

Caracterización química y mineralógica de incrustaciones de sulfuros metálicos y su reactividad en medio ácido

Georgina Izquierdo Montalvo¹, Alfonso Aragón Aguilar¹, Daniel Díaz Mojica²
y Julio Álvarez Rosales³

1) Instituto de Investigaciones Eléctricas, Reforma 113, Cuernavaca, Morelos, CP 62490.

2) Universidad Autónoma de Guerrero, Taxco El Viejo, Gro. 3) Comisión Federal de Electricidad, Residencia General de Cerro Prieto, Mexicali, BC. e-mail: gim@iie.org.mx

Resumen

Por medio de luz reflejada, difracción de rayos-X, microscopio electrónico de barrido y microsonda, se llevó a cabo la caracterización química y mineralógica de incrustaciones formadas en la tubería de producción del pozo 624 del campo geotérmico de Cerro Prieto, BC. Las muestras fueron recuperadas de 551 m, 1765 m, 2155 m y 2355 m de profundidad. Las incrustaciones consisten principalmente de calcopirita, esfalerita, galena y, en menor proporción, de bornita, cubanita, calcocita y covelita. En los cuatro especímenes la calcopirita es la fase dominante. En imágenes obtenidas en el microscopio electrónico de barrido se observa esfalerita y galena inter-crecidas en la calcopirita. La mineralogía observada no muestra relación directa con la temperatura del pozo. A mayor profundidad posiblemente la temperatura promueve el movimiento de metales formando en los bordes bornita y cubanita. Con objeto de conocer el comportamiento de las incrustaciones en medios ácidos, las muestras se trataron en solución caliente de HCl al 10% y con una mezcla caliente de HCl al 10% y de HF al 3%. En el momento en que los especímenes entran en contacto con las soluciones ácidas se forma H₂S, liberándose de la mezcla. La mayoría de los sulfuros se conservan después de interactuar con las soluciones ácidas. La galena es el único mineral que reacciona con el HCl y con la solución binaria, formando como productos secundarios cotunita, al reaccionar con el HCl, y matlockita al reaccionar con la mezcla de HCl-HF.

Palabras clave: Incrustaciones, sulfuros, pozos geotérmicos, tratamientos ácidos, cotunita, matlockita.

Abstract

Chemical and mineralogical characterization of scales from well 624 from the Cerro Prieto, geothermal field, B.C.; was carried out by reflected light, X-ray diffraction, scanning electron microscope and microprobe analysis.

Samples were recovered from 551 m, 1765 m, 2155 m and 2355 m depth. The scale samples consist mainly of chalcopyrite, sphalerite, galena and, to a lesser extent, bornite, cubanite, chalcocite and covellite. In the four specimens the dominant phase is chalcopyrite. In images obtained in the scanning electron microscope galena and sphalerite are observed as inter-growths in the chalcopyrite matrix. The mineralogy observed, does not show direct relationship with the well temperature. At greater depths the temperature possibly promotes metals movement forming bornite and cubanita towards the edges of the deepest specimens. To understand the behavior of the sulphur scale in acidic media, samples were treated in hot solution of HCl 10% and a hot mixture of 10% HCl and 3% HF. At the time the specimens are in contact with acidic solutions, H₂S is formed and released from the solution. Most of the sulphide minerals remain after its interaction with the acidic solutions. Galena is the only mineral that is almost depleted by its reaction with HCl, forming cotunnite as side products, and matlockite is formed by reaction with the HCl-HF mixture.

Key words: scales, sulphur scales, geothermal wells, acid treatment, cotunnite, matlockite

Introducción

La disminución de la producción es un proceso natural en un yacimiento geotérmico. Una causa que puede reducirla es la obstrucción de la formación rocosa y/o la de las tuberías del pozo, sea

Izquierdo et al.

por la acumulación de lodos y recortes de perforación, por depositación de minerales secundarios en fracturas y oquedades o bien por formación de incrustaciones tanto en las tuberías como en las paredes rocosas.

