

UNIVERSIDAD DE CHILE FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS DEPARTAMENTO DE GEOLOGÍA

## SCALING EN LA CENTRAL GEOTÉRMICA CERRO PABELLÓN, NORTE DE CHILE: QUÍMICA, MINERALOGÍA Y MODELO GEOQUÍMICO

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGÍSTER EN CIENCIAS, MENCIÓN GEOLOGÍA

## MAXIMILIANO ANDRÉS SEGUEL CÁRDENAS

PROFESOR GUÍA: DIEGO MORATA CÉSPEDES

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

MARTIN REICH MORALES SANTIAGO MAZA GIANNI VOLPI

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por el Centro de Excelencia en Geotermia de Los Andes (CEGA), proyecto ANID/Fondap ACE 210005

SANTIAGO DE CHILE 2023

RESUMEN DE LA TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGÍSTER EN CIENCIAS, MENCIÓN GEOLOGÍA POR: MAXIMILIANO ANDRÉS SEGUEL CÁRDENAS FECHA: 2023 PROF. GUÍA: DIEGO MORATA CÉSPEDES

#### SCALING EN LA CENTRAL GEOTÉRMICA CERRO PABELLÓN, NORTE DE CHILE: QUÍMICA, MINERALOGÍA Y MODELO GEOQUÍMICO

La central geotérmica Cerro Pabellón (4500 m.s.n.m.) ubicada en el norte grande de Chile, es una central de alta entalpía y de ciclo binario. Las condiciones operacionales de las centrales geotérmicas de este tipo provocan importantes cambios en las propiedades fisicoquímicas de los fluidos geotérmicos, induciendo la precipitación de fases minerales en los pozos, tuberías, intercambiadores de calor, entre otros. Este fenómeno de precipitación mineral se denomina scaling o incrustación y constituye el principal problema operacional de las centrales geotérmicas, debido a las pérdidas de eficiencia y costos en mantención. Adicionalmente, estas incrustaciones son de interés debido al eventual potencial económico de elementos críticos presentes en las fases minerales. Este trabajo de investigación busca mejorar la comprensión de los procesos de formación de los precipitados minerales, dada las condiciones existentes de circulación de fluidos en el sistema geotérmico de la central geotérmica Cerro Pabellón. Se analizaron 10 muestras de precipitados minerales, 2 muestras de salmuera de producción/reinyección, 1 muestra de condensado de vapor y 3 muestras de gases no condensables. Se utilizó difracción de rayos-X, fluorescencia de rayos-X y microscopio electrónico de barrido para identificar la mineralogía, química y texturas de los precipitados sólidos. Adicionalmente, se realizó un modelamiento geoquímico con los softwares PhreeqC y The Geochemist's Workbench para validar los procesos termodinámicos y evaluar la tendencia de las fases minerales a precipitar en diferentes escenarios operacionales. La mayor precipitación mineral se reconoció dentro de los intercambiadores de calor ORC preheaters, vinculado a la caída de temperatura de la salmuera geotérmica separada, generando la sobresaturación química y consecuente precipitación de minerales. Se identificó una secuencia de precipitación comenzando con gruesas capas de sílice amorfo (ópalo-A) masivo y botroidal, junto a esmectitas y heulandita, seguido de estibina, oropimente/getchellita acicular/granular en los pasos finales de los preheaters. Además, se reconocieron fases minerales minoritarias como hematita, pirita, magnetita y, también, sulfuros de Pb, Zn, Cu, Mn y Mo a lo largo de todo el preheater y también en filtros de bombas de reinyección, a temperaturas de salmuera entre 155°C y 90°C. A su vez, estos minerales contienen importantes cantidades de elementos críticos y valiosos altamente cotizados actualmente. La base de datos Thermoddem representó la mejor opción para el modelamiento geoquímico, en el que se evidenció el escaso efecto de la dilución de salmuera con condensado de vapor y el gran efecto del pH de la salmuera en los índices de saturación de los minerales, proporcionando importante información para establecer estrategias de mitigación del scaling. Este trabajo ayuda a comprender los fenómenos de precipitación mineral a partir de fluidos hidrotermales/geotérmicos en condiciones conocidas (P-T-X) y también brinda información base para discutir el potencial económico de los minerales y estrategias de mitigación contra la incrustación dentro de las centrales geotérmicas.

# Agradecimientos

Agradezco al Centro de Excelencia en Geotermia de Los Andes (CEGA), proyecto ANID/Fondap ACE 210005 y al programa de colaboración científica entre Geotérmica del Norte (GDN) y CEGA que financió y permitió desarrollar este trabajo de investigación en esta desafiante y hermosa área de las ciencias de la Tierra.

Agradezco a mi profesor guía Diego Morata por la oportunidad y confianza depositada en mí para continuar mis estudios de postgrado y abrir camino a la vida académica y laboral. Agradecimientos también a los profesores y miembros de la comisión Martin Reich, Santiago Maza y Gianni Volpi, por sus correcciones y comentarios que permitieron robustecer este trabajo.

Deseo agradecer a Germain Rivera, quien fue fundamental en el inicio y desarrollo de este trabajo, por el apoyo, paciencia, confianza y todo el conocimiento compartido.

Agradecimientos al personal de Enel, especialmente a Marcel Bellenger, Abdón Espinoza, Patrick Jimenez, Francisco Requena, Joel Reyes, Daniel Andrade y Patricio Vallejos por las facilidades y ayuda en las campañas de terreno. Así mismo, agradecer a Verónica Rodríguez y Christian Nievas por el análisis y apoyo en los laboratorios del CEGA y a Andrés Ibáñez por el apoyo en el Departamento de Física de la Universidad de Chile.

Finalmente, agradezco a mi amigos y, especialmente, a mi familia por todo el apoyo incondicional que me han brindado toda la vida, en los buenos y malos momentos. ¡Esto es para ustedes! Los amo.

# Tabla de contenido

Introduce	ción	1
1.1	Hipótesis	2
1.2	Objetivo general	2
1.3	Objetivos específicos	2
Marco co	onceptual	3
2.1	Centrales geotérmicas binarias	3
2.2	Efectos del scaling en el funcionamiento de centrales geotérmicas	4
2.3	Minerales de scaling más comunes	5
2.3.	1 Sílice	6
2.3.	2 Calcita	12
2.3.	3 Sulfuros de antimonio y arsénico	13
2.4	Casos de estudio de modelamiento geoquímico de incrustaciones	14
2.5	Técnicas de remediación del scaling	
2.6	Caso de Cerro Pabellón	20
Marco g	eológico	24
3.1	Geología regional: Contexto tectono-magmático	24
3.2	Sistema geotermal Pampa Apacheta	25
3.2.	1 Estratigrafía	
3.2.	2 Volcanismo y magmatismo	
3.2.	3 Tectónica y estructuras	
3.2.	4 Geoquímica de fluidos	
3.2.	5 Modelo conceptual	
Metodol	ogía	
4.1	Muestreo en terreno	
4.1.	1 Fases sólidas	
4.1.	2 Fases líquidas	40
4.1.	3 Fases gaseosas	42
4.2	Métodos analíticos	43
4.2.	1 Fases sólidas	43
4.2.	2 Fases líquidas	44
4.2.	3 Fases gaseosas	44
4.3	Modelamiento geoquímico	45

Resultad	DS	46
5.1	Mineralogía y química total de las incrustaciones	46
5.1	1 Entradas de <i>preheaters</i>	47
5.1	2 Preheaters	48
5.1	3 Filtros de reinyección	51
5.1	4 Cupones	53
5.2	Morfologías, texturas y química puntual	55
5.2	1 Incrustaciones en <i>preheaters</i>	55
5.2	2 Incrustaciones en cupones	64
5.3	Modelamiento geoquímico	73
5.3	1 Enfriamiento conductivo de salmuera de producción	74
5.3	2 Enfriamiento de salmuera + condensado de vapor	76
5.3	Efecto del pH en el grado de saturación de los minerales <i>scaling</i>	78
Discusio	nes	79
6.1	Secuencia de precipitación de scaling	79
6.2	Diferencias texturales y composicionales de sílice: Mecanismos de precipitación	83
6.3	Factores termodinámicos y cinéticos del scaling: Implicancias para estrategias de mit	igación85
6.4	Recuperación de elementos: De pasivos ambientales a activos económicos	89
Conclus	ones	91
Bibliogr	fía	93

# Índice de tablas

Tabla 1: Modificación de parámetros al modelo cinético inicial de Kunan et al. (2021). Nx representa elíndice usado en las ecuaciones cinéticas.15
Tabla 2: Comparación entre valores de porcentaje elemental por peso de incrustaciones, resultados demodelo termodinámico y cinético. Extraído de Kunan et al. (2021)16
Tabla 3: Porcentaje en masa de elementos del modelo cinético modificado de Kunan et al. (2021)16
Tabla 4: Espesores de las capas de sílice precipitado y tasas de incrustación calculadas. Extraído de Vanden Heuvel et al. (2018).18
Tabla 5: Litoestratigrafía del sistema geotermal Pampa Apacheta. Extraído de Baccarin et al. (2021) yRivera et al. (2021)
Tabla 6: Composición de salmuera separada en weirbox. Extraído de Giudetti y Tempesti (2021)32
Tabla 7: Análisis de fase gaseosa. Extraído de Giudetti y Tempesti (2021). 32
Tabla 8: Resumen de muestras de incrustación analizadas.    46
Tabla 9: Química total de las incrustaciones en las entradas de los preheaters unidades OEC1 y OEC2. Valores corresponden a porcentaje elemental. Texto n.d. corresponde a analito no detectado en la muestra específica
Tabla 10: Química total de las incrustaciones en los diferentes pasos de los preheaters de la unidad OEC2.Valores corresponden a porcentaje elemental. Texto n.d. corresponde a analito no detectado en la muestraespecífica
Tabla 11: Química total de las incrustaciones en los filtros de reinyección. Valores corresponden aporcentaje elemental. Texto n.d. corresponde a analito no detectado en la muestra específica
Tabla 12: Química total de la incrustación en cupones-testigos. Valores corresponden a porcentajeelemental. Texto n.d. corresponde a analito no detectado en la muestra específica.54
Tabla 13: Análisis SEM-EDX de la muestra P1_CW2. Zonas específicas de análisis corresponden a las      mostradas en Fig. 38.      56
Tabla 14: Análisis SEM-EDX de la muestra P1_CW2. Zonas específicas de análisis corresponden a las      mostradas en Fig. 40.      58
Tabla 15: Análisis SEM-EDX de la muestra P2_CW2. Zonas específicas de análisis corresponden a las      mostradas en Fig. 42.      60
Tabla 16: Análisis SEM-EDX de la muestra P3_CW2. Zonas específicas de análisis corresponden a las mostradas en Fig. 44.      62
Tabla 17: Análisis SEM-EDX de la muestra P4_CW2. Zonas específicas de análisis corresponden a las mostradas en Fig. 45.      63
Tabla 18: Análisis SEM-EDX de la muestra Cupón BP. Zona específica de análisis corresponde a la      mostrada en Fig. 46.      65
Tabla 19: Análisis SEM-EDX de la muestra Cupón BP. Zona específica de análisis corresponde a la      mostrada en Fig. 47.
Tabla 20: Análisis SEM-EDX de la muestra Cupón BP. Zonas específicas de análisis corresponden a las mostradas en Fig. 48.      67

Tabla 21: Análisis SEM-EDX de la muestra Cupón AP. Zona específica de análisis corresponde a la mostrada en Fig. 50.	70
Tabla 22: Análisis SEM-EDX de la muestra Cupón AP. Zonas específicas de análisis corresponden a la mostradas en Fig. 51.	ւs 71
Tabla 23: Geoquímica de salmueras y condensado. Texto n.d. significa analito no detectado	73
Tabla 24: Geoquímica de gases no condensables muestreados en las líneas de vapor F, J y C	74
Tabla 25: Razones Gas/Vapor en porcentaje masa medidos en las líneas de vapor F, J y C	74
Tabla 26: Comparación entre datos medidos y modelados de la salmuera de reinyección	76
Tabla 27: Concentraciones y valor económico de elementos estratégicos en minerales <i>scaling</i> de Cerro Pabellón. Referencias de precios mercado de Dolley (2017) y USGS (2022)	90

# Índice de figuras

Figura 1: Esquema de funcionamiento simplificado de una central de ciclo binario con condensador de enfriamiento por aire. Modificado de Mines (2016)
Figura 2: Factores de fricción antes y después de la limpieza en los intercambiadores de calor de la planta Wairakei, Nueva Zelanda. Extraído de Zarrouk et al. (2014)
Figura 3: Solubilidades del cuarzo y sílice amorfa en función de la temperatura. Extraído de Zarrouk et al. (2014)
Figura 4: Solubilidad de sílice amorfa reportada por distintos autores. Extraído de Gunnarsson & Arnórsson (2000)
Figura 5: Solubilidad de sílice amorfa calculada del pozo Br22. Extraído de Brown (2013)8
Figura 6: Imágenes SEM de <i>scaling</i> de sílice. A, B y C muestran los diferentes tipos de deposición. Extraído de Van den Heuvel et al. (2018)9
Figura 7: Dependencia de la energía de interacción de coloides con la distancia entre partículas. Extraído de Brown (2013)
Figura 8: Concentración de sílice monomérica en una salmuera en función del tiempo a diferentes temperaturas. (Brown, 2013)11
Figura 9: Tasa de polimerización de sílice a diferentes pH. Extraído de Brown (2013)11
Figura 10: Perfil típico de scaling de calcita en un pozo de producción. Extraído de Brown (2013)12
Figura 11: Imagen de cristales de estibina capturada mediante SEM. Extraído de Brown (2013)13
Figura 12: Sulfuro de antimonio amorfo. Extraído de Brown (2013)14
Figura 13: Incrustaciones de As/Sb modelados en los <i>preheaters</i> para distintas bases termodinámicas. Extraído de Buscarlet et al. (2016)15
Figura 14: Imágenes obtenidas mediante microscopio electrónico de cortes perpendiculares de placas de incrustación implementadas en la central geotérmica Hellisheiði, Islandia. Extraído de Van den Heuvel et al. (2018).
Figura 15: Central geotérmica Cerro Pabellón y distribución espacial de pozos
Figura 16: Esquema de funcionamiento de la central geotérmica binaria Cerro Pabellón. Modificado de Soto (2019)21
Figura 17: <i>Preheater</i> de la central geotérmica Cerro Pabellón con incrustación de material sólido y sedimentación de material detrítico. Fotografía de Germain Rivera22
Figura 18: Muestras de corrosión fotografiadas desde SEM incluyendo el espectro EDX del punto referenciado. Extraído de Soto (2019)22
Figura 19: Mapa regional de una parte de los los Andes Centrales. Se detallan las principales zonas geográficas de Chile, en estrellas negras los principales volcanes activos, en cuadrados rojos los principales sistemas geotermales, y en líneas punteadas el Complejo Volcánico Altiplano Puna (APVC) y el Cuerpo Magmático Altiplano Puna (APMB). Extraído de Maza et al. (2018)
Figura 20: Mapa geológico del sistema geotermal Cerro Pabellón. Se muestran los principales productos volcánicos y sistemas estructurales de la zona. Extraído de Godoy et al. (2017)

Figura 21: Mapa simplificado del Cordón Volcánico Azufre-Inacaliri (AIVC, por sus siglas en inglés). Se detalla la Cadena Principal (Pleistoceno-Holoceno, polígonos blancos), Cadena Secundaria (Mioceno superior- Plioceno, triángulos azules), Fallas principales (líneas amarillas), Pozo de exploración (círculo naranjo), Pozos de producción (círculos rojos) y Pozos de reinyección (círculos azules). Extraído de Rivera et al. (2021)
Figura 22: Mapa geológico resaltando el graben Pabelloncito con orientación NW-SE. Extraído de Taussi et al. (2021)
Figura 23: Sección transversal geológica, de orientación suroeste (Cerro Lailai) a noreste (Quebrada Perdiz), pasando por los domos de Cachimba en el flanco sur del Cerro Apacheta, Pampa Apacheta y domo Pabellón. Extraído de Rivera et al. (2021)
Figura 24: Modelo conceptual del sistema geotermal Cerro Pabellón. (A) Perfil SW-NE simplificado mostrando isotermas y curvas de isoresistividad. Datos extraídos de Urzua et al. (2002). Se muestran los fluidos magmáticos ascendentes desde una profundidad definida por Gorini et al. (2018), que pueden seguir dos caminos: un ascenso directo hacia las fumarolas como fluidos ácidos, o una interacción con el acuífero generando fluidos de mayor pH y mayor razón HCO3-/SO42 Las facies de alteración hidrotermal van acordes a lo expuesto por Maza et al. (2018). Se muestran principales estructuras mapeadas por Ahumada y Mercado (2011), y principales litologías. (B) Perfil esquemático de los lineamientos secundarios de rumbo NE-SW interceptados por estructuras principales de rumbo NW-SE, los cuales controlan la circulación de fluidos en la zona activa del Volcán Apacheta. Modificado después de Urzúa et al. (2002), Maza et al. (2018) y Tussi et al (2019a). Extraído de Maza et al. (2021a)
Figura 25: Vista 3D del modelo térmico con foco en algunas isotermas en el área del pozo. La línea punteada verde (TopP) conecta la parte superior de la facies de alteración propilítica con los pozos. Al fondo el Complejo Volcánico Apacheta-Aguilucho. Extraído de Baccarin et al. (2021)
Figura 26: A) Cuponera atornillada al portacupón lista para inserción en tubería. B) Puntos de inserción de portacupones en líneas de salmuera de producción y reinyección ("condensada" en la foto)
Figura 27: Esquema simplificado que representa la ubicación de los puntos de muestreo de scaling (estrellas amarillas) en la central geotérmica Cerro Pabellón. (A) Muestra las ubicaciones de los cupones antes de los preheaters (Coupon BP) y después de los preheaters (Coupon AP). (B) Esquema funcional de un solo preheater. Se agregan las temperaturas aproximadas de un enfriamiento conductivo lineal de la salmuera de producción a través de cada paso del preheater
Figura 28: Abertura de preheater para limpieza de material sólido incrustado y depositado. Fotografía de Germain Rivera
Figura 29: Ubicación de puntos de muestreo de salmuera de producción unidad OEC1, vapor unidad OEC1 y salmuera de reinyección40
Figura 30: Montaje de condensador para muestreo químico de salmueras y vapor. Fotografía propia41
Figura 31: Montaje de muestreo para gases no condensables y medición razón gas/vapor42
Figura 32: Diagrama del equipo de muestreo de gases. Extraído de documento interno EGP43
Figura 33: Mineralogía de las muestras TE5_CW1 y E6_CCW2. Opal-A: ópalo-A; Hal: halita; Fl: fluorita; Hem: hematita; Qz: cuarzo; Pl: plagioclasa; Sm: esmectita
Figura 34: Mineralogía de las muestras de cada paso del <i>preheater</i> CW OEC2. Opal-A: ópalo-A; Heul: heulandita; Pl: plagioclasa; Qz: cuarzo; Sm: esmectita; Stbn: estibina
Figura 35: Mineralogía identificada de la muestra S1_R8 por DRX. Opal-A: ópalo-A; Hal: halita; Mag: magnetita; Py: pirita; Stbn: estibina; Qz: cuarzo; Pl: plagioclasa; Sm: esmectita

