

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR
FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA



**“Evaluación de las Técnicas de Muestreo y de los
Métodos de Análisis de Silice en Aguas Geotérmicas”**

Trabajo de Graduación
Presentado por:

JOSE TENORIO MEJIA
Y
FRANCISCO ERNESTO MONTALVO LOPEZ

Previa Opción al Título de:

LICENCIADO EN QUIMICA



Diciembre, 1987

T
547.08
T312e

EJ-1

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR

RECTOR: LIC. JOSE LUIS ARGUETA ANTILLON

SECRETARIO: ING. RENE MAURICIO MEJIA MENDEZ

FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA

DECANO: DR. FRANCISCO MANUEL CASTILLO S.

SECRETARIO: DRA. AMINTA ACEITUNO DE KAFIE

ASESORES

DRA. EMELINA DE ASTURIAS
ING. PABLO HERNÁNDEZ PANAMEÑO
ING. RICARDO ALONSO ESCOBAR

JURADO

LIC. ANA ILMA MARTÍNEZ
DR. CARLOS LUIS FLORES
LIC. ARTURO PANAMEÑO

DEDICATORIA

ESTE FRUTO DE MI ESFUERZO LO DEDICO:

- A DIOS TODOPODEROSO: QUE ES MI FUERZA E INSPIRACIÓN
- A MIS PADRES: CONCEPCIÓN MARINA MEJÍA
JOSÉ TENORIO ALVARADO
COMO UN TRIBUTO POSTUMO A SUS
ESFUERZOS.
- A MI HERMANA: LEONOR DEL CARMEN TENORIO MEJÍA
CON AMOR FRATERNAL.
- A MI TÍO: HÉCTOR JOAQUÍN MEJÍA
CON CARINO Y AGRADECIMIENTO,
POR SU APOYO MORAL Y MATERIAL.
- A TODOS MIS AMIGOS Y
SERES QUERIDOS: QUE DE UNA U OTRA MANERA AYUDA
RON A MI FORMACIÓN ACADÉMICA.
- A MIS PROFESORES DEL DEPAR
TAMENTO DE QUÍMICA DEL CEN
TRO UNIVERSITARIO DE OCCI-
DENTE: CON INMENSO AGRADECIMIENTO.

JOSE TENORIO MEJIA

DEDICATORIA

A DIOS

UNA ORACIÓN

A MIS PADRES:

ANTONIO MONTALVO Y
MARÍA JESÚS LÓPEZ DE MONTALVO

A MIS HERMANOS:

MAURICIO, ANTONIO, ANA DOLORES,
NORMA Y LUZ MARINA.

A MIS SOBRINOS:

MAURICIO ALFONSO, MAURICIO ER
NESTO, ROCÍO, CARMEN ELENA,
MARÍA REBECA, ADRIANA Y DANIE
LA.

A MIS PROFESORES COMPAÑEROS Y AMIGOS.

FRANCISCO ERNESTO MONTALVO

AGRADECIMIENTOS

LOS PONENTES DE ESTE TRABAJO DE GRADUACIÓN AGRADECEN SINCERAMENTE A LA COMISIÓN EJECUTIVA HIDROELÉCTRICA DEL RÍO LEMPA (CEL), POR SU VALIOSA COOPERACIÓN EN LA REALIZACIÓN DEL MISMO. DE IGUAL FORMA, EXPRESAN SU AGRADECIMIENTO AL PERSONAL DEL LABORATORIO QUÍMICO, POR SU APOYO Y ORIENTACIÓN OPORTUNA.

TAMBIÉN PATENTIZAN SU RECONOCIMIENTO AL CUERPO DE ASESORES: DRA. EMELINA DE ASTURIAS, ING. PABLO HERNÁNDEZ PANAMEÑO E ING. RICARDO ALONSO ESCOBAR VÁSQUEZ, POR SU EMPEÑO Y GUÍA ADECUADA QUE HIZO POSIBLE EL DESARROLLO DE ESTE TRABAJO.

CONTENIDO

	<u>Pág. No.</u>
RESUMEN	
I INTRODUCCION.....	1
II TEORIA GENERAL.....	3
1.0 CONSIDERACIONES GENERALES.....	3
1.1 ANTECEDENTES EN EL SALVADOR.....	7
2.0 METODOLOGIA GEOTERMICA.....	9
2.1 METODOLOGIA USADA EN LA GEOQUIMICA....	10
3.0 INTRODUCCION A LA GEOQUIMICA HIDROTERMAL...	11
3.1 CONSTITUYENTES QUIMICOS DE ALGUNOS TER <u>MALES</u>	13
3.2 GEOTERMOMETRIA.....	14
3.3 COMPORTAMIENTO DE GEOTERMOMETROS.....	16
3.3.a Geotermómetro de Sílice.....	16
3.3.b Geotermómetro Na/K.....	19
3.4 MODELO DE MEZCLA.....	20
3.4.a Diagrama Modelo Mezcla Entalpía Sílice.....	20
3.5 APLICACIONES.....	22
III QUIMICA DE LA SILICE.....	26
1.1 GENERALIDADES.....	26

1.1	CARACTER QUIMICO DEL ENLACE DEL AT <u>OMO</u> DE SILICIO.....	28
2.0	CINETICA DE LA SILICE EN FLUIDOS GEOTER- MICOS.....	30
2.1	POLIMERIZACION DE LA SILICE EN SOLU- CION ACUOSA.....	30
2.2	INFLUENCIA DEL pH EN LA POLIMERIZA- CION DE LA SILICE.....	31
3.0	QUIMICA DEL EQUILIBRIO CUARZO-AGUA.....	33
4.0	INCRUSTACIONES DE SILICE Y SU CONTROL...	34
4.1	CONTROL DE LA INCRUSTACION.....	38
IV	PARTE EXPERIMENTAL.....	39
1.0	TECNICAS DE MUESTREO Y PRESERVACION DE MUESTRAS.....	41
2.0	PREPARACION DE 1 LITRO DE SOLUCION STOCK DE SiO ₂ (1200 ppm).....	43
2.1	DETERMINACION GRAVIMETRICA DE LA SO- LUCION STOCK DE SiO ₂	43
2.2	PREPARACION DE 200 ml DE AGUA GEOTER- MICA SINTETICA.....	46
3.0	METODO DE ABSORCION ATOMICA.....	47
4.0	METODO COLORIMETRICO DE HEPTAMOLIBATO DE AMONIO.....	48
5.0	DATOS TOTALES OBTENIDOS DE LOS ANALISIS	

	<u>Pág.No.</u>
DE MUESTRAS PARA CADA UNO DE LOS METODOS.	52
5.1 DATOS ESTADISTICOS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS PARA AMBOS METODOS.....	54
5.2 COMPARACION DE LIMITES DE CONFIANZA POR AMBOS METODOS.....	55
5.3 ANALISIS ESTADISTICO DE LOS VALORES OBTENIDOS.....	56
6.0 ESTABILIZACION DE LAS MUESTRAS CON RESPEC TO AL TIEMPO.....	64
7.0 APLICACION GEOQUIMICA DE LOS RESULTADOS..	64
7.1 APLICACION DEL POTENCIAL DE INCRUSTA CION.....	66
8.0 CONCLUSIONES.....	69
9.0 RECOMENDACIONES.....	71
V BIBLIOGRAFIA.....	73

APENDICE 1

<u>FIGURA</u>	<u>TITULO</u>	<u>PAG.No.</u>
1	Estructura Geológica de un Reservorio.....	78
2	Requisitos Básicos de un Sistema Geotérmico.	79
3	Lugares donde se tienen antecedentes de la existencia de Manifestaciones Termales.....	80
4	Principales Areas Geotérmicas de El Salvador	81
5	Diagrama del Programa Geoquímico.....	82
6	Solubilidad del Cuarzo y de la Sílice Amorfa como Función de la Temperatura.....	83
7	Entalpía, Tabla Internacional, Calorías por gramo.....	84
8	Estructura espacial de la Sílice.....	85
9	Solubilidad de varias formas de sílice a Pre- siones de vapor de Agua Saturada.....	86
10	Velocidad de Polimerización de la Sílice en función del pH.....	87

11	Velocidades de Depositación de la Sílice	88
12	Formación de Incrustaciones.....	89

APENDICE 2

<u>TABLAS</u>	<u>TITULO</u>	<u>PAG.No.</u>
1	Desarrollo Geotérmico Mundial	91
2	Ecuaciones que expresan la dependencia de los Geotermómetros con la Temperatura.....	92
3	Comparación de Valores de SiO ₂ por AA y Colorimetría.....	93
4	Efecto del Aumento que causa el sodio en la determinación de SiO ₂ por AA.....	94
5	Determinación del pH en muestras de Agua Geotérmica.....	95

R E S U M E N

Las investigaciones encaminadas a optimizar los resultados de los análisis químicos para muestras de fluidos geotérmicos es de gran importancia, ya que de la precisión de estos resultados depende la aplicación de los mismos.

En el presente trabajo se realizó la evaluación de las técnicas de muestreo, la estabilización de muestras y la evaluación de los métodos analíticos de Espectrofotometría de Absorción Atómica y el de Colorimetría en la determinación de la Sílice, a fin de obtener los mejores resultados que sirvan para una correcta interpretación geoquímica

A los resultados de los análisis químicos de ambos métodos, se les aplicó la t de student como proceso estadístico para eliminar los posibles datos dudosos. Posteriormente, se evaluaron los datos químicos resultantes del primer proceso estadístico, para conocer la confiabilidad de ellos. El estadístico usado fué la t de student para muestras con diferente número de repeticiones (n_i).

Los resultados obtenidos demuestran que:

- Ambas formas de estabilización, la acidificación y la dilución, dan resultados satisfactorios en el análisis de la

Sílice. Sin embargo la acidificación a un pH aproximado de 2, usando HCl 1+1, es la más adecuada a las condiciones específicas del Campo Geotérmico de Ahuachapán.

- Los dos métodos de análisis, el de Absorción Atómica y el Colorimétrico, son confiables en la determinación de la Sílice para muestras de agua geotérmica, pero el primero es el más recomendable para la determinación de Sílice total, ya que requiere menos técnica en la preparación de las muestras y es más rápido.

I INTRODUCCION

El agua geotérmica contiene en solución una cantidad considerable de elementos en mayor o menor proporción, tales como la sílice cuya concentración interesa conocer para poder determinar algunos parámetros que permitan la evaluación e interpretación del comportamiento de un campo geotérmico ya sea en la etapa de exploración o en la etapa de desarrollo y explotación.

Lo anterior dió origen al presente trabajo, el cual en su parte experimental fué realizado en el Laboratorio Químico del Centro de Investigaciones Geotérmicas de la CEL, teniendo como objetivo la evaluación de Técnicas de Muestreo-Preservación y de Métodos de Análisis, Absorción Atómica y Colorimetría, a fin de seleccionar los que reporten resultados precisos y confiables.

El esquema que se ha seguido pretende introducir de una manera general al lector, desde la exposición de algunas consideraciones básicas sobre energía geotérmica, que permitan adquirir un conocimiento global de la misma hasta llegar a establecer la importancia de este tipo de análisis en la Geoquímica de los Sistemas Hidrotermales.

Por lo tanto se hace énfasis en la importancia que ad-

quiere la química de la Sílice y su papel fundamental en es
te tipo de estudios.

Para poder evaluar la confiabilidad de los resultados experimentales, se les aplicó procesos estadísticos adecuados; primero, para desechar cualquier posible dato que se considerara dudoso y por último para comprobar el índice de confiabilidad de estos valores, evaluando la hipótesis que se planteó: "no hay diferencia significativa entre ambas po
blaciones de datos", a fin de aceptarla o rechazarla. Es im
portante esta verificación, pues de la precisión de estos re
sultados depende su correcta aplicación e interpretación.

II- TEORIA GENERAL

1.0 CONSIDERACIONES SOBRE ENERGIA GEOTERMICA

El interior de la tierra consiste de un fluido fundido a alta temperatura llamado Magma. Este se enfría y expelle calor a la superficie.

El flujo de calor se da en la dirección de la parte más caliente a la más fría que corresponde a la corteza, superficie y atmósfera, existiendo zonas en las que se cumplen ciertos requisitos como la presencia de rocas que contienen grandes cantidades de agua que es calentada por dicho flujo originando los reservorios geotérmicos.

Se considera que el agua proviene de infiltraciones de origen meteórico, marino o agua que ha quedado atrapada en la corteza durante su enfriamiento o como producto de reacciones químicas (1)

En algunas áreas donde los movimientos de la corteza son comunes, las formaciones rocosas se rompen y permiten el paso a la superficie de manifestaciones del agua o vapor de alta temperatura en forma de manantiales o fumarolas (ver Fig. 1). ✓

Dentro de los requisitos necesarios para el aprovechamiento de dichos reservorios se tienen que presentar las siguientes características:

- La temperatura debe ser alta, preferiblemente mayor de 200°C.
- La profundidad debe ser menor de 3 Km.
- Debe contener fluidos en cantidades suficientes para transportar el calor a la superficie; el recorrido desde el reservorio a la planta geotermoeléctrica no debe ser tan grande que permita pérdidas grandes de calor.
- Un volumen de reservorio adecuado ($> 5 \text{ Km}^3$).
- Una permeabilidad del reservorio suficientemente alta para mantener un flujo de fluidos adecuado.
- La presión del vapor en la superficie debe ser $> 7 \text{ Kg/cm}^2$, dado que es la presión mínima a la que operan la mayoría de las turbinas actuales (2).

Además, es necesario la identificación de los siguientes requisitos básicos que tienen una relación directa con los mencionados anteriormente, (ver figura 2).

- Fuente de Calor.

En todos los sistemas hidrotermales son corrientes convectivas de magma (intrusión en curso de enfriamiento o cámara magmática de alimentación de un volcán), las cuales calientan el manto y el calor producido en éste, se propaga conductivamente a través de las rocas a la superficie.

Todas las zonas interesadas por fenómenos volcánicos recientes son teóricamente localidades geotérmicas potenciales.

- Recarga Adecuada.

El origen del fluido es casi 95% o más, meteórico, el cual se infiltra en el subsuelo y penetra a profundidad a través de zonas permeables de las formaciones geológicas, dando como resultado una recarga necesaria para reemplazar las pérdidas de fluido, manteniendo un balance hidrológico.

- Reservorio o Acuífero Permeable.

Se define como una formación que contiene suficiente material permeable saturado como habilidad para almacenar y transportar agua, la circulación de fluidos debe ser suficientemente superficial para ser alcanzada por perforaciones a un costo económico razonable. Para el caso de un campo geotérmico, al acuífero se le llama "reservorio" o "yacimiento", y su permeabilidad se debe a la incidencia, frecuencia e intensidad de tensiones mecánicas y térmicas producidas por la actividad volcánica.

- Capa Sello.

En muchos sistemas existe una capa sello o cobertura impermeable o poco permeable que evita la disipación del calor y que el fluido escape del sistema; el sellamiento es debido básicamente a 2 procesos geoquímicos.

- Depositación de minerales (principalmente Sílice).

- Alteración hidrotermal en la roca (Caolinización).

- Basamento

Forma parte de la corteza usualmente a profundidades de 2 a 5 Km o en algunos casos se aprecia superficialmente; tiene características impermeables y con la presencia de reservorios geotérmicos les sirve a éstos como base en el fondo.

Es posible encontrar los recursos geotérmicos en varias formas en la naturaleza, siendo los principales, los reservorios de vapor, de agua caliente, sistemas geoprezurizados y formaciones compuestas por roca seca muy caliente. Cada una de estas formas presenta potencial para su explotación pero los reservorios de vapor ofrecen las mejores características para la generación de electricidad, ya que la tecnología actual se basa en el aprovechamiento únicamente de la energía contenida en el vapor.

Es necesario considerar y diferenciar lo que es una Area Termal y un Campo Termal.

Las Areas Termales, están asociadas solamente con rocas de baja o nula permeabilidad, de tal forma que no pueden explotarse comercialmente.

Un campo puede ser definido como una área termal donde la presencia de formaciones rocosas permeables debajo de la tierra permite la contención de un fluido de trabajo, sin el cual no puede ser explotada, este fluido que transporta el calor de la profundidad a la superficie puede ser agua o vapor asociado con ciertos gases.

Así que un campo geotermal requiere de agua y calor para su existencia, por lo que se les denomina Sistemas Hidrotermales, en los cuales el vapor seco o húmedo se encuentra en diferente proporción, de tal forma que se les refiere ya sea como Campo de Vapor Dominante o Campos de Agua Dominante. El Campo Geotérmico de Ahuachapán se clasifica como de agua dominante, con un contenido aproximado de 25% de vapor.

En la tabla 1, se presentan las capacidades instaladas a finales de 1985 en los principales países productores de electricidad en el mundo.

1.1 ANTECEDENTES EN EL SALVADOR

Con el nombre de infiernillos o ausoles fueron conocidos antiguamente tanto las fumarolas como las solfataras en nuestro país, ya que la palabra "ausol" proviene del Chorotega, en esa lengua "anxeol" significa "fuente termal" (3).

Se tiene conocimiento que los primeros en mencionar los ausoles en los alrededores de Ahuachapán fueron García de Palacio (1576) Fray Antonio de Ciudad Real (1586) y Tomás Gage (1633).