Las condiciones físicas y químicas y la naturaleza de los fluidos en un yacimiento geotérmico juegan un papel importante en la formación y depositación de incrustaciones en los pozos y en sus tuberías de conducción. La incrustación de las tuberías de conducción tiene un efecto importante en la producción, en los costos de mantenimiento y aún en el abandono de pozos que alguna vez fueron productores.

En los pozos del campo geotérmico de Cerro Prieto (CGCP) básicamente se forman dos tipos de incrustaciones. Unas están compuestas principalmente por sílice, calcita y anhidrita y otras están formadas por sulfuros (calcopirita, esfalerita, galena, cubanita y bornita) y óxidos de hierro (magnetita y hematita).

Las incrustaciones en las tuberías se eliminan comúnmente por medios mecánicos o bien por limpieza con productos químicos. Por ejemplo, el HCl diluido disuelve incrustaciones de calcita y una mezcla de HCl y HF puede eliminar, al menos parcialmente, algunos silicatos.

Otro factor que reduce la producción de pozos es la formación de minerales secundarios que pueden depositarse en los poros, huecos y fracturas de las paredes rocosas.

Para eliminar o minimizar los efectos de la depositación de incrustaciones en el pozo y para restablecer o mejorar el flujo de fluidos, se han implementado varias metodologías en sistemas geotérmicos. Estas incluyen estimulación matricial, fracturamiento hidráulico (fracturamiento térmico) y fracturamiento ácido.

La estimulación matricial es la más antigua, empleada exitosamente para mejorar la productividad de yacimientos de petróleo. En años recientes, esta metodología se ha aplicado a yacimientos geotérmicos. Las soluciones químicas comúnmente empleadas en los trabajos de acidificación matricial son: i) solución de HCl para tratar calizas y calcita depositada en fracturas y para eliminar incrustaciones de calcita; ii) una mezcla de HCl al 12% y HF al 3%, conocida como *acid mud*, que se emplea para disolver sílice y silicatos (Malate et al., 1998). Otros compuestos químicos y otras mezclas de ácidos también han sido empleados para propósitos particulares.

El propósito de este trabajo es caracterizar desde el punto de vista mineralógico las incrustaciones formadas en un pozo geotérmico de alta salinidad y de alta entalpía e investigar el comportamiento de incrustaciones formadas por sulfuros con las soluciones ácidas comúnmente utilizadas durante la estimulación matricial de un pozo geotérmico.

El campo geotérmico de Cerro Prieto

El campo geotérmico de Cerro Prieto (CGCP) es un campo de líquido dominante localizado al Noroeste de la República Mexicana, muy cerca de la frontera con Estados Unidos (Figura 1). Es el campo geotérmico más grande con una capacidad instalada de 720 MW, y el segundo campo productor en el mundo. En él se han perforado más de 300 pozos aunque no todos se encuentran en producción.

Por motivos administrativos el campo se ha dividido en cinco áreas: CP-I, CP-II, CP-III, CP-IV y CP-V. Las dos últimas son las explotadas en los últimos años, por lo que cuentan con historiales de producción reducidos.

El yacimiento de Cerro Prieto se extiende debajo del área del CGCP a una profundidad entre 1500 y 2900 m, con temperaturas registradas de hasta 350°C. Se desarrolla en unidades de areniscas permeables con baja porosidad y está confinado por formaciones poco permeables constituidas principalmente por lutitas que impiden el ascenso de fluido caliente hacia estratos someros. En general, los pozos producen en el cabezal una mezcla de vapor y líquido. La fracción del líquido tiene una composición clasificada como clorurada sódica. La concentración de sales fluctúa entre el 1 y 5% en peso, dependiendo de la relación agua-vapor.