Figura 36: Mineralogía identificada de la muestra cupón BP y cupón AP. Opal-A: ópalo-A; HI: halita; Mor: Mordenita; Stbn: estibina53
Figura 37: Muestra P1_CW2, correspondiente al Paso 1 del preheater CW OEC255
Figura 38: Fotografía SEM de la muestra P1_CW2 con la ubicación de las zonas seleccionadas para análisis SEM-EDX
Figura 39: Fotografía SEM de la muestra P1_CW2. Imagen centrada en la diferencia textural dentro de la muestra de incrustación
Figura 40: Fotografía SEM de la muestra P1_CW2 con la ubicación de las zonas seleccionadas para análisis SEM-EDX
Figura 41: Fotografía SEM de la muestra P2_CW2. Imagen centrada en la diferencia textural dentro de la muestra de incrustación
Figura 42: Fotografía SEM de la muestra P2_CW2 con la ubicación de las zonas seleccionadas para análisis SEM-EDX60
Figura 43: Fotografía SEM de la muestra P3_CW261
Figura 44: Fotografía SEM de la muestra P3_CW2 con la ubicación de las zonas seleccionadas para análisis SEM-EDX
Figura 45: Fotografía SEM de la muestra P4_CW2 con la ubicación de las zonas seleccionadas para análisis SEM-EDX
Figura 46: Fotografía SEM de la muestra Cupón BP con la ubicación de la zona seleccionada para análisis SEM-EDX
Figura 47: Fotografía SEM de la muestra Cupón BP con la ubicación de la zona seleccionada para análisis SEM-EDX
Figura 48: Fotografía SEM de la muestra Cupón BP con la ubicación de las zonas seleccionadas para análisis SEM-EDX67
Figura 49: Fotografía SEM de la muestra Cupón AP69
Figura 50: Fotografía SEM de la muestra Cupón AP con la ubicación de la zona seleccionada para análisis SEM-EDX70
Figura 51: Fotografía SEM de la muestra Cupón AP con la ubicación de las zonas seleccionadas para análisis SEM-EDX71
Figura 52: Índices de saturación de los principales minerales formadores de <i>scaling</i> con diferentes bases de datos termodinámicas. Se añaden los rangos de temperatura de cada paso de los <i>preheaters</i>
Figura 53: Índices de saturación de sílice amorfa, estibina y oropimente (Thermoddem) durante el enfriamiento de salmuera y el enfriamiento de salmuera diluida con condensado de vapor (24%). Se añaden los rangos de temperatura de cada paso de los <i>preheaters</i>
Figura 54: Índices de saturación en función del pH y temperatura de sílice amorfa, estibina y oropimente (Thermoddem). Las estrellas oscuras indican las condiciones de la salmuera de producción de Cerro Pabellón
Figura 55: Índices de saturación de sílice amorfa, estibina y oropimente (Thermoddem). Se añaden los rangos de temperatura de cada paso de los <i>preheaters</i>
Figura 56: Imágenes SEM de muestras <i>scaling</i> de Cerro Pabellón. Extraído de Enel (2019)
Figura 57: Índices de saturación de arcillas, zeolitas, óxidos de Fe y sulfuros reportados y potencialmente presentes en incrustaciones de Cerro Pabellón (Thermoddem)

Figura 58: Diagramas de estabilidad a 155°C y 90°C de algunos óxidos y sulfuros (Thermoddem). Las estrellas oscuras indican las condiciones de la salmuera de producción de Cerro Pabellón	33
Figura 59: Imágenes SEM de incrustaciones de la central geotérmica San Jacinto-Tizate, Nicaragua. (M-S sílice metalífera; (S) SiO <sub>2</sub> puro; (LM-S) sílice globular de menor concentración de metales. Extraído de Newton et al. (2018)	S) 34
Figura 60: Diagramas de estabilidad a 155°C y 90°C de sílice amorfa, estibina y oropimente (Thermoddem). Las estrellas oscuras indican las condiciones de la salmuera de producción de Cerro Pabellón	36
Figura 61: Presión en preheaters tratados y no tratados con polímero anti-scaling en la central Ngawha, Nueva Zelanda. Extraído de Muller et al. (2015)	38
Figura 62: Incrustación de estibina coloidal amorfa (metaestibina) de color rojo, blanda y de textura pastosa, luego de una dosificación de 30 ppm del polímero anti-scaling. Extraído de Mullet et al. (2015).	88
	<i>,</i> 0

# **Capítulo 1**

# Introducción

La geotermia o energía geotérmica es una fuente de energía renovable no convencional (ERNC) que se caracteriza por ser una de las energías más limpias en la actualidad y ampliamente desarrollada en países de todos los continentes. Sin embargo, aún no ha sido capaz de tener un rol preponderante en el proceso de descarbonización global, ni mucho menos en Chile (Huttrer, 2020; Lund & Toth, 2021; Ministerio de Energía, 2021).

El potencial geotérmico, a escala humana, es casi ilimitado. Además, el alcance de estos recursos es muy variado, utilizándose, entre otros, en baños termales, calefacción de hogares, invernaderos y, también, para generación eléctrica, en áreas donde existen anomalías geológicas favorables (Lund & Toth, 2021). Puntualmente, las centrales geotérmicas generan energía eléctrica utilizando el calor contenido en fluidos que están a gran profundidad dentro de lo que se denomina reservorio geotérmico. El proceso de generación eléctrica se lleva a cabo perforando profundamente y extrayendo los fluidos hasta la superficie, donde se aprovecha el calor del recurso para luego ser reinyectado al reservorio geotérmico, asegurando la sostenibilidad del recurso.

La central geotérmica Cerro Pabellón, primera de su tipo en Chile y Sudamérica, está ubicada en el sector de Pampa Apacheta, comuna de Ollagüe, Región de Antofagasta. Esta central pertenece a la empresa Geotérmica del Norte (GDN), *joint venture* entre Enel Green Power Chile (EGP) y la Empresa Nacional del Petróleo (ENAP). Posee tres unidades de generación eléctrica, con una potencia instalada bruta de 81 MW que producen 600 GWh al año, evitando la emisión de 470.000 toneladas de CO<sub>2</sub> a la atmósfera (Enel Green Power, 2019).

En el proceso de generación eléctrica de la central geotérmica, desde la extracción hasta la reinyección del fluido geotérmico, existe evidencia de corrosión e incrustación en el la red de tuberías (*piping*) de la central Cerro Pabellón (Soto, 2019). En la industria, el proceso de incrustación o precipitación mineral dentro de las centrales geotérmicas se denomina *scaling* y está directamente relacionado con la geología y geoquímica del sistema geotermal y, también, con los procesos termodinámicos que afectan al fluido geotérmico de la central.

El *scaling* incide directamente en pérdidas de producción y deterioro de la infraestructura de la central geotérmica, afectando a pozos, tuberías, separadores, intercambiadores de calor, filtros de bombas, entre otros. Por lo anterior, es indispensable conocer y entender qué minerales precipitan, cómo se generan, dónde ocurren tales procesos, y, eventualmente, cómo se puede lograr la disminución o inhibición del *scaling*.

Este trabajo busca resolver las interrogantes anteriormente mencionadas con el objetivo de establecer una línea base del *scaling* que se genera y permitir la elaboración de una estrategia de inhibición y/o mitigación de la precipitación mineral que experimenta la central Cerro Pabellón.

### 1.1 Hipótesis

La variación de las condiciones operacionales de la central Cerro Pabellón y de las propiedades fisicoquímicas del fluido geotérmico determinan el origen, las características y propiedades del *scaling* o precipitación mineral. El modelamiento geoquímico del sistema geotérmico de la central permite identificar los principales factores que generan el *scaling* y evaluar la tendencia de precipitación bajo distintos escenarios operacionales.

### 1.2 Objetivo general

Comprender el proceso de precipitación de *scaling* que experimenta la central geotérmica Cerro Pabellón bajo condiciones de T&P conocidas, para establecer lineamientos de estrategias de tratamiento.

### 1.3 Objetivos específicos

- 1. Reconocer y determinar las fases sólidas precipitadas en lugares específicos de la central.
- 2. Determinar la naturaleza química del fluido geotérmico de producción y reinyección.
- 3. Modelar las condiciones termodinámicas de las reacciones disolución/precipitación en el sistema geotérmico.
- 4. Identificar y comprender los factores fisicoquímicos de la precipitación mineral en los lugares específicos de la central.
- 5. Proponer métodos de tratamiento y manejo de la precipitación mineral desde la química de los fluidos geotérmicos.

# Capítulo 2

# **Marco conceptual**

### 2.1 Centrales geotérmicas binarias

En el mundo existen diferentes tipos de centrales geotérmicas. Existen tres principales tipos de diseños geotérmicos: sistema vapor seco, cámara *flash* y binario. Además, existen centrales híbridas que combinan distintos tipos. Como se mencionó anteriormente, este trabajo se centrará en el caso de la central binaria Cerro Pabellón.

Las centrales binarias están compuestas por 2 ciclos de fluidos. Estos ciclos se representan esquemáticamente en la Fig. 1.



Figura 1: Esquema de funcionamiento simplificado de una central de ciclo binario con condensador de enfriamiento por aire. Modificado de Mines (2016).

El primer ciclo corresponde al del fluido geotermal o salmuera geotérmica. Este fluido se extrae mediante pozos productores y es llevado, a través de tuberías, a distintos intercambiadores de calor. Los *preheater* y *vaporizer* son intercambiadores de calor en donde el fluido geotermal conductivamente cede calor para que trabaje el fluido del segundo ciclo. Finalmente, el fluido geotermal enfriado se reinyecta al reservorio geotérmico mediante pozos reinyectores.

El segundo ciclo corresponde al que realiza un fluido orgánico, de menor punto de ebullición que el agua. Este fluido recibe energía a través de los intercambiadores de calor para calentarse, vaporizarse y posteriormente expandirse en una turbina acoplada a un generador eléctrico. El fluido, al salir de la turbina a baja presión, se condensa y se bombea de regreso a los intercambiadores de calor, completando el ciclo cerrado.

A la fecha, este tipo de centrales corresponde al 47% del número total de centrales geotérmicas que están operando en el mundo. Sin embargo, proveen cerca del 14% de la capacidad de generación, debido a que se utilizan recursos de menores entalpías respecto a los otros tipos de centrales geotérmicas (Mines, 2016).

En los procesos de intercambio de calor entre el fluido geotérmico y el fluido secundario, la salmuera geotérmica va disminuyendo su temperatura, hasta que se convierte en una salmuera típicamente de 90-100°C. Este enfriamiento genera disminución de las solubilidades de distintos minerales disueltos en la salmuera, produciendo el *scaling*. Los minerales precipitados y depositados, principalmente en los intercambiadores de calor y *piping*, disminuyen la eficiencia y rendimiento de las centrales geotérmicas.

### 2.2 Efectos del scaling en el funcionamiento de centrales geotérmicas

Los flujos de tuberías están sujetos a "pérdidas por fricción", caídas de presión debido a la pérdida de energía como resultado de las interacciones entre los límites de fluido-conducto y turbulencia de fluidos (Zarrouk et al. 2014).

Este mecanismo de pérdida de energía depende de propiedades de flujo tales como la viscosidad del fluido, forma y el tamaño del conducto y la velocidad del flujo. Además, la principal razón de pérdida de energía es la rugosidad del conducto o tubería. Esta relación entre caída de presión, características de flujo y rugosidad en una tubería circular se expresa mediante la ecuación de Darcy-Weisbach:

$$\Delta p = f * \frac{L}{D} * \frac{\rho V^2}{2}$$

Donde  $\Delta p$  es la caída de presión en Pascal, f factor de fricción adimensional, L y D son el largo y diámetro interno de la tubería, respectivamente,  $\rho$  es la densidad de fluido (kg/m<sup>3</sup>) y V es el promedio de la velocidad del fluido (m/s).

El efecto del scaling en el factor de fricción y la caída de presión, incluso con la ecuación anterior, puede resultar complicado de estimar. Por lo general, el scaling dará como resultado una disminución de la sección transversal del flujo, por lo que, para un mismo flujo másico, aumentará la velocidad del fluido. Esto aumenta el número de Reynold, la rugosidad y el factor de fricción. Al mismo tiempo, la caída de presión es inversamente proporcional al diámetro hidráulico, por lo tanto, la caída de presión general puede aumentar a medida que se restringe el conducto de flujo. Sin embargo, hacer una estimación a priori del impacto del scaling en el rendimiento de los intercambiadores de calor es muy difícil y depende en gran medida de las suposiciones hechas sobre la forma de deposición de las incrustaciones. De todas formas, la acumulación continua de incrustaciones gruesas puede actuar como aislante o reducir significativamente la velocidad de flujo del fluido en las tuberías. Esto puede tener como consecuencia una reducción en el coeficiente de transferencia de calor y, en el peor de los casos, se puede bloquear totalmente los tubos de los intercambiadores de calor (Zarrouk et al. 2014).

La Fig. 2 muestra un caso real en que disminuyen los factores de fricción después de limpiar los intercambiadores de calor.



Figura 2: Factores de fricción antes y después de la limpieza en los intercambiadores de calor de la planta Wairakei, Nueva Zelanda. Extraído de Zarrouk et al. (2014).

#### 2.3 Minerales de *scaling* más comunes

Todos los fluidos geotérmicos contienen sólidos disueltos. Así mismo, la composición química de los fluidos depende directamente de la geología del sistema, pudiendo existir fluidos altamente corrosivos dadas sus características fisicoquímicas. A su vez, los procesos de extracción y enfriamiento conductivo de la salmuera geotérmica generan el problema de *scaling* ya mencionado.

Los minerales de *scaling* más comunes que se encuentran en centrales geotérmicas corresponden a sílice y calcita. En particular, las centrales de ciclo binario suelen generar también precipitación de sulfuros metálicos y otras fases aluminosilicatadas (Brown, 2011, 2013; Muller et al, 2015).

#### 2.3.1 Sílice

La sílice es un compuesto químico que existe en diferentes fases mineralógicas. Algunas son cuarzo, tridimita, cristobalita, ópalo, sílice amorfa o no cristalina, entre otras. Dada la estabilidad de estas fases, se pueden encontrar en la mayoría de las rocas litosféricas, siendo el cuarzo la fase predominante. Por lo mismo, las rocas de reservorios geotermales suelen contener cuarzo y, además, estar en forma disuelta en el fluido geotermal, dada la siguiente reacción química:

$$SiO_2(s) + 2H_2O \iff H_4SiO_4$$

Cuando el fluido geotermal, normalmente con alta concentración de sílice, es extraído mediante una central geotérmica y posteriormente enfriado, la solubilidad de la sílice en el fluido disminuye y normalmente precipita en forma de sílice amorfa. Esta fase, a diferencia del cuarzo, no posee una estructura cristalina y es más soluble (Brown, 2013).



Figura 3: Solubilidades del cuarzo y sílice amorfa en función de la temperatura. Extraído de Zarrouk et al. (2014).

Distintos autores han investigado experimentalmente las propiedades termodinámicas del cuarzo y sílice amorfa. En particular, Fournier & Rowe (1977) propusieron que la solubilidad de sílice amorfa

en agua pura a presión de saturación de vapor para el rango de temperatura entre 0 y 250°C, está dada por:

$$\log C_e^0 = \frac{731}{T} + 4.52$$

Por su parte, Gunnarsson & Arnórsson (2000) propusieron la siguiente ecuación para solubilidad de sílice amorfa para un rango de temperatura entre 0° y 350°C.

$$log K = -8.476 - 485.24 * T^{-1} - 2.268 * 10^{-6} * T^{2} + 3.068 * log T$$

A diferencia de la ecuación de Fournier & Rowe (1977), la de Gunnarsson & Arnórsson (2000) posee menores solubilidades a temperaturas mayores que 200°C (Fig. 4).



Figura 4: Solubilidad de sílice amorfa reportada por distintos autores. Extraído de Gunnarsson & Arnórsson (2000).

Otros factores importantes que afectan la solubilidad de la sílice son el pH y la salinidad del fluido geotermal. Si la concentración de otras especies disueltas incrementa, las solubilidades del cuarzo y sílice amorfa disminuyen (Brown, 2013).

En cuanto al pH, este es un factor que puede modificar fuertemente la solubilidad de la sílice, como lo muestra la Fig. 5.



Figura 5: Solubilidad de sílice amorfa calculada del pozo Br22. Extraído de Brown (2013).

Las ecuaciones propuestas para corregir la solubilidad de sílice amorfo por pH y salinidad están dadas por los trabajos de Brown (2011) y Fournier & Marshall (1983), respectivamente.

Además, existen otros factores que, en conjunto con los anteriores, determinan si efectivamente se genera precipitación mineral y a qué tasa se llega a esa condición. Esto se denomina cinética química. Los factores que afectan la cinética de precipitación de sílice son: grado de saturación, velocidad de flujo, estado redox y los mencionados: temperatura, pH y salinidad de la solución.

Brown (2013) señala que el *scaling* de sílice, generalmente de sílice amorfa, se genera mediante dos mecanismos:

- 1. Deposición directa en superficies sólidas.
- 2. Formación preliminar de coloides y subsecuente precipitación.

La denominada deposición directa de sílice es la precipitación de moléculas de sílice monomérica, sin la formación de coloides. Esta deposición genera típicamente incrustaciones de sílice vítrea, densa y de alta dureza (Brown, 2013).

Por su parte, los coloides se definen como pequeñas partículas de sustancias suspendidas en un medio. En este contexto, los coloides de sílice son pequeñas partículas, típicamente entre 3 a 3000 nm de tamaño, que están suspendidas en la salmuera geotérmica.

En relación con la formación de coloides, Brown (2013) detalla que la formación de coloides estables se explica en tres fases: nucleación, madurez y crecimiento.

#### Nucleación

Esta etapa corresponde cuando en un medio supersaturado dos moléculas de ácido silícico se unen para formar un dímero  $H_6Si_2O_7$  y una molécula de agua:

$$H_4SiO_4 + H_4SiO_4 \rightarrow H_6Si_2O_7 + H_2O_7$$

Esta reacción es el primer estado de la polimerización de la sílice. Conforme avanza este proceso se continúa formando trímeros, tetrámeros, etc. Los enlaces que forman la polimerización se eligen al azar, en consecuencia, el polímero final que se forma no tiene estructura cristalina y, por lo tanto, es amorfo (Brown, 2013).

#### Madurez

A medida que se siguen uniendo partículas de sílice monoméricas, se llega a un punto en que se evita una mayor nucleación. Esta etapa se denomina Ostwald Ripening. Aquí, las partículas más pequeñas se redisuelven y las más grandes continúan creciendo. Este proceso de maduración controla así el número de partículas que eventualmente se forman. (Brown, 2013).

#### Crecimiento

En esta etapa no se forman más partículas, es decir, la nucleación no se reiniciará una vez que se haya completado una fase de maduración a menos que exista una gran sobresaturación. La energía requerida para formar una nueva partícula es mayor que la energía requerida para unirse a una partícula ya formada. El tamaño final de las partículas coloidales puede oscilar entre 0,003 y 5 µm.

La Fig. 6 muestra imágenes SEM de partículas de sílice depositadas en el *piping* de la central geotérmica Hellisheiði, Islandia.



Figura 6: Imágenes SEM de *scaling* de sílice. A, B y C muestran los diferentes tipos de deposición. Extraído de Van den Heuvel et al. (2018).

En cuanto a la posterior deposición y formación de incrustaciones de sílice en el *piping*, Brown (2013) detalla que la formación y el crecimiento del coloide es la etapa inicial de las incrustaciones de sílice. Sin embargo, aún no se comprende bien el mecanismo por el cual un coloide de sílice se transporta a través de la salmuera a una superficie sólida y luego se une a esa superficie. No obstante, se conoce que una vez que se ha depositado una monocapa de moléculas de sílice en la superficie, la incrustación de sílice es producto de una interacción entre partículas similares.

Cuando dos coloides se acercan, la energía de interacción aumenta debido a que también aumentan las fuerzas electrostáticas. Así mismo, cuando las partículas se acercan a un límite, la fuerza electrostática repulsiva pasa a ser fuerza química atractiva de "London" y "Van der Waals" lo cual une las partículas.

Es posible alterar las propiedades de la superficie del coloide agregando compuestos químicos. Estos pueden aumentar la barrera de energía a superar, como lo muestra la línea punteada en la Fig. 7. Lo anterior, es la base del tratamiento con inhibidores químicos (Brown, 2013).



Figura 7: Dependencia de la energía de interacción de coloides con la distancia entre partículas. Extraído de Brown (2013).

Las tasas de formación de coloides de sílice han sido inferidas a través de la medición in situ de sílice monomérica en solución, asumiendo que la tasa de desaparición de sílice monomérica es igual a la tasa de formación de coloides. Nuevamente, Brown (2013) muestra la tasa de polimerización a distintas temperaturas de una misma salmuera (Fig. 8).



Figura 8: Concentración de sílice monomérica en una salmuera en función del tiempo a diferentes temperaturas. (Brown, 2013).

Además, el mismo autor, evidencia que el pH es otro factor que afecta la tasa de polimerización. En la Fig. 9 se observa que, a pH más elevados, la tasa de disminución de sílice monomérica (formación de coloides) aumenta.



Figura 9: Tasa de polimerización de sílice a diferentes pH. Extraído de Brown (2013).

#### 2.3.2 Calcita

Los fluidos geotermales suelen contener dióxido de carbono disuelto bajo condiciones elevadas de presión y temperatura existentes en los reservorios. Bajo estas condiciones se produce también la disolución de rocas carbonatadas, donde la calcita pasa a estar disuelta como iones  $Ca^{2+}$  y  $HCO_3^{-}$  acorde a la siguiente reacción química:

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 \Rightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^{-}$$

Cuando el fluido geotermal asciende a través de los pozos de producción se genera una disminución de presión hidrostática y, en algún punto del pozo, esta presión es igual a la presión de saturación de vapor más la presión de gas disuelto, lo que genera la separación de una fase gaseosa de otra líquida. El  $CO_2$  disuelto en la fase líquida pasa a la parte gaseosa, lo que produce que la ecuación química anterior se cargue hacia la precipitación de calcita (Brown, 2013).

