado en diagramas de equilibrio compatibles con las condiciones de presión (P) y temperatura (T) del yacimiento. El mineral que se encuentra en equilibrio de manera congruente con el sistema es la epidota (zoisita). La asociación mineralógica predominante a esas condiciones (200-250° C y \approx 18 bar), observada en los ripios, es calcita+illita+cuarzo+/-epidota, situación que se explica debido a reacciones hidrolíticas que originan la formación de calcita de reemplazamiento, en presencia de CO₂, restringiendo en consecuencia la formación de epidota y, eventualmente, anulándola. Este fenómeno enriquece la molalidad del CO₂ del fluido residual incluso hasta $mCO_2 = 1$ que puede diluirse de nuevo en el fluido y volver a participar en la formación de calcita $(2HCO_3 + Ca^{++}) = calcita + H_2O + CO_2$ toda vez que haya o se induzca la ebullición (por *flasheo* por ejemplo). Las reacciones que intervienen durante este proceso producen el resto de los minerales observados en la roca (illita+cuarzo+/-epidota) aunque los diagramas de equilibrio no representen fidedignamente el fenómeno debido a la explicación previa. Por otro lado, las fases que están sobresaturadas, de acuerdo al SPCALC, son principalmente variedades de la sílice (desde el cuarzo hasta la calcedonia), predicción corroborada por las incrustaciones de sílice en las instalaciones. La calcita, en cambio, se reporta insaturada en aparente contradicción con la realidad, debido a las problemáticas incrustaciones de esta fase generadas durante la explotación, según el mecanismo explicado previamente. Es recomendable, por lo tanto, ajustar los cálculos del SPCALC a nivel de yacimiento, con el fin de vaticinar la inminente incrustación de calcita y poder así evitarla. La especiación química y multifásica de fluidos con el uso del SPCALC resulta muy útil y práctica siempre que los resultados se interpreten cuidadosamente.

Palabras clave: Asociaciones minerales, incrustación, interacción agua-roca, Las Tres Vírgenes, mineralogía hidrotermal.

Application of SPCALC for chemical and thermodynamic speciation of fluids –example for wells LV-4A, LV-11 and LV-13, Las Tres Vírgenes geothermal field, BCS

Abstract

SPCALC is an excellent software application providing chemical and multi-phase speciation for geothermal fluids. Recently it was acquired by the CFE through a contract with the National Autonomous University of Mexico and the University of Calgary, Canada. Software methodology consists of calculating thermodynamic variables, such as activity (a) and fugacity (f) of chemical species, as well as the saturation indices (log Q/K) of mineral phases of the reservoir. In other words, it models the thermodynamic conditions of the reservoir (pH among other) and simulates the fluid-corrosion rate. This allows the software to foresee scaling and corrosion. In this paper, pervasive fluids in Cretaceous granitic rocks penetrated by wells LV-4A, LV-11 and LV-13 in Las Tres Vírgenes geothermal field, BCS, are modeled, starting with chemical analyses. The more important ratios among activities [those which influence the fluid-rock interaction (*i.e.* ${}^{a}K^{+/a}H^{+}$, ${}^{a}Ca^{++/a}H^{+}$, ${}^{a}Na^{+/a}H^{+}$, ${}^{a}Mg^{++/a}H^{+}$) and whose results are the minerals visible under a microscope] are graphed in balance diagrams compatible with the pressure (P) and temperature (T) conditions in the reservoir. Epidote (zoisite) is the mineral found in congruent equilibrium with the system. The main mineral association at those conditions (200-250° C and ~18 bar), as observed in the well cuttings, is calcite+illite-quartz±epidote, which is explained by the hydrolithic reactions that form replacement calcite in the presence of CO₂, thus restricting the formation of epidote and eventually eliminating it. The process enhances the CO₂ molarity in the residual fluid, even up to $mCO_2 = 1$, which means the CO_2 can be diluted back into fluid and intervene again in the process of calcite formation $(2HCO_3 + Ca^{++} = calcite + H_2O + CO_2)$ if boiling occurs or is induced, for instance, by flashing. Reactions occurring during the process produce the rest of the observed minerals in rocks (illite+quartz±epidote), although the balance diagrams do not truly represent the process due to the just-mentioned explanation. On the other hand the oversaturated phases, according to SPCALC, are mainly silica varieties (from quartz to chalcedony), a prediction that is confirmed by the silica scaling occurring at superficial installations. Calcite, on the contrary, is reported as unsaturated, an apparent contradiction with reality, which shows problematic calcite scaling produced during the well exploitation according to the same just-mentioned mechanism. It is therefore recommended to adjust the SPCALC calculations at the reservoir level to be able to prevent imminent calcite scaling. Chemical and multi-phase speciation by using SPCALC results are useful and practical, if results are interpreted carefully.

Keywords: Mineral associations, scaling, water-rock interaction, Las Tres Vírgenes, hydrothermal mineralogy.

Introducción

El sistema geotérmico de Las Tres vírgenes (SGLTV), proyecto geotermoeléctrico operado por la Comisión Federal de Electricidad (CFE) a través de la Gerencia de Proyectos Geotermoeléctricos (GPG), se localiza aproximadamente 46 km al norte de Santa Rosalía, BCS (Fig. 1). Su desarrollo comenzó en 1986 con la perforación del pozo LV-2 y está dividido en dos zonas: norte, en la que se perforaron los pozos productores LV-1 y LV-5 y los inyectores LV-2 y LV-8, y zona sur, en la que se han perforado los pozos LV-3, LV4, LV-13, LV11, LV-4A, LV-13D y LV-7, siendo productivos actualmente el LV11, LV-4A, LV-13D e inyector el LV-7.

El proyecto consta de dos unidades a condensación de 5 MW de carga nominal cada una produciendo en el macizo intrusivo granodiorítico del Cretácico ubicado en el subsuelo entre 950 y 1200 m de profundidad, en promedio. La permeabilidad de estas rocas se restringe a fallas puntuales en movimiento poco o nada comunicadas horizontalmente (permeabilidad penetrativa), la cual ha estado sujeta a altos grados de daño ocasionados por la invasión del lodo bentonítico que se utiliza en la perforación; la permeabilidad se ha restablecido con procedimientos de acidificación matricial (Jaimes y Sánchez, 2002). Sin embargo, un problema grave en el campo es que el fluido de producción se encuentra sobresaturado en sílice y calcita, provocando serios problemas de incrustación tanto en los pozos como en las líneas de inyección.