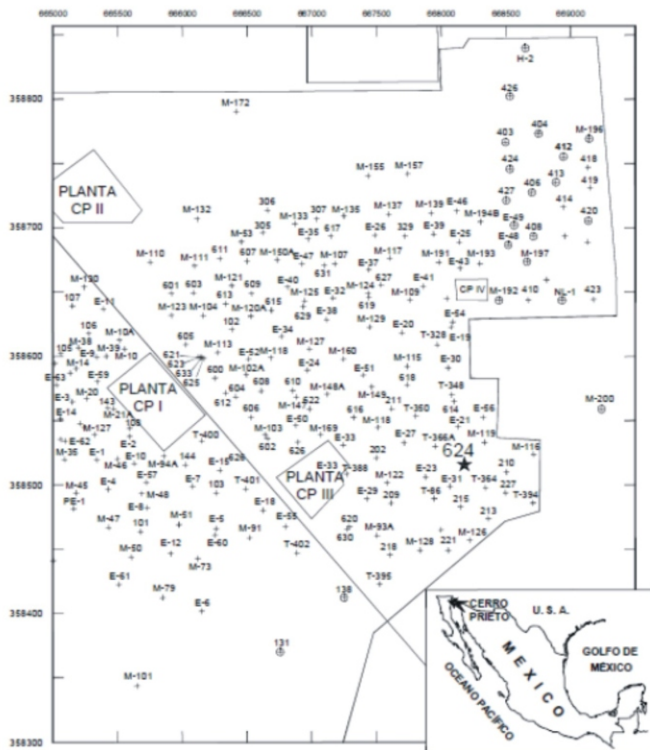


Fig. 1. Ubicación de pozos en el campo de Cerro Prieto. Con una estrella se indica la del pozo 624.

La parte noreste del campo tiene características particulares y, comparada con el resto del campo, muestra una distinta respuesta a la explotación. Respecto a las otras zonas, CP-IV y CP-V presentan los valores más altos de entalpía y la química de los fluidos también difiere. Algunos pozos, en la fase líquida, indican una concentración relativamente de H₂S y de metales como B, Fe, Mn y Zn.

El modelo hidrológico para todo el campo, desarrollado por Halfman et al. (1984, 1986), mostró que los fluidos circulan horizontalmente a través de estratos permeables de este a oeste, con ascenso a lo largo de fallas. Se ha considerado que la recarga del yacimiento ocurre lateralmente por los límites del yacimiento (Truesdell y Lippmann, 1990), aunque también existen evidencias de la entrada descendente de aguas subterráneas.

De acuerdo con la distribución de minerales hidrotermales, Elders et al. (1984) desarrolló un modelo del patrón de circulación de los fluidos similar al de Halfman et al. (1984, 1986); además sugirió que la fuente de calor se localiza en la zona oriental del campo.

Estudios mineralógicos llevados a cabo en recortes de perforación de pozos de las distintas zonas del campo (Izquierdo et al., 2000, 2001), muestran que la mineralogía secundaria es típica de sistemas hidrotermales, es de mediana intensidad y es resultado de la interacción entre las rocas del yacimiento y fluidos con pH de neutro a básico. Sulfuros como la piritita, pirrotita y calcopiritita se identificaron en algunos pozos en calidad de trazas.

Recientemente algunos pozos del área de CP-IV han mostrado corrosión de sus tuberías. Se han recuperado sólidos arrastrados por los fluidos o bien sólidos incrustados en las tuberías. Los primeros están constituidos principalmente por magnetita y por pequeñas cantidades de calcita y de halita. El pH de fluidos colectados en los puntos de muestreo es de neutro a básico. Sin embargo, la presencia de fluidos corrosivos se hace evidente en algunos pozos ya sea físicamente o por las diferencias en la composición química de los fluidos acuosos con respecto a la mayoría de los pozos productores del campo. Estas diferencias pueden ser la causa de los distintos procesos que se llevan a cabo en el yacimiento debido a la explotación o bien relacionados con la entrada de fluidos profundos.