Además de Ahuachapán, otras zonas de las que se tienen antecedentes (1586-1953), de la existencia de manifestaciones termales son:

Caluco, Coatepeque, San Salvador, Tenancingo, Tecapán, Jucuapa, Jucuarán, Laguna de Olomega, El Paraíso, Carolina,

Río Torola, Texistepeque, Ciudad Barrios, Santa Rosa de Lima, Berlín, Ilobasco, etc. (Fig. 3), (3).

La mayoría son fuentes termales, y las pocas exhalaciones volcánicas son en su mayor parte solfataras o sea emisiones tranquilas de vapor de calor moderado y sólo el Tronador (Berlín) y los ausoles de Cuyanausul (Ahuachapán) pueden considerarse como fumarolas cuyos vapores son más calientes.

Siendo El Salvador un país volcánico con abundancia de manifestaciones hidrotermales es necesario el aprovechamiento de esta energía.

En 1953 se iniciaron los estudios geocientíficos de exploración por parte de investigadores extranjeros que dan su aporte a la C.E.L.; con la existencia de personal técnico altamente capacitado, en 1975 entró en operación la planta de Ahuachapán, con capacidad para producir 30 MW, ampliándose a 95.MW en 1981, sin embargo a la fecha se producen 60 MW que corresponde a un 23% de la generación bruta de energía eléctrica del país (4).

Actualmente, se han reconocido gran número de sitios que presentan manifestaciones geotérmicas, sin embargo, son 5 los lugares donde se encuentra una actividad más intensa y en los cuales las investigaciones realizadas muestran la posibilidad de contarse con las condiciones necesarias para explotarlas, estos son: Berlín, Chinameca, San Vicente, Chipilapa, Coatepeque (Fig. 4).

En la actualidad el avance tecnológico y el crecimiento poblacional y las necesidades del futuro requiere la utilización de fuentes energéticas naturales que sean económicas y ecológicamente factibles de explotar.

Aún cuando la energía geotérmica con los medios tecnológicos y científicos actuales no pueden resolver los problemas energéticos mundiales, debido a que su presencia es limitada en regiones específicas de la tierra, es necesario explotarla comercialmente en esas áreas privilegiadas para favorecer su avance industrial y económico.

En nuestro país toma una importancia fundamental el hecho de que las plantas geotérmicas operan con recursos naturales, lo cual ayuda a no depender demasiado de la importación de combustible, así como de los bajos costos de operación, mantenimiento e inversión en comparación con los proyectos térmicos e hidráulicos.

2.0 METODOLOGIA GEOTERMICA

Un proyecto geotérmico en general se puede dividir en 2 partes:

- Exploración del recurso energético, con el objetivo de identificar el reservorio o campo geotérmico incluyendo un estudio de su posible utilización.
- Desarrollo y Explotación del campo, orientado a la producción sistemática del fluido endógeno, su utilización y pro

blemas consecuentes (5).

2.1 METODOLOGIA USADA EN LA GEOQUIMICA

El programa Geoquímico consiste de 3 actividades principalmente las cuales son de campo, de laboratorio y procesamiento e interpretación de datos obtenidos.

En el campo se realizan muestreos de agua, gases, sublimados; se mide temperatura de afloramiento, temperatura ambiente, pH, contenido CO_2 , caudal si es fuente, broquel y nivel si es pozo; además de la descripción de cada punto de agua con su nivel sobre el mar, longitud, latitud, cuadrante, etc. (6).

En el laboratorio se analizan sustancias de interés geotérmico: Ca, Mg, Na, K, SiO_2 , Cl, SO_4^- , B, Li, As, HCO_3^- , CO_3^- , O_2 , N_2 , CO_2 , H_2 , H_2S , CH_4 , así como también la conductividad eléctrica y el pH. En los sublimados se realiza identificación de los productos de alteración hidrotermal a través del análisis mineralógico. Luego se ordena la información, se interpreta los análisis que conducen al establecimiento del Modelo Geoquímico Conceptual del Sistema Hidrotermal. Se utilizan técnicas exploratorias como la geotermometría, modelo de mezcla, análisis isotópico, contenido de Radón y mercurio, etc. (Fig. 5).

La buena práctica interpretativa comienza con buenos procedimientos de muestreo, incluyendo la selección de las

aguas, como la correcta preservación de las muestras entre el momento de su recolección y su análisis.

:

Los análisis químicos permitirán, cuando se utilizan adecuadamente los geotermómetros químicos e isotópicos y modelos de mezcla, la obtención de excelente información sobre las temperaturas subsuperficiales.

La temprana caracterización química de los fluidos del reservorio es esencial si se quiere prevenir los problemas de incrustación, corrosión y ambientales.

3.0 INTRODUCCION A LA GEOQUIMICA HIDROTHERMAL

La aplicación de la prospección geoquímica se refiere al estudio de los cambios y equilibrios geoquímicos que suceden en la naturaleza por acción de los fluidos calientes del subsuelo, valiéndose en dichas investigaciones de varias técnicas de análisis propios de la química clásica, así como las basadas en análisis isotópicos.

Un campo geotérmico puede ser considerado un sistema químico de alta temperatura, donde la fase fluida mantiene relación directa con el reservorio subterráneo por medio de reacciones químicas que reflejan el estado de equilibrio fluido-roca.

Las composiciones de los fluidos son controlados por una compleja interacción de procesos hidrológicos, químicos

y físicos, que incluyen la lixiviación de las rocas madres por los fluidos migratorios, la ebullición con la separación de los elementos volátiles entre las fases líquida y de vapor, la mezcla de aguas con distintas salinidades y temperaturas, reacciones gas-agua-roca en una amplia gama de temperaturas y presiones.

En sí de lo que trata la Geoquímica es de la interpretación de las composiciones químicas e isotópicas de los líquidos, gases y sólidos que ocurren en la naturaleza.

La Geoquímica Hidrotermal basa sus estudios, en los avances tecnológicos en la instrumentación y técnicas para obtener la información necesaria en la exploración, perforación y producción de nuevos campos geotérmicos de diversos medios geológicos; en la mayor utilización de computación y desarrollo de programas para la simulación de dichos sistemas, en la necesidad de dar solución a problemas químicos relacionados con la producción y evacuación de desperdicios (7).

Los análisis Geoquímicos deben incluir:

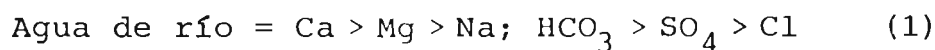
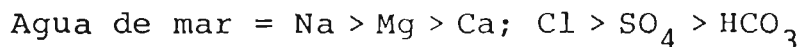
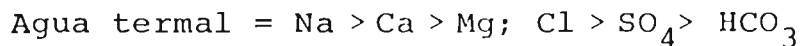
- Química fundamental del agua.
- Identificación de constituyentes químicos relativos a la temperatura del reservorio.
- Contenido de gases disueltos.
- Indicadores geoquímicos de varios procesos asociados con reservorios de alta temperatura (8).

3.1 CONSTITUYENTES QUIMICOS DE AGUAS TERMALES

Entre los principales componentes que se encuentran presentes en aguas termales se tienen:

- Cationes: Na, K, Ca, Mg, Li, etc.
- Aniones: Cl, SO₄, CO₃, HCO₃, AsO₂, etc.
- Moléculas no ionizadas: HBO₂, H₂SiO₃, etc.
- Componentes gaseosos: CO₂, H₂S, N₂, H₂, CH₄, NH₃, etc.

De acuerdo con dichos componentes es posible identificar y diferenciar el agua termal de agua superficial, y de agua de mar, ya que el agua presenta características propias en cuanto a sus concentraciones relativas:



El agua geotérmica se caracteriza en componentes específicos que tienen su origen definido por el tipo de roca presente y la alta temperatura. La mayoría de los elementos presentes son sales solubles que se encuentran en estado iónico, y cuya variación con la temperatura y la presión está en relación directa con su solubilidad y presentan la característica de que al pasar a la fase líquida ya no intervienen en reacciones de intercambio agua-roca, de tal forma que su contenido original se conserva, por eso se les denomina elementos conservativos tales como el Cl, B, Li, As, etc.

También están presentes elementos cuyas concentraciones dependen de reacciones de equilibrio químico con los minerales de las rocas siendo dependientes de la presión y la temperatura, entre ellos están la SiO_2 , Na, K, Mg, SO_4 , HCO_3 , etc.

3.2 GEOTERMOMETRIA

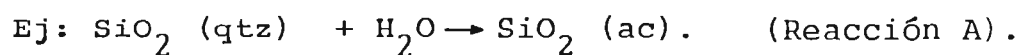
La importancia del análisis de algunas especies químicas, estriba en que en el agua participan de reacciones químicas de precipitación, de óxido-reducción a las condiciones del reservorio, de aquí que pueden ser usadas para determinar características termodinámicas del lugar donde provienen (9).

Se seleccionan las aguas que presentan mayor termalismo, caudal y salinidad con el objeto de minimizar los efectos de enfriamiento conductivo o mezclas que puedan afectar los resultados de los diferentes termómetros geoquímicos, que pueden ser aplicados a compuestos o elementos en solución, gases e isótopos (10).

Los Geotermómetros pueden ser cualitativos cuando son usados en áreas donde es difícil la distinción entre fluidos geotermales y no geotermales o donde existen pocas manifestaciones superficiales, utilizando como indicadores altas concentraciones de Li y B; valores bajos de Mg y Mg/Ca, indican altas temperaturas en el subsuelo, así como los depósitos de Sílice que pueden indicar temperaturas superiores a 180°C (11).

Entre los geotermómetros cuantitativos más usados están

los de cuarzo (fase de Sílice) con enfriamiento conductivo (TQ_c) y con enfriamiento adiabático (TQ_a); los geotermómetros catiónicos de Na/K, Na-K-Ca y Na-K-Ca-Mg; los cuales se basan en el contenido de dichos elementos y han sido calibrados empírica y experimentalmente, ya que dependen del equilibrio mineral-fluido el cual es conservado durante el paso del fluido a la superficie manteniendo un adecuado suministro de la fase sólida para permitir que el fluido se sature con respecto al constituyente usado como geotermómetro (6).



Un problema para la Geotermometría es el requerimiento de muestras bastante puras; debiéndose tomar en cuenta los siguientes requisitos:

- Reacción insignificante del fluido con la roca, de tal manera que su composición se mantenga equilibrada con la del reservorio.
- Ausencia de dilución o mezcla con otras aguas.
- Flujo rápido del agua a la superficie, (12).

Las aguas profundas ascendiendo en fuentes termales pueden enfriarse por conducción del calor a los alrededores, por ebullición, por mezcla con agua fría o por combinación de estos procesos, resultando de esto una completa o parcial reequilibración química, la cual es favorecida por una alta temperatura inicial del agua, flujo lento, largo tiempo de residencia y rocas reactivas en su camino, (6).

De aquí que al interpretar los geotermómetros hay que tener en cuenta los efectos que las diferentes condiciones hidrológicas pueden tener sobre las composiciones de las aguas termales.

Las ecuaciones que expresan la dependencia de la temperatura de los geotermómetros mencionados (incluyendo otros) se encuentran en la tabla 2 (13).

3.3 COMPORTAMIENTO DE GEOTERMOMETROS

Para una temperatura inicial mayor que 230°C, las velocidades de reacción son rápidas y se obtiene la supersaturación con respecto a la Sílice amorfa al enfriarse la solución, entonces precipita la Sílice evitando la reequilibración del Na, K y Ca, por lo que el geotermómetro Na-K-Ca, da resultados más confiables que el de Sílice.

Para una temperatura inicial menor que 210°C, se precipita poca Sílice debido a que no se obtiene supersaturación respecto a la Sílice amorfa entonces puede cambiar la concentración de Na, K y Ca debido a nuevas reacciones de equilibrio, por lo tanto en este caso da mejor resultado el de Sílice, (14).

3.3.a Geotermómetro de Sílice

Bodvarsson (1960) sugirió un geotermómetro empírico cualitativo basado en la concentración de SiO_2 en aguas na-

turales.

El trabajo experimental de Morey et. al, (1962) sobre la solubilidad del cuarzo en agua a la presión de vapor de la solución, provee una base teórica para el geotermómetro. (Curva A, Fig. 6) (14).

Mahon (1966) mostró que la concentración de SiO_2 en agua geotérmica está controlada por la solubilidad del cuarzo y Fournier y Rowe (1966) describen un método que hace estimados cuantitativos de temperatura en reservorios.

La ecuación que expresa la solubilidad del cuarzo en el agua a la presión de vapor de la solución, en función de:

a) La temperatura y b) la entalpía, permiten calcular las temperaturas geotermométricas silícicas para las soluciones diluídas hasta los 330°C , con o sin la separación del vapor a cualquier temperatura.

El geotermómetro de Sílice se basa en la caracterización de aguas geotérmicas de encontrarse saturadas con cuarzo a temperaturas entre 100 y 260°C , sin embargo a temperatura $< 150^\circ\text{C}$, otras fases pueden controlar su concentración.

Es probable que sea el más confiable indicador de la temperatura del reservorio en sistemas termales caracterizados por depósitos sinter y aguas en ebullición o cercana a ella asumiendo que no hay dilución.

El geotermómetro de cuarzo trabaja mejor para aguas con temperaturas subsuperficiales arriba de 150°C.

Al usarlo se deben de considerar los siguientes factores:

- Rango de temperatura. (ver restricciones, tabla 2).
- Efectos de separación de vapor.
- Posible polimerización o precipitación de Sílice antes de colectar la muestra.
- Posible polimerización de Sílice después de colectar la muestra por impropia preservación.
- Control de Sílice acuosa por otros sólidos diferentes al cuarzo.
- Efecto del pH arriba de la solubilidad del cuarzo.
- Posible dilución del agua caliente con aguas frías antes que el agua salga a la superficie.

Como el agua ebulle, la concentración de Sílice en el líquido residual aumenta en proporción a la cantidad de vapor separado. Esto es, cuando se aplica el geotermómetro a fuentes en ebullición es necesario hacer corrección para la cantidad de vapor formado o la proporción de enfriamiento adiabático contra conductivo.

Fuentes calientes de alto flujo pueden asumirse que son enfriadas adiabáticamente, entonces la ecuación de TQ_a para máximas pérdidas de vapor o la curva B de la figura 6, puede ser usada para estimar la temperatura, suponiendo que el agua fuera enfriada totalmente por ebullición.

Para un enfriamiento conductivo debido a un ascenso lento y bajo flujo de descarga del manantial se utiliza la TQ_c (ecuación a, tabla 2).

A temperatura menor de 150°C , el fluido puede estar saturado con calcedonia (fase que controla el equilibrio de la Sílice) entonces se aplica la ecuación c (tabla 2).

3.3.b Geotermómetro Na/K

Indica la última temperatura de equilibrio agua-roca; posee la ventaja de reequilibrarse menos rápidamente que el de Sílice entonces da indicios buenos de la temperatura profunda, además como depende de razones de cationes y no de concentraciones absolutas es poco afectado por diluciones o concentraciones por pérdida de vapor. (ver ecuación g, en tabla 2).

Si los geotermómetros de Sílice, Na-K-Ca, y Na/K dan temperaturas que exceden a los 150°C y las concentraciones de Mg^{+2} son bajas, entonces existe buenas posibilidades de que la temperatura sea tan alta o mayor que la indicada.

Si se comparan las temperaturas catiónicas con las de Sílice y si se aprecian que las de Sílice son menores (25°C aproximadamente) se debe a posibles grados de dilución o mezcla y enfriamiento, dando lugar a precipitación de Sílice en la solución después de haber salido del reservorio.

3.4 MODELO DE MEZCLA

Se aplica donde las manifestaciones superficiales de un sistema geotérmico son mezclas de agua caliente proveniente de la profundidad y agua fría; la composición del agua de la fuente termal y las características del flujo pueden ser apropiadas para la aplicación de estos modelos con el fin de estimar la temperatura y salinidad del componente de alta temperatura de la mezcla. (7). La temperatura estimada es comúnmente más elevada y precisa que la temperatura máxima obtenida por los geotermómetros cuando no se considera mezcla. (5).

Se evalúa la temperatura de la fracción de la componente profunda que originó el agua en la superficie, utilizando fuentes mezcladas con mayor caudal y temperatura, asumiendo que no hay reequilibrio después de la mezcla y que la componente fría es igual para todos los manantiales calientes.

3.4.a Diagrama Modelo Mezcla Entalpía-Sílice.

Para su aplicación se seleccionan aguas con temperatura y contenido de Sílice anómalos y aguas superficiales en un diagrama de solubilidad de Sílice contra entalpía de la solución saturada.

Para una fuente no ebullente suponiendo que su composición sugiere que es agua mezclada sin reequilibrarse (los geotermómetros de Sílice y Na-K-Ca dan diferente) el proceso es

el sugerido por Fournier: (10) (Fig. 7).

- Se plotea contenido de Sílice y entalpía (a partir de la temperatura medida) para el agua no termal Pto. A.
- Se plotea entalpía y Sílice para agua calentada (Pto. B)
- Se unen los puntos a través de línea recta hasta intersectar la curva de solubilidad del cuarzo en el punto C, el cual da contenido de Sílice y entalpía de la componente caliente del agua mezclada B.

Este método es más confiable cuando existen datos de agua profunda generalmente con pozos exploratorios profundos.