Debido a la demanda de energía eléctrica, el proyecto ha resultado prioritario para CFE aun con los ya mencionados problemas inherentes. La GPG adquirió el software SPCALC (por sus siglas en inglés: *Speciation Calculation*) mediante un convenio con la UNAM y la Universidad de Calgary, Canadá, que calcula a partir de los análisis químicos de fluidos de los pozos las variables termodinámicas a nivel de yacimiento. Dichas variables pueden ser adecuadamente interpretadas con el fin de conocer los mecanismos genéticos de incrustación y/o corrosión y así poder enfrentarlos, ya sea para evitarlos o al menos para mitigarlos y darle mayor manejo y rentabilidad al yacimiento geotérmico.

En este artículo se analizan con el SPCALC los fluidos de los pozos productores LV-4A, LV-11 Y LV-13D, interpretando adecuadamente sus resultados con el fin de recomendar algunas soluciones viables.

2. Generalidades geológicas, geoquímicas y petrológicas de Las Tres Vírgenes

En el contexto regional el SGLTV se localiza en la depresión plio-cuaternaria de dirección NW-SE denominada Cuenca de Santa Rosalía, que constituye el límite de una zona de deformación relacionada con la apertura del Golfo de California (Demant, 1981; López-Hernández *et al.*, 1995). El borde occidental de la cuenca es cortado por un sistema de fallas orientadas NW-SE. Gutiérrez-Negrín (1990) y Viggiano-Guerra (1992) han apuntado que el SGLTV se localiza en un área tectónicamente activa relacionada con el proceso de fallamiento de la apertura del Golfo de California. Tres centros volcánicos cuaternarios (del más viejo al más joven): la Caldera de La Reforma, la Sierra El Aguajito y el complejo volcánico de LTV, se encuentran alojados en la región, siendo todos ellos de naturaleza calcoalcalina, excepto un flujo piroclástico alcalino y algunos conos basálticos observados en La Reforma de tipo peralcalino (Sawlan, 1986).

El centro eruptivo de LTV, justo donde se ubica el proyecto, consiste en tres volcanes de tipo andesítico a riolítico alineados en dirección N-S: El Viejo/El Partido (0.44 Ma), El Azufre, (0.28 Ma) y La Virgen (López-Hernández *et al.*, 1995). La actividad volcánica se hace progresivamente más joven hacia el sur aunque el área geotérmicamente más activa y por ende la de mayor importancia se localiza en el límite septentrional de LTV aparentemente asociada con el volcán El Azufre, lo que propondría como primera aproximación que la fuente de calor estaría debajo de ese volcán (Viggiano-Guerra, 1992).

La secuencia subsuperficial de rocas del campo caracterizadas con muestras procedentes de los pozos perforados se sintetiza en la Tabla 1.

La actividad hidrotermal superficial está representada por fumarolas y varias manifestaciones ácidosulfatadas diseminadas en "manchones" aislados con temperaturas que fluctúan entre 53 y 98° C originalmente asociadas a la alineación estructural NW-SE, si bien una observación minuciosa demuestra que se encuentran en el cruce de estructuras NW/SE-NE/SW. La extensión de las áreas alteradas no excede los 1000 m² significando una descarga másica superficial pequeña (Viggiano-Guerra, 2000). Estos manchones indican descargas de varios conductos independientes pero asociados a la intersección de estructuras mencionadas. La alteración hidrotermal superficial está dominada por caolinita + calcedonia (sílice residual) + sulfuros, típicamente formada arriba del nivel de fluido sódico-clorurado hirviente, por reacción del H₂SO₄ con la roca circundante o huésped, condición que le confiere la categoría de sistema de alto relieve (Viggiano-Guerra y Gutiérrez-Negrín, 2000). Por otro lado, se ha sugerido, con base en la posición de los minerales hidrotermales, que el nivel freático se ha estado profundizando, lo que podría deberse a movimientos tectónicos verticales del área (Viggiano-Guerra, 1995). En suma, el nivel estático medido (700 m de profundidad), se encuentra debajo de la primera ocurrencia de calcita hidrotermal (≈250m de profundidad) que se ha formado debajo del mismo.

Profundidad (m)	Descripción petrográfica	Unidad litológica		
0-650	Andesitas porfiríticas de augita y hornblenda, andesitas basálticas de piroxenos, basaltos.	Complejo volcánico El Aguajito: coladas recientes del volcán El Viejo (Cuaternario)		
650-950	Areniscas maduras bien clasificadas constituidas por fragmentos de cuarzo, colofano, andesitas, feldespatos, etc. Hacia la parte superior se interdigita con andesitas e ignimbritas.	Grupo Comondú (Mioceno Tardío- Oligoceno Medio)		
De 950/1150 a mayor profundidad	Granodiorita de biotita y hornblenda caracterizada por la siguiente mineralogía: PL > Q > BT > FK > HORN = ESF > AP. Aumenta el contenido de AUG y MT después de 1250 m de profundidad.	Batolito de California (Cretácico)		

Tabla 1. Columna litológica generalizada del subsuelo del campo geotérmico de LTV (Claves: PL=plagioclasa, Q=cuarzo, BT=biotita, FK=feldespato potásico, HORN=hornblenda, ESF=esfena, AP=apatita).

3. Pozos LV-4A, LV-11 y LV-13D (Figura 1)

3.1 Pozo LV-4A

El pozo LV-4A se programó como reposición del pozo original LV-4 perforándose en la misma plataforma de éste debido a que el objetivo geológico-geotérmico fue el mismo (desviación con un rumbo S 58° W y una inclinación de 20.42°). A una altitud de 715 msnm y con una profundidad total de 2100 m, este pozo cortó las unidades litológicas cuya distribución es de la siguiente manera (Viggiano-Guerra, 2007): de 0 a 85 m se hallaron andesitas vítreas de hornblenda pertenecientes al Complejo Volcánico El Aguajito, mismo que es parte del vulcanismo de LTV de edades tan recientes como 0.44 millones de años. El intervalo entre 85 y 473 m no se caracterizó debido a la falta de muestras. De 473 m a 740 m se atravesó un paquete de derrames volcánicos intermedios a básicos constituido por andesitas de augita, andesitas porfídicas vítreas de augita, y basaltos de olivino. De 740 a 950 m de profundidad las rocas atravesadas son unas areniscas maduras (los granos bien redondeados) bien clasificadas (los granos varían muy poco en tamaño), constituidas por fragmentos de minerales como cuarzo, feldespatos y colofano o colofanita (Ca₃P₂O₃.H₂O) y de rocas como andesitas, basaltos, etc. Los granos de esta arenisca están cementados por calcita e illita de origen hidrotermal. Este litotipo es representativo de la Cuenca de Santa Rosalía del Mioceno Superior al Cuaternario Inferior. De 950 m y hasta 1140 m (máxima profundidad de muestreo de rocas) aparece el cuerpo ígneo intrusivo clasificado como granodiorita de biotita y hornblenda. Por analogía con otros pozos y por sentido común geológico elemental se asume que el intrusivo va más allá de la máxima profundidad del pozo, que es de 2100 m.