Pozo 624

El pozo 624 se encuentra localizado en el sector CP-II al sur de CP-IV y al oeste de CP-V (Figura 1). Su máxima profundidad pozo es de 2801.5 m. Cuando se reparó en el año de 2010 mostró pérdidas de circulación entre 2493 y el fondo. Después de 51 horas en reposo, la temperatura registrada en el fondo del pozo fue de 277°C (según reportes internos de la CFE no publicados).

El pozo produce una mezcla de líquido y vapor. La fracción de líquido es de composición clorurada sódica y en su composición gaseosa predomina el CO₂ como principal componente, seguido de H₂S, CH₄ y N₂.

De este pozo se recuperaron cuatro muestras de incrustaciones formadas en la tubería a profundidades de 551 m, 1765 m, 2155 m y 2355 m.

Resultados

En general los cuatro especímenes de incrustación presentan forma masiva. En algunos fragmentos de las muestras de mayor profundidad se observa una estructura pseudo-laminada que va de calcopiritita a bornita en los bordes. Las muestras consisten en sulfuros precipitados en forma adherente, de grano

Muy fino, compactos, con cierta dureza. Algunos fragmentos exhiben un hábito botroidal de color gris verdoso; otros, los más profundos, muestran halos de color rosa y azul verdoso (Figura 2).

Se emplearon varias técnicas instrumentales para caracterizar las muestras de incrustación, entre ellas: microscopía de luz reflejada, difracción de rayos-X, microscopía electrónica de barrido y análisis por microsonda.

Una porción de cada espécimen se preparó con resina epóxica formando briquetas de 2 cm de diámetro, las cuales se cortaron se desbastaron y se pulieron a espejo para ser observadas en un microscopio de luz reflejada. Las figuras 3(a) y 3(b) muestran imágenes de las muestras a 1765 m y 2355 m de profundidad. Los minerales se encuentran distribuidos en una matriz de calcopirita (CuFeS_2). Los minerales identificados son sulfuros como esfalerita (ZnS), galena (PbS), pirita (FeS_2), bornita ($\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{S}_2$), calcocita (CuS_2) v covelita (CuS).

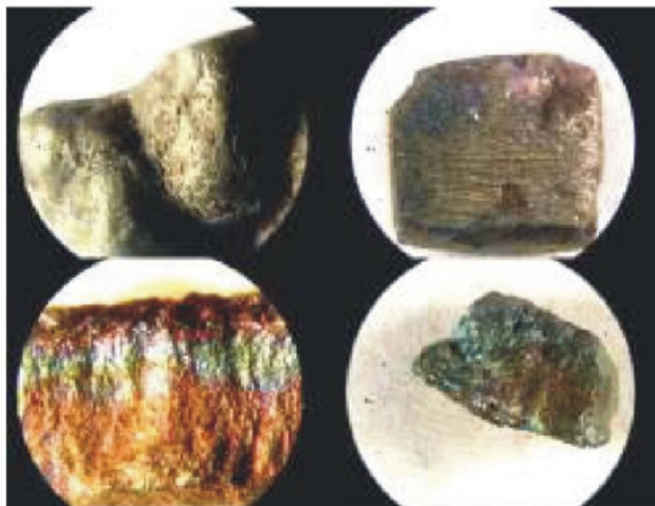


Fig. 2. Fragmentos de incrustaciones del pozo 624. Arriba a la izquierda, a 551 m de profundidad, arriba a la derecha a 1765 m, abajo a la izquierda a 2155 m y abajo a la derecha a 2355 m.



a



b

Fig. 3(a). Muestra de 1765 m de profundidad en luz reflejada. La fase en color amarillo es calcopirita, con inter-crecimientos de esfalerita en gris oscuro. En tonos claros se observa galena y abajo a la izquierda, en azul, trazas de calcocita.