La calcita posee una solubilidad retrógrada, por lo que a medida que el fluido se enfría, este mineral se vuelve más soluble, comportamiento contrario a la sílice. Por lo tanto, el *scaling* generado por calcita suele predominar en los horizontes más profundos de los pozos, como se muestra en la Fig. 10.



Figura 10: Perfil típico de scaling de calcita en un pozo de producción. Extraído de Brown (2013).

### 2.3.3 Sulfuros de antimonio y arsénico

El antimonio (Sb) y arsénico (As) suelen estar disueltos en pequeñas concentraciones en el fluido geotermal. Sin embargo, en las plantas binarias las variaciones de pH por mezcla de gas condensado y enfriamiento de salmuera generan las condiciones para que estos sulfuros precipiten principalmente en los *preheater*. Lo que afecta la transferencia de calor y puede bloquear los tubos de los intercambiadores de calor, reduciendo su rendimiento (Brown, 2011).

La estibina  $(Sb_2S_3)$  contiene antimonio reducido en su estado trivalente  $Sb^{3+}$ . Normalmente ocurre como mineral negro de hábito acicular (Fig. 10). En presencia de agua está disuelta como hidróxido, de acuerdo con la siguiente reacción:



$$Sb_2S_3 + 6H_2O = 2Sb(OH)_3 + 3H_2S$$

Figura 11: Imagen de cristales de estibina capturada mediante SEM. Extraído de Brown (2013).

Cuando la estibina se forma rápidamente puede precipitar también como metaestibina, el análogo amorfo de la estibina cristalina (Fig. 12).



Figura 12: Sulfuro de antimonio amorfo. Extraído de Brown (2013).

Por otra parte, el arsénico también está presente en salmueras geotérmicas como  $As^{3+}$  con especiación  $H_2AsO_3$ . Al igual que el antimonio, condiciones bajas de pH y temperatura en la salmuera favorecen la precipitación de sulfuros de arsénico. Sin embargo, esta fase se observa con menor frecuencia que la estibina, a pesar de que comúnmente las salmueras geotérmicas poseen mayor grado de concentración de arsénico que de antimonio (Brown, 2011; Brown 2013).

El oropimente y arsenopirita han sido las principales fases documentadas como *scaling* de arsénico en centrales binarias de Nueva Zelanda y otros países (Brown, 2013; Buscarlet et al., 2016).

#### 2.4 Casos de estudio de modelamiento geoquímico de incrustaciones

Diversos estudios han abordado el problema de la incrustación en plantas geotérmicas, utilizando técnicas experimentales y también a través de modelos geoquímicos simulando el enfriamiento del fluido geotérmico y los diferentes procesos que se producen en las centrales.

Buscarlet et al. (2016) simuló el enfriamiento del fluido geotérmico que fluye a través de diferentes intercambiadores de calor de la central binaria Ngatamariki, Nueva Zelanda. Sus resultados proveen indicaciones de los minerales que pueden precipitar en determinados intercambiadores de calor de la central, así como también, una estimación de la cantidad de mineral generado (Fig. 13). Cabe destacar que este estudio se centró en sulfuros de arsénico y antimonio que precipitan, utilizando las bases termodinámicas Thermoddem, LLNL y Soltherm con los softwares The Geochemist´s Workbench y Chim-xpt.



Figura 13: Incrustaciones de As/Sb modelados en los *preheaters* para distintas bases termodinámicas. Extraído de Buscarlet et al. (2016).

Bajo una condición de operación de 460 t/h, la cantidad de estibina estimada fue de 210 kg/año y 420 kg/año utilizando las bases Thermoddem y Soltherm, respectivamente. Mientras que para el oropimente se estimaron 125 kg/año y para arsenopirita 200 kg/año.

Kunan et al. (2021) realizó un modelamiento termodinámico y cinético con el software PhreeqC (David L. Parkhurst and C.A.J. Appelo, 2013) con el objetivo de caracterizar el *scaling* que se genera en la central Soultz-sous-Forêts (SsF), Francia. El autor pone especial énfasis en que el modelo termodinámico es un primer enfoque, ya que, no necesariamente logran el equilibrio termodinámico las especies presentes en el fluido geotérmico. Para este modelo se utilizó la base termodinámica Thermoddem, por tener mayor cobertura de minerales de interés.

Por otro lado, para el modelo cinético, se utilizó la información cinética de Zhang et al. (2019) modificando convenientemente parámetros para ciertos minerales de interés (Tabla 1). Además, se consideró un tiempo de 3 minutos en que el fluido geotermal circula entre la entrada del primer *preheater* y salida del último *preheater*.

	Initial Model	Modified Model
Arsenopyrite	n = 1.68	n = 0.8
Orpiment	$n_2 = -1.26$	$n_2 = -1.48$
Stibnite	n = 0.5	n = 0.475
Purito	$n_1 = -0.5$	$n_1 = -0.25$
rynte	$n_3 = 0.5$	n <sub>3</sub> = 0.55

Tabla 1: Modificación de parámetros al modelo cinético inicial de Kunan et al. (2021).  $N_x$  representa el índice usado en las ecuaciones cinéticas.

Los resultados del modelamiento cinético se aproximan mucho mejor que el modelamiento termodinámico a los valores reales de porcentaje elemental encontrados en las incrustaciones de la central SsF, lo que refleja el fuerte control cinético de las reacciones en condiciones de rápido enfriamiento

(Tabla 1 y 2). Sin embargo, el autor concluye que la falta de información cinética en el rango de temperatura y ph deseado, de distintos minerales, puede dar lugar a imprecisiones en los resultados.

Tabla 2: Comparación entre valores de porcentaje elemental por peso de incrustaciones, resultados de modelo termodinámico y cinético. Extraído de Kunan et al. (2021).

	Temperature	65	90	120	150
	SsF plant analyses	59.7%	56.8%	39.9%	27.3%
	Thermodynamic model 1	0.00%	0.02%	0.00%	0.01%
Pb	Thermodynamic model 2	0.25%	0.52%	0.07%	0.43%
	Kinetic Model 1	8.9%	2.1%	0.95%	0.60%
	Kinetic Model 2	8.9%	2.2%	0.98%	0.78%
	SsF plant analyses	5.9%	12.6%	12.1%	23.3%
	Thermodynamic model 1	0.65%	1.34%	1.37%	1.36%
Fe	Thermodynamic model 2	45.9%	45.8%	46.2%	46.2%
	Kinetic Model 1	40.8%	45.1%	44.7%	35.7%
	Kinetic Model 2	40.9%	45.4%	46.0%	46.1%
	SsF plant analyses	9%	8%	13%	7%
	Thermodynamic model 1	0%	0%	0%	0%
As	Thermodynamic model 2	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
	Kinetic Model 1	0.14%	0.01%	0.00%	0.00%
	Kinetic Model 2	0.14%	0.01%	0.00%	0.00%
	SsF plant analyses	8%	5%	3%	2%
	Thermodynamic model 1	0.01%	0.02%	0.02%	0.01%
Sb	Thermodynamic model 2	0.76%	0.67%	0.48%	0.17%
	Kinetic Model 1	1.13%	0.04%	0.01%	0.00%
	Kinetic Model 2	1.1%	0.04%	0.01%	0.00%
	SsF plant analyses	17%	18%	32%	41%
	Thermodynamic model 1	1.9%	2.7%	2.9%	2.7%
S	Thermodynamic model 2	53.1%	53.0%	53.2%	53.2%
	Kinetic Model 1	48.73%	52.2%	51.5%	41.1%
	Kinetic Model 2	48.9%	52.4%	53.0%	53.1%

Tabla 3: Porcentaje en masa de elementos del modelo cinético modificado de Kunan et al. (2021).

Temperature	Pb	Fe	As	Sb	S	Cu	Majority
65	52.2%	5.0%	9.0%	8.5%	22.5%	2.8%	Lead
90	45.6%	16.0%	9.2%	1.2%	25.2%	2.8%	Lead
120	34.9%	23.5%	7.0%	0.42%	29.6%	4.6%	Lead
150	40.1%	22.7%	0.00%	0.01%	32.3%	4.9%	Lead
175	41.7%	23.0%	0.00%	0.00%	32.8%	2.5%	Lead
200	14.4%	38.0%	0.00%	0.00%	45.8%	1.8%	Sulfur

Por su parte, Van den Heuvel et al. (2018) estudió el fenómeno de precipitación de sílice en la central geotérmica Hellisheiði, Islandia. En este estudio se realizó un monitoreo por hasta 10 semanas de la incrustación usando placas de acero inoxidable (comúnmente llamados "cupones") insertadas en diferentes partes de la red de tuberías de la central. Se caracterizaron los sólidos precipitados, la

composición del fluido geotérmico y las condiciones fisicoquímicas imperantes en el proceso de precipitación.

Las tasas de incrustación fueron medidas a través de dos enfoques: (1) se cuantificó la cantidad de material depositado en la placa midiendo la masa antes y después de posturas de hasta 1 semana dentro de la tubería. Con la masa de sílice y área de superficie de la placa se obtuvieron las tasas de precipitación.

(2) En base a una tasa de precipitación promedio determinada para implementaciones de hasta 1 semana, el espesor de la capa de sílice precipitada se calculó a partir de extrapolaciones lineales para implementaciones más largas, asumiendo uniformidad y espesor constante de capas de sílice. Para evaluar la validez de las extrapolaciones lineal, se midió el espesor de las capas de sílice en todas las placas de la ubicación 1 (de 1 a 10 semanas) convirtiendo la masa de incrustación a volumen usando una densidad de 2.25mg/mm<sup>3</sup> para una incrustación de sílice vitreo de alta densidad (Mroczek et al., 2011).

El espesor de cada capa de sílice precipitada se midió en múltiples ubicaciones para obtener un valor promedio. Utilizando el mismo  $\rho$  SiO<sub>2</sub> = 2.25mg/mm<sup>3</sup>, se calculó la masa de sílice y se convirtió en una tasa de precipitación (Tabla 4).

Así mismo, las placas con incrustación se observaron al SEM en cortes perpendiculares como se ilustra en la Fig. 14.



Figura 14: Imágenes obtenidas mediante microscopio electrónico de cortes perpendiculares de placas de incrustación implementadas en la central geotérmica Hellisheiði, Islandia. Extraído de Van den Heuvel et al. (2018).

	Measured [µm]		Amount of silica [mg] <sup>a</sup>	Precipitation rate [mg $m^{-2}$ dov <sup>-1</sup> ] <sup>b</sup>	
	FIB sections	Embedded	sinca [ing]	in day j	
1 day	0.3	_	1.7	675	
3 days	1.5	_	8.3	1125	
1 week	3.0	2.6	16.6 / 14.4	965 / 836	
2 weeks	_	4.5	24.9	725	
4 weeks	_	9.6	53.2	773	
6 weeks	_	12.2	67.4	669	
10 weeks	-	20.2	111.7	632	

Tabla 4: Espesores de las capas de sílice precipitado y tasas de incrustación calculadas. Extraído de Van den Heuvel et al. (2018).

Las tasas de precipitación de sílice obtenidas por Van den Heuvel et al. (2018) se relacionan de buena forma con tasas de otras centrales geotérmicas donde las condiciones fisicoquímicas de los fluidos son similares. Esto incluye la central Sumikawa, Japón (Okazaki et al., 2017) y la central Ohaaki, Nueva Zelanda (Brown y McDowell, 1983), donde se reportaron tasas de precipitación de sílice del orden de 840 y 1300 a 1800  $mg m^{-2} dia^{-1}$ , respectivamente. Sin embargo, la autora afirma que se debe tener cuidado y comparar tasas de precipitación asociado a mismos procesos de precipitación de sílice.

### 2.5 Técnicas de remediación del scaling

Diversos métodos se han empleado para tratar el problema de scaling o incrustación dentro de las centrales geotérmicas. Algunas técnicas mencionadas por Brown (2013) son las siguientes:

#### Inhibición de la formación de coloides de sílice

La disminución del pH de la salmuera (entre 4.5 - 5.0) puede generar efectos en la cinética de polimerización y formación de coloides, posibilitando menor tasa de incrustación, aunque igualmente existe posibilidad de precipitación de sílice. Normalmente, para estos efectos, se emplea ácido sulfúrico, aunque puede traer el contra efecto de incrustación de sulfatos y sulfuros como anhidrita o estibina.

#### Estabilidad de coloides

Diversos proyectos de investigación han testeado el efecto que genera añadir sustancias químicas a salmueras geotérmicas. El objetivo de esto es cambiar las características de la superficie de los coloides, de manera que aumente la barrera de energía para aproximarse a otros coloides, evitando la polimerización.

#### Captura de elementos disueltos

Distintos métodos están disponibles para tratar con la suspensión de coloides en salmueras geotérmicas. La ventaja de estos métodos es que, vía procesos paralelos, se puede capturar la sílice, entre otros elementos, y hacerla precipitar para retirarla completamente del fluido, luego el fluido es devuelto al *piping* evitando que estos minerales precipiten en los intercambiadores de calor.

#### Aumento de pH

Como muestra la Fig. 3 (Solubilidad de sílice vs pH) la solubilidad de la sílice aumenta considerablemente a medida que aumenta el pH. Lichti et al. (2000) mostró que en la central geotérmica de Ohaaki, Nueva Zelanda, se pudo evitar la precipitación de sílice aumentando el pH a 9.0 a 100°C. Además, no se evidenció problemas de corrosión en el *piping* de la planta en cuestión. Sin embargo, el mayor problema de este método es el alto costo económico de añadir volúmenes de, por ejemplo, soda cáustica, para conseguir el efecto deseado.

#### Rápido enfriamiento de la salmuera

Experimentos de Gunnarsson & Arnórsson (2005) mostraron que un enfriamiento rápido, del orden de segundos, genera coloides de mucho menor tamaño, lo que es menos propenso a formar incrustación. Así mismo, los autores proponen que, seguido al rápido enfriamiento, un "envejecimiento" del agua durante 1 a 2 h y luego mezclándola con vapor condensado, genera condiciones para evitar la formación de incrustaciones durante la reinyección del agua sobresaturada de sílice amorfa que sale del intercambiador de calor.

#### Remoción química

La recirculación de soda cáustica caliente a través de los intercambiadores de calor es una alterativa que se ha utilizado satisfactoriamente en centrales geotérmicas de Nueva Zelanda. Con esta técnica, la estibina incrustada se disuelve rápidamente y la sílice co-precipitada tiende a desprenderse. Según Brown (2013) este método de limpieza es recomendable realizarlo frecuentemente para así evitar grandes volúmenes de incrustación y mayor tiempo de limpieza sin producción de la central.

Otra alternativa es separar la salmuera del condensado de vapor y sólo dejar fluir el condensado por el *vaporizer* y *preheater* por un intervalo de tiempo. Por ejemplo, sin la salmuera, la estibina puede disolverse lentamente y ser reinyectada. Este método permite, aunque posiblemente en menor grado, mantener una producción durante la limpieza.

### 2.6 Caso de Cerro Pabellón

La central geotérmica Cerro Pabellón, ubicada en el sector de Pampa Apacheta, norte de Chile, corresponde a una central de 3 unidades de ciclo binario que en total posee una potencia de 81 MWe. Posee 8 pozos productores y 4 pozos reinyectores (Fig. 15).



Figura 15: Central geotérmica Cerro Pabellón y distribución espacial de pozos.

En esta central geotérmica, los pozos productores extraen fluido geotérmico bifásico (vapor y agua líquida) que es conducido a unidades de separación para dividir la fase vapor y líquida (llamada salmuera o *brine*) en distintas líneas de tuberías (Fig. 16).



Figura 16: Esquema de funcionamiento de la central geotérmica binaria Cerro Pabellón. Modificado de Soto (2019).

Como se observa en la Fig. 16, la línea de vapor saliente de la unidad de separación está conectada al *vaporizer* para ceder su calor al fluido orgánico isopentano. Al intercambiar el calor, el vapor se condensa y esta línea saliente es nuevamente conectada con la línea de salmuera o *brine*, para convertirse en una única línea de brine+condensado de producción. Esta línea de producción es la que ingresa en los *preheaters* para intercambiar calor al isopentano (primer golpe de calor al fluido secundario, ver Fig. 13). Finalmente, luego de los preheaters, la salmuera es bombeada y reinyectada al reservorio geotérmico mediante pozos reinyectores.

A la fecha se han realizado numerosas limpiezas principalmente de los *preheaters* dada la obstrucción por material sólido y consiguiente pérdida de flujo de la salmuera de producción en la central geotérmica (Fig. 17).

Soto (2019) documentó los problemas de corrosión y *scaling* que experimenta la central desde su operación, distinguiéndose precipitación de fases minerales como oropimente, pirita, sílice, estibina y hematita. Además, se evidenció la presencia de fragmentos de tuberías asociado a corrosión (Fig. 18).



Figura 17: *Preheater* de la central geotérmica Cerro Pabellón con incrustación de material sólido y sedimentación de material detrítico. Fotografía de Germain Rivera.



Figura 18: Muestras de corrosión fotografiadas desde SEM incluyendo el espectro EDX del punto referenciado. Extraído de Soto (2019).

El aporte de Soto (2019) se basa en la identificación de fases minerales y entendimiento de la geoquímica del fluido geotermal. Sin embargo, dada la poca cantidad de muestras analizadas quedan abiertas las interrogantes: ¿Precipitan otras fases minerales adicionales? ¿Cómo precipitan? ¿Cuáles son las fases minerales que se generan en determinados puntos de la central? ¿Cuáles son las texturas y mecanismos de deposición y crecimiento de los minerales? ¿Cúanta masa de mineral es la que efectivamente se deposita en las tuberías de la central? ¿Cúanta masa de mineral es la que certro Pabellón?

# Capítulo 3

# Marco geológico

#### 3.1 Geología regional: Contexto tectono-magmático

La zona de estudio se ubica en la Cordillera de los Andes, aproximadamente a 21°5' latitud Sur y 68°9' longitud Oeste. Esta se encuentra en la Zona Volcánica activa de los Andes Centrales (CAVZ, sigla en inglés), la cual se ha formado debido al régimen geodinámico compresivo asociado a la subducción de la placa de Nazca bajo la placa Sudamericana, que ha predominado por los últimos 20 Ma a una tasa de 68 mm/año, en dirección N76°E y con un ángulo de 30° (Norambuena et al., 1998; Angermann et al., 1999).

El dominio morfoestructural del área de estudio es la Cordillera Occidental, la cual está compuesta por estratovolcanes, principalmente andesíticos a dacíticos y en menor medida basaltos y andesitas basálticas, que conforman el arco volcánico actual. Además, se encuentran intercalaciones de potentes ignimbritas principalmente dacíticas asociadas al Complejo Volcánico Altiplano Puna (APVC, por su sigla en inglés) (Lucchi et al., 2009) (Fig. 19).

Debajo del Altiplano–Puna, se encuentra un cuerpo magmático de un área de 100 km2 aproximadamente, emplazado a 20 - 30 km de profundidad. Este cuerpo de gran tamaño se ha denominado Cuerpo Magmático del Altiplano Puna (APMG, por su sigla en inglés) (Chmielowski et al. 1999; Zandt et al. 2003). Sobre este cuerpo magmático se encuentran los potentes paquetes de ignimbritas neógenas del Complejo Volcánico Altiplano-Puna (APVC, por su sigla en inglés) y los más icónicos sistemas geotermales de Bolivia, Argentina y Chile, tales como Cerro Pabellón, El Tatio–La Torta, Sol de Mañana, Tuzgle y Tocomar. Por lo que el cuerpo magmático (APMB) y el emplazamiento sobre este de cámaras magmáticas someras, serían las fuentes de calor de primer orden para la generación de estos sistemas geotermales (Zandt et al. 2003).



Figura 19: Mapa regional de una parte de los los Andes Centrales. Se detallan las principales zonas geográficas de Chile, en estrellas negras los principales volcanes activos, en cuadrados rojos los principales sistemas geotermales, y en líneas punteadas el Complejo Volcánico Altiplano Puna (APVC) y el Cuerpo Magmático Altiplano Puna (APMB). Extraído de Maza et al. (2018).