Las unidades litológicas antes mencionadas han interactuado con fluido geotérmico sódico clorurado a partir, al menos, de 473 m de profundidad, dando origen a los siguientes minerales: montmorillonita/smectita-calcita-cuarzo-clorita-anhidrita-illita-muscovita cuyo orden de formación o progresividad a medida que se incrementa la temperatura es tal como se ha mencionado. Los minerales hidrotermales se han depositado

directamente en el grupo Comondú tanto en las andesitas como en las areniscas, en tanto que en la granodiorita están reemplazando, predominantemente, a minerales primarios.

El perfil de temperaturas que resultó de las mediciones hechas con 6 horas de reposo en el pozo LV-4A responde, en el intervalo entre 400 y 1700 m, a un perfil convectivo bajo, que fluctúa entre 40 y 120° C; a partir de esa profundidad el perfil se quiebra bruscamente y deviene convectivo forzado, es decir, casi conductivo, pero con temperaturas más altas hasta alcanzar los 250° C a 2100 m. Se ha verificado un importante defasamiento entre el perfil de temperaturas medidas con respecto a las esperadas, de acuerdo a la a aparición de los minerales hidrotermales (Viggiano-Guerra, 2007) y con las obtenidas por inclusiones fluidas (Izquierdo, 2007).

3.2 Pozo LV-11

A una altitud de 745 msnm, este pozo penetró hasta 2048 m de profundidad. Cortó de 0 a 654 m rocas andesíticas, andesítico-basálticas e incluso basaltos del Grupo Comondú inalterados hasta 250 m pero alteradas de 451 a 654 a calcita \pm clorita/smectita \pm cuarzo \pm pirita \pm hematita. De 654 a 804 atravesó andesitas similares a las previas, intercaladas con areniscas subordinadas en abundancia del Grupo Comondú también, con alteración hidrotermal del 20-69% representada por calcita + cuarzo + clorita + clorita/smectita + hematita + montmorillonita con estilo de depósito de reemplazo en las andesitas y de depósito directo en las areniscas. De 804 a 813 se encontraron unas tobas vítreo cristalinas del Grupo Comondú alteradas totalmente según la siguiente desigualdad: calcita > illita >> calcita >> óxidos. De 813 a 1065 m se detectaron unas areniscas de colofano también del Grupo



Fig. 1. Ubicación de los pozos LV-4A, LV-11 y LV-13D en el campo de LTV.

Comondú con cemento intergranular hidrotermal de calcita > montmorillonita > hematita hasta 1064 y de 1044 a 1065 con cemento de illita > cuarzo > calcita = pirita. De ahí hasta el fondo del pozo (1065-2048 m) se encontró el basamento intrusivo formado por granodioritas holocristalinas granulares del Cretácico alteradas a illita (muscovita) + calcita + clorita + cuarzo + pirita + epidota incipiente de reemplazamiento hasta 1206 m, y los mismos minerales depositados directamente sobre todo en fallas identificadas de acuerdo a la presencia de texturas cataclásticas entre 1572 y 1808 m.

Las temperatura deducidas por mineralogía hidrotermal son relativamente coincidentes con las medidas con 7 días de reposo (Viggiano-Guerra, 2000). Se observaron también coincidencias relativas entre las temperaturas determinadas por microtermometría de inclusiones fluidas y las medidas directamente a partir de 1100 m de profundidad.

3.3 Pozo LV-13A

Se encuentra a 737 m de altitud y alcanzó 2048 m de profundidad, habiéndose definido su litología con base en estudios megascópicos de la siguiente manera: de 0 a 103 m coluvión, de 103 a 150 m dacitas El Viejo, de 150 a 412 m andesitas Santa Lucía, de 412 1140 m rocas del grupo vulcano-sedimentario Comondú. Finalmente, de 1140 a 2414 m se cortó el intrusivo granodiorítico (Romero-Ríos, 2000). La petrografía

microscópica se estudió en la unidad granodiorítica a partir de 1511 m de profundidad. La mineralogía de alteración hidrotermal está representada por calcita + illita + clorita (variedad peninita) a partir de 1619 m con intensidades de alteración apenas del 20%. Eventualmente la illita se torna de grano suficientemente grueso como para considerarla mica potásica (mica-K). La epidota aparece no muy esporádicamente a partir de 1881 m haciendo una brusca pero efímera aparición a los 2138 m, precisamente en una zona de falla identificada según textura cataclástica. En general, no obstante, los minerales hidrotermales se caracterizan por estar reemplazando otros primarios.

El perfil de temperaturas medidas es muy cercano al obtenido por inclusiones fluidas (Izquierdo, 2006), con una temperatura máxima de 260° C a 1800 m de profundidad.

Pozo	Coordenadas UTM	Profundidad (m)	Características sobresalientes
LV4-A	X = 346,349 Y = 3,043,443 Z = 715 msnm	2100	Produce fluido sódico clorurado en la roca granodiorítica alrededor de 1400, 1600-1700, 1900 (Hernández y Tapia, 2007) a 260° C. Se infiere la asociación hidrotermal calcita + illita (muscovita) + cuarzo y la presencia de fallas. Produce alrededor de 18 t/h de vapor por 65 t/h de salmuera a 8 bar en la cabeza.
LV11	X = 345,987 Y = 3,043,471 Z = 745 msnm	2048	Produce fluido sódico-clorurado en el intervalo de 1650 a 1850 a 240° C (Gutiérrez-Negrín <i>et al.</i> , 2001), constituido por granodioritas falladas con presencia de calcita + illita y/o muscovita + cuarzo + epidota incipiente + pirita + clorita (peninita) ± wairakita. Es el mejor pozo del campo. Produce 35 t/h de vapor por 119 t/h de agua a 9 bar de presión.
LV13-D	X = 345,962.98 Y = 3,043,222.03 Z = 737.73	2390	Produce fluido sódico clorurado en el intervalo entre 1250, 1600 y 1900 m a 250 y 270° C, constituido por granodioritas con la asociación hidrotermal calcita + illita (muscovita) + cuarzo + clorita (peninita) ± epidota de reemplazo. Produce alrededor de 15 t/h de vapor por 33 t/h agua a una presión de cabezal de 10 bar.