Fig. 3(b). Muestra de 2355 m de profundidad en luz reflejada. A la izquierda en color gris claro se observa galena, en amarillo calcopirita, en gris oscuro esfalerita y en el extremo derecho, al borde del fragmento, se observa bornita en tonos rosáceos.

Otra fracción de cada espécimen se redujo a polvo fino y se analizó por difracción de rayos-X (DRX) con un difractómetro de polvos marca Itai Structures, modelo APDO 2000. La mineralogía es prácticamente la misma que se determinó en luz reflejada, pero además por DRX se identificó wurtzita (ZnS), que es isoquímica con la esfalerita.

La determinación semi-cuantitativa por DRX y el conteo de puntos en luz reflejada indican que la fase principal es la calcopirita, seguida de esfalerita, galena, bornita y cubanita, y en menor proporción calcocita y covelita. La abundancia de los minerales identificados en las cuatro muestras es relativamente homogénea a pesar de que el intervalo de profundidad en el que se recuperaron las muestras es de 1800 m. No se observó dependencia de la mineralogía de la profundidad ni, por tanto, de la temperatura.

Las imágenes obtenidas en luz transmitida muestran en los especímenes más profundos una microestructura rítmica entre bandas de calcopirita-esfalerita-galena y bandas de calcopirita-esfalerita-galena-bornita. Las muestras son masas formadas en forma adherente y la superficie en contacto con la tubería muestra una superficie plana. Como se mencionó, la calcopirita es la fase dominante en todas las muestras. En los especímenes de mayor profundidad, tanto en las muestras de mano como en las observadas al microscopio, en los bordes opuestos a la superficie plana se notan bandas ondulantes de bornita y cubanita. Por efecto de la temperatura la formación de estos dos minerales puede deberse a la difusión de metales hacia los bordes de las incrustaciones.

Las micrografías fueron obtenidas en un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca Zeiss DSM 960. El micro análisis se realizó en una microsonda marca Oxford Instruments. En el MEB los minerales se observan como inter-crecimientos dentro de una masa fundida, que se distinguen por su color, de blanco a distintos tonos de gris. No se distingue separación entre cada mineral, observándose 'manchas' distribuidas en forma aleatoria en la matriz de calcopirita. La galena aparece como manchas blancas o bien ocupando huecos o microfracturas. El análisis puntual permitió identificar calcopirita, esfalerita, galena y esmectita. En los especímenes tratados con HCl se identificó cotunita. La fórmula aproximada de los sulfuros se calculó a partir de los datos químicos obtenidos en la microsonda.