#### 3.2 Sistema geotermal Pampa Apacheta

El sistema geotermal de Cerro Pabellón, formalmente conocido como Pampa Apacheta (Rivera et al. 2021) se encuentra en la Zona Volcánica de los Andes Centrales (CVZ), en donde existen diversos centros eruptivos orientados NW-SE y asociados al Codón Volcánico Azufre-Inacaliri (AIVC) de edad Pleistoceno a Holoceno. En este cordón volcánico (AIVC) se reconocen estratovolcanes de composición andesítica-dacítica (Complejo Volcánico Apacheta-Aguilucho) y domos dacíticos (Domos Chac-Inca y Pabellón) (Godoy et al., 2017; Rivera et al., 2021; Rivera et al., en proceso; Taussi et al., 2019) (Fig. 20).


Figura 20: Mapa geológico del sistema geotermal Cerro Pabellón. Se muestran los principales productos volcánicos y sistemas estructurales de la zona. Extraído de Godoy et al. (2017).

#### 3.2.1 Estratigrafía

Las unidades geológicas reconocidas mediante la perforación del pozo de exploración y pozos productores y reinyectores se presentan a continuación y son un resumen de los trabajos de Baccarin et al. (2021) y Rivera et al. (2021).

Tabla 5: Litoestratigrafía del sistema geotermal Pampa Apacheta. Extraído de Baccarin et al. (2021) y Rivera et al. (2021).

Nombre	Edad	Descripción	Espesor promedio [m]
Depósitos no consolidados (UD)	Pleistoceno medio- Holoceno	Gravas y areniscas polimícticas no consolidadas, compuestas por fragmentos de lavas andesíticas, lavas gris oscuro parcialmente vítreas, escorias negras y rojizas, tobas ricas en pumitas blancas y cristales libres de Qz, Pl, Hbl, y Bt.	65
Volcanitas recientes (RV)	Pleistoceno temprano	Secuencia superior: tobas vítreas y cristalinas, tobas de lapilli, escorias andesíticas, lavas andesíticas, y lentes de areniscas. Secuencia inferior: tobas de lapilli, tufitas, y areniscas marrones.	130
Brechas y lavas andesíticas (BAL)	Plioceno tardío- Pleistoceno temprano	Brechas volcánicas intercaladas con coladas de lava. La parte superior es dominada por brechas con menores cantidades de lava, que dominan en la parte inferior. Las lavas tienen textura porfírica con fenocristales de Pl y Cpx, en una masa fundamental micro-cristalina a vítrea.	565
Tobas líticas (LT)	Mioceno tardío- Plioceno tardío	Tufitas y tobas líticas intercaladas con presencias menores de coladas de lava. El color de los piroclastos varía de blanco a rojo y los fragmentos cristalinos son de Qz, Pl, y Hbl. Las lavas son muy oscuras y muestran fenocristales de Pl y Cpx.	1244
Tobas dacíticas (DT) Mioceno tardío		Sucesión de tobas de biotita con diferentes grados de litificación. El color de las rocas varía de rosado a verde con fragmentos cristalinos de Pl, Bt, Qz, y también fiames. Se reconoce intercalación de lavas dacíticas con cristales de Pl, Bt, y Qz.	270
Lavas andesítico-dacíticas (ADL)	Mioceno medio	Sucesión de lavas color gris verdoso a rojo.	177
Areniscas y tobas dacíticas (RSDT) Oligoceno-Mioceno medio Equ		Areniscas y Tobas dacíticas rojizas. Equivalentes en edad y litología a la Fm. Sichal, Fm. Papajoy y Fm. San Pedro.	260

#### 3.2.2 Volcanismo y magmatismo

La zona de estudio se encuentra en el Codón Volcánico Azufre-Inacaliri (AIVC). Este cordón corresponde a una cadena principal de centros volcánicos, alineados en dirección NW-SE, junto con una cadena secundaria de centros volcánicos, paralelo al principal, que se extiende al SW del primero (Rivera et al., 2021) (Fig. 21).

La cadena principal (edificios volcánicos medianamente erosionados), muestra un magmatismo bimodal (Rivera et al., 2007; Ahumada y Mercado, 2011; Sellés y Gardeweg, 2017) y es del Pleistoceno-Holoceno, como indican las edades radiométricas de los domos Chanca, volcán Azufre, domos Chac-Inka, volcán Aguilucho, el domo de lava sin nombre en el flanco W del Cerro Apacheta, domo Pabellón, domos Cachimba, Complejo Volcánico Cordón de Inacaliri y volcán Cerro de Inacaliri (Godoy et al., 2022; Rivera et al., 2021; Renzulli et al., 2020; Sellés y Gardeweg, 2017; Urzua et al., 2002).

La cadena secundaria (Unidad de Edificios Volcánicos Altamente Disectados), también muestra un magmatismo bimodal (Rivera et al., 2007; Ahumada y Mercado, 2011, Sellés y Gardeweg, 2017) y es de edad Mioceno Superior – Plioceno como indican las edades radiométricas para Cerro Colorado, Cerro Lailai y Colana Dome.

Las rocas del AIVC se encuentran sobre un sustrato de lavas e ignimbritas de composición intermedia a ácida del Mioceno Superior, como lo indica la edad de 7,5  $\pm$  0,6 Ma (K-Ar en biotita) en el Domo de La Perdiz y la edad de 6,7  $\pm$  0,3 Ma (K-Ar en roca total) en lavas andesítico-basálticas al norte de Pampa Apacheta (Rivera et al. 2021). Estas edades concuerdan con la estimada en el Mapa Geológico de Ollagüe (Ramírez y Huete, 1980).

Recientemente, Godoy et al. (2022) estudió la evolución del volcán Azufre (límite NW del AIVC). El autor postula que las condiciones termobarométricas del Volcán Azufre son similares a las publicadas previamente del cercano Complejo Volcánico Apacheta-Aguilucho (~1050–600 ka) y los domos dacíticos jóvenes (<150 ka) de Chanka, Chac-Inca y Pabellón, lo que sugiere sistemas petrogenéticos comunes. La evolución del volcán Azufre llena el intervalo de tiempo de la actividad volcánica entre el crecimiento del Complejo Volcánico Apacheta-Aguilucho adyacente y el emplazamiento de los jóvenes domos dacíticos que rodean el Campo Geotérmico Cerro Pabellón. Así mismo, los datos geocronológicos del área parecen representar un desplazamiento hacia el NW de la actividad volcánica desde el antiguo Complejo Volcánico Apacheta-Aguilucho, hasta el volcán Azufre y los domos dacíticos más jóvenes. Esto posiblemente revela un sistema magmático activo de larga duración (más de 1 Ma) en los sectores más nororientales de la Cadena Volcánica Azufre-Inacaliri y nuevas limitaciones en la longevidad de las regiones fuente de calor del Campo Geotérmico Cerro Pabellón (Godoy et al., 2022).



Figura 21: Mapa simplificado del Cordón Volcánico Azufre-Inacaliri (AIVC, por sus siglas en inglés). Se detalla la Cadena Principal (Pleistoceno-Holoceno, polígonos blancos), Cadena Secundaria (Mioceno superior- Plioceno, triángulos azules), Fallas principales (líneas amarillas), Pozo de exploración (círculo naranjo), Pozos de producción (círculos rojos) y Pozos de reinyección (círculos azules). Extraído de Rivera et al. (2021).

#### 3.2.3 Tectónica y estructuras

El campo geotérmico de Cerro Pabellón se sitúa en una depresión topográfica de 100 km2 de área, aproximadamente. Esta zona está bien definida por dos fallas principales con buzamientos convergentes y escarpes pronunciados (100–150 m), que forman un graben simétrico, llamado graben Pabelloncito. Esta estructura de orientación NW-SE afecta principalmente a los productos volcánicos del Pleistoceno-Holoceno que están alineados NW-SE (Morata et al, 2021; Rivera et al. 2021) (Fig. 22).

El origen de estas estructuras se explica por una fase extensional local del Plioceno, dentro de un régimen compresional regional relacionado con la subducción oblicua de la Placa de Nazca bajo la Placa

Sudamericana (Norambuena et al., 1998; Rivera et al., 2021; Veloso et al., 2019). Esta fase generó un sistema de fallas normales de rumbo NW que se extiende desde el volcán Azufre en el NW hasta el volcán Inacaliri en el SE. La falla principal NE que delimita el graben fue sellada por el domo dacítico Cerro Pabellón, cuya extrusión fue favorecida por la debilidad estructural relacionada a las fallas normales del graben (Tibaldi et al., 2017).



Figura 22: Mapa geológico resaltando el graben Pabelloncito con orientación NW-SE. Extraído de Taussi et al. (2021).

A partir de la estratigrafía de los pozos geotérmicos, Rivera et al. (2021) propone un modelo estratigráfico-estructural (Fig. 23) que destaca un basamento terciario plegado a modo de anticlinal, que subyace a la estructura extensional graben Pabelloncito. Así mismo, el autor postula que es posible esperar condiciones de buena permeabilidad, asociadas principalmente a las fallas normales que limitan al graben, fallas secundarias internas del graben y la zona nororiental de daño del anticlinal, facilitando el flujo de fluidos en el reservorio del sistema geotérmico, ya que, este está en gran medida delineado con la ubicación de las principales fallas identificadas en los pozos.



Figura 23: Sección transversal geológica, de orientación suroeste (Cerro Lailai) a noreste (Quebrada Perdiz), pasando por los domos de Cachimba en el flanco sur del Cerro Apacheta, Pampa Apacheta y domo Pabellón. Extraído de Rivera et al. (2021).

#### 3.2.4 Geoquímica de fluidos

Giudetti y Tempesti (2021) publicaron la primera data geoquímica de Cerro Pabellón. Este trabajo muestra las concentraciones químicas de salmuera, fracciones de vapor, razón gas/vapor y concentraciones químicas de gases no condensables de los pozos CP-1, CP-1A, CP-2, CP-5, CP-5A, CP-6 (Tabla 6 y 7).

La salmuera es un agua sodio clorurada, ligeramente ácida en condiciones de reservorio (pH entre 5 y 6.2 recalculado mediante software MATCH) y con un TDS de 14-17 g/L. Químicamente comparte características típicas mostradas por otros sistemas de la región: alto contenido de solutos enriquecidos en Ca, álcalis raros y bajo contenido de gases. La salinidad y el notable cambio de oxígeno isotópico señalan un sistema con un tiempo de residencia muy largo y una fuerte interacción con la roca huésped andesítica volcánica.

El geotermómetro de cuarzo muestra una temperatura idéntica a la medida en los pozos, mientras que el Na-K y el CO2 de respuesta lenta indican una temperatura de equilibrio de 280-290 °C, por lo que presumiblemente el sistema está aún más caliente a mayor profundidad (Giudetti y Tempesti, 2021).

Pozo	Fecha	Fracción de Vapor	G/S	рН	Na	K	Ca	Mg	CI	SO4	F	Br	SiO2	в	нсоз	Li	Rb	Cs	Sr	Sb	As	TDS
CP_1	11-06-2010	0.21	0.54	6.89	5182	871	543	0.17	10066	22	10.9	10.4	531	273	34	59	9.5	32	13.4	9.5	71	16769
CP_1A	05-07-2017	0.36	0.6	6.95	4452	729	538	0.36	8214	28	0.5	7.5	429	293	51	50	6.4	26	12.8	1.8	79	14146
CP_2	10-12-2010	0.32	0.61	7.12	3498	666	597	0.81	6808	33	11.5	6.5	362	258	67	31	3	22	10.9	1.6	65	11778
CP_5	11-06-2016	0.48	0.87	6.74	4343	638	528	0.04	7447	29	0.7	6.5	276	265	48	34	4.3	20	8.3	1.7	34	13095
CP_5A	26-06-2016	0.33	0.38	6.84	4724	793	645	0.13	9045	32	0.8	7.7	363	312	46	50	6.3	21	12.1	2.1	44	15385
CP_6	04-12-2017	0.21	0.6	6.82	5668	1125	541	0.21	8986	27	1.5	11.7	574	343	48	62	9.5	32	13.4	2.9	84	16569

Tabla 6: Composición de salmuera separada en weirbox. Extraído de Giudetti y Tempesti (2021).

Tabla 7: Análisis de fase gaseosa. Extraído de Giudetti y Tempesti (2021).

WELL	CF	<u>'_1</u>	CP1A	CP2	CP5	CP5	CP5
Samping Date	10/06/2010	11/06/2010	05/07/2017	10/12/2010	09/06/2016	09/06/2016	11/06/2016
g/s (wt %)	0.	0.54		0.61		0.87	
CO2	2.18E+00	2.18E+00	2.37E+00	2.45E+00	3.51E+00	3.52E+00	3.52E+00
H2S	6.01E-03	8.71E-03	6.09E-03	5.57E-03	8.14E-03	7.38E-03	6.43E-03
CH4	bdi	bdi	1.22E-03	bdl	3.70E-03	3.69E-03	bd
H2	bdi	bdi	2.19E-03	2.53E-03	6.66E-03	5.90E-03	5.00E-03
N/2	2.71E-02	3.69E-02	1.14E-01	6.00E-02	4.96E-02	3.58E-02	3.28E-02
co	4.45E-06	4.92E-06	1.05E-05	5.06E-06	1.85E-05	1.73E-05	1.79E-05
He	2.89E-05	2.90E-05	9.99E-05	4.30E-05	3.70E-05	3.32E-05	5.71E-05
Аг	1.35E-03	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Water	9.96E+02	9.96E+02	9.95E+02	9.95E+02	9.93E+02	9.93E+02	9.93E+02

#### 3.2.5 Modelo conceptual

Maza et al. (2018 y 2021) postula un modelo conceptual esquematizado en la Fig. 24, en donde fluidos magmáticos interactúan con fluidos de origen meteórico, generando alteraciones hidrotermales en profundidad y fumarolas en superficie, específicamente en el Complejo Volcánico Apacheta-Aguilucho. Se identificó tres alteraciones hidrotermales principales en el sistema: argílica, sub-propilítica, y propilítica. En la zona argílica (intervalo 175-360 m en CP-1) se observa una alteración pervasiva dominada por esmectita reemplazando fenocristales y masa fundamental, asociada con hematita, zeolitas, calcita, sílice y cuarzo. Las esmectitas poseen una composición montmorillonítica, principalmente. Bajo los 345 m de profundidad aproximadamente, esta esmectita es reemplazada por la asociación illita-esmectita (I-S). En la zona sub-propilítica (intervalo 360-420 m en CP-1) dominan las capas mixtas de I-S, clorita-esmectita (C-S), corrensita, clorita-corrensita (C-Cor) y clorita, plagioclasa-Na, cuarzo, calcita, hematita, estilbita y laumontita. En este intervalo se tiene una evolución composicional de la serie I-S con la profundidad; a mayor profundidad mayor porcentaje de capas de illita. La zona propilítica (intervalo 420-825 m en CP-1) posee illita y clorita como principales filosilicatos, asociados con capas mixtas de C-Cor, epidota, plagioclasa-Na, adularia, cuarzo, calcita, pirita, calcopirita y titanita.

Por otro lado, Maza et al (2021a) plantea que la ubicación de fumarolas y suelos calientes fuera del campo geotérmico Cerro Pabellón, flujos de CO2 en la parte NW del graben Pabelloncito y las áreas de alteración fósil en los flancos del complejo volcánico Apacheta-Aguilucho, así como en la parte SE del graben, asociados a la complejo volcánico Cordón de Inacaliri, muestran que el ascenso y circulación de fluidos hidrotermales hacia la superficie está controlada principalmente por discontinuidades estructurales (Morata et al., 2021; Taussi et al., 2019; Taussi et al., 2021). En la zona de fumarolas, las anomalías térmicas están orientadas a lo largo de dos direcciones principales: i) NW-SE, en concordancia con la dirección principal del graben, y ii) NE-SW como estructuras secundarias (Fig. 24b). De hecho, la zona activa con fumarolas, la zona fósil y la zona de fracturas rellenas estudiadas por Maza et al. (2021a), tienen también una orientación espacial coincidente con los lineamientos NW-SE y NE-SW antes mencionados.

Así mismo, Baccarin et al. (2021) presentó un modelo geotérmico 3D incluyendo unidades geológicas, alteraciones hidrotermales, medicones P-T de pozos y geofísica (MT). Del modelo se obtiene una estimación del volumen y forma del reservorio geotérmico. También se observa que la circulación de fluidos se aloja principalmente en el graben, mientras que, fuera de él, hacia el este, se profundiza bruscamente. Este modelo también resalta la forma abombada que posee la superficie de la alteración propilítica hacia el pozo CP-1 y domo Cerro Pabellón, al igual que las isotermas. Sin embargo, hacia el oeste el modelo está menos restringido, debido a la falta de pozos cerca del Complejo Volcánico Apacheta-Aguilucho.



Figura 24: Modelo conceptual del sistema geotermal Cerro Pabellón. (A) Perfil SW-NE simplificado mostrando isotermas y curvas de isoresistividad. Datos extraídos de Urzua et al. (2002). Se muestran los fluidos magmáticos ascendentes desde una profundidad definida por Gorini et al. (2018), que pueden seguir dos caminos: un ascenso directo hacia las fumarolas como fluidos ácidos, o una interacción con el acuífero generando fluidos de mayor pH y mayor razón HCO3-/SO42-. Las facies de alteración hidrotermal van acordes a lo expuesto por Maza et al. (2018). Se muestran principales estructuras mapeadas por Ahumada y Mercado (2011), y principales litologías. (B) Perfil esquemático de los lineamientos secundarios de rumbo NE-SW interceptados por estructuras principales de rumbo NW-SE, los cuales controlan la circulación de fluidos en la zona activa del Volcán Apacheta. Modificado después de Urzúa et al. (2002), Maza et al. (2018) y Tussi et al (2019a). Extraído de Maza et al. (2021a).



Figura 25: Vista 3D del modelo térmico con foco en algunas isotermas en el área del pozo. La línea punteada verde (TopP) conecta la parte superior de la facies de alteración propilítica con los pozos. Al fondo el Complejo Volcánico Apacheta-Aguilucho. Extraído de Baccarin et al. (2021).

# **Capítulo 4**

## Metodología

En este trabajo de investigación se realizaron campañas de muestreo de las fases sólidas, líquidas y gaseosas de la central geotérmica Cerro Pabellón, para estudiar la composición química de los fluidos geotérmicos y mineralogía de las incrustaciones. Se utilizaron análisis químicos de salmuera de producción/reinyección, condensado de vapor y minerales de *scaling* junto con modelos geoquímicos para identificar los principales procesos químicos que conducen al fenómeno de scaling observado.

#### 4.1 Muestreo en terreno

#### 4.1.1 Fases sólidas

Las fases sólidas precipitadas a partir del enfriamiento de la salmuera geotérmica se muestrearon a través de cupones cupones-testigo (placas de metal de 76,2 x 12,7 x 1,6 mm), que han sido ampliamente utilizados en la industria del petróleo y geotermia para caracterizar incrustación y corrosión (Fig. 26). Los cupones destinados para medir incrustación son de material acero inoxidable 316L, mientras que los cupones para medir corrosión son de acero al carbono C1010.





Figura 26: A) Cuponera atornillada al portacupón lista para inserción en tubería. B) Puntos de inserción de portacupones en líneas de salmuera de producción y reinyección ("condensada" en la foto).

Los cupones de acero inoxidable 316L analizados fueron expuestos por 15 días a la salmuera de producción y reinyección (pre y post ORC preheaters), por donde pasa toda la fase líquida separada de los pozos de producción (Fig. 27A).



Figura 27: Esquema simplificado que representa la ubicación de los puntos de muestreo de scaling (estrellas amarillas) en la central geotérmica Cerro Pabellón. (A) Muestra las ubicaciones de los cupones antes de los preheaters (Coupon BP) y después de los preheaters (Coupon AP). (B) Esquema funcional de un solo preheater. Se agregan las temperaturas aproximadas de un enfriamiento conductivo lineal de la salmuera de producción a través de cada paso del preheater.

Adicionalmente, personal de O&M de GDN recolectaron muestras sólidas en las distintas actividades de limpieza de los preheaters. Específicamente, se muestrearon los sólidos incrustados y depositados en cada uno de los cuatro pasos de los preheaters para posterior análisis en laboratorio (Fig. 27B).



Figura 28: Abertura de preheater para limpieza de material sólido incrustado y depositado. Fotografía de Germain Rivera.

Las muestras de incrustación provenientes de las actividades de limpieza (Fig. 28) junto a los cupones-testigo se analizaron mediante las técnicas analíticas descritas en el apartado 4.2.1. Los cupones fueron provistos por GDN y son correspondientes al monitoreo de incrustación y corrosión realizado el año 2020.