En la Tabla 2 se sintetizan algunos rasgos sobresalientes de los pozos mencionados.

Tabla 2. Características sobresalientes de los pozos LV-4A, LV-11 y LV-13D

En general en los tres pozos el perfil de temperaturas corresponde a líquido encontrándose más alejado de la zona de vapor el pozo LV-4A. Con los estudios de inclusiones fluidas se ha podido inferir un fluido parental con un considerable componente magmático y salinidades que podrían fluctuar entre 10 y 20% en peso equivalente de NaCl (Viggiano-Guerra y Gutiérrez-Negrín, 2000). Los estudios de isotopía, sin embargo, no concuerdan con esta apreciación, otorgándole mayor porcentaje volumétrico cualitativo al fluido meteórico (Tello, 2005). La Figura 2 muestra una correlación entre los pozos LV-4A, LV-11 y LV-13D. Los análisis químicos de los fluidos producidos por los pozos se presentan en las Tablas 3A y 3B.

4. Especiación química con el uso del SPCALC

Los análisis de muestra de agua y de vapor procedentes de los pozos (véanse Tablas 3A y 3B) proporcionan información sobre la concentración de los componentes químicos individuales generalmente en mg/l (ppm). Cuando los sólidos y los gases se disuelven en agua (fenómeno característico de los sistemas geotérmicos) reaccionan con las moléculas de esta o entre sí para formar varias clases de especies acuosas tales como iones libres, pares de iones o iones hidrolizados, que no son detectados en la información procedente de los análisis de agua y vapor (Arnórsson, 2000). Además, cada componente analizado puede constituir más de una especie.



Fig. 2. Correlación litológica entre los pozos LV-4A, LV-11 y LV-13D.

Notas: 1. Debajo se han indicado los rumbos. 2. Las distancias entre los pozos están a escala. 3. La línea gruesa que se encuentra debajo a la derecha de cada pozo representa la zona de producción. 4. Para minerales de alteración en la zona de producción, véase Tabla 2.

Pozo	Fecha	CE	рН	В	Са	Cl	HCO₃	Fe	к	Li	Mg	Na	SiO ₂	SO ₄
LV-4A	Dic 07	23200	7.2	1813	274	7651	5.2	1.44	643	23	0.70	4230	715	51
LV-11	Nov 07	27200	7.4	206	282	9048	13.1	0.25	815	27	0.13	5170	730	42
LV-13D	Dic 07	25800	7.0	220	264	8255	21.9	0.69	833	26	0.14	4590	830	38
LV-4*	May 97	26900	7.2	380	197	9601	68		923		0.1	5333	740	42
LV-5*	May 97	22800	7.3	185	319	8554	114		778		0.27	4917	162	99

Tabla 3A. Análisis químicos de especies acuosas en mg/l en pozos de LTV. (CE: Conductividad Eléctrica) (*Tello, 2005)

Pozo	Fecha	Cg	Ar	CH₄	CO2	H ₂	H₂S	He	N ₂	NH ₃
LV-4A	Dic 07	1.3155	0.14228	0.21112	89.20	1.4742	3.3332	0.1848	3.7841	1.6709
LV-11	Nov 07	0.2398	0.30734	0.31786	80.53	0.4673	7.3232	0.9535	3.9023	6.1986
LV-13D	Dic 07	0.8100	0.18289	0.39199	90.68	0.6944	3.6418	0.2462	1.8494	2.3146
LV-4*	May 97	1.9200	0.01800	0.16000	96.00	0.3800	0.2250	0.0000	1.9040	0.8740
LV-5*	May 97	1.4800	0.06300	0.27000	92.40	0.8500	0.3270	0.0000	6.0640	0.0570

Tabla 3B. Análisis químicos de especies gaseosas (concentración volumétrica base seca) en pozos de LTV. (Cg = concentración total de gases) (*Tello, 2005)

La abundancia relativa de especies acuosas interactuantes se denomina especiación y se describe por las constantes de equilibrio (K ó constantes de disociación). La determinación de las especies interactuantes es fundamental en el conocimiento del estado termodinámico del yacimiento, aunque su concentración efectiva la expresan las actividades. Para calcular las actividades de especies individuales es necesario resolver a la vez dos tipos de ecuación: ecuaciones de balance de masa y de equilibrio "disociacional". La actividad (a) describe el comportamiento termodinámico de las especies acuosas y se expresa de la siguiente manera: $a_i = \gamma_i m_i$, donde a_i es la actividad de la especie acuosa i, γ_i es el coeficiente de actividad que se calcula mediante la ecuación de Debye-Hückel (Browne, 1991) y m_i es la concentración molal de la especie i. Un ejemplo típico del uso de la actividad es el pH que es el logaritmo negativo de la actividad de los iones hidrógeno, esto es pH = $-\log_{10} [H^+]$.

El índice de saturación (SI) de una fase sólida mineralógica viene dado por la razón SI = log Q/K, donde Q es el cociente de reacción y K es la constante de equilibrio. El cociente de reacción tiene la misma forma que la constante de equilibrio, pero se refiere a concentraciones específicas que representan la reacción verdadera en el yacimiento, es decir, no son necesariamente concentraciones en equilibrio que, en cambio, son representadas por las constantes de equilibrio. Lo importante es que cuando son concentraciones en equilibrio, Q = K. Por consiguiente, puede compararse la magnitud de Q con la de K para una reacción en determinadas condiciones con el fin de decidir si debe producirse la reacción neta hacia la derecha o hacia la izquierda (reacción inversa) para establecer el equilibrio. Cuando K = Q la fase está en equilibrio, si Q > K la fase está sobresaturada y si Q < K la fase estará insaturada. Estos cálculos son complicados y laboriosos pero la versatilidad del SPCALC los torna muy simples.