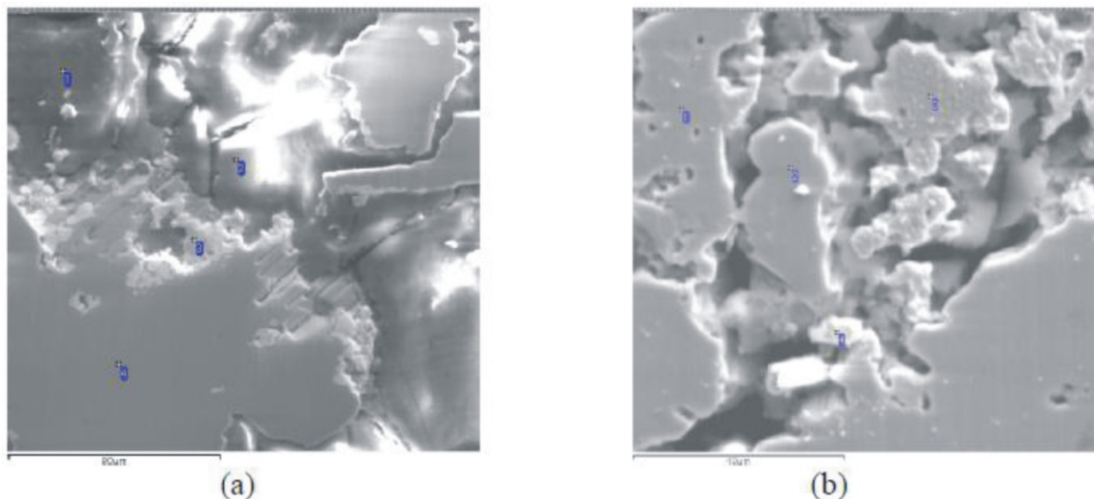


Fig. 4. Imágenes del MEB de la muestra a 551 m. (a) Imagen con 550x, sin tratar. 1 y 2: nontronita (identificada por DRX), 3: galena, 4: calcopirita. (b). Misma muestra después de tratamiento con HCl (100x). 1, 2 y 3: calcopirita, 4: esfalerita.

La Figura 4(a) muestra una imagen del MEB de un fragmento sin tratar de la muestra a 551 m de profundidad. Se indica un mineral no metálico con los números 1 y 2, cuyo análisis químico corresponde a un silicato férrico. Por difracción de rayos-X y por medio del análisis petrográfico este mineral se identificó como nontronita (esmectita férrica). La galena es la fase de color blanco localizada ocupando orillas y rellenando huecos. La presencia del filosilicato no es consistente con la mineralogía de las incrustaciones. Tampoco puede considerarse como un producto de alteración de la formación rocosa, ya que los escasos filosilicatos son esmectita, mica y clorita. Pudiera ser que en la tubería existiera residuo del lodo de perforación, sirviendo como núcleo para la depositación de los sulfuros.

La Figura 5(a) presenta una imagen del MEB de un fragmento no tratado de la muestra a 2355 m de profundidad, observándose calcopirita como fase principal. La esfalerita aparece distribuida en forma aleatoria y la galena es la fase blanca, que aparece ocupando huecos y orillas del fragmento.