#### 4.1.2 Fases líquidas

El muestreo se llevó a cabo en la línea de salmuera de producción (antes de ORC), la línea de reinyección de salmuera (después de ORC) y la línea de vapor (antes de ORC) (Fig. 29).



Figura 29: Ubicación de puntos de muestreo de salmuera de producción unidad OEC1, vapor unidad OEC1 y salmuera de reinyección. Imagen de Google Earth.

Para el muestreo de salmueras y vapor condensado se conectó al punto auxiliar de las líneas un condensador de GDN para disminuir la temperatura de la muestra y evitar la ebullición al muestrear (Fig. 30).



Figura 30: Montaje de condensador para muestreo químico de salmueras y vapor. Fotografía propia.

La temperatura, el pH y la alcalinidad total se determinaron in situ. La alcalinidad total se midió por titulación con HCl ultrapuro 0,1 M.

Para las determinaciones de aniones, cationes, metales traza y amoníaco, una muestra de agua filtrada  $(0,45 \ \mu m)$  y dos filtradas-acidificadas (con HNO3 y con HCl, respectivamente) se recolectaron en botellas de polietileno de 500 ml.

Para la determinación de H2S se recogió muestra en un frasco de polietileno de 250 ml y se estabilizó con 50 ml de solución de acetato de zinc.

Para la determinación del contenido de sílice, se diluyeron 5 ml de muestra en una botella de polietileno de 100 ml llena con agua Milli-Q.

Se estabilizó una alícuota con una solución de HNO3/H2O2 para análisis de As y Sb.

#### 4.1.3 Fases gaseosas

Los gases no condensables se midieron directamente de las líneas de vapor de cada unidad de separación de la central (F, J y C) (Fig. 31). De los puntos de muestreos respectivos, se utilizó una manguera especial de vapor conectada a un condensador, que a su vez conectaba a un separador de fases gas-líquido. Finalmente, desde el separador de fases, se conectó una botella Giggenbach con 70 ml de hidróxido de sodio 4M en su interior para disolver y almacenar las fases gaseosas y analizarlas en el laboratorio.



Figura 31: Montaje de muestreo para gases no condensables y medición razón gas/vapor. Fotografía propia.

Así mismo, en cada muestreo se realizaron mediciones de la razón gas/vapor para determinar la proporción de vapor de agua/GNC que contienen las líneas de vapor de la central. Tanto para medir gases no condensables y razón gas/vapor, se utilizó el equipo de muestreo de gases de GDN (Fig. 32).



Figura 32: Diagrama del equipo de muestreo de gases. Extraído de documento interno EGP.

#### 4.2 Métodos analíticos

#### 4.2.1 Fases sólidas

a) Fluorescencia de rayos-X (FRX-EDX)

Para determinar el quimismo de los minerales precipitados se utilizó la técnica FRX-EDX con el equipo Shimadzu EDX-720 con tubo Rh y colimador de 1 mm, que permite obtener un análisis semicuantitativo de aquellos elementos presentes en las muestras sólidas, en contenidos >0.1% en peso, como también, de elementos presentes en concentraciones de algunas ppm. b) Difracción de rayos-X (DRX)

El estudio mineralógico de las fases sólidas precipitadas se realizó mediante un difractómetro D2-Phaser Bruker equipado con un tubo Co-K $\alpha$  (1.78897Å), trabajando a 30kV/10mA entre 2° y 80° ángulos 2 $\theta$  (tamaño de paso: 0.006; tiempo de paso: 0.75s). Las muestras en cupones-testigos fueron analizadas por un difractómetro Bruker D8 Advance con tubo Cu-K $\alpha$  (1.5406Å), trabajando a 40kV/30mA entre 2° y 80° ángulos 2 $\theta$  (tamaño de paso: 0,02; tiempo de paso: 0.5s). Los difractogramas generados se identificaron utilizando el software Diffrac.EVA V5.2, con las bases de datos ICDD PDF2 y COD 2013 y el software HighScore con la base de datos ICDD PDF.

#### c) Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para analizar con detalle las morfologías, texturas y composición química puntual de las muestras de scaling se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés: *Scanning Electron Microscope*). El equipo empleado fue un FEI Quanta 250 equipado con los detectores electrón secundario (SE), electrón por retrodispersión (BSE) y espectrometría de energía dispersiva de rayos-X (EDS).

#### 4.2.2 Fases líquidas

Las concentraciones de aniones se determinaron por cromatografía iónica (Thermo Scientific Dionex ICS-2100). Las concentraciones de cationes y sílice se midieron mediante espectrofotometría de absorción atómica (PerkinElmer PinAAcle 900F). Las concentraciones de elementos traza se determinaron mediante espectometría de masa cuadrupolo con fuente de plasma de acoplamiento inductivo y celda de colisión (Thermo iCAP Q).

#### 4.2.3 Fases gaseosas

Los gases no condensables se analizaron mediante cromatografía de gas. Mientras que los gases condensables  $CO_2$  y  $H_2S$  se analizaron mediante titulación potenciométrica neutralizadora y titulación volumétrica iodométrica, respectivamente.

Los análisis XRD de cupones se realizaron en el Departamento de Física de la Universidad de Chile. Todos los otros análisis se realizaron en los laboratorios del Centro de Excelencia en Geotermia de Los Andes (CEGA), Departamento de Geología de la Universidad de Chile.

#### 4.3 Modelamiento geoquímico

El modelamiento geoquímico se realizó mediante los softwares PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 2013) y The Geochemist's Workbench GWB (Bethke, 2007). Se utilizaron los análisis geoquímicos de salmuera de producción, vapor condensado, salmuera de reinyección y análisis mineralógicos de las fases de incrustación para desarrollar un modelo capaz de replicar las condiciones geoquímicas del *scaling* observado en la central Cerro Pabellón.

PHREEQC es un software libre desarrollado por la USGS (Servicio Geológico de los Estados Unidos), de modelamiento geoquímico y procesos de transporte, que ha sido ampliamente utilizado en diversas investigaciones aplicadas a ambientes hidrogeoquímicos. El programa está basado en el equilibrio químico de soluciones acuosas interactuando con minerales, gases, soluciones sólidas, adsorción y, además, está configurado para modelar reacciones cinéticamente controladas. Para calcular las actividades de los solutos, PHREEQC utiliza ecuaciones de asociación-iónica, Debye Hückel, Pitzer o SIT (Teoría de Interacción de Iones Específicos), para evaluar la no idealidad de las soluciones acuosas (Parkhurst & Appelo, 2013).

The Geochemist's Workbench (GWB) es un software desarrollado por la empresa Aqueous Solutions LLC, que reúne los programas SpecE8, GSS, Rxn, Act2, Tact, Gtplot, React, Phase2, P2plot, X1t, X2t, Xtplot y TEdit. Este potente software permite realizar desde simples modelos de especiación hasta modelos de transporte de reactivos en 2D, incluyendo opciones para realizar diagramas, gráficos y mapas. Al igual que PHREEQC, GWB posee diversas opciones para el cálculo de actividades de solutos y una lista de base de datos termodinámicas, que pueden ser fácilmente modificadas por conveniencia para el usuario, con el programa TEdit.

Dado que la principal incrustación generada en la central Cerro Pabellón se produce en el *preheater*, donde se intercambia calor entre la salmuera geotérmica y el isopentano, por lo tanto, el principal proceso a modelar es el enfriamiento conductivo del fluido geotérmico a lo largo del *preheater*.

Las actividades de solutos se calcularon utilizando la ecuación extendida de Debye Hückel para PHREEQC y la ecuación B-dot para GWB, debido al TDS de 14–17 g/L (Giudetti & Tempesti, 2021) y fuerza iónica de 0.37 molal que posee en promedio la salmuera geotérmica de la central Cerro Pabellón.

La estrategia del modelamiento fue revisar y evaluar tres bases de datos termodinámicas para identificar cuál es la más apropiada para representar los procesos y evidencias de las incrustaciones reconocidas: Llnl (Delany & Lundeen, 1991), Soltherm (Reed, 1982) en formato PHREEQC (Alsemgeest et al., 2021) y Thermoddem (Blanc et al., 2012). Luego, se simularon diferentes escenarios operacionales de la central para evaluar la tendencia a precipitar de las diferentes fases sólidas.

# **Capítulo 5**

# **Resultados**

### 5.1 Mineralogía y química total de las incrustaciones

Se analizaron 8 muestras de incrustación provenientes de las actividades de limpieza del *piping* de la central y 2 muestras de cupones de incrustación (Tabla 8).

N°	Fecha	ID muestra	Ubicación
1	26-08-2020	TE5_CW1	Entrada preheater CW-OEC1
2	06-08-2020	E6_CCW2	Entrada preheater CCW-OEC2
3	02-07-2020	P1_CW2	Paso 1 ORC
4	02-07-2020	P2_CW2	Paso 2 ORC
5	02-07-2020	P3_CW2	Paso 3 ORC
6	02-07-2020	P4_CW2	Paso 4 ORC
7	16-09-2020	S1_R7	Filtro de reinyección
8	21-09-2020	S1_R8	Filtro de reinyección
9	20-05-2020	Cupon BP	Salmuera producción (antes ORC)
10	20-05-2020	Cupon AP	Salmuera reinyección (después ORC)

Tabla 8: Resumen de muestras de incrustación analizadas.

Los resultados de estos análisis se presentan a continuación.

#### 5.1.1 Entradas de preheaters

Las muestras TE5\_CW1 y E6\_CCW2 (entradas de los *preheater* de OEC1 y OEC2) son agregados de partículas predominantemente de color gris oscuro y tonos rojos. La Fig. 33 muestra sus difractogramas y mineralogía asociada a los *peaks* del difractograma.

En la muestra TE5\_CW1 predomina el ópalo-A acompañado por halita y en menor proporción hematita. Se identificaron fases detríticas como cuarzo, plagioclasa y posiblemente esmectita.

La muestra E6\_CCW2 presenta una mineralogía similar a TE5\_CW1, consistente en ópalo-A y halita acompañada de fluorita y en menor proporción hematita. Además, nuevamente se identificaron fases detríticas como cuarzo y plagioclasa.



Figura 33: Mineralogía de las muestras TE5\_CW1 y E6\_CCW2. Opal-A: ópalo-A; Hal: halita; Fl: fluorita; Hem: hematita; Qz: cuarzo; Pl: plagioclasa; Sm: esmectita.

La química total de las muestras TE5\_CW1 y E6\_CCW2 se condice con la mineralogía identificada (Tabla 9). Sin embargo, destacan bajas concentraciones de metales, e.g. Sb, Pb, Zn, Cu, As, Mn, Mo, Ag, entre otros, cuyas mineralogías asociadas no fueron identificadas mediante DRX. Cabe

resaltar que los elementos Na y F están fuera de los elementos detectables por la metodología de FRX-EDX.

Tabla 9: Química total de las incrustaciones en las entradas de los preheaters unidades OEC1 y OEC2. Valores corresponden a porcentaje elemental. Texto n.d. corresponde a analito no detectado en la muestra específica.

Muestra/Analito	TE5_CW1	E6_CCW2
Si	72.15	71.81
Al	13.67	12.05
K	5.38	4.97
Ca	4.13	5.8
Fe	2.21	2.14
Cs	0.83	1.07
S	0.34	0.6
Sb	0.09	n.d.
Pb	0.22	0.15
Rb	0.16	0.19
Sr	0.28	0.28
Zn	0.16	0.13
Cu	0.11	0.08
Y	n.d.	0.01
As	0.1	0.21
Mn	0.16	0.12
Мо	0.02	n.d.
Cr	n.d.	0.35
Ag	n.d.	0.06

#### 5.1.2 Preheaters

Los difractogramas y *peaks* de minerales correspondientes a las fases sólidas muestreadas en cada paso del *preheater* CW OEC2 se pueden ver en la Fig. 34.

La muestra del paso 1 corresponde a agregados de partículas de 1 a 5 cm de color gris y con laminaciones observables en los cortes transversales. Mineralógicamente consiste principalmente en ópalo-A identificado por el ancho característico de su *peak* principal ubicado a 26.5°. Esta fase de sílice amorfa se acompaña de fases detríticas de cuarzo y plagioclasa en menor medida y esmectita y heulandita como minerales traza.

La muestra del paso 2 posee un aspecto macroscópico muy similar a la muestra del paso 1con tonos grises oscuros. Presenta la misma mineralogía y proporciones minerales que la muestra del paso 1, dominando el ópalo-A y acompañado en menor medida por fases detríticas de cuarzo, plagioclasa, esmectita y heulandita, como se mencionó anteriormente.



Figura 34: Mineralogía de las muestras de cada paso del *preheater* CW OEC2. Opal-A: ópalo-A; Heul: heulandita; Pl: plagioclasa; Qz: cuarzo; Sm: esmectita; Stbn: estibina.

La muestra del paso 3 corresponde a partículas de color rojizo-anarajando con tonos oscuros y claros. Mineralógicamente, al igual que las muestras de los pasos 1 y 2, consta principalmente de ópalo-A, pero la estibina aparece como una nueva fase identificada. Asimismo, en menor medida, se encontraron fases detríticas de cuarzo y plagioclasa y, como minerales traza, esmectita y heulandita.

La muestra del paso 4 presenta aspecto macroscópico y mineralogía muy similar al paso 3, con las mismas fases detríticas y minerales traza. Se identificaron sílice amorfa, estibina, cuarzo, plagioclasa, esmectita y heulandita.

La química total de estas muestras se condice de buena forma con la mineralogía identificada, confirmando el predominio de sílice (ópalo-A), fases aluminosílicatadas y estibina en los pasos 3 y 4. Sin embargo, nuevamente, algunos elementos con concentraciones trazas no se logran apreciar en la DRX.

Tabla 10: Química total de las incrustaciones en los diferentes pasos de los preheaters de la unidad OEC2. Valores corresponden a porcentaje elemental. Texto n.d. corresponde a analito no detectado en la muestra específica.

Muestra/Analito	P1_CW2	P2_CW2	P3_CW2	P4_CW2
Si	84.33	85.46	70.59	76.49
Al	8.28	7.46	3.22	2.64
K	2.75	2.59	0.71	0.59
Ca	1.7	1.74	n.d.	n.d.
Fe	1.02	1.02	0.99	1.5
Cs	0.64	0.62	0.16	0.12
S	0.47	0.33	5.33	3.72
Sb	0.32	0.31	17.78	13.38
Pb	0.14	0.13	0.1	0.12
Rb	0.09	0.1	0.02	n.d.
Sr	0.09	0.1	n.d.	n.d.
Zn	0.09	0.07	n.d.	0.12
Cu	0.09	0.07	0.06	0.07
Y	0.01	n.d.	n.d.	n.d.
Tl	n.d.	n.d.	0.49	0.38
As	n.d.	n.d.	0.46	0.73
Mn	n.d.	n.d.	0.06	0.08
Ir	n.d.	n.d.	0.05	0.07

#### 5.1.3 Filtros de reinyección

La Fig. 35 muestra los difractogramas y mineralogía de las incrustaciones en los filtros de reinyección.

La muestra S1\_R7 corresponde a material homogéneo de color gris claro y de baja dureza (dureza 2 aprox. en escala de Mohs). Esta presenta ópalo-A como fase dominante acompañado de halita. La intensidad del peak principal del ópalo-A es compatible con la proporción de Si (97%) (Tabla 11). Cabe destacar que en el análisis de FRX falta las concentraciones de Cl y Na, elementos no detectables por la técnica de FRX, como se mencionó anteriormente.

La muestra S1\_R8 corresponde a un agregado de partículas predominantemente de color gris oscuro y partículas de menor tamaño de color blanco y rojizo. Esta muestra presenta diferencias de fases minerales con respecto a las demás muestras analizadas. Sigue dominando el ópalo-A, pero se encuentra acompañado por magnetita, pirita y en menor proporción estibina. Además, se reconocen fases detríticas como cuarzo y plagioclasa. Los análisis de FRX son compatibles con la mineralogía identificada (Tabla 11).



Figura 35: Mineralogía identificada de la muestra S1\_R8 por DRX. Opal-A: ópalo-A; Hal: halita; Mag: magnetita; Py: pirita; Stbn: estibina; Qz: cuarzo; Pl: plagioclasa; Sm: esmectita.

Muestra/Analito	S1_R7	S1_R8
Si	97.14	69.9
Al	n.d.	7.26
K	0.56	2.59
Ca	0.86	0.83
Fe	0.12	9.62
Cs	n.d.	0.46
S	0.34	5.01
Sb	0.95	2.69
Pb	n.d.	0.13
Rb	0.02	0.15
Sr	0.02	0.23
Zn	n.d.	0.08
Cu	n.d.	0.08
Y	n.d.	0.01
Tl	n.d.	n.d.
As	n.d.	0.79
Mn	n.d.	0.11
Ir	n.d.	n.d.
Мо	n.d.	n.d.
Cr	n.d.	n.d.
Ag	n.d.	0.04
Re	n.d.	0.05

Tabla 11: Química total de las incrustaciones en los filtros de reinyección. Valores corresponden a porcentaje elemental. Texto n.d. corresponde a analito no detectado en la muestra específica.

#### 5.1.4 Cupones

La mineralogía identificada en los cupones se muestra en la Fig. 36. Las fases reconocidas en el cupón antes de los preheaters (Cupón BP; temperatura de salmuera 155°C) fueron ópalo-A, mordenita y halita. En el cupón después de los preheaters (Cupón AP; temperatura de salmuera 90°C) se reconoció estibina y halita.



Figura 36: Mineralogía identificada de la muestra cupón BP y cupón AP. Opal-A: ópalo-A; Hl: halita; Mor: Mordenita; Stbn: estibina.

La mineralogía se condice con la química total de las muestras (Tabla 12), dada la alta concentración de Si (64%) correspondiente a ópalo, Cl (7%) de halita y Al (14%), K (5%) y Ca (4%) que se asocian a la zeolita mordenita. Así mismo, se tienen bajas concentraciones de S (0.23%) y otros metales cuyas fases asociadas no se lograron identificar con DRX.

Respecto al cupón AP, el Sb (48%) y S (34%) son los principales elementos detectados, seguidos de Cl (9%), As (2%) y Si (2%). Lo que sugiere un correcto análisis al identificar estibina y halita, aunque dada las bajas concentraciones de As y Si, se pudiese estar enmascarando la identificación de ópalo-A y sulfuro de As en el DRX.

Muestra	Cupón BP	Cupón AP
Ubicación	Salmuera	Salmuera
	Producción	Reinyección
Si	64.91	2.21
Al	14.66	n.d.
Cl	7.98	9.97
K	5.49	n.d.
Ca	4.37	n.d.
Fe	1.16	0.18
S	0.23	34.27
Sb	n.d.	48.34
As	n.d.	2.12
Cs	0.83	n.d.
Mn	0.08	n.d.
Cr	0.07	n.d.
Sr	0.06	n.d.
Zn	0.06	n.d.
Cu	0.05	n.d.
Rb	0.04	n.d.
Ni	0.02	n.d.
Pb	n.d.	0.14
Os	n.d.	0.07
T1	n.d.	2.70

Tabla 12: Química total de la incrustación en cupones-testigos. Valores corresponden a porcentaje elemental. Texto n.d. corresponde a analito no detectado en la muestra específica.

#### 5.2 Morfologías, texturas y química puntual

#### 5.2.1 Incrustaciones en preheaters

Las muestras de cada paso del *preheater* CW OEC2 fueron analizadas mediante Microscopio Electrónico de Barrido. Estas muestras fueron seleccionadas debido a la conservación de sus estructuras visibles a macroescala.

Muestra: P1\_CW2

Ubicación: Paso 1 preheater CW OEC2

Temperatura aproximada de salmuera en el Paso 1: 155°C - 138°C



Figura 37: Muestra P1\_CW2, correspondiente al Paso 1 del preheater CW OEC2.

A simple vista, la muestra de incrustación del Paso 1 del *preheater* (Fig. 37) presenta diferencias texturales y de coloración. En la Fig. 38 se puede observar mayor detalle de la diferencia textural que presenta internamente el precipitado sólido del Paso 1 del *preheater*. En esta misma figura, las zonas de análisis SEM-EDX revelan principalmente composiciones altas en Si y O. Y, además, variación en el contenido de Al y K; la zona texturalmente más masiva posee mayor porcentaje atómico de Al (3.01%) y K (1.17%), en comparación con las otras zonas texturalmente más porosas de la muestra (Tabla 13).



Figura 38: Fotografía SEM de la muestra P1\_CW2 con la ubicación de las zonas seleccionadas para análisis SEM-EDX.