Para los pozos que conciernen a este estudio (LV-4A, LV-11 y LV-13D) junto con otros dos (LV-4 y LV-5; Tello, 2005) los valores de los logaritmos de las razones entre actividades selectas obtenidos con el SPCALC se reportan en la Tabla 4. Se trata de las razones entre actividades que rigen las reacciones de los minerales que se han encontrado en el yacimiento y que se asume, obviamente, están en formación en este momento. El pH, por su lado, ha sido calculado también a condiciones de yacimiento.

Pozo	т (° С)	P (bar)	рН (yac)	Log °Ca ⁺⁺ /°H ⁺	Log ^a Mg ⁺⁺ / ^a H ⁺	Log ªNa⁺/ªH⁺	Log ªK⁺/ªH⁺	Log ³SiO₂
LV-4A	271	99	6.42	8.35	8.35	5.05	4.29	-1.93
LV-11	245	50	6.34	9.06	6.59	5.35	4.36	-1.92
LV-13D	224	68	6.50	9.72	7.05	5.52	4.56	-1.86
LV-4*			6.79	10.74	7.7	5.83	4.86	
LV-5*			6.55	10.45	7.6	5.56	4.54	

Tabla 4. Razones de actividades calculadas con el SPCALC a la presión (P) y temperatura (T) indicadas,
en pozos de LTV. (*Tello, 2005)

5. Interpretación

5.1. Equilibro agua-roca

El equilibrio mineral-roca se definió usando diagramas de equilibrio selectos entre fases minerales a determinadas temperaturas y presiones. Estos diagramas representan el status de equilibrio de las fases que se están formando en el yacimiento y que han sido observadas a través del microscopio petrográfico o que se pueden precipitar como incrustaciones; tal es el caso de la calcita en el pozo LV-4 (Viggiano-Guerra, 2005) o de la sílice en las líneas de inyección del pozo LV-7 (Viggiano-Guerra y Romero-Ríos, 2000). Los diagramas de equilibrio son herramientas útiles que sintetizan las relaciones entre minerales hidrotermales y fluidos. Se construyen a partir de reacciones (tanto reactivos como productos) verificadas en el yacimiento empleando

logaritmos de las razones entre actividades de las especies en los ejes coordenados. Estos definen el estado químico termodinámico de las fases minerales. En estos diagramas se grafican determinadas razones entre actividades de especies que definen los campos de estabilidad entre fases mineralógicas en el yacimiento. El diagrama de equilibrio es el verdadero vínculo entre el fluido y la roca con la que este reacciona.

Para este caso se utilizaron cuatro diagramas. El primero es el sistema CaO-Al₂O₃-SiO₂-K₂O-H₂O+/-CO₂ (Browne, 1991), que incluye minerales cálcicos y potásicos cuyos campos los definen las razones ${}^{a}Ca^{2++}/{}^{a2}H^{+}$ y ${}^{a}K^{+}/{}^{a}H^{+}$ a 260° C y en presencia de exceso de sílice, es decir, con cuarzo presente, lo cual es congruente con la realidad (Fig. 3). Obsérvese que hay una relativa evolución de los pozos en este orden: LV-11, LV-13D, LV-4 y LV-5 en términos de la molalidad del mCO₂ en el fluido desde 1.00 hasta 0.01. Esta molalidad indica la precipitación de calcita y su relación con otros minerales. Así para un valor de mCO₂ = 1.00 sólo se estaría formando calcita pero ni la zoisita (epidota) ni la wairakita se pueden formar, que sería el caso del pozo LV-4A. Para el resto de los pozos la situación se puede interpretar de manera análoga: en el pozo LV-11 se estarían formando calcita y wairakita pero no zoisita (epidota). Por su parte, los pozos LV-13D, LV-4 y LV-5 alternarían sus fases entre calcita y (zoisita) epidota.



Fig. 3. Comportamiento de fluidos geotérmicos en los pozos LV-11, LV-13D, LV-4. LV-4A y LV-5 para el sistema CaO-Al₂O₃-SiO₂-K₂O-H₂O+/-CO₂ que incluye minerales cálcicos y potásicos.

Es relevante apuntar que 0.01 es el valor de la solubilidad de la calcita (Browne, 1991) lo que implica que a valores menores de esta cantidad va no se precipita dicha fase. Las observaciones microscópicas de los recortes reportan epidota esporádica para los pozos LV-11 (e incluso algo de wairakita; Viggiano-Guerra, 2000) y para el LV-13D (ver Tabla 3A); en cambio, para el pozo LV-4A no identificó se esta fase. predominando la calcita, al menos hasta la profundidad estudiada. Se carece de información petrográfica para los pozos LV-4 y LV-5, por lo que no es posible discurrir al respecto.

Es obvio que en este sistema el CO_2 juega un papel muy importante porque un determinado valor de m CO_2 en

el fluido representa el valor al cual la calcita se precipita. Por ejemplo, para un valor de $mCO_2 = 1.00$, la calcita se precipitará y aunque el punto de composición está muy cercano al campo de la wairakita y del feldespato, difícilmente se nuclearán, mientras la calcita se está formando; la zoisita (epidota) tendrá aún menor oportunidad de formarse, lo que sería el caso del pozo LV-4A (Fig. 3). En otras palabras, a mayor concentración de CO_2 disuelto en el fluido habrá más posibilidades de que se forme calcita. Y, desde esta perspectiva, en el pozo LV-4A la fase predominante en formación en el yacimiento es la calcita. Más adelante se abundará respecto a este fenómeno verdaderamente crucial.

Los siguientes dos diagramas que se utilizaron pertenecen al sistema CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO-H₂O+/-CO₂, que incluye minerales cálcicos y magnésicos cuyos campos los definen las razones ${}^{a}Ca^{2++}/{}^{a2}H^{+}$ y ${}^{a}Mg^{++}/{}^{a2}H^{+}$ (Fig. 4) y al sistema Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-K₂O-H₂O, que minerales sódicos incluve y potásicos cuyos campos los definen las razones ${}^{a}Na^{+/a}H^{+}y {}^{a}K^{+/a}H^{+}$ (Fig. 5), ambos a 260° C y en presencia de exceso de sílice, es decir, con cuarzo presente (Browne, 1991).