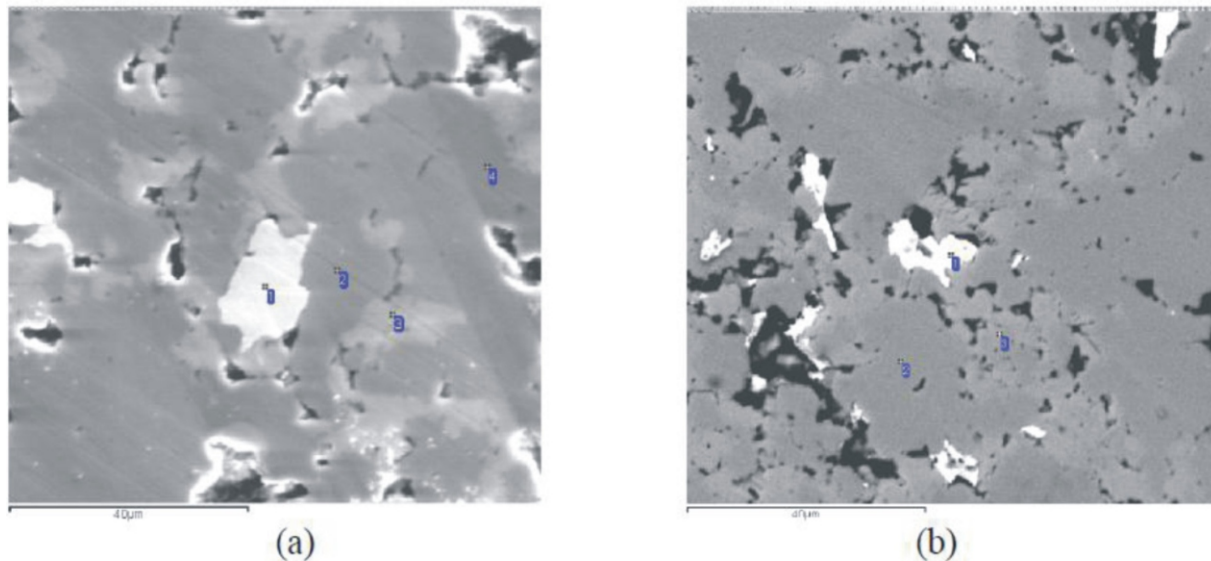


Fig. 5. Imágenes del MEB de la muestra a 2355 m de profundidad. (a): Imagen con 100x de la muestra sin tratar. 1: galena, 2 y 4: calcopirita, 3: esfalerita. (b) Imagen con 100x de la misma muestra tratada con HCl. 1: cotunita, 2: calcopirita, 3: esfalerita.

Para conocer la reactividad de las muestras de incrustación en soluciones ácidas, las muestras se trataron en HCl al 10% a 100°C durante tres horas. La concentración del ácido, la temperatura y el tiempo de reacción son condiciones semejantes a las de las pruebas de acidificación matricial. La presión no se tomó en cuenta, ya que las celdas de alta temperatura y presión son de acero el cual es muy reactivo con la solución ácida.

En cuanto la solución ácida entra en contacto con los sulfuros, se forma y libera H_2S . Al término del tiempo de reacción, las soluciones adquieren colores variados según los metales que se lixivian. El hierro proporciona una coloración amarilla, el cobre uno azul-verdoso. Durante el enfriamiento, al llegar a 94°C se empiezan a formar finas agujas de color blanco nacarado, las cuales fueron identificadas por difracción de rayos-X como cotunita ($PbCl_2$). El efecto de la solución ácida en los sulfuros causa lixiviación de metales y mayormente reacción con la galena, formando cloruro de plomo. En algunos fragmentos la galena es removida completamente, dejando poros y micro fracturas vacías.

Las imágenes del MEB presentadas en las figuras 4(b) y 5(b) muestran un fragmento de las muestras a 551 m y 2355 m de profundidad, respectivamente, después de ser tratadas con la solución de HCl. En la Figura 4(b) se observan poros y micro fracturas vacías, formadas por la reacción de la galena con el ácido. En los especímenes únicamente se identificaron calcopirita y esfalerita. En la Figura 5(b) también se identificó únicamente calcopirita y esfalerita, y observándose algunos poros parcialmente ocupados por la fase de neo-formación, cotunita.

El mecanismo de formación de las incrustaciones compuestas por sulfuros requiere de mayor información y será tema de otro trabajo. La fuente de azufre y de metales como Cu, Pb y Zn no son las rocas del subsuelo que contienen el yacimiento, porque estas prácticamente no presentan minerales secundarios de azufre. La pirita, pirrotita y raramente calcopirita se identifican en calidad de trazas en las muestras de canal y en los núcleos obtenidos de los pozos, pero no se han reportado minerales que contengan cobre, plomo o zinc.

Por lo tanto, teniendo en cuenta estas consideraciones, los minerales de azufre deben de formarse por el transporte de metales de origen magmático, que podrían ser transportados por el H_2S o bien como cloruros complejos, tal y como se ha visto en fluidos de alta salinidad y alta entalpía (Andritsos and Carabelas, 1991). También pudieran formarse por el ataque de especies ácidas que reaccionan con las tuberías del pozo o por la reacción del propio H_2S con esas tuberías.