Numéricamente puede ser evaluado a partir de balances de entalpía y Sílice.

$$H \text{ mezcla} = H \text{ reservorio } (1-x) + H \text{ superficie } (x).$$

$$\text{Donde } x = \text{Fracción de agua superficial.}$$

$$(\text{SiO}_2) \text{ mezcla} = \text{SiO}_2 \text{ reservorio } (1 - x) + (\text{SiO}_2) \text{ superficie } (x).$$

Siendo $(\text{SiO}_2) \text{ mezcla}$ = Contenido de Sílice en el agua de afloramiento.

$(\text{SiO}_2) \text{ reservorio}$ = Evaluada a temperatura profunda (Geotermómetro de Sílice).

$H \text{ mezcla, } H \text{ fondo, } H \text{ superficie}$ = Entalpías evaluadas a las respectivas temperaturas por tablas de vapor.

3.5 APLICACIONES

• Pérdida de vapor, ocurre cuando el fluido asciende rápidamente a la superficie. Cálculo de fracción de vapor.

Si suponemos que la entalpía es conservativa, tendremos:

$$H_{\text{agua reservorio}} = X \cdot H_{\text{vapor}} + (1-X) H_{\text{agua separada}}$$

Para agua de Ahuachapán: se tiene una temperatura de fondo = 230°C y temperatura superficial = 100°C.

Por tablas de vapor: H líquido, 230°C = 991 J/gr.

H líquido, 100°C = 419 J/gr.

H vapor, 100°C = 2676 J/gr.

$$\text{Entonces } F = \frac{\begin{matrix} \text{agua} \\ H_{\text{reservorio}} \end{matrix} - \begin{matrix} \text{agua} \\ H_{\text{separada}} \end{matrix}}{\begin{matrix} H_{\text{vapor}} \\ - H_{\text{separada}} \end{matrix}} = \frac{991 - 419}{2676 - 419} = 0.25$$

o sea el 25% de los fluidos son "flasheados" ^{*} como vapor.

Ej.: Si el agua después del flasheo contiene 500 ppm SiO₂.

¿Cuál es la T de fondo basada en el geotermómetro de cuarzo?.

Si se plantea que la concentración de SiO₂ en el reservorio es igual al producto de la concentración de SiO₂ en el líquido superficial por 1 - fracción de vapor, ya que la concentración en el vapor es cero, tenemos:

$$C_{\text{reservorio}} = (1-F) C_{\text{Sup.}} = (1-0.25) 500 = 375 \text{ ppm SiO}_2.$$

* Flasheo: evaporación causada por una caída de presión

Si la C de SiO_2 en el fondo es menor que la de superficie es porque el líquido se ha considerado como producto de una *evaporación por lo tanto tiene que estar más concentrado.*

Al aplicar el geotermómetro de cuarzo TQ_c y TQ_a , tenemos:

$$TQ_c = \frac{1309}{5.19 - \log \text{SiO}_2} - 273.13 = \frac{1309}{5.19 - \log 375} - 273.15 = 226^\circ\text{C}$$

$$TQ_a = \frac{1522}{5.75 - \log 375} = 206^\circ\text{C}$$

Ej.: Asumiendo que un fluido geotérmico de un reservorio a 200°C , contiene 800 ppm de Cl^- y 265 ppm SiO_2 , antes de que emerja a la superficie ocurre ebullición y una fracción del fluido como vapor escapa.

¿Cuál es la concentración de cloruros y Sílice en el agua que aflora a la superficie?

H líquido, $200^\circ\text{C} = 852.4 \text{ J/gr.}$

H líquido, $100^\circ\text{C} = 419 \text{ J/gr.}$

H vapor, $100^\circ\text{C} = 2676 \text{ J/gr.}$

$$F = \frac{H \text{ líq, } 200^\circ\text{C} - H \text{ líq, } 100^\circ\text{C}}{H \text{ vap, } 200^\circ\text{C} - H \text{ líq, } 100^\circ\text{C}}$$

$$F = \frac{852.4 - 419}{2676 - 419} = 0.19$$

C reservorio = FC vapor + (1-F) C líquido (después de ebullición).

Ya que la Sílice y Cloruros son componentes no volátiles, permanecen en fase líquida, concentrándose al flashear se.

$$C_{\text{líquido}}^{\text{Cl}^-} = \frac{C_{\text{reservorio}}}{(1-F)} = \frac{800}{1-0.19} = 988 \text{ ppm Cl}^-$$

$$C_{\text{líquido}}^{\text{SiO}_2} = \frac{C_{\text{reservorio}}}{(1-F)} = \frac{265}{(1-0.19)} = 327 \text{ ppm SiO}_2$$

Ej.: Si la fracción de vapor es 0.287 a una presión de separación de 6.72 bars, y el contenido de Sílice 880 ppm, Mg = 0.5 ppm.

Na = 7745 ppm, K = 1860 ppm y Ca = 440 ppm.

Calcular T de entalpía, TQ_c , TQ_a , TNa/K.

a) T de entalpía: por definición $F = \frac{H_{\text{reservorio}} - H_{\text{superf.}}}{H_{\text{vapor}} - H_{\text{superf.}}}$

De tablas de vapor, a 6.72 bars (abs.)

H líquido = 690.80 J/gr.

H vapor = 2758.8 J/gr.

$$0.287 = \frac{H_{\text{reservorio}} - 690.80}{(2758.8 - 690.80)}$$

H reservorio = 1284.32 J/gr.

Por tablas de vapor se llega a una T = 289°C

b) T de cuarzo:

$$TQ_a \text{ (máxima pérdida de vapor)} = \frac{1522}{5.75 - \log \text{SiO}_2} - 273.15$$

$$= \frac{1522}{5.75 - \log 880} - 273.15 =$$

$$= 268.5^\circ\text{C}.$$

Para condiciones del reservorio sin pérdida de vapor se tiene:

$$TQ_c = \frac{1309}{5.19 - \log \text{SiO}_2} - 273.15 = 309.79$$

Donde la concentración de SiO_2 en el reservorio debe ser corregida: $C_{\text{SiO}_2 \text{ reservorio}} = F C_{\text{SiO}_2 \text{ vapor}} + (1-F) C_{\text{SiO}_2 \text{ l\u00edq.}}$

Donde $C_{\text{SiO}_2 \text{ vapor}} = 0$

Entonces $C_{\text{SiO}_2 \text{ reservorio}} = (1-0.287) 880 = 627 \text{ ppm.}$

Por lo que $TQ_c = \frac{1309}{5.19 - \log 627} - 273.15 = 274^\circ\text{C}$

La TQ_a es m\u00e1s baja debido a su m\u00e1s r\u00e1pido equilibrio.

$$TQ_a = \frac{1522}{5.75 - \log 627} - 273.15 = 242.3^\circ\text{C}$$

$$\text{c) } T \text{ Na/K; TNA/K Fournier} = \frac{1217}{\log \frac{7745}{1869} + 1.483} - 273.15 = 305.7^\circ\text{C}$$

$$T \text{ Na/K Truesdell} = \frac{855.6}{\log \frac{7745}{1860} + 0.8573} - 273.15 = 306.2^\circ\text{C}$$

III- QUIMICA DE LA SILICE

1.0 GENERALIDADES

De acuerdo con el lugar que ocupa en la tabla periódica, el silicio muestra cierto carácter anfotérico; con ácidos fuertes la SiO_2 se comporta como un óxido básico; con óxidos metálicos reacciona como un anhídrido ácido.

Mientras que el ácido monosilícico (H_4SiO_4) existe sólo en soluciones acuosas diluidas, los ácidos polisilícicos (H_2SiO_3)_n han sido sintetizados en forma cristalina.

La sílice en su forma normal es muy poco reactiva, resiste el ataque del Cl, Br, H y de la mayoría de los ácidos a temperatura ambiente o ligeramente superior a ella. Es atacada por el F, HF y los álcalis, (15).

Si se funden carbonatos de metales alcalinos con sílice (1300°C) se desprende CO_2 y se obtiene una mezcla compleja de silicatos alcalinos solubles en agua.

Las soluciones de silicato de sodio se hidrolizan para dar compuestos monoméricos, y polímeros, lo cual depende de su concentración.

La mayoría de silicatos son sales neutras, sin embargo existen sales básicas. El estado básico de el silicio está relacionado con la existencia de SiO_6 octaédrico en dichos

compuesto, las fases con silicio como un componente ácido contiene Si en coordinación tetraédrica.

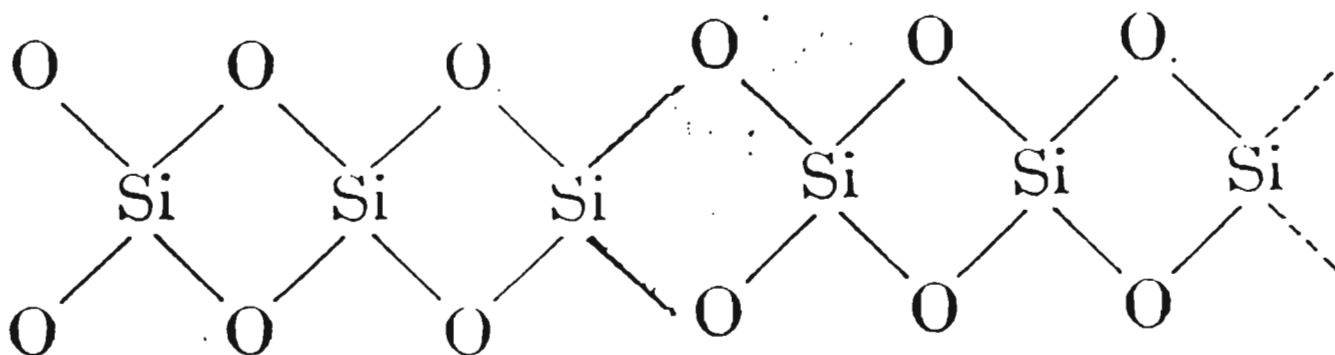
Los 3 silicatos más abundantes son: cuarzo, feldespato y mica.

El dióxido de silicio, comúnmente llamado sílice, se encuentra en varias formas cristalográficas:

- a) Estado Cristalino - Macrocristalino: cuarzo, tridimita, cristobalita.
- Criptocristalino: calcedonia.
- b) Estado Amorfo: sin estructura definida, podemos mencionar la sílice-gel, con contenido de agua de 20-30%; sílice gelatinosa, que aparece en solución como agregado; sílice coloidal, que se encuentra disuelta en el agua partículas de dimensiones entre 10^{-3} a 10^{-6} mm; ópalo, forma natural más común con menos de 12% de agua; sílice vítrea, preparada por subenfriamiento de sílice fundida.
- c) Estado acuoso: el ácido ortosilícico es la forma principal en soluciones saturadas con pH menor de 9.

En las formas de sílice, cuarzo tridimita, cristobalita, el átomo de silicio se encuentra en el centro de un tetraedro regular con los átomos de oxígeno en los vértices, estando dispuestos en forma diferente en las distintas modificaciones.

Un aspecto importante de las estructuras de todas las formas de sílice es que cada átomo de oxígeno está compartido por dos átomos de silicio, con el resultado de que todo el cristal es una macromolécula. El esquema dado a continuación que representa la cristobalita proyectada sobre un plano, indican esta condición:



1.1 CARACTER QUIMICO DEL ENLACE DEL ATOMO DE SILICIO

Del estado de valencia del silicio, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^1 3d^0$, se infiere que los átomos de silicio generalmente forman enlaces con 4 átomos vecinos, X, en un orbital sp^3 híbrido tetraédrico (Fig. 8). Si los ligandos X, contienen pares de electrones solos, éstos pueden interactuar con los orbitales 3d vacíos del silicio dando como resultado la formación de un híbrido octaédrico sp^3d^2 .

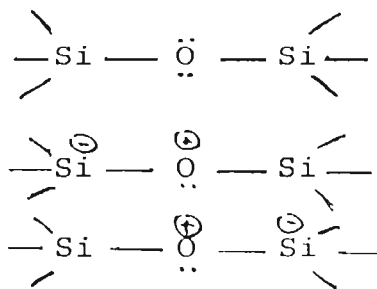
En la mayoría de los casos, el silicio tiene un número

de coordinación de 4 con el Oxígeno, (SiO_4). Si no hay reemplazamiento isomórfico del silicio por otros átomos, las distancias principales dentro del tetraedro SiO_4 son: $\text{Si}-\text{O} = 1.62\text{\AA}$, $\text{O}-\text{O} = 2.64\text{\AA}$, valor del ángulo $\text{O}-\text{Si}-\text{O} = 109.5^\circ$.

El átomo de silicio está situado directamente abajo del carbono en la tabla periódica. Las propiedades químicas y estructurales de los dos elementos son un poco similares. También hay importantes diferencias. Una de las diferencias es que el silicio nunca forma enlaces Π . Esto significa que los dobles enlaces de las especies carbonato, nitrógeno y oxígeno comúnmente formados, son imposibles para el silicio (dióxido de silicio probablemente sería un gas si esto no fuera así).

Otra diferencia es que el silicio tiene 5 orbitales 3d, vacantes disponibles para interacciones de enlace dativo los cuales son algo similares a enlaces ordinarios. Esto tiene una importante influencia sobre las propiedades del SiO_2 . El fenómeno subyacente es la formación de enlaces parciales débiles por la entrada parcial de pares de electrones libres del oxígeno dentro de los orbitales 3d del silicio.

La estructura es:



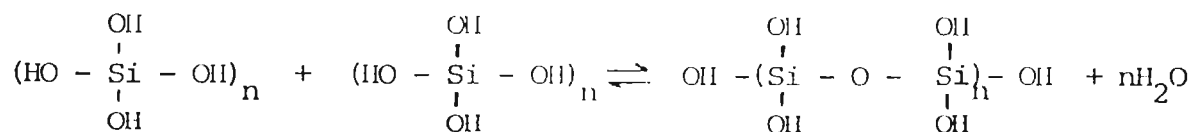
2.0 CINETICA DE LA SILICE EN FLUIDOS GEOTERMICOS

La disolución del cuarzo en el agua ha sido estudiada extensivamente debido a su importancia en la comprensión de la conducta geoquímica de los sistemas agua-roca. Fournier and Rowe (1966) mostraron que el geotermómetro de cuarzo puede usarse para estimar la temperatura de fondo del acuífero geotérmico, (16). Midiendo la concentración de sílice disuelta en el agua profunda, la temperatura del fondo se obtiene asumiendo que el fluido alcanza el equilibrio con el cuarzo y que nada de la sílice disuelta reprecipita durante su paso a la superficie. Esta temperatura se estima de la curva de la solubilidad al equilibrio del cuarzo-agua. (Fig. 9).

Como resultado de muchas investigaciones del sistema sílice-agua, se tienen datos exactos de la solubilidad al equilibrio sobre el rango de temperatura de interés para sistemas geotérmicos (25-325°C).

2.1 POLIMERIZACION DE LA SILICE EN SOLUCION ACUOSA.

Se sabe que la sílice disuelta se polimeriza lentamente a una suspensión coloidal. La polimerización es descrita por medio de la reacción



(Reacción B)

Durante la polimerización, primero se forman dímeros, trimeros, tetrámeros y polímeros de bajo peso molecular (oligómeros) que posteriormente aumentan de tamaño hasta formar miscelas para finalmente terminar el proceso con la formación de coloides que dependiendo de su abundancia y estabilidad pueden o no flocular y formar un precipitado de sílice por medio de un proceso de nucleación homogénea. Este proceso depende de factores como la temperatura, pH, tensión superficial, radio de la partícula, la concentración de sílice reactiva y salinidad.

La sílice en agua geotérmica es esencialmente monomérica por la disolución del cuarzo.

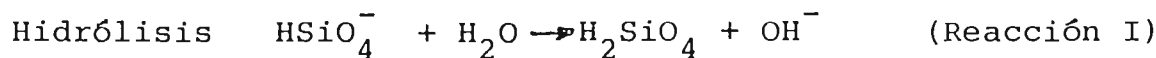
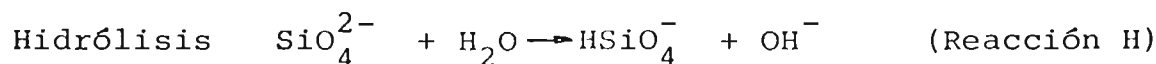
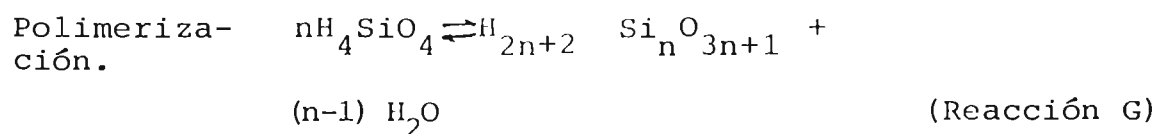
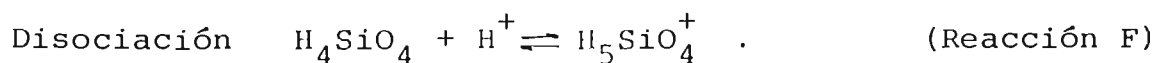
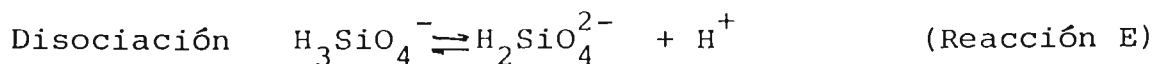
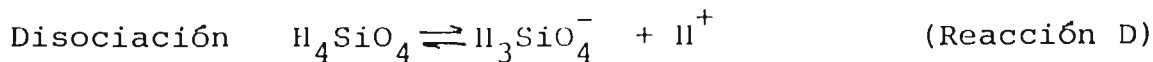
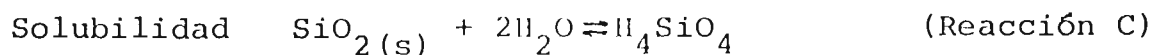
2.2 INFLUENCIA DEL pH EN LA POLIMERIZACION DE LA SILICE

La máxima velocidad de polimerización ocurre entre un pH 6-9 y la mínima velocidad a un pH 2 (Rothbaum and Rohde, 1979), (17).