En el primer diagrama (Fig. 4) sólo se ratifica la evolución ya explicada, aunque en el LV-4 aumenta la razón ^aMg⁺⁺/^{a2}H⁺ lo que se traduce en la formación de clorita si bien con variaciones en el fenómeno de desgasificación en los pozos LV-11 y LV-13D; la clorita se puede asociar a la calcita y a la zoisita (epidota) como se observó en los recortes de perforación.



Fig. 4. Comportamiento de fluidos geotérmicos en los pozos LV-11, LV-13D, LV-4. LV-4A y LV-5 para el sistema CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO-H₂O+/-CO₂ que incluye minerales cálcicos y magnésicos.





El sistema mostrado en la Figura 5 no contempla el rol del CO₂ pero es muy importante porque elucida el estado equilibrio en de la mineralogía de primaria la granodiorita (ver Tabla 1). En suma, el feldespato primario está en equilibrio con el fluido, en tanto que la plagioclasa (representada por albita) está siendo destruida por reemplazamiento para dar lugar a otros minerales secundarios (véase Viggiano-Guerra, 2000). Esta destrucción la fuente es de suministro de los iones de calcio que están reaccionando.

En la Figura 6 se han graficado los valores de la razón ${}^{a}Ca^{2++}/{}^{a} {}^{2}H^{+}$ contra la razón log ${}^{a}SiO_{2}$ a 270° C (Browne *et al.*, 1989). Como podrá observarse, aparte de que los tres pozos se encuentran saturados en

sílice, todos caen en el campo de la prehnita y muestran una evolución desde el LV-4^a hacia el LV-11 y LV-13D de enriquecimiento en calcio o bien de disminución en el pH. Esto significaría estrictamente que hacia el pozo LV-13D se ha incrementado la ebullición. O, desde otra óptica, que hay una mayor producción de illita hacia el pozo LV-4A a expensas de la hidrólisis (véase adelante), como de hecho ocurre. Sin embargo, la prehnita no ha sido verificada microscópicamente, siendo su presencia solo virtual. A pesar de ello la prehnita es un mineral que se forma en condiciones de baja permeabilidad (Reyes, 1990) y, aunque sea potencialmente, parece estar acorde con la realidad.



Debido a que la calcita es un mineral que predomina en las reacciones agua-roca no sólo de los pozos aquí incluidos sino en todo el universo hidrotermal, conviene ampliar la explicación respecto de los mecanismos de precipitación de la misma.

La formación de calcita hidrotermal se rige por parámetros acuosos que incluyen la fCO_2 , el pH, la temperatura y la actividad de los iones de calcio (Simmons y Christenson, 1994). Estos parámetros dependen del equilibrio fluido-mineral, permeabilidad (proporción agua/roca) además del ingreso inicial de CO_2 a niveles profundos del sistema hidrotermal. Fundamentalmente hay tres mecanismos de formación de la calcita en el ambiente hidrotermal: hidrólisis, ebullición y enfriamiento. En el caso del SGTV, sólo se han verificado los dos primeros.

Hidrólisis. La calcita de reemplazamiento (predominante en los pozos aquí estudiados) se forma vía reacciones de hidrólisis que incluyen sílicoaluminatos de calcio junto con la típica asociación calcita + arcillas (illita), según las siguientes reacciones representativas que incluyen plagioclasas (anortita), clinozoisita (epidota) y wairakita, a temperaturas >200° C, o laumontita, a <200° C (Simmons y Christenson, 1994):

Anortita + feldespato-K + CO_2 + H_2O = calcita + mica-K + $2SiO_2$ (típica reacción en la granodiorita)

0.5 clinozosita + 0.75 feldespato-K + CO₂ + 0.5 H₂O = calcita + 0.75 mica-K + 1.5 SiO₂

Wairakita + feldespato-K + CO_2 = calcita + mica-K + $4SiO_2$ + H_2O

 $Laumontita + feldespato-K + CO_2 = calcita + mica-K + 4SiO_2 + 3H_2O$

De manera sintética se pueden apreciar estas reacciones en los diagramas de equilibrio previamente presentados (Figuras 3, 4 y 5). Obsérvese el importantísimo rol del CO_2 dado que al mezclarse con agua da lugar al H_2CO_3 promoviendo así la hidrólisis y la liberación de iones de calcio en la solución, pero también suministrando el carbonato disuelto necesario para la formación de calcita de reemplazamiento vinculada a la hidrólisis (Simmons y Christenson, 1994). La calcita de reemplazamiento se forma en un ambiente de roca dominante donde, gracias a su lento movimiento, los fluidos tienen tiempo de reaccionar con la roca en condiciones de sub-ebullición o sea en la zona de líquido dominante. Este modelo es congruentemente aplicable al SGTV donde predomina la calcita y su origen es por reemplazamiento.

Ebullición. Este mecanismo de formación de calcita es por ebullición en un ambiente de fluido dominante, es decir, donde el fluido se mueve con rapidez (alta permeabilidad) en "canales abiertos", por ejemplo a través de una falla en movimiento, y puede ebullir. La pérdida de una cantidad, incluso pequeña, de vapor remueve una gran cantidad de gases disueltos, especialmente CO_2 y H_2S . La pérdida del primero es muy importante debido a que causa que la calcita precipite y el fluido remanente tenga más alto pH (o sea el H⁺ decrecerá) causando a su vez un ligero enfriamiento (Browne, 1991).

 $2\text{HCO}^{-3} + \text{Ca}^{++} = \text{calcita} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

Lo más importante de la reacción anterior es que el CO₂ no sólo se consume en la formación de calcita sino que pasa a la fase gaseosa, decreciendo la mCO₂ en la fase líquida dando así oportunidad, por consiguiente, a la formación de otros minerales cálcicos como wairakita y epidota. De esta manera puede explicarse la alternancia esporádica de estas fases o la carencia de las mismas en los pozos LV-4A, LV-11 y LV-13D. Esto querría decir que a mayor concentración de CO₂ en el liquido, la ebullición natural en el yacimiento no ha ocurrido y se correrá mayor riesgo de que la precipitación de calcita sea mayor cuando se induzca el flasheo por explotación, como ocurrió en el pozo LV-4 (Viggiano-Guerra, 2005). Bajo esta perspectiva, el pozo LV-4A tendrá que presentar sobresaturación de calcita en términos de valores de SI.