Conclusiones

- ➔ Las incrustaciones recuperadas de la tubería de revestimiento del pozo 624 consisten en masas con una superficie adherente, formadas principalmente de calcopirita, esfalerita y galena. En menor proporción contienen bornita, cubanita, calcocita y covelita.
- ➔ Los sulfuros identificados no muestran relación con la temperatura. Es posible que el movimiento de metales ocurra en las muestras más profundas, induciendo la formación de cubanita y bornita en los bordes opuestos a la superficie de contacto con la tubería.
- ➔ La depositación de los sulfuros parece homogénea en el intervalo de profundidad en el que se recuperaron las incrustaciones. Es necesario llevar a cabo trabajo adicional de dilucidar su origen. Por ejemplo, el estudio micro termométrico de inclusiones fluidas en esfalerita podría revelar si el proceso de ebullición ocurre en todo el intervalo muestreado y si la precipitación de sulfuros es o no dependiente de ebullición.
- ➔ Las imágenes del MEB muestran que los sulfuros no se depositan secuencialmente formando estratos de una composición determinada. Se observa la depositación masiva de calcopirita con inter-crecimientos de galena y de esfalerita.
- ➔ De acuerdo con la mineralogía primaria y secundaria de las rocas del yacimiento y con la composición de los fluidos geotérmicos, en Cerro Prieto la fuente del azufre y de los metales puede ser magmática. Los metales pueden ser transportados por el H₂S o como complejos de cloruros. Otra fuente de metales podría ser la lixiviación de la tubería de producción del pozo por efecto de la reacción con soluciones de bajo pH.
- ➔ Los ensayos en el laboratorio indican que la galena es la única fase mineral que reacciona con el HCl, formando cottunita y dejando un material poroso. Los cristales aciculares de cottunita son insolubles y es común que se queden ocupando parcialmente cavidades en el espécimen. Las incrustaciones del pozo 624 formadas por sulfuros y la nueva fase formada son insolubles en agua, difíciles de eliminar y no afectan al ambiente.

Referencias

1. Andritsos, N., and J. Carabelas, 1991. Sulfide scale formation and control: the case of lead sulfide. *Geothermics*, Vol. 20, No. 5/6, pp. 343-353.
2. Elders, W., D.K. Bird, A.E. Williams, and P. Shiffman, 1984. Hydrothermal flow regime and magmatic heat source of the Cerro Prieto geothermal system, Baja California, Mexico. *Geothermics*, 13, pp. 27-47.
3. Halfman, S.E., M.J. Lippmann, R. Zelwer and J.H. Howard, 1984. Geologic interpretation of geothermal fluid movement in Cerro Prieto field, Baja California, Mexico. *Am. Assoc. Petr. Geol. Bull.*, Vol. 68, No. 1, pp. 18-30.
4. Halfman, S.E., A. Mañón and M.J. Lippmann, 1986. Update of the hydrogeologic model of the Cerro Prieto field based on recent well log data. *Geothermal Resources Council Transactions*. Vol. 10, pp. 369-375.
5. Izquierdo M., G., A. Aragón, E. Portugal, I. Torres y S. Antúnez, 2000. Estudio de mineralogía hidrotermal, Cerro Prieto IV. Reporte interno IIE/11/11891 01/F del Instituto de Investigaciones Eléctricas para la CFE. Contrato RGCP-CLS-004/2000. Inédito.
6. Izquierdo, G., E. Portugal, A. Aragón, I. Torres, and J. Alvarez, 2001. Hydrothermal mineralogy, isotopy and geochemistry in the area of Cerro Prieto IV Baja California Norte, México. *Geothermal Resources Council Transactions*, Vol. 25, pp. 353-356.
7. Malate, R.C.E., J.J.C. Austria, Z.F. Sarmiento, G. Di Lullo, P.A. Sookprason, and P. Francis, 1998. Matrix stimulation treatment of geothermal wells using sandstone acid. *Proceedings Twenty-Third Workshop on Geothermal Reservoir Engineering*, Stanford University, Stanford, California, January 26-28, 1998.
8. Truesdell, A., and M.J. Lippmann, 1990. Interaction of cold water aquifers with exploited reservoirs of the Cerro Prieto geothermal system. *Geothermal Resources Council Transactions*, Vol. 14 (I), pp. 735- 741.
9. Truesdell, A., A. Mañón, and L. Quijano, 1992. Boiling and condensation processes in the Cerro Prieto beta reservoir under exploitation. *Proceedings Seventeenth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering*, Stanford University, Stanford, CA, pp. 205-214.