El agua geotérmica se supersatura principalmente como consecuencia de la caída de temperatura, asociada con la extracción de energía, siendo incrementada por la ebullición.

Para soluciones con pH arriba de 11, la solubilidad de la sílice se ve grandemente aumentada, la concentración de la sílice polimérica disminuye, y la concentración de la sílice ionizada aumenta.

Reacciones:

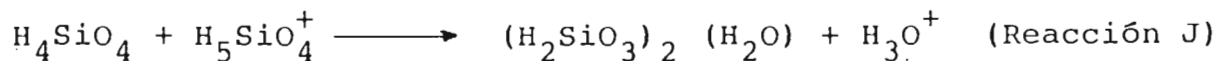


En soluciones supersaturadas, el ácido silícico polimeriza con la eliminación de agua para formar ácido disilícico $(\text{HO})_3 \text{SiOSi} (\text{OH})_3$.

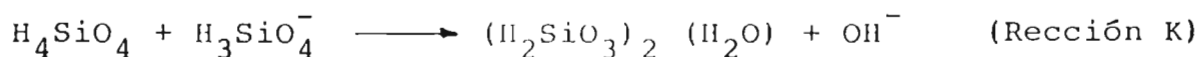
El pH de máxima estabilidad puede estar en el rango de 2-5; máxima estabilidad significa la mínima tendencia a precipitar una solución supersaturada de ácido silícico. La máxima velocidad de precipitación se da en pH 6-9 (Fig. 10); el punto exacto depende de factores tales como la concentración de sílice y del electrolito.

En soluciones ácidas, un H^+ ataca al OH^- del ácido si-

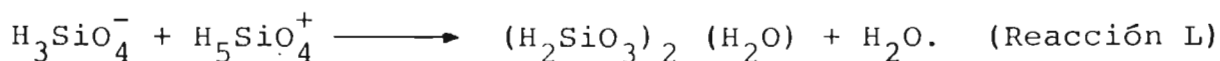
lícico formando una solución catiónica de acuerdo con el equilibrio de la reacción, (G), entonces la polimerización toma lugar entre el ácido silícico y el ácido silícico-catiónico para formar un dímero o polímero:



En soluciones neutras o ligeramente alcalinas, el ácido silícico existirá principalmente en la forma molecular monomérica y una pequeña concentración de ácido silícico disociado. La polimerización entre esta 2 especies puede ocurrir así:



Dependiendo de la constante de equilibrio de la reacción G, la concentración de la sílice catiónica y aniónica puede ocurrir en soluciones ligeramente alcalinas resultando una polimerización del tipo:

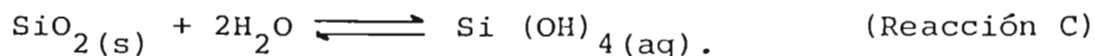


En soluciones altamente ácidas la concentración de ácido silícico será disminuída y la concentración de sílice catiónica aumentada disminuyendo la velocidad de reacción.

3.0 QUIMICA DEL EQUILIBRIO CUARZO-AGUA

La disolución del cuarzo y otras fases sólidas de la Sílice (SiO_2) en el agua es un aspecto que ha sido estudiado

extensivamente debido a su importancia en la caracterización de muchos sistemas geotérmicos. Es ampliamente aceptado que la reacción sílice-agua es una reacción simple de superficie para formar monómeros de ácido silícico:



El producto llamado ácido silícico o sílice disuelta, es un ácido fuerte de $\text{pKa} = 9.8$, (18)', el cual permanece esencialmente sin disociarse en el rango de pH comúnmente de interés para sistemas geotérmicos. La figura 9 nos muestra los equilibrios de solubilidad de diferentes fases sólidas de la sílice en función de la temperatura, tomado de datos compilados de Rimstidt (1979), (19).

Las curvas de equilibrio de solubilidad mostradas en la figura 9, son para la disolución de monómeros de ácido silícico, $\text{Si}(\text{OH})_4$ y sin embargo, bajo ciertas condiciones de concentración, temperatura y pH, las reacciones de polimerización se realizan y producen dímeros, trímeros y polímeros de largas cadenas de ácido silícico. Esta reacción de polimerización es importante en los procesos de incrustación de la sílice.

4.0 INCRUSTACIONES DE SILICE Y SU CONTROL

Gráficas útiles que muestran la interacción de la temperatura, el contenido de sílice, grado de supersaturación y

la velocidad de depositación son de mucha utilidad. Esencialmente, la solubilidad y los factores cinéticos operan en forma opuesta. Un grado más grande de supersaturación aumenta la velocidad de depositación a cualquier temperatura, y un descenso en la temperatura aumenta la supersaturación en cualquier contenido de sílice (no en equilibrio). Sin embargo una temperatura más baja reduce severamente las velocidades moleculares intrínsecas de la reacción de formación de sólidos. La consecuencia es un máximo en la precipitación de la sílice (Fig. 11). Por lo tanto, se requiere una familia de curvas para mostrar la relación entre los cuatro factores (solubilidad, grado de supersaturación, temperatura y cinética) que controla la precipitación de la sílice. Así, la depositación de la sílice total ocurre después de las últimas etapas de ebullición.

Harrar y otros (1980), (20), especulan que de las salmueras arriba de 125°C , la depositación de la sílice en superficies estacionarias ocurre por la adición de monómeros de sílice disuelta. A temperaturas más bajas, ellos sugieren que la depositación en superficie estacionaria ocurre por picaduras y agregación de polímeros de sílice de tamaño coloidal. Este último proceso puede ser influenciado grandemente por la turbulencia y otros macro detalles en el transporte de la fase líquida.

En salmueras hipersalinas, la velocidad de precipitación de la sílice y la tendencia a la incrustación son directamente proporcionales al contenido total de cloruros.

En salmueras menos salinas también se forman partículas coloidales de sílice en el líquido homogéneo sin necesidad de contacto con alguna superficie. Presumiblemente estas partículas se adhieren por razones sutiles de cargas eléctricas de superficie.

Se mencionaba anteriormente, que entre los factores que afectan la depositación de la sílice se encuentra el grado de sobresaturación o supersaturación. La razón de supersaturación de la sílice (ssr) se define como: relación de concentración de la sílice en solución a la solubilidad de la sílice amorfa (ssa); al mismo pH y temperatura del H_2O .

$$ssr = \frac{\text{concentración de sílice}}{ssa}$$

La ssa, es función de la temperatura y también del pH para fluidos altamente alcalinos, (21).

El potencial de incrustación existe cuando el valor de ssr es mayor que 1.0 y está relacionado a dos posibles mecanismos, (22).

- a) La depositación directa o molecular sobre superficies sólidas (una incrustación adherente, dura, densa y vidriosa) con valor de ssr entre 1 y 2.
- b) La formación preliminar de un coloide y su subsecuente polimerización y precipitación (un depósito poroso, poco denso, no muy adhesivo y blando) con valor de ssr mayor

que 2 (23).

Hasta el presente, se han realizado investigaciones para tratar de explicar el comportamiento de la incrustación de la sílice y su remoción, control e implicaciones en la explotación de un recurso geotérmico. Sin embargo, el único método simple y seguro (pero no siempre económico) ha sido evitar o minimizar la supersaturación de la sílice (24).

Aplicación:

El potencial de incrustación es función de la razón de saturación de la sílice (ssr) del agua separada. Así, para un tipo de agua a temperatura de separación de 170°C y un pH de 7.24, con una solubilidad de sílice amorfa de 770 ppm. a la presión de separación de 8 bars el contenido de sílice en el agua es de 697 ppm. Calcular el ssr.

$$\text{ssr} = \frac{697}{770} = 0.91$$

El valor de ssr es menor que 1.0, por lo tanto no existe riesgo de incrustación de sílice.

Para un agua con 747 ppm de sílice amorfa y 964 ppm de sílice en el agua separada, el $\text{ssr} = 1.29$, por lo tanto en esta agua si existe un cierto potencial de incrustación, ya que el valor de ssr es mayor que 1.0.

4.1 CONTROL DE LA INCRUSTACION

La prevención de incrustaciones de sílice por el uso de inhibidores químicos es posible solamente para carbonatos y sales en el sentido de que los aditivos químicos apropiados previenen su depositación en cualquier lugar del sistema. La depositación de incrustaciones de sílice puede ser suprimida por el proceso de acidificación, usando ácido clorhídrico como aditivo químico. El ácido clorhídrico reduce la depositación de monómeros, presumiblemente por agotamiento de la ya pequeña cantidad de iones H_3SiO_4^- , o sus contrapartes oligoméricas, por simple protonación.

Las incrustaciones de sílice y sulfuros pueden ser parcialmente suprimidas o su depositación desplazada a otros lugares en el sistema, donde el tratamiento sea más conveniente por un control más cuidadoso de las condiciones de presión y temperatura. Un control efectivo de las incrustaciones de sílice y metales pesados se complementa usando proceso de cristalización y reacciones de clasificación.

IV- PARTE EXPERIMENTAL

ANTECEDENTES

DeVine y Suhr, (Universidad Estatal de Pensylvania, 1977), realizaron una serie de análisis químicos en muestras geotérmicas sintéticas, conteniendo arriba de 500 ppm de sílice, para lo cual utilizaron los métodos de Espectrofotometría de Absorción Atómica (AA) y el de Colorimetría. De los resultados de estos análisis, observaron que los valores obtenidos por Absorción Atómica eran más bajos que los esperados para el sistema en cuestión, es decir, eran más bajos que los valores obtenidos por Colorimetría. Ya que todos los estándares se prepararon a partir de una solución stock de silicato de sodio, se investigó la posibilidad de la interferencia del sodio. (Tabla 4)

Antes de preparar una solución estándar de sílice, es necesario entender algunos de los problemas del sistema de sílice en solución. En el rango de pH 1-8 y concentración menor de 100 ppm, la forma más estable de la sílice es la molécula monomérica (no coloidal); en soluciones más concentradas, ocurre la polimerización. Esta forma de sílice no es reactiva en colorimetría, por lo que es necesario convertirla a la forma reactiva por medio de una fusión con NaOH 1N, con la consecuencia de que todos los estándares para colorim-

metría tienen un pH alto (aproximadamente 12) y gran cantidad de sodio. La Absorción Atómica tiene la ventaja de que las 2 formas de sílice (monomérica y polimérica) son reactivas.

Después de una serie de análisis por ambos métodos, de muestras de concentración conocida, los valores obtenidos por colorimetría estuvieron de buen acuerdo con los valores esperados, los valores por AA, sin embargo, estuvieron bajos (tabla 3). Se investigó la interferencia del sodio, agregando cantidades diferentes a las muestras anteriores, y se observó que al aumentar la concentración de sodio aumentaba la señal en AA, (tabla 4). Mientras que la colorimetría dio buenos resultados, involucró un proceso largo y tedioso de evaporación y digestión, por lo que se prefirió la Absorción Atómica, con la condición de que los valores bajos puedan ser corregidos, ya que el proceso fue más rápido y requirió menos destreza (26).

1.0 TECNICAS DE MUESTREO Y PRESERVACION DE MUESTRAS

Las muestras se tomaron a la entrada de la pileta de retención (canaleta punto 0) la cual está diseñada para que se deposite la sílice en ella, evitando así que se incruste en la canaleta.

En el muestreo realizado se lograron dos objetivos principales:

- Las muestras fueron representativas del agua geotérmica de composición promedio del campo geotérmico de Ahuachapán.
- Se inició un proceso de estabilización (acidificación y dilución) en el momento de muestreo para evitar algún cambio en la composición de las muestras que pudiera afectar los resultados de análisis.

El método de muestreo utilizado para la acidificación se describe a continuación:

- Se introduce el colector en la zona a muestrear para lavarlo con agua a muestrear.
- Se introduce de nuevo para tomar la muestra
- Se toma la temperatura del agua colectada utilizando un termómetro corriente (-10 a 250°C) o un teletermómetro.

- Se agrega una pequeña cantidad del agua colectada a los frascos de polietileno de 500 ml. para lavarlos (hacerlo dos veces).
- Se llevan éstos a un volumen que permita la acidificación de la muestra con HCl 1 +1 hasta un pH de 2, 3 y 4; determinados con un medidor de pH portátil (ver Tabla 5).

La razón por la cual se tomaron muestras a varios valores de pH fue para evaluar el pH óptimo al cual la polimerización de la sílice es más lenta.

Para la dilución, el procedimiento fue el siguiente:

- Las muestras se recolectaron en frascos de polietileno de 125 ml, los cuales contenían 90 ml de agua deionizada medidos con bureta previamente en el Laboratorio.
- A cada frasco se le agregó 10 ml de agua geotérmica con pipeta volumétrica para completar un volumen total de 100 ml, se debe tener mucho cuidado al hacerlo pues el agua tiene una temperatura de 97°C.

En ambas técnicas, cuando se tiene la muestra ya preservada, se tapan los frascos y se rotulan especificando la zona de muestreo, fecha, temperatura y el tipo de análisis requerido.

Es importante hacer notar que antes de cada muestreo se debe de lavar bien los frascos colectores con agua y jabón,

luego con HNO_3 10% y por último se enjuagan con agua deionizada.

2.0 PREPARACION DE 1 LIBRO DE SOLUCION STOCK DE SiO_2 (1200 ppm) (4)

- En un crisol de platino limpio fundir 1.6238 g de sílice pura, mezclada con 4.2 g de Na_2CO_3 .
- Una vez fundida la mezcla, disolver el fundido con una pequeña cantidad de agua deionizada, con agitación y calentamiento suave.
- Transferir a un balón volumétrico de 1 litro y aforar.
- Guardar la solución en un frasco de polietileno.

2.1 DETERMINACION GRAVIMETRICA DE LA SOLUCION STOCK DE SiO_2

Interferencias

Debido a que el material de vidrio puede aumentar la concentración de la sílice, se evitó su uso y se llevó una determinación de blanco como corrector de la sílice introducido por los reactivos y aparatos.

Equipo

- i) Crisoles de platino con tapadera.
- ii) Platos de evaporación de platino de 200 ml.

Reactivos

Para una máxima precisión, obtener un lote de reactivos químicos bajos en sílice para este método. Guardar todos los

reactivos en recipientes plásticos y llevar los blancos.

- a) HCl 1+1 y 1+50
- b) H₂SO₄ 1 + 1
- c) HF 48%

a) Deshidratación con Acido Clorhídrico

a.1 Evaporación de la muestra.

Pipetear 10 ml de una muestra clara de sílice en una cápsula de platino, agregar 5 ml de HCl 1+1 y evaporar a sequedad en un plato caliente y luego colocarla a una estufa a 110°C por media hora.

a.2 Primera Filtración.

Al residuo en la cápsula, agregar 5 ml de HCl 1+1, calentar suave y agregar 50 ml. de agua destilada caliente sin llegar a ebullición. Mientras está caliente filtrar la suspensión a través de un papel filtro de textura media sin ceniza, decantando todo el líquido que sea posible. Lavar la cápsula y el residuo con HCl 1+50 caliente y luego con un volumen mínimo de agua destilada hasta que los lavados estén libres de cloruros. Guardar todo los lavados. Colocar aparte el papel filtro con su residuo.

a.3 Segunda Filtración.

Evaporar el filtrado de la operación anterior a sequedad en la cápsula de platino original y calentar el residuo en una estufa a 110°C por media hora.

Repetir los pasos de (a.2). Usar un papel filtro nuevo y un policia de hule para ayudar en la transferencia de todo el residuo de la cápsula al filtro.

a.4 Ignición.

Transferir los 2 papeles filtro y sus residuos a un crisol de platino cubierto, secarlo a 110°C y calcinar a 1200°C hasta peso constante. Evitar pérdidas de residuo cuando primero carbonice e incinere el papel. Enfriar el crisol en un desecador, pesar y repetir la ignición y pesar hasta que se obtiene un peso constante. Anotar el peso del crisol y los contenidos.

a.5 Volatilización con Acido Fluorhídrico.

Mojar totalmente el residuo pesado en el crisol con agua destilada. Agregar 4 gotas de H_2SO_4 1+1, adicionando 10 ml. de HF, medidos en un cilindro graduado de plástico. Evaporar suavemente la mezcla a sequedad sobre un baño de vapor o en un plato caliente, poner una tapadera para evitar pérdidas por salpicadura. Incinerar el crisol hasta peso constante a 1200°C. Anotar el peso del crisol y los contenidos.