Los dos mecanismos de deposición de calcita dan lugar a morfologías de este mineral completamente discriminables: la calcita formada por hidrólisis reemplaza minerales, en cambio la que se forma por ebullición rellena oquedades y es a menudo "*platy calcite*" (en forma de placas).

5.2. Estado de saturación de fases importantes

En la Figura 7 se encuentran los valores de los índices de saturación SI = log Q/K para fases selectas importantes (cuarzo y calcita) a temperaturas que son comunes en el manejo del fluido geotérmico, desde su zona de aporte hasta enfriarse a través de su recorrido donde justamente pueden ocasionar disturbios. Como se podrá observar, para todos los pozos los polimorfos de la sílice (cuarzo, cristobalita α , cristobalita β y calcedonia) se encuentran sobresaturadas. En efecto, dado que la sílice es polimorfa tiene rangos de deposición muy variables en términos de temperatura. Así, esta fase se está depositando desde el yacimiento en forma de cuarzo hasta las tuberías superficiales, sea en forma de calcedonia (sílice amorfa) o de cristobalita. El clásico ejemplo lo constituyen las incrustaciones de sílice en las líneas de inyección del pozo LV-7 donde se reportó este compuesto (Viggiano-Guerra y Romero-Ríos, 2000). Este problema ha sido atacado y resuelto con éxito, acidulando el agua separada con ácido sulfúrico, con lo cual se retarda la polimerización de la sílice y se evita su depósito en superficie (Tapia y Arvisu, 2005).



Fig. 7. Índices saturación (log Q/K) contra temperatura, para el cuarzo (Q) (izquierda) y la calcita (Ca) (derecha) en los pozos LV-4A, LV11 y LV-13D

La calcita, en cambio, registra valores de SI correspondientes a insaturación lo cual es antagónico con la realidad, a pesar de que los valores son relativamente cercanos al equilibrio. Efectivamente, esta fase es la más abundante no sólo en el yacimiento sino como incrustación. La única explicación viable al respecto es que en el fluido actual (muestreado en los pozos) se ha agotado la calcita, hasta llegar a una "exigua" insaturación debido a su reciente deposición en forma abundante en el yacimiento.

Otro mineral que está sobresaturado es la anhidrita en el pozo LV-4A a 270° C (datos de archivo, no mostrados en la Figura 7). Esto significa que esta fase se está depositando en el yacimiento en el pozo LV-4A, lo cual es, en parte, congruente con la realidad, ya que los estudios petrográficos reportan la presencia de anhidrita a 790 m de profundidad (Viggiano-Guerra, 2007). Por otro lado, es importante apuntar que la anhidrita y la halita han sido reportadas como fases minoritarias en el material incrustado (Viggiano-Guerra y Romero-Ríos, 2000) a pesar de que sus índices de saturación no lo reflejan.

6. Conclusiones

Con independencia de la complejidad de la evolución hidrotermal del sistema, que debe incluir uno o varios ciclos de calentamiento y quizá varios acuíferos alternados en el tiempo y en el espacio, el presente estudio constriñe sus conclusiones al área activa que está siendo explotada por los pozos LV-4A, LV11 y LV-13D.

La mineralogía hidrotermal representada por calcita + arcillas (illita/moscovita) + cuarzo +/- clorita +/- epidota +/- wairakita +/- pirita +/- anhidrita, está en formación alternada y es congruente con las variables termodinámicas calculadas con el SPCALC a partir de los análisis químicos de los fluidos.

El estado termodinámico del yacimiento está regido no sólo por las temperaturas, las concentraciones efectivas de los compuestos o actividades (a) y el pH, sino también por la concentración y el comportamiento del CO_2 expresada en mCO₂ que ha dado origen a la fase más importante de este sistema, que es la calcita.

La calcita que se forma por hidrólisis se caracteriza por estar remplazando minerales primarios y ocurre en rocas de baja permeabilidad, como las granodioritas. A concentraciones de mCO₂ cercanas a 1 en el líquido, obtenidas mediante el SPCALC, la fase que predominará será la calcita asociada a la illita y al cuarzo, frustrando o inhibiendo la nucleación de otros minerales cálcicos debido al consumo del ión Ca⁺⁺ al formarse calcita. Esto significará que no ha habido depósito de calcita por ebullición natural en el yacimiento (por ejemplo a través de fracturas o fallas) y habrá más riesgo potencial de que esta fase se torne problemática durante la "ebullición inducida" por la explotación, aun cuando esta sea dosificada. Tal podría ser el caso del pozo LV-4A.

En cambio cuando ha habido ebullición aunque sea local, por ejemplo a través de una falla en movimiento, la calcita se precipita directamente en oquedades en el yacimiento dando lugar a la liberación de CO_2 . Este mecanismo agota la concentración del CO_2 en el líquido y da lugar a la formación de otras fases calcosilicatadas, como en los pozos LV-11 y LV-13D, pero puede garantizar menores posibilidades de formación de calcita por incrustación porque el inminente agotamiento del CO_2 ya no facilita la formación de calcita. En otras palabras, el pozo LV-11 ha cortado una falla activa, seguramente profunda, por donde el fluido se ha liberado verticalmente facilitando la ebullición. Petrográficamente se ha inferido la presencia de fallas por la presencia de texturas cataclásticas (Viggiano-Guerra, 2000). Además en este pozo se identificó pirita (FeS₂) (Viggiano-Guerra, 2000) y, en consonancia con ello, el valor más alto de H₂S (ver Tabla 3B) lo que indica recarga profunda facilitada por el fallamiento.

Es importante recordar que la ebullición natural en el yacimiento de LTV si bien ha existido, ha sido muy puntual. Existen evidencias de apoyo al respecto, como los registros de temperatura medida y la microtermometría de inclusiones fluidas y, obviamente, la misma petrografía.

Debe agregarse que la ebullición *in-situ* en rocas de baja permeabilidad, por ejemplo donde los movimientos de las fallas no son tan frecuentes, tiene un efecto contraproducente ya que puede conllevar autosellamiento (*self-sealing*), como ha ocurrido seguramente no sólo en los pozos LV-2 y LV-2A sino en todo el sistema durante su desarrollo, lo que ha obligado a que la descarga se mude y su estilo superficial sea en forma de "manchones".