Tabla 13: Análisis SEM-EDX de la muestra P1\_CW2. Zonas específicas de análisis corresponden a las mostradas en Fig. 38.

Elemento	Spectrum 1 %Atómico	Spectrum 3 %Atómico	Spectrum 4 %Atómico
С	-	-	6.36
Na	1.16	0.6	0.4
Al	3.01	0.98	0.71
Si	29.26	31.57	26.08
S	-	0.17	-
Cl	-	0.24	-
K	1.17	0.39	0.2
Ca	0.6	0.23	-
0	64.8	65.83	66.24

La Fig. 39 muestra con mayor claridad el contraste textural del material precipitado, apreciándose una fase porosa y otra masiva homogénea.



Figura 39: Fotografía SEM de la muestra P1\_CW2. Imagen centrada en la diferencia textural dentro de la muestra de incrustación.

La zona porosa posee una química predominantemente alta en Si (16.62 %), O (65.96 %) y una importante concentración de C (15.41 %). En contraste, la fase masiva posee mayor concentración de Si (27 %), Al (3.77), K (1.55), y Na (1.02). (Fig. 40 y Tabla 14).



Figura 40: Fotografía SEM de la muestra P1\_CW2 con la ubicación de las zonas seleccionadas para análisis SEM-EDX.

Tabla 14: Análisis SEM-EDX de la muestra P1\_CW2. Zonas específicas de análisis corresponden a las mostradas en Fig. 40.

Elemento	Spectrum 1 %Atómico	Spectrum 3 %Atómico
С	-	15.41
Na	1.02	0.31
Al	3.77	0.68
Si	27.5	16.62
Р	0.5	0.5
S	0.23	0.23
Cl	-	0.12
Κ	1.55	0.34
Ca	0.77	0.4
Fe	-	0.17
0	64.65	65.96

Muestra: P2\_CW2

Ubicación: Paso 2 preheater CW OEC2

Temperatura aproximada de salmuera en el Paso 2: 138°C - 122°C



Figura 41: Fotografía SEM de la muestra P2\_CW2. Imagen centrada en la diferencia textural dentro de la muestra de incrustación.

A menor escala, la fase porosa se ve como un agregado de partículas esféricas bien definidas, algunas aglomeradas y concéntricas, otras en contacto entre sí (Fig. 42). Los análisis SEM-EDX evidenciaron que las partículas esféricas son precipitados de sílice (Tabla 15) con menor porcentaje de Al (1.23%). Además, junto a las partículas de sílice, se observaron distintas partículas angulosas, cuyo análisis químico revela altos contenidos de Fe y C. La proporción de estos elementos indica que corresponden a fragmentos de acero inoxidable asociado al *piping* de la central geotérmica.



Figura 42: Fotografía SEM de la muestra P2\_CW2 con la ubicación de las zonas seleccionadas para análisis SEM-EDX.

Tabla 15: Análisis SEM-EDX de la muestra P2\_CW2. Zonas específicas de análisis corresponden a las mostradas en Fig. 42.

Elemento	Spectrum 1 %Atómico	Spectrum 2 %Atómico
С	-	6.27
Al	1.23	-
Si	32.05	5.62
K	0.51	-
Fe	-	32.16
0	66.21	55.95

#### Muestra: P3\_CW2

#### Ubicación: Paso 3 preheater CW OEC2

#### Temperatura aproximada de salmuera en el Paso 3: 122°C - 107°C

En el Paso 3 del *preheater* se logró observar nuevamente el agregado de partículas esféricas de textura botroidal. Junto a la fase mencionada, se identificaron partículas y agregado de partículas de menor tamaño que las esféricas, con una química relativa de mayor peso atómico, evidenciado por el detector BSED del SEM (Fig. 33).



Figura 43: Fotografía SEM de la muestra P3\_CW2.
Mediante análisis SEM-EDX y sumado a los resultados DRX, se reconoce la fase de textura botroidal como sílice y la fase de textura acicular como estibina, debido a sus concentraciones de S y Sb (Fig. 44 y Tabla 16).



Figura 44: Fotografía SEM de la muestra P3\_CW2 con la ubicación de las zonas seleccionadas para análisis SEM-EDX.

Tabla 16: Análisis SEM-EDX de la muestra P3\_CW2. Zonas específicas de análisis corresponden a las mostradas en Fig. 44.

Elemento	Spectrum 2 %Atómico	Spectrum 3 % Atómico
Si	22.35	33.33
S	1.01	-
Sb	11.56	-
0	65.08	66.67

#### Muestra: P4\_CW2

#### Ubicación: Paso 4 preheater CW OEC2

#### Temperatura aproximada de salmuera en el Paso 4: 107°C - 90°C

La fase acicular, además de alto porcentaje de Sb, presenta concentraciones de As, como también revelaron los análisis FRX-EDX (apartado 5.1.2) de las muestras sólidas correspondiente a las incrustaciones en los Pasos 3 y 4 del *preheater* CW OEC2. Junto con las fases de sílice botroidal y fases aciculares de sulfuros de Sb y As, se observaron fases de mucho menor tamaño que las anteriores, de textura granular, cuya química es un poco más compleja. Esta posee concentraciones altas de Ca, C y Si y en menor cantidad Al, Fe, Mg y Na (Fig. 45 y Tabla 17).



Figura 45: Fotografía SEM de la muestra P4\_CW2 con la ubicación de las zonas seleccionadas para análisis SEM-EDX.

Tabla 17: Análisis SEM-EDX de la muestra P4\_CW2. Zonas específicas de análisis corresponden a las mostradas en Fig. 45.

Elemento	Spectrum 1 % Atómico	Spectrum 5 % Atómico
С	7.54	9.84

Na	-	0.74
Mg	-	0.78
Al	-	5.5
Si	4.11	8.73
S	11.44	-
Ca	-	10.69
As	0.3	-
Sb	7.41	-
Fe	-	3.24
0	69.2	60.47

#### 5.2.2 Incrustaciones en cupones

#### Muestra: Cupón BP

Ubicación: Línea salmuera de producción

Temperatura aproximada de salmuera en punto de inserción cupón: 155°C

Tiempo de exposición del cupón: 15 días



Figura 46: Fotografía SEM de la muestra Cupón BP con la ubicación de la zona seleccionada para análisis SEM-EDX.

Element	Spectrum 4		
	%Atómico		
С	12.84		
Na	2.73		
Al	2.83		
Si	15.43		
Cl	1.51		
K	0.77		
Ca	0.59		
Fe	0.09		
0	63.22		

Tabla 18: Análisis SEM-EDX de la muestra Cupón BP. Zona específica de análisis corresponde a la mostrada en Fig. 46.

La muestra Cupón BP representa todo el material sólido incrustado en condiciones de un flujo de salmuera de aproximadamente 1360 ton/hr a 155°C. Estas condiciones corresponden a la línea de salmuera común de producción, que reúne las salmueras separadas de la fase vapor de cada uno de los pozos de producción.

La Fig. 46 revela la textura de flujo que posee el precipitado sobre el cupón de acero. El análisis químico semicuantitativo (Tabla 18) muestra que el material precipitado corresponde principalmente a Si (15.43%), O (63.22%), C (12.84), Al (2.83), Na (2.73) y Cl (1.51%).

La Fig. 47 y Tabla 19 revelan que, dentro del material de incrustación del cupón, se diferencian claramente minerales de hábito cúbico, con algunas texturas de disolución en sus caras y/o vértices que corresponden a halita (porcentaje atómico de Na y Cl muy cercano a 1:1).



Figura 47: Fotografía SEM de la muestra Cupón BP con la ubicación de la zona seleccionada para análisis SEM-EDX.

Tabla 19: Análisis SEM-EDX de la muestra Cupón BP. Zona específica de análisis corresponde a la mostrada en Fig. 47.

Element	Spectrum 1 %Atómico
Na	39.46
Si	0.26
Cl	38.87
K	0.58
Fe	0.14
0	20.69

A menor escala, también se aprecian minerales cúbicos con composiciones químicas altas en Na y Cl, pero también con elevados porcentajes de C (15%) (Fig. 48 y Tabla 20).



Figura 48: Fotografía SEM de la muestra Cupón BP con la ubicación de las zonas seleccionadas para análisis SEM-EDX.

Tabla 20: Análisis SEM-EDX de la muestra Cupón BP. Zonas específicas de análisis corresponden a las mostradas en Fig. 48.

Elemento	Spectrum 1 %Atómico	Spectrum 5 %Atómico
С	15.27	-
Na	15.8	2.12
Al	1.26	4.09
Si	5.48	26.13
Cl	9.6	0.85
K	0.25	2.41
Ca	0.38	1.87
Fe	0.09	-
0	51.88	62.53

Al igual que en las muestras de los diferentes Pasos de los *preheaters*, se observa la fase predominante, de textura botroidal, que ocupa el mayor volumen de todo el material precipitado y, se

compone principalmente de sílice (Si: 26%; O: 62%), pero con importantes concentraciones de Al (4.09%). El Na y K también fueron detectados, aunque con menores concentraciones. Estos corresponderían a micro minerales de halita en contacto con sílice amorfa.

#### Muestra: Cupón AP

#### Ubicación: Línea salmuera de reinyección

#### Temperatura aproximada de salmuera en punto de inserción cupón: 90°C

#### Tiempo de exposición del cupón: 15 días

La muestra Cupón AP, al igual que el Cupón BP, estuvo expuesta a un flujo aproximado de 1360 ton/hr. Sin embargo, el fluido al que estuvo expuesto el Cupón AP corresponde a la salmuera de reinyección, enfriada a 90°C, producto del intercambio de calor sufrido entre salmuera y e isopentano en los *preheaters*.

En la Fig. 49 se distinguen dos fases principalmente. Una semi cúbica con texturas de disoluciónprecipitación, algunas aglomeradas entre sí, del orden de 30 micrómetros a menos de 10 micrómetros de tamaño y, otra fase de textura acicular, de menores tamaños y en contacto con la anterior fase mencionada.



Figura 49: Fotografía SEM de la muestra Cupón AP.

Los análisis SEM-EDX muestran que las fases semi cúbicas poseen elevadas concentraciones de O (44.28%), Na (23.91%), Cl (15.6%) y C (15.83%). Estas fases son minerales de tamaño que van desde, por lo menos, 30 micrómetros a 5 micrómetros y son químicamente muy llamativas debido a su alto contenido de C (9% a 15% atómico) (Fig. 50; Tabla 21 y Fig. 51; Tabla 22).



Figura 50: Fotografía SEM de la muestra Cupón AP con la ubicación de la zona seleccionada para análisis SEM-EDX.

Tabla 21: Análisis SEM-EDX de la muestra Cupón AP. Zona específica de análisis corresponde a la mostrada en Fig. 50.

Elemento	Spectrum 1
	%Atómico
С	15.83
Na	23.91
Si	0.12
S	0.09
Cl	15.6
Ca	0.07
Fe	0.09
0	44.28

Por otro lado, las fases de textura acicular poseen una química que permiten definirlas claramente como estibina ( $Sb_2S_3$ ), presentes también en los últimos pasos de los *preheaters*. En consecuencia, esta fase precipita a partir de una temperatura aproximada de 125°C (Paso 3 de *preheater*) y en condiciones de temperatura a la que se produce la reinyección de salmuera.



Figura 51: Fotografía SEM de la muestra Cupón AP con la ubicación de las zonas seleccionadas para análisis SEM-EDX.

Tabla 22: Análisis SEM-EDX de la muestra Cupón AP. Zonas específicas de análisis corresponden a las mostradas en Fig. 51.

Elemento	Spectrum 1 %Atómico	Spectrum 4 %Atómico
С	9.89	-
Na	20.49	0.75
Si	0.93	0.99

S	3.53	15.95
Cl	14.55	0.75
Cr	-	0.43
Fe	0.41	1.29
As	0.17	0.45
Sb	2.44	10.65
0	47.13	68.76

#### 5.3 Modelamiento geoquímico

A continuación, se presentan los resultados analíticos de la composición química de los fluidos analizados y utilizados como inputs para las simulaciones geoquímicas.

	Unidad	Salmuera producción	Salmuera reinyección	Condensado de vapor
T°	(°C)	(°C) 19.9		18.5
pН		6.5	6.2	4.8
Conductividad	(µS/cm)	28570	25100	30.84
Alcalinidad 3,8	HCl (meq/L)	0.47	0.98	0.26
F	mg/L	1.599	1.45	0.09
Cl	mg/L	10653	8498	0.42
$SO_4$	mg/L	27.74	22.1	1.31
HCO <sub>3</sub>	mg/L	30.50	34.5	2.4
Br	mg/L	13.49	10.53	n.d.
Na	mg/L	5200	4250	6.40
K	mg/L	883.8	667.8	1.50
Ca	mg/L	534	460	0.88
Mg	mg/L	g/L 1.84 0.37		0.02
В	mg/L	mg/L 377		n.d.
Al	mg/L	0.572	0.608	0.01
Fe	mg/L	14.64	1.43	1.73
As	mg/L	88.29	67.78	0.17
Sb	mg/L	3.258	0.071	0.03
Rb	mg/L	8.61	6.49	n.d.
Sr	mg/L	15.66	14.03	n.d.
Cs	mg/L	35.05	27.16	n.d.
SiO <sub>2</sub>	mg/L	610	473	n.d.
NH <sub>4</sub>	mg/L	8.02	3.39	n.d.
$H_2S$	mg/L	32.2	31.5	10
V	ppb	125.90	87.46	n.d.
Mn	ppb	2373.06	413.73	n.d.
Ni	ppb	122.18	75.97	n.d.
Zn	ppb	704.74	460.90	n.d.
Zr	ppb	253.50	192.54	n.d.
Mo	ppb	54.46	43.14	n.d.
Ва	ppb	1933 1897		n.d.

Tabla 23: Geoquímica de salmueras y condensado. Texto n.d. significa analito no detectado.

	CO2	H2S	Ar	O2	N2	H2	He	CH4	СО
	(%mol)	(%mol)	(%mol)	(%mol)	(%mol)	(%mol)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
Línea C	98.34	0.61	0.005	< 0.003	0.99	0.053	14	16.4	4.8
Línea F	98.02	0.73	0.006	0.007	1.16	0.08	15	13.2	3.2
Línea J	97.06	1.09	0.013	0.098	1.7	0.033	16	12.3	2.4

Tabla 24: Geoquímica de gases no condensables muestreados en las líneas de vapor F, J y C.

Tabla 25: Razones Gas/Vapor en porcentaje masa medidos en las líneas de vapor F, J y C.

	G/V (% m/m)
Línea F	0.68
Línea J	0.59
Línea C	0.80

#### 5.3.1 Enfriamiento conductivo de salmuera de producción

Las simulaciones geoquímicas más sencillas (sólo enfriamiento conductivo de la salmuera de producción) se realizaron con tres bases de datos termodinámicas diferentes: Llnl (Delany & Lundeen, 1991), Soltherm (Reed, 1982) en formato PHREEQC (Alsemgeest et al., 2021) y Thermoddem (Blanc et al., 2012). Estas simulaciones representan los casos más favorables de saturación de minerales debido a que no se está mezclando (diluyendo) la salmuera con el condensado de vapor. Los índices de saturación de los principales minerales *scaling* reconocidos, que alcanzan la saturación con alguna de las tres bases de datos se muestran en la Fig. 52.



Figura 52: Índices de saturación de los principales minerales formadores de *scaling* con diferentes bases de datos termodinámicas. Se añaden los rangos de temperatura de cada paso de los *preheaters*.

La sílice amorfa y el oropimente tienen mejor representación con la base de datos Thermoddem, ya que estas fases alcanzan la saturación (por lo tanto, se espera que precipiten) en el rango de temperatura correspondiente a los pasos específicos en los que fueron reconocidos mediante XRD y SEM. En cambio, la estibina parece estar más o menos bien modelada con la base de datos Llnl, ya que alcanza la saturación a 107°C, temperatura entre los pasos 3 y 4, a pesar de que se reconoció estibina desde el paso 3, y también paso 4. Por su parte, la base de datos Soltherm no representa adecuadamente el proceso de *scaling*, ya que con esta solo la sílice amorfa se encuentra saturada, mientras que los otros minerales se encuentran subsaturados en todo el rango de temperatura modelado.

La Fig. 52 representa los IS en función de la temperatura de las fases seleccionadas. Es decir, muestra la tendencia de las fases a estar en disolución o precipitando en la salmuera geotérmica. Sin embargo, al añadir la condición de precipitación de las fases saturadas en el modelamiento, se observan nuevas discrepancias entre las bases de datos utilizadas. La Tabla 26 compara el contenido de SiO<sub>2</sub>, Sb y As de la salmuera de reinyección medida versus las modeladas con las bases de datos Thermoddem y Llnl (las que mejor se aproximaron al *scaling* observado).

	Medido	Modelado (Thermoddem)	Modelado (Llnl)
pН	6.1	6.4	6.6
SiO <sub>2</sub> (mg/l)	473	314	370
Sb (mg/l)	0.07	0.03	3.2
As (mg/l)	68.8	51.7	42.0

Tabla 26: Comparación entre datos medidos y modelados de la salmuera de reinyección.

Con ambas bases de datos, el SiO<sub>2</sub> disuelto se subestimó, probablemente debido a que el modelamiento no considera una cinética de precipitación más lenta de sílice amorfa. El valor de Sb modelado con Llnl no representó la disminución de este elemento por precipitación de estibina, comparado a lo medido, a pesar de que, con esta base de datos, la estibina alcanzó la saturación a una temperatura adecuada a lo observado (Fig. 52). Por el contrario, con la base de datos Thermoddem, se modeló una concentración de Sb disuelto similar a lo medido. La concentración de As se subestimó con ambas bases de datos, aunque Thermoddem es la que mejor se acercó a la medido.

Dado los resultados obtenidos por las simulaciones, ilustrados en la Fig. 52 y Tabla 26, la base de datos Thermoddem es la mejor opción para modelar la incrustación o *scaling* en la central geotérmica Cerro Pabellón.

#### 5.3.2 Enfriamiento de salmuera + condensado de vapor

Para el enfriamiento de una solución más concentrada se esperaría que las fases disueltas posean una mayor tendencia a precipitar que en una solución más diluida. De hecho, las condiciones de diseño de las centrales binarias buscar reducir el impacto de *scaling* diluyendo la salmuera. Las dos unidades de generación eléctrica de Cerro Pabellón fueron diseñadas para mezclar el condensado de vapor y la salmuera antes de la entrada a los ORC *preheaters*. Para analizar el efecto de esta dilución, se simuló el enfriamiento de salmuera de producción diluida con condensado de vapor muestreado. No se consideraron los gases no condensables en el vapor condensado, ya que, por un lado, estos tienen una concentración muy menor (<1% en masa) en el vapor total y, además, estos se liberarían a la atmósfera cuando el vapor entra al *vaporizer*. Se consideró un factor de dilución de 24 % en peso, correspondiente a la fracción de vapor medida después de la separación del fluido geotérmico bifásico. Los resultados se ilustran en la Fig. 53.



Figura 53: Índices de saturación de sílice amorfa, estibina y oropimente (Thermoddem) durante el enfriamiento de salmuera y el enfriamiento de salmuera diluida con condensado de vapor (24%). Se añaden los rangos de temperatura de cada paso de los *preheaters*.

En general, con la dilución, todos los minerales de incrustación tienen índices de saturación más bajos, en comparación al enfriamiento de solo salmuera. La sílice amorfa alcanza el equilibrio a 131°C, en el paso 2, aunque a mayores temperaturas los IS permanecen muy cerca del equilibrio. La saturación de estibina tiene una mayor variación por encima de 160°C. Por debajo de esta temperatura, sigue muy de cerca la curva de enfriamiento de solo salmuera, con estado de sobresaturación durante todo el proceso. El oropimente alcanza el equilibrio a 5°C menos que el enfriamiento de solo salmuera y, a temperaturas menores, se aproxima al estado de sobresaturación del enfriamiento de solo salmuera.

#### 5.3.3 Efecto del pH en el grado de saturación de los minerales scaling

Un factor muy importante que afecta en gran medida la solubilidad de los principales minerales formadores de incrustaciones es el pH, especialmente para los sulfuros de As-Sb. La Fig. 54 muestra los IS modelados de sílice amorfa, estibina y oropimente a diferentes rangos de pH y temperatura. Como se reporta en literatura, generalmente se observa que un aumento en el pH provoca una disminución en el IS de estos minerales de *scaling* (Brown, 2011, 2013; Muller et al., 2015; Wilson et al., 2007).



Figura 54: Índices de saturación en función del pH y temperatura de sílice amorfa, estibina y oropimente (Thermoddem). Las estrellas oscuras indican las condiciones de la salmuera de producción de Cerro Pabellón.