Cálculos

Restar el peso del crisol y su contenido después del tratamiento con HF, del correspondiente peso antes del tratamiento con HF. La diferencia, Λ , en mg. es "pérdida por volatilización", y representa la sílice:

$$\text{mg/lt } SiO_2 = \frac{\Lambda \times 1000}{\text{ml. muestra}}$$

Esta determinación se hizo por duplicado, dando un valor promedio de 1205 ppm. de sílice.

2.2 PREPARACION DE 200 ml DE AGUA GEOTERMICA SINTETICA

El agua geotérmica preparada contiene la siguiente concentración de elementos: (41).

SiO ₂	- - - - -	600 ppm
Na	- - - - -	6500 ppm
K	- - - - -	1100 ppm
Cl	- - - - -	9000 ppm
Ca	- - - - -	480 ppm

- Disolver en aproximadamente 80 ml de agua deionizada:

- i) 2.3780 g de NaCl
- ii) 0.4194 g de KCl
- iii) 0.2492 g de CaCl₂

- Las sales disueltas se mezclan con 100 ml de solución stock de sílice acidificada a un pH de 7.8, para evitar precipitación de sales, aforar a 200 ml y guardar la solución en frasco de polietileno.

El contenido de sodio se controló, agregando una cantidad total de 6500 ppm (solución patrón más solución sintética), ya que un exceso de sodio aumenta la señal en A.A. como se plantea en los antecedentes.

Para la determinación de la sílice total en las muestras, se usaron los métodos analíticos que se describen a

continuación:

3.0 METODO DE ABSORCION ATOMICA

Interferencias

Ninguno de los compuestos que se encuentran normalmente en las aguas naturales interfieren en la determinación de sílice por este método.

Aparatos

- Espectrofotómetro de Absorción Atómica Perkin Elmer modelo 305.

Condiciones de Operación

- | | |
|---|--|
| - Longitud de onda | 252 nm. |
| - Rango | Ultravioleta |
| - Slit | 3 |
| - Corriente de lámpara | 40 ma. |
| - Damping | 2 |
| - Tipo de llama | Oxido Nitroso-Acetileno (reductora-roja) |
| - Presión de Oxido Nitroso | 30 Psi. |
| - Flujo de Oxido Nitroso | 3.9 |
| - Presión de Acetileno | 8.0 Psi. |
| - Flujo de Acetileno | 3.9 |
| - Aliniación del quemador
(hasta 50 mg/lt. Si) | Paralelo |

Reactivos

- Solución concentrada de Silicio, 1000 mg/lt. Disolver 5.056 g de metasilicato de sodio ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) en 300 ml. de agua deionizada, agregar suficiente ácido clorhídrico para llevar a un pH de 5 y diluir a 500 ml. con agua deionizada. Guardar en frasco de polietileno.

Procedimiento

- Filtrar la muestra de agua a través de un filtro de membrana de $0.45 \mu\text{m}$ si el agua se muestra turbia.
- Preparar soluciones estándar de 20, 30 y 50 ppm.
- Fijar el estándar de 50 ppm en 20 unidades de absorbancia.
- Aspirar muestras y leer absorbancia.

Cálculos

Se calcula la concentración de sílice (SiO_2) en mg/lt, multiplicando la absorbancia leída por 2.5 (factor de expansión) y por 2.14 (factor químico).

Presición del método: $\pm 5-25\%$

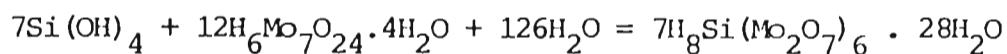
Exactitud del método: $\pm 5-25\%$

4.0 METODO COLORIMETRICO DE HEPTAMOLIBDATO DE AMONIO.Principio del Método

El molibdato de amonio a pH aproximadamente de 1.2 reacciona con la sílice y los fosfatos presentes en la muestra para formar ácidos molibdosilícico y molibdofofórico. Se agre

ga ácido oxálico para destruir el ácido molibdofosfórico. La intensidad del color amarillo producido es proporcional a la concentración de sílice "reactiva al molibdato". La sílice en una de sus formas, no reacciona con el molibdato, aún cuando pasa el papel filtro y la solución no es notablemente turbia. Esta forma es conocida como "sílice no-reactiva". Se aplica un procedimiento de digestión para transformarla a "sílice reactiva".

El complejo de ácido molibdosilícico formado, se representa por las siguientes reacciones:



Aplicación

Este método es aplicable a muestras de agua conteniendo de 1 a 25 mg/lt. de sílice.

Interferencias

La interferencia de fosfato se elimina por el tratamiento con ácido oxálico.

Aparatos

- a) Espectrofotómetro de U.V.-visible Espectronic 1201
- b) Baño de vapor.

Reactivos

- a) Solución de molibdato de amonio al 10%. Disolver 10 g. de $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en agua destilada con agitación y calentamiento suave. Diluir a 100 ml. Filtrar si es necesario. Ajustar a pH 7-8 con hidróxido de sodio 4N.
- b) Solución de ácido oxálico al 15%
- c) Acido Clorhídrico 1 + 1 y 1N
- d) Hidróxido de sodio 1N
- e) Solución estándar de sílice de 1000 ppm.

Procedimiento

Convertir cualquier sílice no reactiva a la forma reactiva por digestión de la muestra con NaOH.

a) Digestión

En un crisol de platino pipetear 5 ml. de muestra o una alícuota conteniendo no más de 1 mg. de SiO_2 total. Agregar 5 ml. de agua destilada y 0.5 ml. de NaOH 1N. Calentar por 20 min. en baño de agua a ebullición. Enfriar a temperatura ambiente y transferir la muestra tratada a un frasco volumétrico de 50 ml., el cual contiene 10 ml. de agua destilada y 0.5 ml. de HCl 1 N.

Lavar el crisol y agregar los lavados al frasco volumétrico.

b) Desarrollo del Color

A la muestra digerida, agregar 5 ml. de solución de mo-

libdato de amonio y 1 ml. de HCl 1 + 1. Mezclar, aforar y dejar reposar por 15 min.

Agregar 1 ml. de ácido oxálico. Mezclar y leer la absorbancia a 410 nm después de 10 min. Llevar un blanco y una serie de estándares (10, 20, 30 y 50 ppm) a través de todo el procedimiento.

Este equipo da los valores directamente en concentración. Multiplicar este valor de concentración por el factor de dilución y por 2.14 para obtener los mg/lit de SiO₂ en la muestra.

Precisión del método: $\pm 14\%$

Exactitud del método: $\pm 20\%$

5.0 DATOS TOTALES OBTENIDOS DE LOS ANALISIS DE MUESTREO
PARA CADA UNO DE LOS METODOS.

PARA A.A.

CONCENTRACION EN ppm DE SiO₂

PH2	PH3	PH4	Dilución	Control	Sól.Stock	Sol.Sintét.
583	556	535	546	769	1211	612
567	546	540	551	823	1207	614
583	540	578	540	829	1203	601
583	540	583	546	849	1207	608
556	540	535	546	856	1207	606
546	540	535	551	836	1194	642
540	551	578	546	816	1194	638
551	562	578	551	836	1194	599
546	546	567	540	836	1166	601
551	567	562	540	836	1177	595
567	556	578	555		1188	593
562	562	551			1198	593
556	562	556			1209	569
562	546	567			1220	573
572		578			1230	584
578		562				531
583		562				629
572						625
578						
583						
578						

PARA COLORIMETRIA

CONCENTRACION EN ppm DE SiO₂

PH2	PH3	PH4	Dilución	Control	Sol.Stock	Sol.Sintét.
588	588	584	558	836	1211	615
586	590	582	556	829	1241	599
584	586	578	556	842	1211	615
582	588	576	558	816	1207	631
580	565	567	556	809	1203	588
578	563	576	561	822	1203	599
576	563	552	563	836	1211	615
573	561	550	573	829	1194	631
571	558	552	561	842	1194	
567	558	550	561		1207	
565	556		552			
563	554		580			
			576			
			580			
			563			

5.1 DATOS ESTADISTICOS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS PARA AM-
BOS METODOS.

PARA A.A.

Tipo de Muestra	N	\bar{X}	S	t	Límites de Confianza
PH 2	21	566	14	2.52	± 8
PH 3	14	551	9	2.62	± 6
PH 4	17	561	16	2.57	± 10
Dilución	11	546	6	2.72	± 5
Control	10	829	23	2.76	± 20
Sol.Stock	15	1200	15	2.60	± 10
Sol.Sintét.	18	606	20	2.55	± 12

PARA COLORIMETRIA

Tipo de Muestra	N	\bar{X}	S	t	Límite de Confianza
PH 2	12	576	8	2.68	± 6
PH 3	12	569	4	2.68	± 11
PH 4	10	567	13	2.76	± 11
Dilución	15	564	9	2.60	± 10
Control	9	829	17	2.82	± 16
Sol.Stock	10	1208	12	2.76	± 10
Sol.Sintét.	8	612	14	2.90	± 14

5.2 COMPARACION DE LIMITES DE CONFIANZA POR AMBOS METODOS

Tipo de Muestra	A.A.	Calorimetría
PH 2	566 \pm 8	576 \pm 6
PH 3	551 \pm 11	569 \pm 6
PH 4	561 \pm 10	567 \pm 11
Dilución	546 \pm 5	564 \pm 10
Sol. Stock	1200 \pm 10	1208 \pm 10
Sol. Sintét.	606 \pm 12	612 \pm 14
Control	829 \pm 20	829 \pm 16

Se observa que el pH 2 presenta límites más cercanos, sin embargo en los demás pH y la dilución se aprecia que los límites de confianza son aceptables, ya que se encuentran dentro del rango de aceptación de ambos métodos, siendo para el A.A. de $\pm 5-25\%$ de exactitud y precisión y para el colorimétrico de $\pm 14\%$ de precisión y $\pm 20\%$ de exactitud. (38) y (41).

5.3 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS VALORES OBTENIDOS

Comparación de dos poblaciones de datos con número de repeticiones diferente, ($N_1 \neq N_2$). Prueba "t"

La expresión a utilizar es:

$$t' = (\bar{X}_1 - \bar{X}_2) \sqrt{\frac{n_1 n_2 (n_1 + n_2 - 2)}{(n_1 + n_2) (\bar{X}_1^2 + \bar{X}_2^2)}} ; \text{G.L.} = n_1 + n_2 - 2$$

donde: \bar{X}_1 = Media de datos de la población 1

\bar{X}_2 = Media de datos de la población 2

n_1 y n_2 = Número de determinaciones para la población 1 y 2 respectivamente.

X_1 y X_2 = Datos de las poblaciones 1 y 2 respectivamente.

G.L. = Grados de libertad

Probabilidad de confianza = 99.0%

La hipótesis que se planteó es: "No hay diferencia significativa entre ambas poblaciones de datos."

Para PH 2

X_1 (Color.)	X_1^2	X_2 (A.A.)	X_2^2
558	311364	583	339889
586	343396	567	321489
584	341056	583	339889
582	338724	583	339889
580	336400	556	309136
578	334084	546	298116
576	331776	540	291600
573	328329	551	303601
571	326041	546	298116
567	321489	551	303601
565	319225	567	321489
563	316969	562	315844
		556	309136
		562	315844
		572	327184
		578	334084
		583	339880
		572	327184
		578	334084
		583	339889
		578	334084
$\bar{X}_1 = 576$	$\Sigma 3948853$	$\bar{X}_2 = 566$	$\Sigma = 6745037$

$t' = 0.047$; para 31 G.L., $t = 2.750$

así: $0.047 < 2.750$, por lo tanto la hipótesis se acepta.

Para PH 3

x_1 (Color.)	x_1^2	x_2 (A.A.)	x_2^2
588	345744	556	309136
590	348100	546	298116
586	343396	540	291600
588	345744	540	291600
565	319225	540	291600
563	316969	540	291600
563	316969	551	303601
561	314721	562	315844
558	311364	546	298116
558	311364	567	321489
556	309136	556	309136
554	306916	562	315844
		562	315844
		546	298116
$\bar{x}_1 = 569$	$\Sigma = 4251642$	$\bar{x}_2 = 551$	$\Sigma = 4581136$

$t' = 0.075$; para 24 G.L., $t = 2.797$

así: $0.075 < 2.797$, por lo tanto la hipótesis se acepta.

PARA PH 4

X_1 PH 4 (AA)	X_1^2	X_2 PH 4 (Color.)	X_2^2
535	286225	584	341056
540	291600	582	338724
578	334084	578	334084
583	339889	576	331776
535	286225	567	321489
535	286225	576	331776
578	334084	552	304704
578	334084	550	302500
567	321489	552	304704
562	315844	550	302500
578	330884		
551	303601		
556	309136		
567	321489		
578	334084		
562	315844		
562	315844		
$\bar{X}_1=561$	$\Sigma =5363831$	$\bar{X}_2= 567$	$\Sigma X_2^2=3213313$

$$t' = (567 - 561) \sqrt{\frac{(17)(10)(17+10-2)}{(17+10)(5363831+3213313)}}$$

$$t' = 0.0256$$

Para 25 G.L.: $t = 2.787$

$0.0256 < 2.787$, por lo tanto se acepta la hipótesis

Para La Dilución

\bar{X}_2 (Dil. A.A.)	X_2^2	\bar{X}_1 (Dil. Color.)	X_1^2
546	298116	558	311364
551	303601	556	309136
540	291600	556	309136
546	298116	558	311364
546	298116	556	309136
551	303601	561	314721
546	298116	563	316969
551	303601	573	328329
540	291600	561	314721
540	291600	561	314721
555	308025	552	304704
		580	336400
		576	331771
		580	336400
		563	316969
$\bar{X}_2=546$	$\sum X_2^2=3286092$	$\bar{X}_1=564$	$\sum X_1^2=4765846$

$$t' = (564-546) \sqrt{\frac{(11) (15) (11+15-2)}{(11+15) (3286092 + 4765846)}}$$

$$t' = 0.067$$

Para 24 G.L. $t = 2.797$

$0.067 < 2.797$, por lo tanto se acepta la hipótesis

Para la solución Control

X_1 (Para AA)	x_1^2	X_2 (Para Col.)	x_2^2
769	591361	836	698896
823	677329	829	687241
829	687241	842	708964
849	720801	816	665856
856	732736	809	654481
836	698896	822	675684
816	665856	836	698896
836	698896	829	687241
836	698896	842	708964
836	698896		
$X_1=829$	$\sum x_1^2=6870908$	$\bar{X}_2=829$	$\sum x_2^2=6186223$

$$t' = (829 - 829) \sqrt{\frac{(10)(9)(10+9-2)}{(10+9)(6870908 + 6186223)}}$$

$$t' = 0$$

Para 17 G.L., $t = 2.898$

$0 < 2.898$, por lo tanto se acepta la hipótesis

Para la solución Stock

X_1 (Por AA)	X_1^2	X_2 (por Col.)	X_2^2
1211	1466521	1211	1466521
1207	1456849	1241	1540081
1203	1447209	1211	1466521
1207	1456849	1207	1456849
1207	1456849	1203	1447209
1194	1425636	1203	1447209
1194	1425636	1211	1466521
1194	1425636	1194	1425636
1166	1359556	1194	1425636
1177	1385329	1207	1456849
1188	1411344		
1198	1435204		
1209	1461681		
1220	1488400		
1230	1512900		
$\sum X_1 = 1200$	$\sum X_1^2 = 21615599$	$\bar{X}_2 = 1208$	$\sum X_2^2 = 14599032$

$$t' = (1208 - 1200) \sqrt{\frac{(15)(10)(15+10-2)}{(15+10)(21615599+14599032)}}$$

$$t' = 0.016$$

para 23 G.L., $t = 2.807$

$0.016 < 2.807$, por lo tanto se acepta la hipótesis

Para Solución Sintética

X_1 (Por Col.)	X_1^2	X_2 (Por $\Lambda\Lambda$)	X_2^2
615	378225	612	374544
599	358801	614	376996
615	378225	601	361201
631	398161	608	369664
588	345744	606	367236
599	358801	642	412164
615	378225	638	407044
631	398161	599	358801
		601	361201
		595	354025
		593	351649
		593	351649
		569	323761
		573	328329
		584	341056
		631	398161
		629	395641
		625	390625
$\bar{X}=612$	$\sum X_1^2=2994343$	$\bar{X}_2=606$	$X_2^2=6623747$

$$t' = (612 - 606) \sqrt{\frac{(8)(18)(8 + 18 - 2)}{(8 + 18)(2994343 + 6623747)}}$$

$t' = 0.022$, para 24 G.L., $t = 2.797$, $0.022 < 2.797$, por lo tanto se acepta la hipótesis.

6.0 ESTABILIZACION DE LAS MUESTRAS CON RESPECTO AL TIEMPO.

Las determinaciones se hicieron un día después del muestreo y se llevó su control con respecto al tiempo por Colorimetría. Los resultados promedio se presentan en el siguiente cuadro:

Días	pH 2	pH 3	pH 4	Diluc.
1	564	565	552	561
3	565	558	582	563
5	582	561	574	580
7	573	586	576	573
11	578	563	567	556
Rango	18	28	30	24

A pesar de que los resultados aparentemente no presentan uniformidad, esto se puede deber a la exactitud del método usado, no obstante, los resultados andan por el mismo rango aproximadamente.