La sobresaturación de sílice en todos sus polimorfos podría estar también ligada al fenómeno de la precipitación de calcita. En efecto, el consumo de sílice en el yacimiento para formar calcosilicatos está supeditado a la formación de calcita. Mientras más calcita se forme habrá menos posibilidades de que la sílice se consuma en la formación de calcosilicatos (como wairakita, epidota, prehnita, etc.) debido a que su formación ha sido inhibida por la formación de calcita. La sílice no consumida será acarreada en el fluido y podrá ocasionar problemas de incrustación en la superficie.

Quedaría por dilucidar el hecho de que la calcita es una fase en depósito activo y los índices de saturación obtenidos con el SPCALC para estos pozos muestran instauración.

Referencias

- Arnórsson, S., 2000 (Ed.). Isotopic and geochemical techniques in geothermal exploration, development and use. Sampling methods, data handling. Interpretation. Informe técnico, IAEA, Viena, 2000, 75 pp.
- Browne, P.R.L., 1991. *Hydrothermal alteration and geothermal systems*. 86.102 Geothermal Institute. University of Auckland, N.Z., 68 pp.

- Browne, P.R.L., S.F. Courtney, and C.P. Wood, 1989. Formation rates of calc-silicate minerals inside drillhole casing, Ngatamariki geothermal field, New Zealand. *American Mineralogist*, Volume 74, pp. 759-763.
- Demant, A., 1981. Plio-Quaternary volcanism of Santa Rosalía area, Baja California, México, In: *Geology of the northern México and southern Arizona, Fields guides and papers*, L. Ortlieb and J. Roldán (Eds.), pp. 295-307.
- Hernández L., P., y S. Tapia, 2007. Perforación del pozo LV-4A. Informe Final de Resultados. CFE, Informe interno RE-03-2007, 24 pp. Inédito.
- Gutiérrez-Negrín, L.C.A., 1990. Litología, mineralogía y geotermometría del pozo LV-2, Las Tres Vírgenes, B.C.S. *Geotermia*, Vol. 6, No. 2, pp. 185-211.
- Gutiérrez-Negrín, L.C.A., J.C. Viggiano-Guerra, and M. Flores-Armenta, 2001. Characteristics and production results of the well LV-11, Las Tres Vírgenes, México. *Geothermal Resources Council Transactions*, Vol. 25, pp. 635-640.
- Izquierdo M., G., 2006. Estudio microtermométrico de inclusiones fluidas en los pozos LV-11 y LV-13 del Campo Geotérmico de las Tres Vírgenes, B.C.S. Informe interno del IIE para la CFE. Inédito.
- Izquierdo M., G., 2007. Estudio microtermométrico de inclusiones fluidas en los pozos AZ-2A, AZ-68-D (Los Azufres, Mich.) y LV-4A (Las Tres Vírgenes). Informe interno del IIE para la CFE. Inédito.
- Jaimes, G., y R. Sánchez, 2003. Acid stimulation of production wells in Las Tres Vírgenes geothermal field. *Geothermal Resources Council Transactions*, Vol. 27, pp. 207-211.
- López-Hernández, A., G. García-Estrada, and J.F. Arellano-Guadarrama, 1995. Geothermal exploration at Las Tres Vírgenes, B.C.S., México. *Proc. of the World Geothermal Congress*, Vol. 2, pp. 707-712.
- Ramírez, M., M. Sánchez, y P. Hernández, 2007. Construcción del pozo LV-13D en el CGLTV. CFE, informe interno No. DINYAC-012-2007, 28 pp. Inédito.
- Reyes, A., 1990. Petrology of Philippine geothermal systems and the application of alteration mineralogy in their assessment. Informe técnico, PNOC-EDC, Geothermal Division, Manila, Philippines, 55 pp.
- Romero-Ríos, F., 2000. Pozos geotérmicos profundos de Las Tres Vírgenes. CFE, reporte interno, s/n. Inédito.
- Sawlan, M.G., 1986. Petrogenesis of Late Cenozoic volcanic rocks from Baja California Sur, México. Ph.D. Thesis, University of California, USA, 174 pp. Inédito.
- Simmons, S.F., and B.W. Christenson, 1994. Origins of calcite in a boiling geothermal system. *American Journal of Science*, Vol. 294, pp. 361-400.
- Tapia S., R., y N. Arvisu, 2004. Modificación de pH como método de prevención de depositación de sílice en instalaciones superficiales del campo geotérmico de Las Tres Vírgenes, BCS. CFE, Informe Interno de la Residencia de Las Tres Vírgenes, No. GQLV-03/04. Inédito.

- Tello-Hinojosa, E., 2005. Estado de equilibrio soluto-mineral saturación de minerales de alteración en fluidos geotérmicos de alta temperatura de México. Tesis Doctoral, UNAM. Inédito.
- Viggiano-Guerra, J.C., 1992. El pozo desviado LV-2A (Las Tres Vírgenes, B.C.S.): Petrología e Interpretación. *Geotermia*, Vol. 8, No. 3, pp. 373-394.
- Viggiano-Guerra, J.C., 1995. Evolución térmica del sistema geotérmico de Las Tres Vírgenes, B.C.S. Memorias del III Congreso de la Asociación Geotérmica Mexicana (AGM), pp. 38-54.
- Viggiano-Guerra, J.C., 2000. Estudios petrográficos elaborados en el pozo LV-11 del campo geotérmico de Las Tres Vírgenes, BCS. CFE, informe interno No. DEX-TV026/2000. Inédito.
- Viggiano-Guerra, J.C., and L.C.A. Gutiérrez-Negrín, 2000. Mineralogy and fluid inclusion characteristics of the Las Tres Vírgenes, BCS, Mexico, geothermal system. *Geothermal Resources Council Transactions*, Vol. 24, pp. 451-455.
- Viggiano-Guerra, J.C., y F. Romero-Ríos, 2000. Reporte de la visita al campo geotérmico de Las Tres Vírgenes, BCS. CFE, reporte interno No. DEX-03/2000. Inédito.
- Viggiano-Guerra, J.C., 2005. Interpretación petrográfico-microscópica del material arrojado durante la inducción del pozo LV-4 en agosto de 2005. CFE, reporte interno No. GC-TV-02/05. Inédito.
- Viggiano-Guerra, J.C., 2007. Resultados de 74 estudios petrográficos de muestras de canal del pozo LV-4A y su interpretación. C.G. Las Tres Vírgenes, B.C.S. CFE, reporte interno No. GG-TV-4/07. Inédito.