Con unos 600 mg/l de SiO<sub>2</sub> disuelto y a 165°C, las condiciones de saturación (IS=0) de sílice amorfa se mantienen constantes para pH entre 7 y 5, lo que vuelve la solubilidad más dependiente de la temperatura que del pH. Mientras que a pH mayor que 7, la solubilidad se hace cada vez mayor a mayores pH. La saturación de sílice amorfa puede evitarse solo a un pH cercano a 9.

Para los sulfuros, la dependencia del pH es más evidente. La temperatura de saturación de la estibina a pH 7 es de 170 °C. Con este pH, pero a menores temperaturas, la precipitación de estibina siempre está presente. Mientras que a pH igual a 9 se evitaría la saturación y consecuente precipitación, a cualquier temperatura. Para el oropimente, a valores de pH mayores que 7.5, siempre se encuentra subsaturado; mientras que a valores ácidos, al igual que la estibina, se favorece la precipitación. Aunque, en condiciones ácidas, el oropimente alcanza la saturación (IS=0) sólo a temperaturas cercanas a los 140°C.

## Capítulo 6

## Discusiones

#### 6.1 Secuencia de precipitación de scaling

Con los análisis DRX, FRX y SEM-EDX fue posible reconocer una secuencia de precipitación de los principales minerales formadores de incrustación antes, durante y después de los *preheaters*. Es en este lugar (*preheaters* o precalentadores) donde se genera la mayor precipitación y deposición de fases minerales producto de la caída de temperatura de la salmuera.

En particular, la sílice amorfa (ópalo-A) es el mineral más abundante reconocido en las incrustaciones. Esta fase comienza a precipitar antes de los *preheaters*, evidenciado en las muestras recolectadas a la entrada de los *preheaters* y en el cupón BP. De hecho, las simulaciones termodinámicas indican que la sílice amorfa podría precipitar desde 165°C hasta 90°C e incluso podría precipitar en el separador ciclónico de la central geotérmica, dada la despresurización del fluido que se genera para fraccionar la salmuera del vapor geotérmico (Jamero & Zarrouck, 2016; Tassew, 2001). Efecto que también aplica para la hipótesis de precipitación de calcita en los pozos productores, situación común en los campos geotermales debido a la desgasificación de CO<sub>2</sub> durante el ascenso del fluido por el pozo (Brown, 2013; Tassew, 2001). Así mismo, se reconoció ópalo-A en los cuatro pasos internos de los *preheater*, por lo que esta fase, por lo menos, precipita en la línea de salmuera separada de producción y durante todo el recorrido a través de los ORC *preheaters*. No se reconoció sílice amorfa en el cupón AP (después del precalentador) mediante DRX, pero sí una leve concentración de Si (2.21%) a través de FRX, por lo que probablemente la cinética de precipitación.

Por su parte, se identificaron notoriamente sulfuros de antimonio y arsénico en los pasos 3 y 4 de los *preheaters*, donde la salmuera posee temperaturas inferiores a 125°C y, en el cupón AP, donde la salmuera se encuentra a 90°C. Se observó que la estibina precipita de forma microcristalina con textura acicular sobre la superficie de la sílice amorfa y entre los poros que generan las partículas esféricas de sílice. Adicionalmente a las texturas aciculares bien definidas, la estibina también precipita en forma granular sobre las superficies de otras fases. Posiblemente, esta forma de precipitación corresponda a metaestibina, la forma amorfa de este mineral que macroscópicamente da a las muestras de incrustación un color rojizo (Brown, 2011, 2013; Muller et al., 2015; Tonkul et al., 2021). Sin embargo,

concentraciones de Sb se reconocieron "aguas arriba", en las muestras de filtros de entrada de los preheaters (0.09%) y en los pasos 1 y 2 de los preheaters (0.31%), pudiendo precipitar estibina por lo menos desde 155°C, aunque en poca cantidad de volumen y como nanopartícula amorfa, debido a la no detección mediante DRX ni SEM. El modelamiento geoquímico (Fig. 55) se condice con la aparición de concentraciones Sb a condiciones de salmuera de 155°C y, además se pudo observar que aproximadamente a partir del paso 3 (125°C), la curva de IS(T) de la estibina posee un cambio de pendiente positiva, generando mayor sobresaturación a temperaturas menores que 125°C, que es justamente a partir donde se detecta masiva y notoriamente la estibina mediante DRX y SEM.

Junto a los minerales de estibina se identificó oropimente, aunque esta fase se observó con escasa abundancia y de tamaño muy pequeño en las muestras (<5 micras). Así mismo, no se descarta que el As esté presente en otra fase mineral sulfurada e incluso reemplazando al Sb como en la fase getchellita (SbAsS<sub>3</sub>). De todas formas, el mayor grado de saturación de la estibina, sobre el oropimente, es una característica muy frecuente que también se encuentra en otras plantas geotérmicas binarias a pesar de que habitualmente poseen mayor concentración de As que de Sb disuelto en las salmueras geotérmicas (Brown, 2011; Stapleton & Weres, 2011; Wilson et al., 2007). Para el caso del oropimente, el modelamiento geoquímico se comporta diferente a la estibina, ya que, a pesar de identificar concentraciones de As en los filtros de entrada de los preheaters, esta fase alcanza la saturación a una temperatura acorde al paso donde fue identificado con mayor notoriedad mediante SEM, es decir a temperaturas de salmuera <125°C.



Figura 55: Índices de saturación de sílice amorfa, estibina y oropimente (Thermoddem). Se añaden los rangos de temperatura de cada paso de los *preheaters*.

La halita fue otra fase identificada en las muestras. Este mineral se encuentra principalmente en muestras de cupones, tanto antes y después de los *preheaters*. La típica textura cúbica de esta fase se encuentra en las superficies de sílice amorfa (cupón BP) y en superficies de estibina (cupón AP), con

tamaños que van desde micrómetros hasta milímetros. Sin embargo, esta fase no es un producto de incrustación, más bien es la precipitación por el efecto de evaporación de la humedad residual que queda en la superficie de las muestras después de la recolección. La subsaturación de la halita en todo el rango de temperatura modelado apoya la idea de precipitación post-recolección que, además, se presenta en diversos estudios de *scaling* de otros sistemas geotérmicos (Pauwels et al., 2021; Raymond et al., 2005).

Otras fases minoritarias identificadas en las incrustaciones fueron zeolitas, arcillas, óxidos y otros sulfuros. En particular, mordenita (zeolita) y hematita fueron encontradas antes del *preheater* (cupón BP y entrada de ORC, respectivamente). Mientras que la esmectita y heulandita (zeolita) fueron reconocidas al interior de los ORC *preheaters*. Por su parte, pirita y magnetita fueron identificadas en los filtros de reinyección. Así mismo, la concentración de metales como Pb, Zn, Cu, Mn, Mo, entre otros, y de S, evidenciadas mediante FRX en las muestras tanto antes, durante y después de los precalentadores, sostienen la idea de precipitación de estos sulfuros a nivel traza, al menos desde la salmuera separada de producción a 155°C hasta condiciones de reinyección a 90°C. De hecho, un estudio previo de Enel-CEGA (2019) sobre incrustaciones específicas en Cerro Pabellón, evidenció mediante SEM fases de pirita, galena y esfalerita, junto a hematita, maghemita y esmectita precipitando en una matriz de ópalo (Fig. 56).



Figura 56: Imágenes SEM de muestras scaling de Cerro Pabellón. Extraído de Cega-Enel (2019).

Así mismo, el modelamiento geoquímico de este trabajo muestra que esmectitas, zeolitas, óxidos y ciertos sulfuros poseen una tendencia a precipitar en todo el rango de temperatura modelado, al menos desde un enfoque termodinámico, dada las condiciones químicas y de sobresaturación respecto a la salmuera, producto del enfriamiento del fluido (Fig. 57). Incluso, por ejemplo, el contenido de Cu en las muestras de los *preheaters* (Tabla 10) puede ser explicado por la estabilidad de algunas fases de Cu (Fig. 58) no identificados en los DRX, probablemente dada a su menor cantidad relativa. Lo anterior suma a la abundante evidencia en literatura de la precipitación directa que existe de estas fases en plantas geotérmicas (Fukuyama & Chen, 2021; Pascua et al., 2005; Stapleton y Weres, 2011).



Figura 57: Índices de saturación de arcillas, zeolitas, óxidos de Fe y sulfuros reportados y potencialmente presentes en incrustaciones de Cerro Pabellón (Thermoddem).





Figura 58: Diagramas de estabilidad a 155°C y 90°C de óxidos de Fe y sulfuros de Fe y Cu (Thermoddem). Las estrellas oscuras indican las condiciones de la salmuera de producción de Cerro Pabellón.

# 6.2 Diferencias texturales y composicionales de sílice: Mecanismos de precipitación

Las imágenes SEM resaltan que la sílice amorfa precipita en dos formas: i) textura botroidal clásica y ii) una textura vítrea masiva y homogénea. En el primer caso se identificaron esferas de escala micrométrica y aglomeraciones de estas, formando esferoides de mayor escala, dando un aspecto poroso en la imagen SEM. Esta morfología se ha observado en varios estudios de incrustaciones de sílice (Brown, 2013; Iler, 1979; Fukuyama & Chen, 2021; van den Heuvel et al., 2018; Zarrouk et al., 2014) y también en depósitos superficiales como *sinters* silíceos (Lynne et al., 2004, 2005), e inclusive en las zonas de alteración de Apacheta e Inacaliri (Maza et al., 2021a, b), correspondiente a los edificios volcánicos más cercanos al campo geotérmico Cerro Pabellón. Esta forma de precipitación esferoidal se debe al predominio del mecanismo de precipitación coloidal de la sílice, proceso denominado también nucleación homogénea (Iler, 1979). En el segundo caso, la sílice precipita con una textura masiva y homogénea producto de la deposición directa de sílice monomérica, que se debe a la deposición de moléculas de Si(OH)<sub>4</sub> sobre superficies sólidas sin necesidad de formación de coloides (Weres et al., 1981). Esta deposición generalmente da como resultado una incrustación de sílice vítrea densa y de alta dureza que es más difícil de eliminar (Brown, 2013).

La formación de partículas coloidales de sílice amorfa (nucleación homogénea) es el proceso dominante a altas razones iniciales de sobresaturación requeridas para la polimerización rápida de sílice amorfa (Iler, 1979; Brown, 2013; von Hirtz, 2016). Esta condición de precipitación coloidal se evidencia

predominantemente en las muestras de los pasos interiores de *preheaters* y cupón BP, donde se tiene esferas de sílice <10 um aglomeradas entre sí, formando esferoides de mayor tamaño >20 um, lo que también estaría mostrando el proceso de madurez donde el proceso Ostwald Ripening tiene lugar (Brown, 2013). Por otra parte, von Hirtz (2016) plantea que el proceso de deposición directa de moléculas de sílice monomérica es relativamente más lento y reemplaza a la nucleación homogénea a baja sobresaturación. Este mecanismo de precipitación estaría tomando lugar también en las incrustaciones dentro de los ORC *preheaters*, específicamente, se evidencia de mejor manera en las laminaciones de sílice vitreo y masivo. Probablemente este mecanismo de precipitación tenga mayor predominancia en este lugar dada la mayor superficie específica disponible en los tubos de 1 pulgada al interior de los ORC *preheaters* y a las superficies preexistentes causadas por la precipitación de otros minerales (Benning & Waychunas, 2007).



Figura 59: Imágenes SEM de incrustaciones de la central geotérmica San Jacinto-Tizate, Nicaragua. (M-S) sílice metalífera; (S) SiO<sub>2</sub> puro; (LM-S) sílice globular de menor concentración de metales. Extraído de Newton et al. (2018).

Además, de las diferencias texturales de sílice presentes en las muestras de *scaling*, en particular, la muestra del Paso 1 al interior del ORC muestra una clara diferencia composicional asociado a estas diferentes texturas. Los análisis SEM-EDX mostrados en la Fig. 38 y 40 y Tablas 13 y 14 de la muestra mencionada, evidenciaron que la parte vítrea de color más oscuro (Fig. 37) está enriquecida en Al, Na, K y Ca, mientras que, la parte porosa dominada por sílice coloidal posee menor concentración de estos metales. Esta condición se ha evidenciado en otras centrales geotérmicas de similares condiciones geológicas y fisicoquímicas (Newton et al., 2018; Yokoyama et al., 1993) cuyas incrustaciones ricas en Al también muestran este patrón de precipitación (Fig. 59). Además de lo anteriormente mencionado, Newton et al. (2018) comprobó que la posición 2θ del peak de la sílice amorfa enriquecida en metales (Al, Na, K y Ca) posee mayores ángulos con respecto a la sílice más pura, lo que sumado a la correlación

positiva entre Al y Na, K y Ca, sugiere que existe sustitución acoplada de Al+3 junto a otros cationes reemplazando a Si+4 en la estructura de la sílice.

Por otro lado, Brown (2011) plantea que en las salmueras de alta fuerza iónica los iones de carga positiva como el Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup>son atraídos a la superficie de los coloides, que están negativamente cargadas. Esto reduce la interacción electrostática al punto que no hay repulsión y la aglomeración es muy rápida. La carga superficial negativa de los coloides atrae cationes en solución y estos pueden actuar como un puente entre las partículas coloidales vecinas, uniéndolas esencialmente para formar un aglomerado más grande, por lo que los iones +3 son extremadamente efectivos en la aglomeración de coloides. Además de tener una carga muy alta, el ion  $Al^{+3}$  tiene un radio iónico casi idéntico al  $Si^{+4}$  lo que permite que se incorpore fácilmente al coloide. Este mecanismo de precipitación podría explicar la textura y composición química de la sílice en el cupón BP (Fig. 48 y Tabla 20). Gallup (1997, 1998b); Newton et al. (2018) y Raymond et al. (2005) afirman que pueden darse dos posibilidades para la formación de sílice rica en Al, ya sea que el aluminio es rápidamente adsorbido por la temprana polimerización de sílice, o que alguna fase con aluminio que precipita está reaccionando con sílice monomérica en solución.

## 6.3 Factores termodinámicos y cinéticos del *scaling*: Implicancias para estrategias de mitigación

En el ítem 5.3.3 se evidenció que la temperatura y pH son los factores más importantes que afectan la solubilidad de la sílice, estibina y oropimente, los principales minerales formadores de scaling reconocidos en Cerro Pabellón. La temperatura es un parámetro "forzado", ya que el funcionamiento de la planta binaria implica intercambiar el calor de la salmuera, por ende, enfriar este fluido. Por otro lado, el pH sí es un parámetro que puede ser modificado en el proceso geotérmico y que influye notablemente en la solubilidad y estado de saturación de los minerales formadores de incrustación. Por ejemplo, el incremento de gases como CO2 y H2S genera disminución del pH en el fluido, lo que favorece la precipitación de sulfuros de Sb y As (Brown, 2011). Caso contrario, un aumento de pH aumenta la solubilidad de los sulfuros y sílice amorfa (como se observa en Fig. 54 y 60). Sin embargo, para el caso del sílice, se ha demostrado que un pH relativamente bajo en la salmuera (4.5-5.5) puede reducir la tasa de incrustación (cinética) de sílice al limitar la polimerización de sílice monomérica Si(OH)<sub>4</sub> (Iler, 1979; 1981; Chen, 2019). Este método de acidificación de la salmuera se ha utilizado en varios Weres et al., campos geotérmicos para retardar la cinética de deposición molecular del ácido silícico. Los ácidos que se pueden usar son HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, HF, ácidos orgánicos y precursores de ácidos como aductos de ácido de urea o hidrocarburos clorados. Así mismo, la adición de condensado de vapor e incluso gases no condensables (CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S principalmente) se han utilizado para disminuir el pH y también la consecuente tasa de precipitación de sílice (Gallup, 1996; von Hirtz, 2016). Sin embargo, para el caso de Cerro Pabellón, se debe tener cuidado, ya que, disminuir el pH favorecería la precipitación de sulfuros como estibina y oropimente.

Contrariamente a la acidificación, el uso de bases fuertes, como por ejemplo, soda caustica (NaOH) ha sido utilizada en distintas centrales del mundo para aumentar la solubilidad de los minerales scaling y como solución de limpieza química en los tubos de los intercambiadores de calor (Brown, 2013;

Mullet et al., 2015; Tonkul et al., 2021). Sin embargo, la cantidad de NaOH requerido para modificar el pH puede ser muy alta, dependiendo del flujo de masa de cada central geotérmica, pudiendo no ser económicamente viable este método (Buscarlet et al., 2016). Así mismo, la soda caustica puede ser corrosiva y causar graves daños al acero al carbono, por lo que se debe estudiar rigurosamente el uso de esta base (Kaypakoglu et al., 2015).



Figura 60: Diagramas de estabilidad a 155°C y 90°C de sílice amorfa, estibina y oropimente (Thermoddem). Las estrellas oscuras indican las condiciones de la salmuera de producción de Cerro Pabellón.

Además del método de ajuste de pH (ácido para retardar la cinética de polimerización de sílice o base para aumentar la solubilidad de sílice amorfa), existen otros métodos comunes utilizados para

mitigar la incrustación: (1) reinyección de salmuera caliente en o por debajo de las condiciones de saturación de sílice amorfa, (2) envejecimiento, evaporación o retención en estanque para precipitar sílice, (3) cristalización-clarificación para precipitar sílice/silicatos a propósito, (4) eliminación de sílice de la salmuera mediante precipitación controlada con cationes metálicos, (5) dilución con agua dulce o condensado, (6) tratamiento con agente reductor para controlar las incrustaciones de silicato férrico y (7) tratamiento con inhibidores/dispersantes de incrustaciones "orgánicos", como los fosfinocarboxilatos (von Hirtz, 2016).

Para el caso particular de la estibina, el segundo mineral de incrustación más abundante en Cerro Pabellón, se han desarrollado diversos estudios de inhibición en torno al uso de distintos polímeros orgánicos (Gill, et al., 2013; Karaburun et al., 2022). La empresa Nalco Ecolab desarrolló un innovador método inhibidor para la deposición de estibina, el cual fue testeado en los intercambiadores de calor y pozos de reinvección de la planta binaria Ngawha, Nueva Zelanda (Muller et al. 2005). Los desarrolladores trabajaron bajo la hipótesis de Hunter (1996) la cual básicamente menciona que interviniendo la formación temprana de partículas con copolímeros altamente aniónicos (desprotonación de ácidos carboxílicos y policarboxilatos de peso molecular específico), la partícula luego adquiere una polaridad negativa aparente. Lo anterior, mantiene un pequeño tamaño de la partícula, incrementa la dispersión y permite la electro-osmosis que atrae moléculas de agua junto con el precipitado. Los resultados del testeo en los pozos reinvectores mostraron que al cabo de 2 meses de dosificación del polímero se tuvo un incremento del flujo de reinvección, anteriormente en disminución producto de la incrustación en el casing de los pozos o en las cercanías de ellos en el reservorio. Así mismo, la sobrepresión en los *preheaters* debido a la incrustación pudo ser controlada, lo que permitió reducir significativamente los costos operacionales y de productividad asociado al cese de generación por limpieza mecánica de los preheaters (Fig. 61). El tipo de mineral incrustado también se modificó, resultando en metaestibina coloidal amorfa roja, de muy baja dureza, de textura pastosa (Fig. 62), mucho más fácil de remover que la estibina cristalina co-precipitada con sílice de muy alta dureza.



Figura 61: Presión en preheaters tratados y no tratados con polímero anti-scaling en la central Ngawha, Nueva Zelanda. Extraído de Muller et al. (2015).



Figura 62: Incrustación de estibina coloidal amorfa (metaestibina) de color rojo, blanda y de textura pastosa, luego de una dosificación de 30 ppm del polímero anti-scaling. Extraído de Mullet et al. (2015).

Para la central geotérmica Cerro Pabellón las estrategias de mitigación/remediación/inhibición podrían enfocarse en lo siguiente:

Como se evidenció en el punto 5.3.3, un aumento del pH (cercano a 8,5) ocasiona una drástica disminución en los índices de saturación de todos los minerales, pudiendo lograr la subsaturación y evitar posibles precipitaciones en los *preheaters*. Por lo tanto, dosificaciones como por ejemplo NaOH podrían servir, aunque necesariamente habría que evaluar el efecto corrosivo en el acero de los *preheaters*, pudiendo necesitar recubrimientos para evitar daño en el acero.