7.0 APLICACION GEOQUIMICA DE LOS RESULTADOS

En la entrada de la pileta de retención, la aplicación de los Geotermómetros no tendría objeto porque en ese punto no se podría evaluar la pérdida de vapor, sin embargo,

como un ejemplo de que la diferencia de los resultados obtenidos por los dos métodos no tiene una influencia significativa en su interpretación, se presentan los resultados para los Geotermómetros de cuarzo sin pérdida de vapor y con máxima pérdida de vapor.

Valor pH	TEMPERATURAS	
	Con máx pérdida de vapor. TQA	Sin pérdida de vapor. TQC
pH 2		
Λ.Λ.	234	263
pH 2		
Col.	236	265
pH 3		
Λ.Λ.	232	261
pH 3		
Col.	234	263
pH 4		
Λ.Λ.	234	263
pH 4		
Col.	234	263
Diluc.		
Λ.Λ.	232	261
Diluc.		
Col.	234	263

7.1 APLICACION DEL POTENCIAL DE INCRUSTACION.

A continuación se presenta una tabla con la solubilidad

de la sílice amorfa a diferentes temperaturas, obtenida por Fournier y Rowe (16) del cual se sacan los valores correspondientes a las temperaturas geotermométricas y la temperatura de muestreo.

T (°C)	mg/kg	
	Solub. SiO ₂ amorfa	Cuarzo
0	70	5
20	106	9
40	153	17
60	212	28
80	283	44
100	364	66
120	485	95
140	563	133
160	680	179
180	807	234
200	944	301
220	1091	378
240	1246	446
260		506
280		541
300		597
320		652

Si suponemos que los resultados de sílice total obtenidos por los dos métodos son a condiciones de reservorio, a partir de la temperatura geotermométrica en el cuadro de -

aplicación anterior, y de los valores para sílice total, los resultados para el ssr son los siguientes:

	SiO ₂ Tot. (mg/kg)	TQA	TQC	Sol.SiO ₂ Amor. (TQA)	Sol.SiO ₂ Amor. (TQC)	ssr TQA	ssr TQC
pH 2 A.A	566	234	263	1150	1290	0.49	0.44
pH 2 Col.	576	236	265	1160	1300	0.49	0.44
pH 3 A.A	551	232	261	1110	1280	0.50	0.43
pH 3 Col.	569	234	263	1150	1290	0.49	0.44
pH 4 A.A	561	234	263	1150	1290	0.49	0.44
pH 4 Col.	567	234	263	1150	1290	0.49	0.44
Dil. A.A	550	232	261	1110	1280	0.50	0.43
Dil. Col.	564	234	263	1150	1290	0.50	0.44

Considerando las condiciones reales de muestreo en el cual la temperatura del agua geotérmica es de 95°C, se presenta el cuadro con valor de solubilidad de la sílice amorfa a esa temperatura y los resultados de ssr para las diferentes muestras:

	SiO ₂ total (mg/kg)	Sol. SiO ₂ Amorf. 95°C	ssr
pH 2 A.A.	566	350	1.63
pH 2 Col.	576	350	1.65
pH 3 A.A.	551	350	1.57
pH 3 Col.	569	350	1.63
pH 4 A.A.	561	350	1.60
pH 4 Col.	567	350	1.62
Dil. A.A.	550	350	1.57
Dil. Col.	564	350	1.61

Los resultados obtenidos anteriormente, demuestran - que para cada caso, los valores de ssr son cercanos y dentro de un mismo rango, por lo tanto ambos resultados son aceptables, ya que no tienen una diferencia apreciable en su interpretación, (los valores de solubilidad de sílice amorfa arriba de 260°C, se han estimado a partir del gráfico 3).

8.0 CONCLUSIONES

1. En lo que se refiere a las técnicas de muestreo, se concluye que la acidificación y dilución como técnicas de preservación son efectivas para evitar la polimerización de la sílice. Al comparar los resultados de ambas técnicas, se aprecia que todas las muestras dan valores cercanos en un mismo rango, sin embargo el pH 2 dio valores más uniformes y con menos dispersión, de tal forma que fue la muestra que presentó mejor estabilización. Lo mismo se observó para la dilución, la cual presentó bastante estabilidad, sin embargo se notó que sus valores fueron menores con relación a las demás muestras, debido probablemente a la descalibración de la pipeta por la alta temperatura del agua.
2. Los resultados obtenidos para la sílice total comprueban que los valores por colorimetría son mayores que los obtenidos por A.A. para el agua geotérmica tratada por acidificación y dilución; sin embargo, el tratamiento estadístico de los datos y su respectiva interpretación analítica, indican que las diferencias entre los dos métodos son cercanas con un rango de aceptación bastante bueno para dicha determinación, por lo que se concluye que cualquier método es confiable para la interpretación geoquímica y otros aspectos en los que es necesaria la determinación de la sílice.

3. Los valores obtenidos para las soluciones stock y sintética, son consistentes por ambos métodos; debido a que - en la solución sintética solo se consideraron los elementos de mayor importancia geotérmica y no se consideraron elementos menores, es posible que exista alguna influencia de algún elemento o compuesto no determinado que esté presente en el agua geotérmica, y que haga que los resultados por A.A. sean menores. A pesar de esto, no tendría ninguna implicación interpretativa significativa.

4. En lo que respecta al factor de corrección, se llegó a - establecer que su obtención va a ser específica para cada tipo de muestra de composición definida y uniforme. Para las muestras investigadas, este factor de corrección no tuvo mayor influencia en la interpretación de los resultados.

5. Los datos obtenidos para la estabilización con respecto al tiempo, indican que éste no tiene influencia en la variación del contenido de la sílice, en el rango de tiempo observado, de tal forma que no es una variable que deba considerarse para el tratamiento estadístico.

9.0 RECOMENDACIONES

1. Para las técnicas de preservación de muestras de agua geotérmica se recomienda la acidificación como la más adecuada para su manejo en el campo, debido a que la dilución es más difícil de realizar al pipetear muestras de alta temperatura.
2. Para la determinación de sílice total se recomienda utilizar el método de Absorción Atómica, no obstante, es necesario determinarla por los dos métodos cuando se requiera encontrar el factor de corrección, realizando la desviación estándar para cada método y muestra en particular.
3. Para la acidificación de las muestras se recomienda utilizar ácido clorhídrico 1+1, ya que facilita ajustar el valor de pH que se necesita para preservar la muestra, y porque el factor de dilución del ácido no ha afectado de manera significativa los resultados; sin embargo se recomienda su evaluación con respecto al ácido clorhídrico concentrado. Acidificar la muestra a pH 2 (1ml d HCL 1+1 para 500 ml.de muestra).
4. Se recomienda duplicar el tiempo de digestión en el método colorimétrico para permitir una total conversión de sílice no reactiva a reactiva, es decir, la muestra debe digerirse por 20 minutos.
5. Los datos obtenidos para la estabilización con respecto al tiempo, indican que éste no tiene influencia en la variación del contenido de la sílice, en el rango de

tiempo observado, de tal forma que no es una variable que deba considerarse para el tratamiento estadístico.

V. BIBLIOGRAFIA

1. KOGA A.

"Hidrothermal Geochemistry", 8th. International Group Training Course on Geothermal Energy, Kyushu University, 1977. pp. 1-5, 16-40.

2. SAMANIEGO, F., RIVERA, J.

"La Ingeniería de Yacimientos Geotérmicos", Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE), Comisión Federal de Electricidad (CFE), México, 1978, pp.10-14.

3. MEYER-ABICH, H.

"Los Ausoles de El Salvador con un Sumario Geológico-Tectónico de la Zona Colcánica Occidental", Instituto Tropical de Investigaciones Científicas, Universidad de El Salvador, Ministerio de Cultura, 1952, pp. 56, 65-71, 85-93.

4. QUINTANILLA, A.

"Comunicación Personal", Departamento de Explotación Ahuachapán, GEOCEL, CEL, 1987.

5. ORGANIZACION LATINOAMERICANA DE ENERGIA (OLADE).

"Metodología de Exploración Geotérmica, Fases de Reconocimiento y Prefactibilidad", Quito, Ecuador, 1978, pp. 9-15, 21-23, 34-45, 47.

6. AUCKLAND PAPER CLASSES.

"Chemical Geothermometers", Geothermal Institute, University of Auckland, New Zealand, 1984.

7. FOURNIER, R.O.
"La Geoquímica en la Exploración y Producción Geotérmica", *Servicio Geológico de los Estados Unidos*.
8. CHEREMISINOFF, P.N. AND MORRESI, A.C.
"Geothermal Energy Technology Assessment", pp.4-70.
9. MALTEZ, J.A. Y ESCOBAR, D.E.
"Respuesta del Campo Geotérmico de Ahuachapán a la Explotación durante 6 años", *Recursos Geotérmicos, Sección de Ingeniería, CEL*, pag. 3.
10. FOURNIER, R.O.
"Geochemical and Hydrological Considerations and the Use of Enthalpy-Chloride Diagrams in the Prediction of Underground conditions in Hot Spring Systems" *Journal of Vulcanology and Geothermal Research, U.S. Geological Survey, Menlo Park, Calif. U.S.A., 1979, pp. 1-14.*
11. URBANI, F.
"Geotermómetros Químicos en la Exploración Geotérmica, (Revisión Bibliográfica)", *Geotermia, 1982, pp. 55-84.*
12. LOPEZ, D.L. de
"Notas de Curso, Energías no Convencionales" XVIII Curso Universitario Regional Centroamericano y del Caribe de Física (CURCCAF), Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Depto. de Física, Universidad de El Salvador, 1984, pp. 1-5.

13. FOURNIER, R.O.
"Applications of Water Geochemistry to Geothermal Exploration and Reservoir Engineering", Geothermal Systems: Principles and Case Histories, Edited by L. Rybach and J.L.P. Muffler, John Willey & Sons Ltd., 1981, pp. 109-125.
14. TRUESDELL, AND FOURNIER, R.O.
"Hydrological Considerations of Geothermal Systems".
15. COTTON, F.A. AND WILKINSON, G.
"Química Inorgánica Avanzada", Limusa-Willey, México 1971, pp. 483-506.
16. FOURNIER, R.O., ROWE, J.J.
"Estimation of Underground Temperature from Silica Content of Water for Hot Spring and West-Stream Wells", American Journal Society 264, 685-697, 1966.
17. ROTHBAUM, H.P., et al.
"Effect of Silica Polymerization and pH on Geothermal Scaling", Geothermics, Vol. 8, pp. 1-20, 1979.
18. ILLER, R.K.
"The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerizations, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry", John Willey and Sons, New York, 1974, pp. 3, 40, 42, 43, 44, 45, 47, 65, 66, 94, 95, 100 y 101.
19. RIMSTIDT, J.D.
"The Kinetics of Silica-Water Reactions". Thesis, The Pennsylvania State University, the Graduate School, Department of Geosciencies, May 1979.

20. HARRAR, J.E., et al.
"On-Line Test of Organics Aditives for the Inhibition of the Precipitation of Silica from Hipersaline Geothermal Brine", University of California, Lawrence Livermore National, Laboratory, Report UCID-18536, pp. 47, 1980.
21. HENLEY, R.W.
"pH and Silica Scaling Control in Geothermal Field Development", Geothermics, Vol. 12, N^o 4, 1983.
22. CEL.
"Planteamiento y Diseño de Pruebas de Incrustación para el Proyecto Geotérmico Berlín", (1a. Parte), Superintendencia de Proyectos y Departamento de Explotación Berlín, División de Recursos Geotérmicos, GEOCEL, Noviembre, 1986, pp. 16-19.
23. BROWN, K.L.
"Scaling and Geothermal Development", Lectures Notes, Geothermal Insitute, University of Auckland, New Zealand, 1984.
24. WERES, O. AND APPS, JA.
"Prediction of Chemical Problems in the Reinyection of Geothermal Brines" Geological Society of America, Special Paper, 189, 1982.
25. ORTEGA, J.
"Comunicación Personal", Departamento de Matemáticas, Centro Universitario de Occidente, Santa Ana.

26. DEVINE, J.C. AND SUHR, N.H.

"Determination of Silicon in Water Samples", Mi
neral Constitution Laboratories, The Pennsylva-
nia State University, University Park, Pennsyl-
vania 16802, Atomic Absorption Newsletter, Vol.
16, No.2, March-April 1977, pp. 39-43.

A P E N D I C E 1

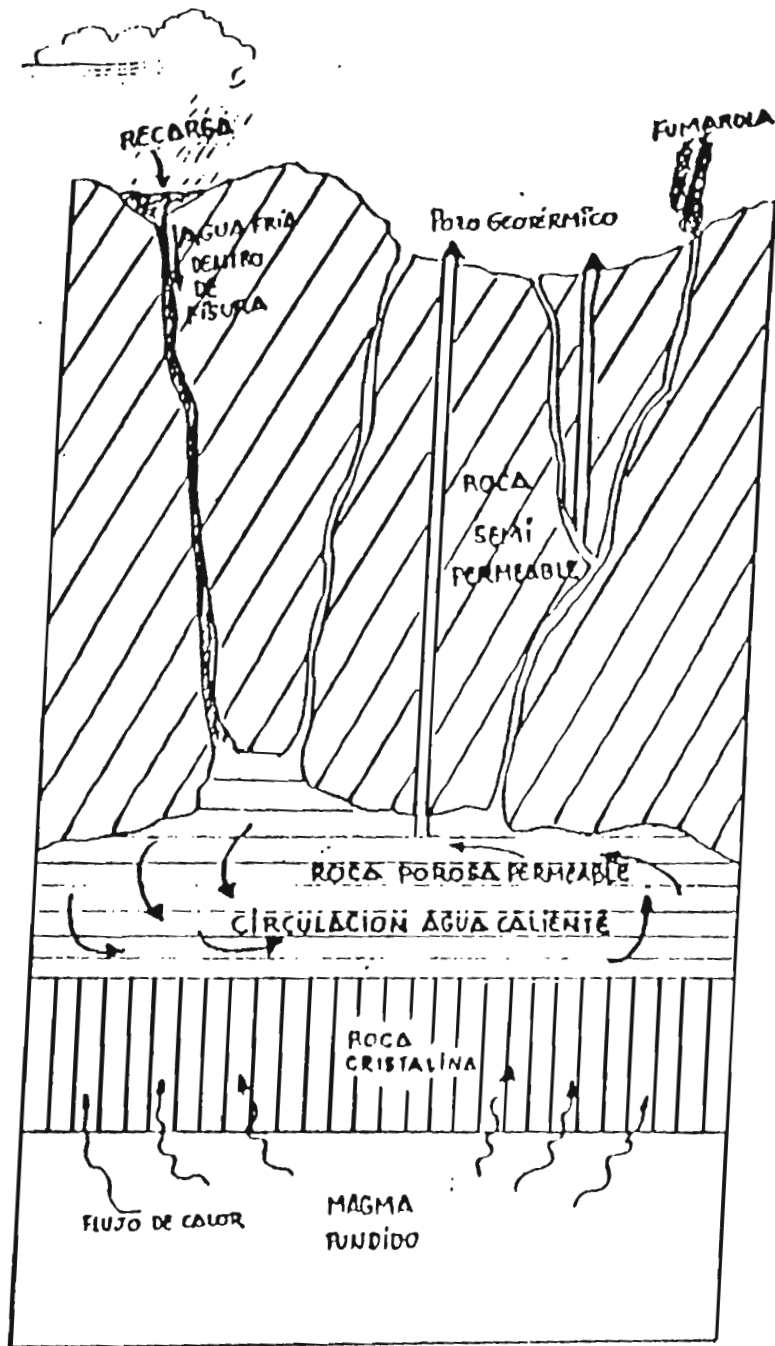


FIGURA 1 . : Estructura Geológica de un Reservorio.(8).

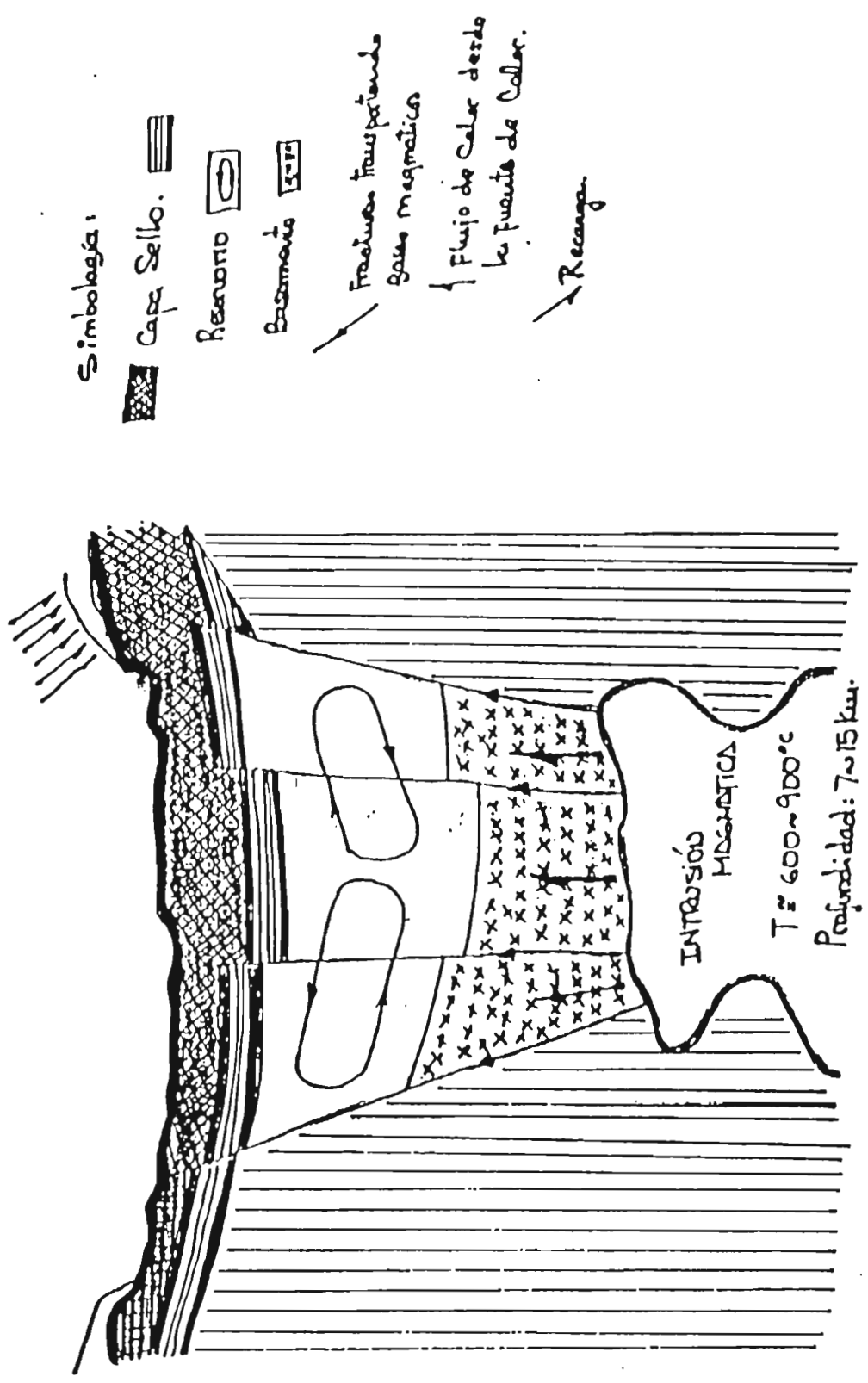


FIGURA 2 • Requisitos Básicos de un Sistema Geotérmico. (8)

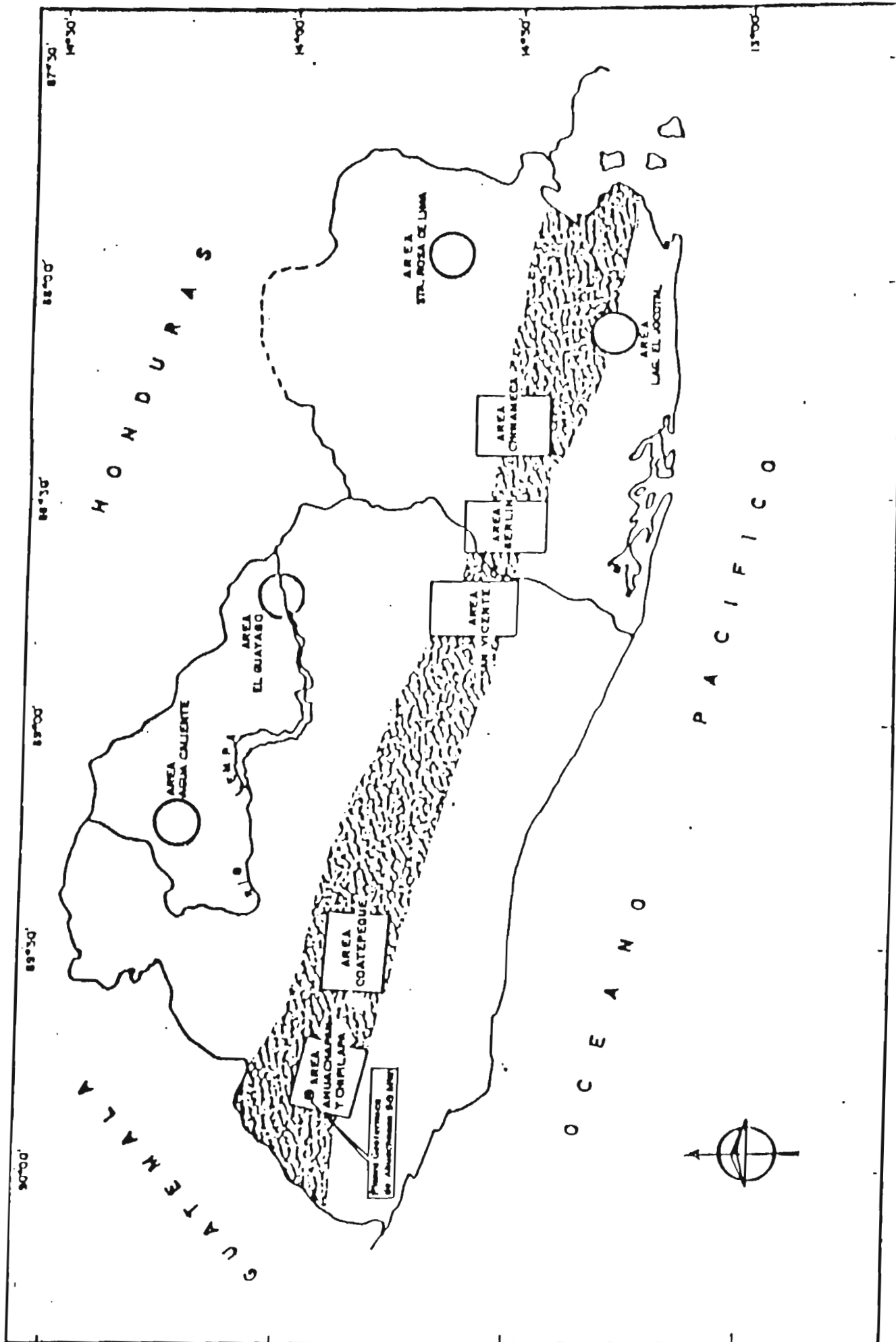


FIGURA 4: PRINCIPALES AREAS GEOTERMICAS DE EL SALVADOR. (3)

GRABEN CENTRAL

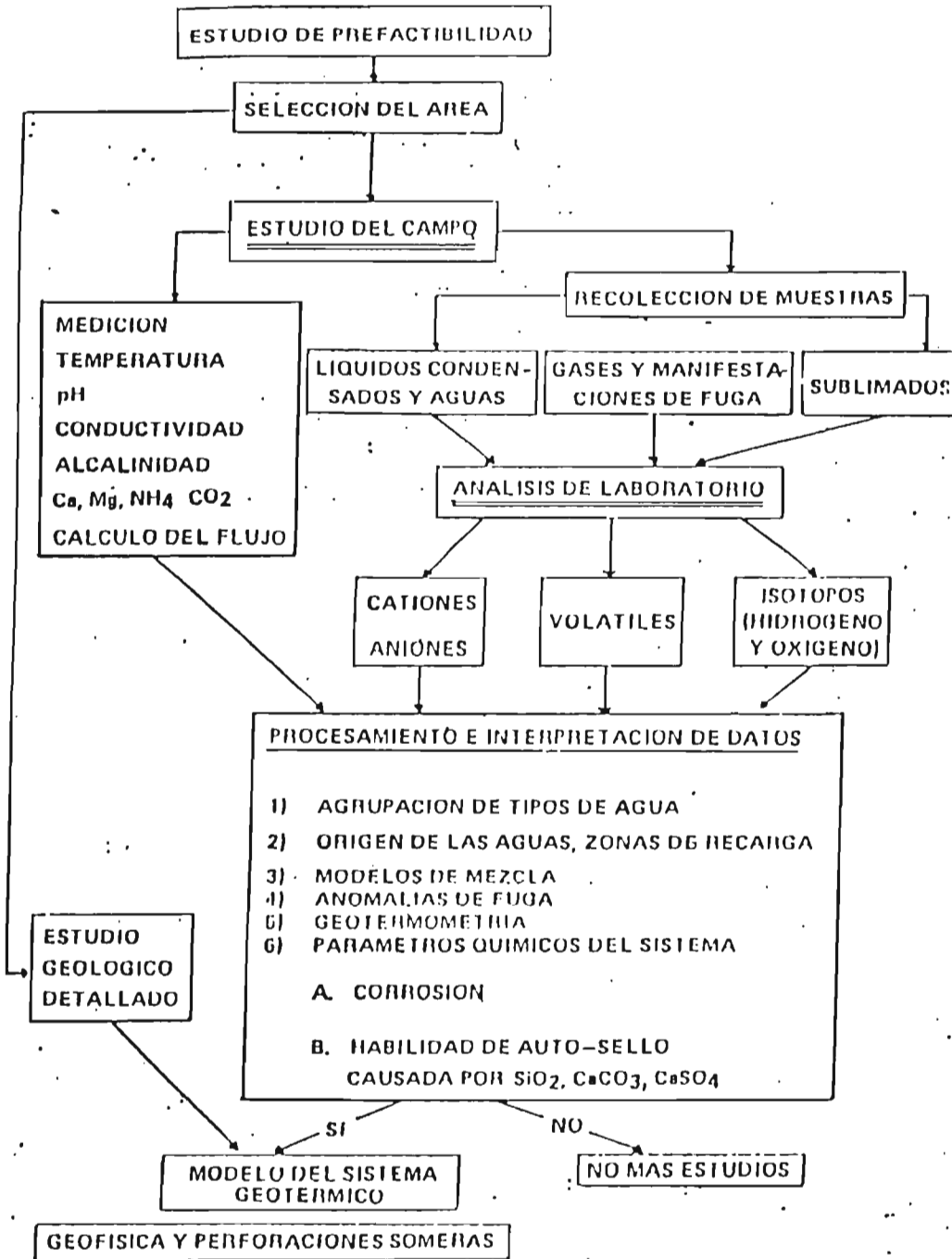


FIGURA 5: DIAGRAMA DEL PROGRAMA GEOQUIMICO (5).

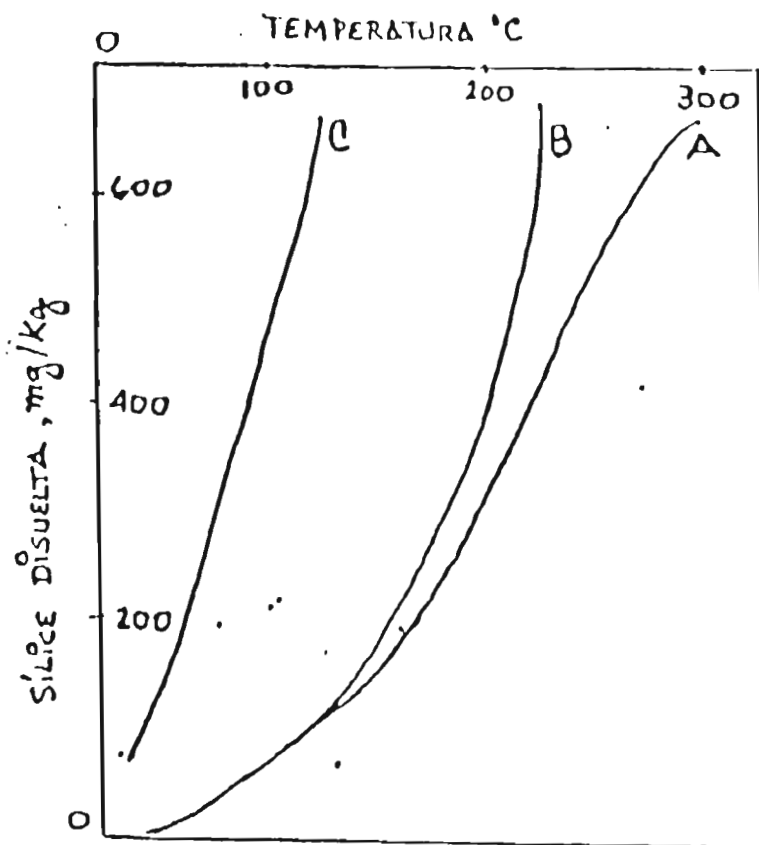


FIGURA 6: Solubilidad del qtz (A) y de la Sílice Amorfa (C) como función de la T a la Presión de Vapor de la solución. La curva B muestra la cantidad de Sílice en solución después de que la solución saturada con qtz se enfriara adiabáticamente a 100°C sin precipitación. (13).

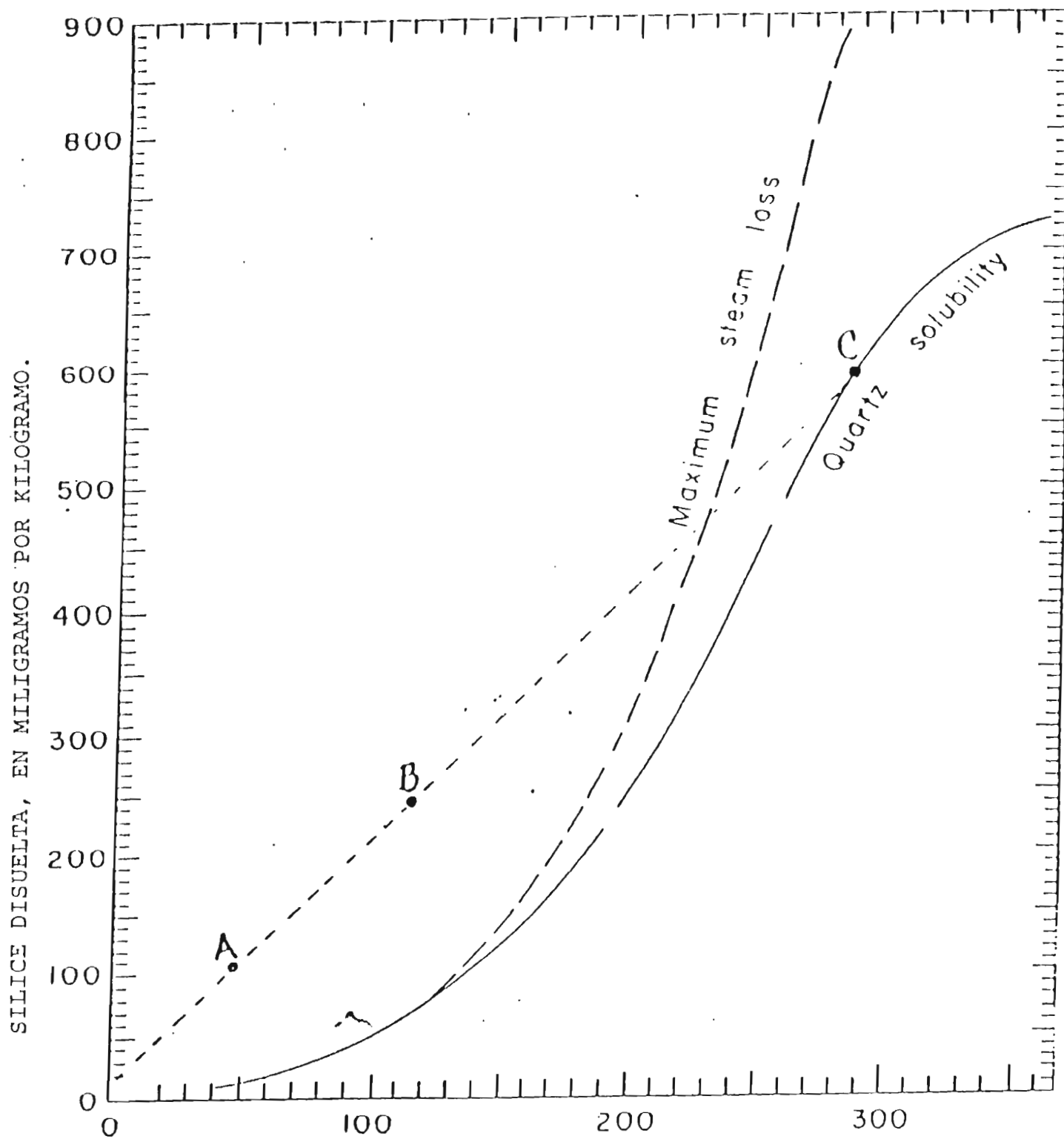
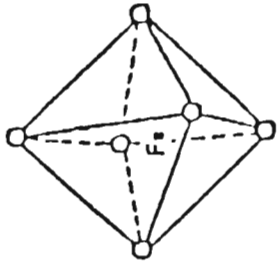
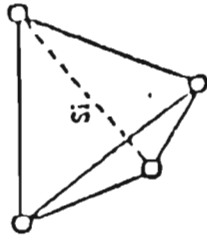


FIGURA 7:

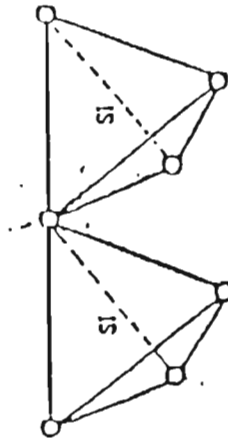
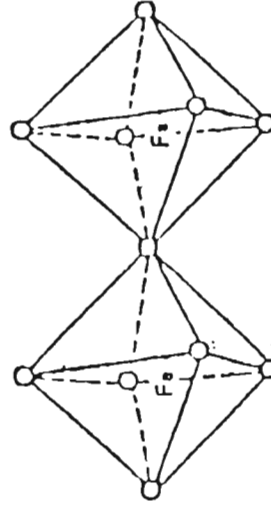
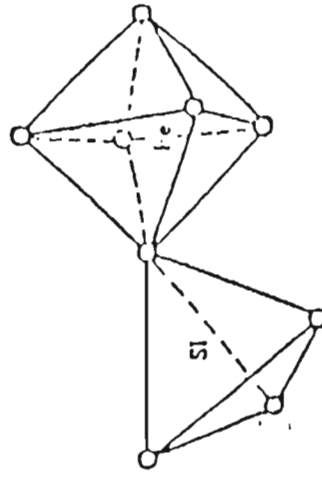
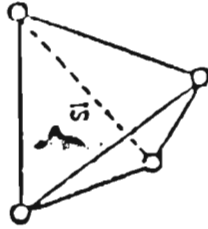
ENTALPIA; TABLA INTERNACIONAL, CALORIAS POR GRAMO. (17)



Octaédrico



Tetraédrico



Enlaces de Oxidos

Enlace del Silicato de Hierro

FIGURA 8: ESTRUCTURA ESPACIAL DE LA SILICE

: En compuestos Sólidos, la Sílice siempre tiene un número de Coordinación de 4 con el Oxígeno. ()

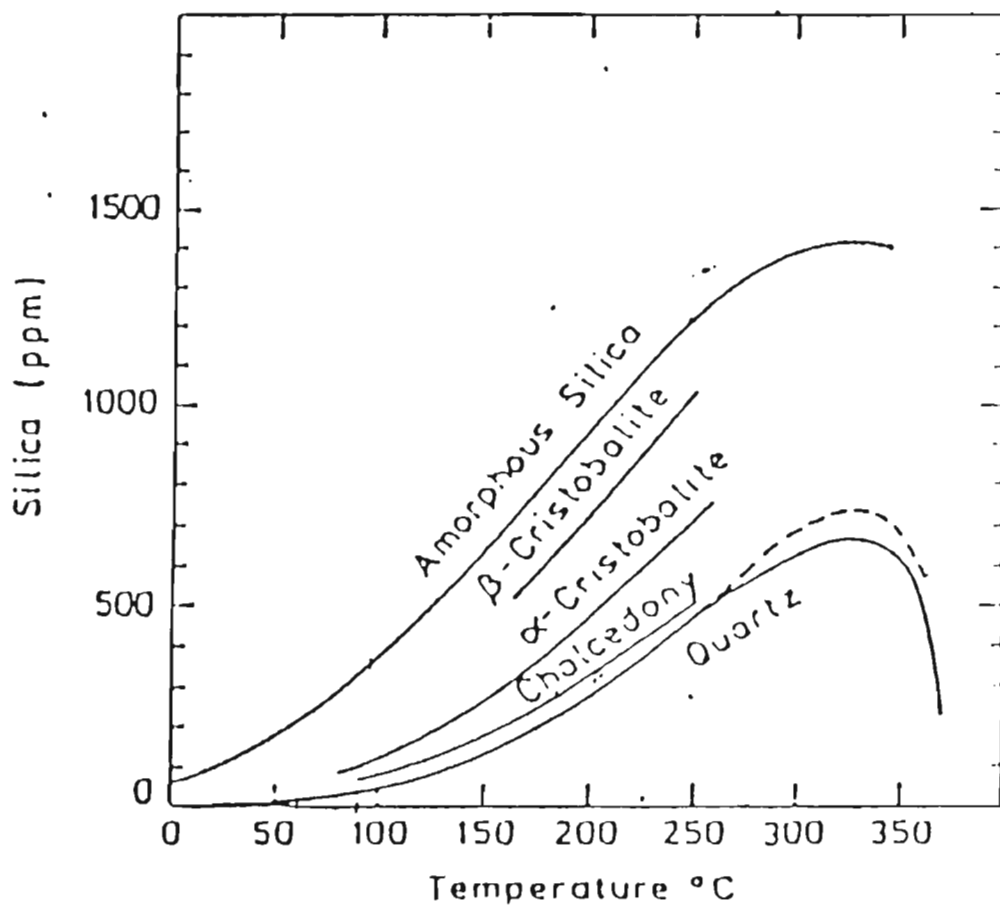


Figura 9:: Solubilidad de varias formas de Sílice a Presiones de Vapor de Agua Saturada. (16)

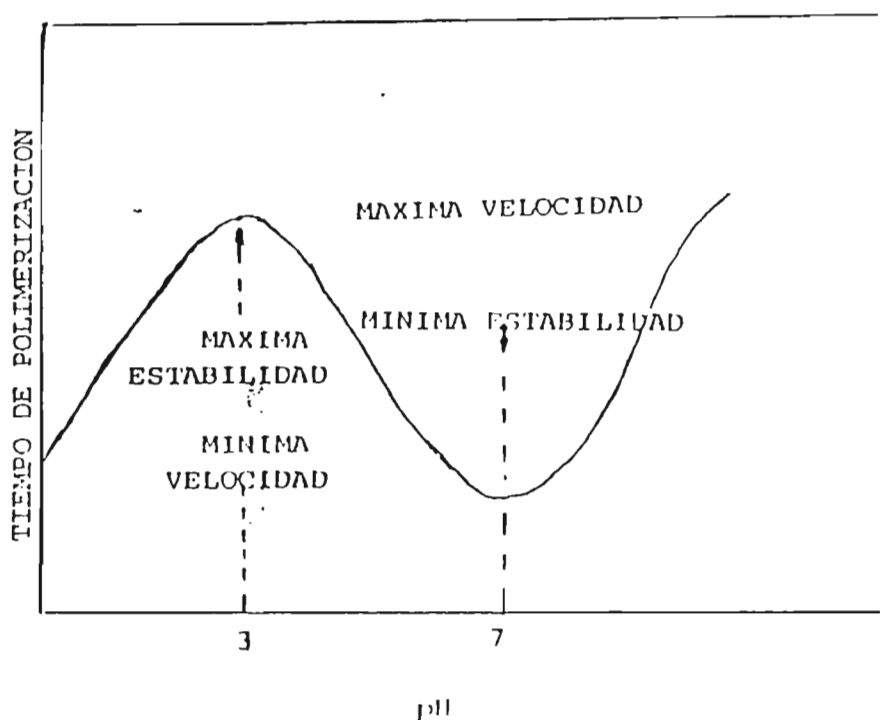


FIGURA 10: VELOCIDAD DE POLIMERIZACION DE LA SILICE EN FUNCION DEL pH.

Velocidad de Polimerización de Sílice en Solución Acuosa expresada en tiempo de reacción como una función del pH basada en observaciones experimentales. La localización del máximo y el mínimo varía dependiendo de las condiciones de reacción. (17)

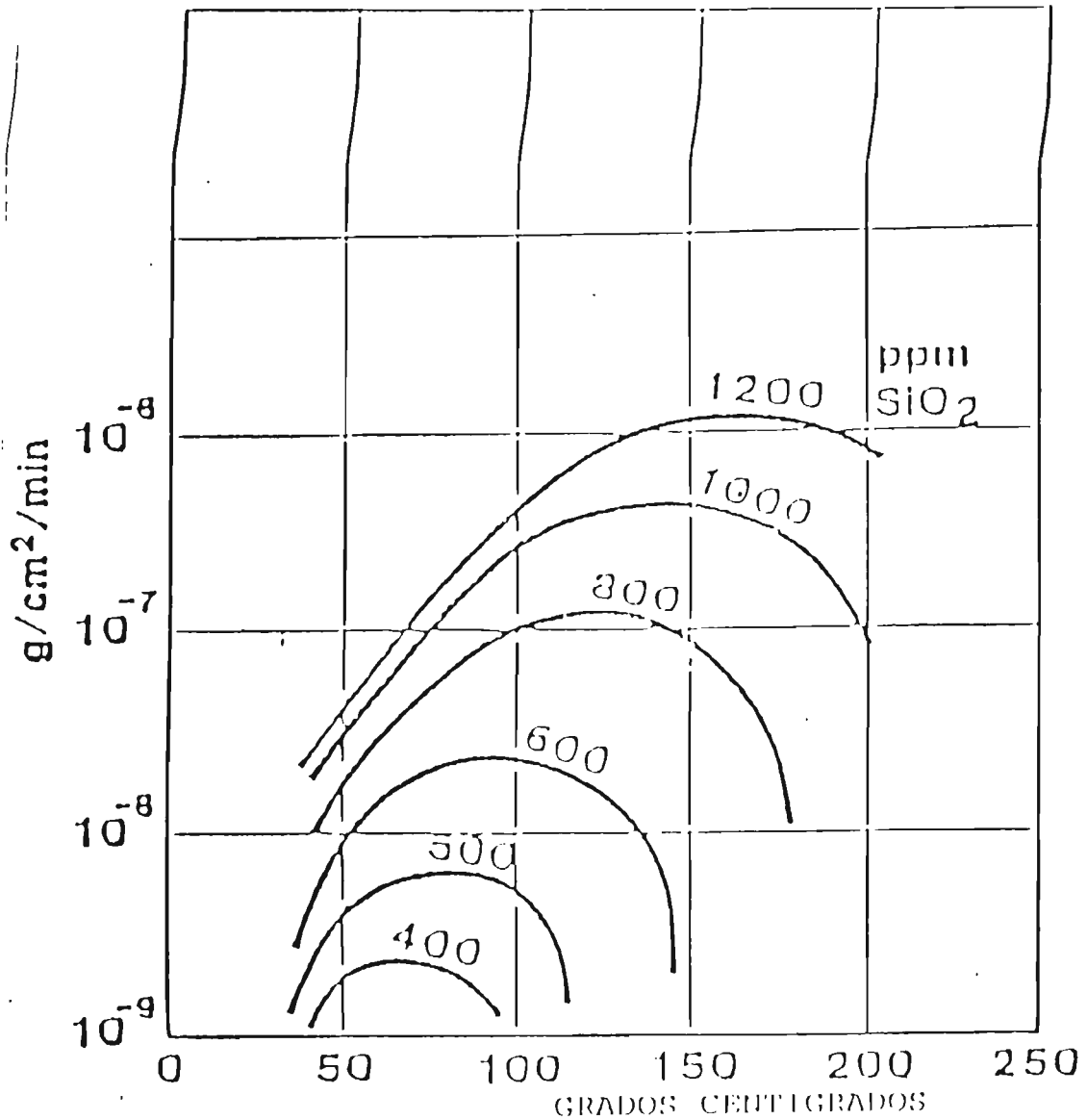


FIGURA 11: VELOCIDADES DE DEPOSITACION DE LA SILICE.

Las curvas gruesas representan la velocidad de deposición de la sílice amorfa de una solución acuosa sencilla. A cualquier temperatura, la velocidad es mayor por supersaturaciones mayores. (Basada en O. Weres). (24).

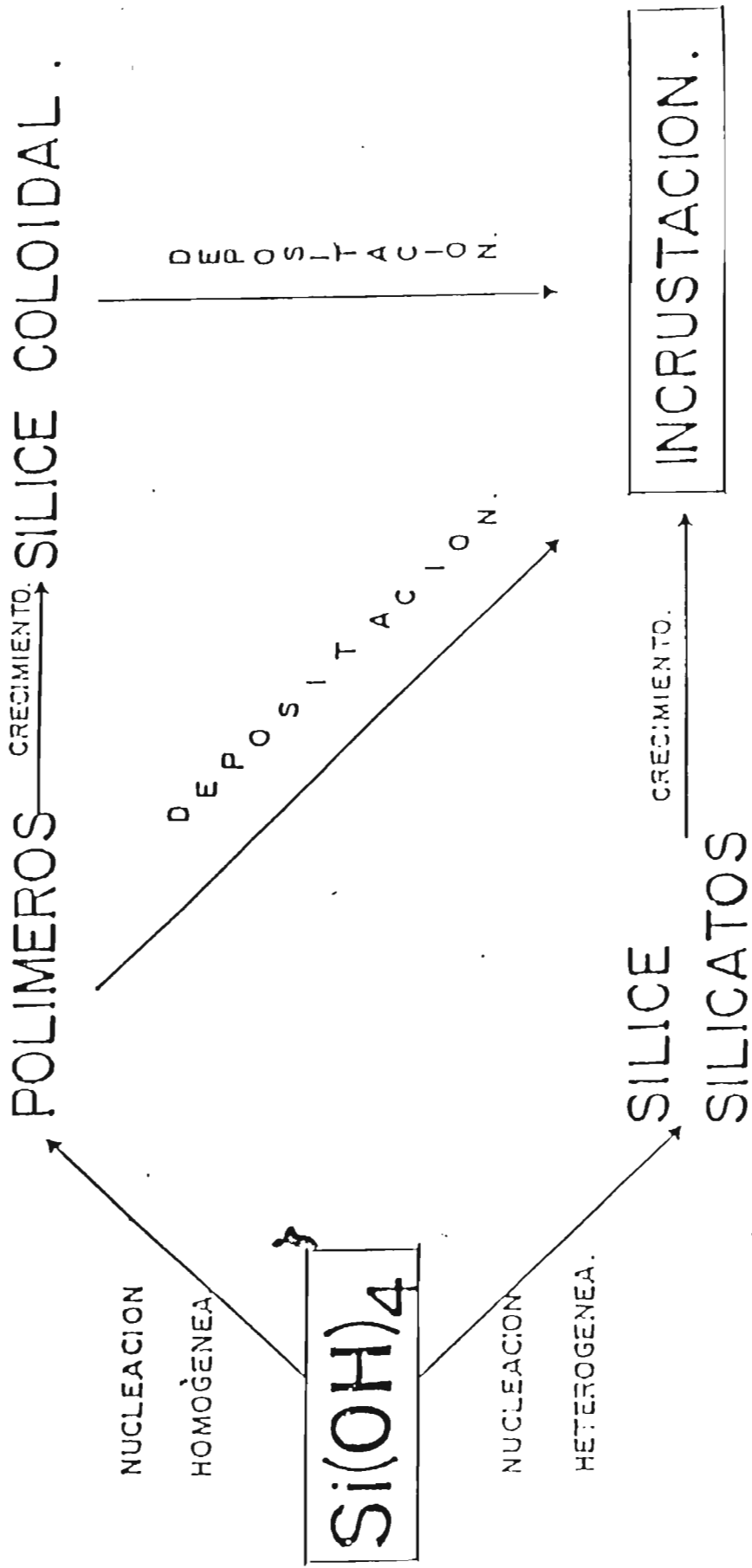


FIGURA 12: FORMACION DE INCRUSTACIONES (20)

A P E N D I C E 2

Mundialmente el desarrollo de la Energía Geotérmica ha tenido un impulso vigoroso, actualmente y por orden de importancia se relacionan los países con plantas geotérmicas instaladas.

PLANTAS GEOTERMICAS Y UNIDADES A 1985		
PAIS	UNIDADES	MW _e
ESTADOS UNIDOS	56	2022.11
FILIPINAS	21	894.0
MEXICO	16	645.0
ITALIA	43	519.2
JAPON	9	215.1
NUEVA ZELANDIA	10	167.2
EL SALVADOR	3	95.0
KENYA	3	45.0
ISLANDIA	5	39.0
NICARAGUA	1	35.0
INDONESIA	3	32.25
TURQUIA	2	20.0
CHINA	12	14.321
UNION SOVIETICA	1	11.0
GUADALUPE	1	4.2
PORTUGAL [AZORES]	1	3.0
GRECIA	1	2.0
TOTAL:	188	4763.381

Fuente: Ronald Di Poppo
1985 - Hawaii

TABLA 1: DESARROLLO GEOTERMICO MUNDIAL ()

MUESTRA	ppm. de SiO ₂	
	AA	Colorimetría
1	14	41
2	92	129
3	129	198
4	158	218
5	168	221
6	194	262
7	201	226
8	197	219
9	200	227
10	194	249
11	211	244
12	220	277

TABLA 3: COMPARACION DE VALORES DE SiO₂ POR AA Y COLORIMETRIA
(26).

	ppm		
	Actual SiO ₂ ,	Na ₂ O,	Apparent SiO ₂ ,
ESTANDARES	100.	585	
	80	468	
	60	351	
	40	234	
	20	117	
	0	0	
"DESCONOCIDOS"	10.0	59	10.2
	10.0	199	11.8
	10.0	399	13.0
	10.0	479	13.8
	10.0	619	15.2

TABLA 4: EFECTO DE AUMENTO QUE CAUSA EL SODIO EN LA DETERMINACION DE SiO₂ POR AA. (26)

Muestra	Cantidad de ácido agregado (HCl 1+1)	pH	Temp. (C°)
1	0.05 ml	4.48	33.0
2	0.10 ml	3.15	34.0
3	0.15 ml	2.72	41.0
4	0.20 ml	2.58	38.0
5	0.25 ml	2.45	39.0
6	0.30 ml	2.40	39.0
7	0.35 ml	2.30	39.5
8	0.40 ml	2.25	40.5
9	0.50 ml	2.19	39.5
10	1.0 ml	2.00	38.5
11	2.0 ml	1.65	37.0
12	10.0 ml	0.91	36.0

TABLA No.5

Determinación del pH en Muestras de Agua Geotérmica. Punto Cero, canaleta Campo Geotérmico de Ahuachapán, (Volumen de muestra: 500 ml). pH de la muestra cruda es 7.5