Otra opción interesante, como también se mencionó anteriormente, sería disminuir el pH de la salmuera, para que, a su vez, se genere disminución en la cinética de precipitación de la sílice amorfa (Iler, 1979; Weres et al., 1981; Chen, 2019). Como se evidenció en el modelamiento geoquímico (ítem 5.3.2) la mezcla de salmuera con condensado de vapor no genera un efecto importante en los índices de saturación de los minerales, ya que, más bien provoca un efecto de dilución más que de disminución de pH, por el bajo % másico del vapor respecto a la salmuera. La dosificación con ácido (e.g. HCl) sería necesario para llegar a pH 4,5 – 5 y generar el efecto deseado en la cinética de precipitación de la sílice y así mitigar la incrustación del principal mineral.

Alternativamente, la utilización de inhibidores/dispersantes orgánicos ya probados en otras centrales geotérmicas, que funcionan en base a limitar el crecimiento de las partículas coloidales de los minerales para generar depósitos de menor dureza y fáciles de remover, puede ser una alternativa técnica más viable que la dosificación con ácidos o bases.

#### 6.4 Recuperación de elementos: De pasivos ambientales a activos económicos

Los fluidos geotérmicos y, en particular, el fluido de Cerro Pabellón está altamente enriquecido en elementos considerados estratégicamente económicos. Algunos de estos elementos precipitan en los minerales de *scaling* y otros se mantienen disueltos en el fluido geotérmico. Esto presenta una oportunidad para aprovechar el enriquecimiento natural de los fluidos geotérmicos y aumentar la competitividad de la industria geotérmica y permitir el desarrollo de nuevas tecnologías de extracción de materias primas y agua potable (Bourcier et al., 2005; Goldberg et al., 2021; Neupane & Wendt, 2017).

En el caso de Cerro Pabellón, el SiO<sub>2</sub> y Sb están altamente concentrados en las incrustaciones. Para la Unión Europea el sílice es considerado una materia prima valiosa, mientras que el antimonio es una materia prima crítica para el desarrollo industrial mundial EC (2017a). El sílice se ocupa principalmente en la industria de la construcción y elaboración de vidrio, mientras que el antimonio se utiliza principalmente en fabricación de retardantes de llama, baterías ácido-plomo y, en menor medida, aleaciones de plomo, fabricación de plásticos, vidrio y cerámicas (EC, 2017b).

Considerando el flujo de salmuera de Cerro Pabellón de 1,800 t/hr, la cantidad de sílice y antimonio que precipita en los preheaters y el valor de mercado de estos elementos se puede estimar a grandes rasgos el valor del material incrustante, que actualmente es considerado un pasivo ambiental e incluso es desechado (Tabla 27).

Elemento	Diferencia de masa en brine in-out [mg/l]	Masa anual [t/a]	Precio de mercado [\$/t]	Valor económico [\$/a]
SiO <sub>2</sub>	137	2,338	300	701,400
Sb	3.19	54	11,464	619,056

Tabla 27: Concentraciones y valor económico de elementos estratégicos en minerales *scaling* de Cerro Pabellón. Referencias de precios mercado de Dolley (2017) y USGS (2022).

Por otro lado, los elementos valiosos y críticos disueltos en la salmuera geotérmica son: Li, B, F, Cu, As, Rb, Sb, Cs y Ba (Giudetti y Tempesti, 2021). Los precios de estos *commodities* son aún mayores (USGS, 2022) y representan una importante oportunidad de abrir una nueva línea de negocio para las empresas geotérmicas. De hecho, en el caso particular del Cs, este elemento se encuentra altamente concentrado tanto en la salmuera (35 mg/L) como también presente en los minerales *scaling* (1.07 – 0.83 % elemental) probablemente ligado a las precipitación de esmectitas y/o zeolitas enriquecidas en Cs.

Actualmente, el litio y el cobre son (y serán) unos de los metales más cotizados producto de la emergente y establecida electromovilidad y transformación de la matriz energética impulsada por los principales productores del mundo (Jones et al., 2021). En ese sentido, distintas empresas y consorcios de investigación se encuentran desarrollando tecnologías con énfasis principalmente en la extracción de Li a partir de salmueras geotérmicas (Fries et al., 2022; Geo40a, 2022; Goldberg et al., 2021; Liu et al., 2021; Venegas-briceno et al., 2022).

Los desarrollos tecnológicos para extracción de Li y otros elementos, generan a su vez nuevos métodos de tratamiento de salmuera para el *scaling* de sílice, el problema más frecuente de las centrales geotérmicas en el mundo. Una de las formas de extracción previa de sílice es modificar el pH de la salmuera para que la especie de sílice disuelta sea H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub>- en vez de H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> y reaccione con cationes divalentes como Ca/Mg, permitiendo filtrar la salmuera de silicatos de Ca-Mg hidratados (Goldberg et al., 2021). Otros métodos incluyen la remoción previa de sílice en forma coloidal, y posteriormente realizar la extracción selectiva de Li u otros elementos (Geo40b, 2022). Actualmente esta tecnología de extracción sustentable de elementos se encuentra comprobada a escala de laboratorio y se espera que comiencen a establecerse plantas pilotos de mayor escala en las centrales geotérmicas (Fries et al., 2022; Geo40a, 2022) permitiendo acercarse cada vez más a una nueva revolución en la industria geotérmica y minera del siglo XXI.

# Capítulo 7

## Conclusiones

Las incrustaciones en la central geotérmica Cerro Pabellón se componen principalmente de sílice amorfo (ópalo-A), que precipita antes y durante el enfriamiento de la salmuera a lo largo de los ORC *preheaters*, junto con estibina y oropimente. La mayor cantidad de incrustación se reconoció dentro de los *preheaters* observándose una secuencia de precipitación dentro de estos, comenzando con gruesas capas de sílice coloidal y masivo, seguido de estibina acicular/granular y oropimente en los pasos finales de los precalentadores y también en los filtros de salmuera de reinyección. Otras fases minerales reconocidas de forma minoritaria corresponden a esmectitas, heulandita, hematita, pirita, magnetita y, también, sulfuros de Pb, Zn, Cu, Mn y Mo, reconocidos a lo largo de todo el *preheater* a condiciones de salmuera de 155°C a 90°C.

Las texturas y formas de precipitación de los minerales *scaling* están asociadas fundamentalmente al grado de saturación de estos y también a la velocidad de polimerización y precipitación. La forma de precipitación mineral de la sílice amorfa (principal incrustación reconocida) influye directamente en la facilidad o dificultad de remoción y limpieza de las incrustaciones en el *piping* de la central. En particular, la textura de sílice masiva vítrea rica en Al es la más difícil de limpiar debido a la dureza que esta incrustación genera.

En este caso de estudio la base de datos termodinámica Thermoddem (Blanc et al., 2012) representó la mejor opción para modelar la geoquímica de los fluidos, la saturación de los minerales de incrustación y caída de Si, Sb y As disueltos en la salmuera (elementos de los principales minerales reconocidos). La disminución de temperatura de la salmuera concentrada luego de la separación con el vapor es el principal factor para la sobresaturación química y consecuente precipitación de estos minerales. El efecto de dilución con condensado de vapor permite que los minerales alcancen la saturación a temperaturas ligeramente más bajas; por lo tanto, bajo las condiciones de diseño de la planta, la mezcla con el condensado de vapor retarda ligeramente la precipitación mineral, pero sin lograr una solución adecuada. Por otro lado, el modelamiento muestra una alta sensibilidad a las condiciones de pH. En particular, el aumento del pH en la salmuera ( $\sim$ 8.5) genera aumento de solubilidad en todos los principales minerales formadores de incrustación y, la disminución de pH (<5), favorecería una menor cinética de precipitación de sílice, pero favorece la saturación de sulfuros. Por lo tanto, la adición de ácidos o bases al fluido geotérmico podría mitigar el efecto de scaling, aunque necesariamente se debe evaluar los posibles efectos secundarios de corrosión que podrían causar en las tuberías. Lo cierto es que las técnicas de manejo de pH son alternativas de mitigación complementarias a la limpieza mecánica y a otros métodos de inhibición más complejos ya comprobados en la industria.

Dada la incesante y mayor necesidad de búsqueda de materias primas para el desarrollo sustentable, la geotermia puede ser también una fuente de estos elementos críticos y valiosos. En el caso de Cerro Pabellón, estos elementos críticos están presentes tanto en las incrustaciones minerales (SiO<sub>2</sub>, Sb, Rb, Cs entre otros) como disueltos en la salmuera geotérmica (Li, B, Cu, As, Rb, Cs, Ba, entre otros) y pueden ser un importante potencial económico que aún no se ha explotado. Los avances tecnológicos y pruebas de recuperación de materias primas en otras centrales geotérmicas del mundo presentan una oportunidad única de desarrollo para nuevos proyectos geotérmicos-mineros en Chile, Sudamérica y el mundo.

# Bibliografía

Ahumada y Mercado. (2011). Evolución Geológica y Estructural del Complejo Volcánico Apacheta – Aguilucho (CVAA), Segunda Región, Chile. Memoria para optar al título de Geólogo (Inédita), Universidad Católica del Norte (2011), 112 p.

Angermann, D., Klotz, J. & Reigber, C. (1999). Space-geodetic estimation of the nazca-south america euler vector. Earth and Planetary Science Letters 171(3), 329–334.

Baccarin, F., Volpi, G., Rivera, G., Giorgi, N., Arias, A., Giudetti, G., Cei, M., Cecioni, M., Rojas, L., and Ramirez, C. (2021). Cerro Pabellón Geothermal Field (Chile): Geoscientific Feature and 3D Geothermal Model. Proceedings, World Geothermal Congress 2020+1, Reykjavik, Iceland.

Benning, L.G., Waychunas, G.A., 2007. Nucleation, growth, and aggregation of mineral phases: mechanisms and kinetic controls. Kinetics of Water-Rock Interaction. Springer, pp. 259–333.

Bethke, C. (2007). Geochemical and Biogeochemical Reaction Modeling (2nd ed.). Cambridge: Cambridge University Press. doi:10.1017/CBO9780511619670

Bourcier, W., Lin, M., & Nix, G. (2005). Recovery of Minerals and Metals from Geothermal Fluids. In 2003 SME Annual Meeting.

Brown, K. (2011). Antimony and Arsenic Sulfide Scaling in Geothermal Binary Plants. Proceedings International Workshop on Mineral Scaling 2011.

Brown, K. (2013). Mineral Scaling in Geothermal Power Production. Geothermal Training Programme. Lectures given in August 2013 United Nations University Geothermal Training Programme Reykjavik, Iceland. Published in December 2013 ISBN 978-9979-68-337-7. ISSN 1670-7400.

Buscarlet, E., Richardson, I., Addison, S., Moon, H., Quinao, J., & Zealand, N. (2016). Geochemical Modelling of Plant and Reservoir Processes at The Ngatamariki Geothermal Field. Proceedings 38th New Zealand Geothermal Workshop.

Candelaria MNR (1996). Methods of coping with silica deposition e the PNOC experience. Geotherm Resour Counc Trans 1996;20:661e72.

Cega-Enel (2019). Análisis mineralógico y composicional de muestras scaling mediante SEM. Informe interno. (Sin publicar).

Chmielowski, J., Zandt, G. & Haberland, C. (1999). The central andean altiplanopuna magma body. Geophysical Research Letters 26(6), 783–786.

David L. Parkhurst and C.A.J. Appelo. (2013). Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3 — A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and

Inverse Geochemical Calculations Chapter 43 of. In U.S. Geological Survey Techniques and Methods. USGS.

Dolley, T. (2017). USGS Minerals Yearbook - Silica. Report.

EC (2017a). Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions on the 2017 list of Critical Raw Materials for the EU, COM (2017) 490 final.

EC (2017b). Critical Raw Materials and the Circular Economy – Background report. JRC Science-forpolicy report, EUR 28832 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2017, ISBN 978-92-79-74282-8 doi:10.2760/378123 JRC108710.

Fries, D., Lebouil, S., Maurer, V., Baujard, C., Ravier, G., Martin, C., Baujard, C., Boguais, R., & Amari, S. (2022). Lithium extraction through pilot scale tests under real geothermal conditions of the Upper Rhine Graben. European Geothermal Congress. www.europeangeothermalcongress.eu

Fukuyama, M., & Chen, F. (2021). Geochemical characteristics of silica scales precipitated from the geothermal fluid at the Onuma geothermal power plant in Japan. Journal of Mineralogical and Petrological Sciences, 116(3), 159–169. https://doi.org/10.2465/jmps.201130b

Gallup, D.L. (1997). Aluminum silicate scale formation and inhibition (1): scale characterization and laboratory experiments. Geothermics, 26(4) pp. 483-499.

Gallup, D.L. (1998b). Aluminum silicate scale formation and inhibition (2): scale solubilities and laboratory and field inhibition tests. Geothermics 27, 485–501.

Gallup, DL. (1996). Brine pH modification scale control technology. Geotherm Resour Counc Trans 1996;20:749e52.

Geo40a (12 de diciembre de 2022). Geothermal Lithium. Geo40. https://geo40.com/geothermallithium/

Geo40b (12 de diciembre de 2022). Geothermal Silica. Geo40. https://geo40.com/geothermalsilica/

Giudetti, G., and Tempesti, L. (2021). First Geochemical Data from Cerro Pabellón Geothermal Project (Apacheta Region, Chile). Proceedings World Geothermal Congress 2020+1. World Geothermal Congress, Reykjavik, Iceland.

Godoy, B., Rodríguez, I., Pizarro, M., Rivera, G. (2017). Geomorphology, lithofacies, and block characteristics to determine the origin, and mobility, of a debris avalanche deposit at Apacheta-Aguilucho Volcanic Complex (AAVC), northern Chile. J. Volcanol. Geotherm. Res. 347, 136–148. https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2017.09.008

Godoy, B., Taussi, M., González-Maurel, O., Hübner, D., Lister, J., Sellés, D., Petrus le Roux, Renzulli, A., Rivera, G., Morata, D. (2022). Evolution of the Azufre volcano (northern Chile): Implications for the Cerro Pabellón Geothermal Field as inferred from long lasting eruptive activity, Journal of Volcanology and Geothermal Research, Volume 423, 107472, ISSN 0377-0273, https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2022.107472. Goldberg, V., Winter, D., Nitschke, F., Rath, M., Held, S., Spitzmueller, L., Budach, I., Paveza, M., Morata, D., Koschikowski, J., & Kohl, T. (2021). The potential of raw material extraction from thermal brines - Successful milestones of the BrineMine project. Oil Gas-European Magazine, 47(1), 26–33. https://doi.org/10.19225/210306

Gunnarsson, I., & Arnórsson, S. (2000). Amorphous silica solubility and the thermodynamic properties of H4SiO4° in the range of 0°to 350°C at P(sat). Geochimica et Cosmochimica Acta, 64(13), 2295–2307. https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00426-3

Gunnarsson, I., & Arnórsson, S. (2005). Impact of silica scaling on the efficiency of heat extraction fromhigh-temperaturegeothermalfluids.Geothermics,34(3),320–329.https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2005.02.002

Hunter, R. (1996). Modern Colloidal Science. Oxford N.Y.

Huttrer, G. W. (2020). Geothermal power generation in the World 2015-2020 Update Report. Proceedings World Geothermal Congress 2020.

Iler, R. K. (1979) The Chemistry of Silica. John Wiley, New York.

Jones, B., Acuña, F., & Rodríguez, V. (2021). Cambios en la demanda de minerales: análisis de los mercados del cobre y el litio, y sus implicancias para los países de la región andina: Vol. LC/TS.2021.

Karaburun, E., Sozen, Y., Çiftçi, C., Sahin, H., Baba, A., & Akbey, Ü. (2022). Geothermics Experimental modeling of antimony sulfides-rich geothermal deposits and their solubility in the presence of polymeric antiscalants. 104(May). https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2022.102452

Kaypakoglu, B., Aksoy, N., Serpen, U., & Sisman, M. (2015). Stibnite Scaling in a Binary Power Plant in Turkey. Proceedings World Geothermal Congress 2015.

Liu, J., Martin, P. F., & Peter McGrail, B. (2021). Rare-earth element extraction from geothermal brine using magnetic core-shell nanoparticles-techno-economic analysis. Geothermics, 89(July 2020), 101938. https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2020.101938

Lucchi, F., Tranne, C. A., Rossi, P. L., Gallardo, C., De Astis, G. & Pini, G. A. (2009). Volcanic and tectonic history of the El Tatio area (central Andes, northern Chile): explanatory notes to the 1: 50,000 scale geological map. Geoacta, Spec Publ 2, 1–29.

Lund, J. W., & Toth, A. N. (2021). Direct utilization of geothermal energy 2020 worldwide review. Geothermics, 90(July), 101915. https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2020.101915

Lynne, B.Y., Campbell, K.A. (2004). Morphologic and mineralogic transitions from opal-A to opal-CT in low-temperature siliceous sinter diagenesis, Taupo Volcanic Zone, New Zealand. Journal of Sedimentary Research 74, 561–579.

Lynne, B.Y., Campbell, K.A., Moore, J.N., Browne, P.R.L. (2005). Diagenesis of 1900-year-old siliceous sinter (opal-A to quartz) at Opal Mound, Roosevelt Hot Springs, Utah, U.S.A. Sedimentary Geology, Volume 179, Issues 3–4, Pages 249-278, ISSN 0037-0738, https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2005.05.012.

Maza, S.N., Collo, G., Morata, D., Lizana, C., Camus, E., Taussi, M., Renzulli, A., Mattioli, M., Godoy, B., Alvear, B., Pizarro, M., Ramiŕ ez, C., Rivera, G. (2018). Clay mineral associations in the clay cap from the Cerro Pabell´on blind geothermal system, Andean Cordillera, Northern Chile. Clay Miner. 53, 117–141 pp.

Maza, S.N.; Collo, G.; Morata, D.; Cuña-Rodriguez, C.; Taussi, M.; Renzulli, A. (2021b). The Hydrothermal Alteration of the Cordón de Inacaliri Volcanic Complex in the Framework of the Hidden Geothermal Systems within the Pabelloncito Graben (Northern Chile). Minerals, 11, 1279. https://doi.org/10.3390/min11111279

Maza, S.N.; Collo, G.; Morata, D.; Taussi, M.; Vidal, J.; Mattioli, M.; Renzulli, A. (2021a). Active and fossil hydrothermal zones of the Apacheta volcano: Insights for the Cerro Pabellón hidden geothermal system (Northern Chile). Geothermics, 96, 102206.

Mines, G. (2016). Binary geothermal energy conversion systems: Basic Rankine, dual-pressure, and dual-fluid cycles. In Geothermal Power Generation: Developments and Innovation. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100337-4.00013-9

Ministerio de Energía. (2021). Ministerio de Energía, 2021. Energía Abierta. Balance Energético Disponible en: http://energiaabierta.cl/visualizaciones/balance-de-energia/

Muller, L., Gill, J. S., Rodman, D., Brown, K., & Robinson, R. (2015). Control of Metal Sulfide Deposits in Geothermal Binary Plants. World Geothermal Congress 2015, April, 11.

Neupane, G., & Wendt, D. S. (2017). Assessment of Mineral Resources in Geothermal Brines in the US. PROCEEDINGS, 42nd Workshop on Geothermal Reservoir Engineering, February. http://gdr.openei.org/files/194/GEOTHERM\_ALL.xls

Newton, C. J., Zarrouk, S. J., Lawless, J., Rowe, M. C., Guidos, J. A., & Brown, K. L. (2018). Aluminium-Rich Silica Scaling: San Jacinto-Tizate Geothermal Energy Project, Nicaragua. Proceedings 40th New Zealand Geothermal Workshop, November.

Norambuena, L. Leffer-Griffin, A. Mao, T. Dixon, S. Stein, S. Sacks, L. Ocola, M. Ellis. (1998). Space geodetic observations of Nazca–South America convergence across the Central Andes Science, 279 pp. 358-362.

Parkhurst, D. L., & Appelo, C. A. J. (2013). Description of input and examples for PHREEQC Version 3 — A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey Techniques and Methods, Book 6, Chapter A43, 6-43A. https://doi.org/10.3133/tm6A43

Pauwels, J., Salah, S., Vasile, M., Laenen, B., & amp; Cappuyns, V. (2021). Characterization of scaling material obtained from the geothermal power plant of the Balmatt site, Mol. Geothermics, 4 (September 2020). https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2021.102090

Ramírez, C.; Huete, C. 1981. Geología de la Hoja Ollagüe, Región de Antofagasta. Carta Geológica de Chile 40: 47p.

Raymond, J., T, A. E. W., & Clark, J. R. (2005). Mineralization associated with scale and altered rock and pipe fragments from the Berli 'n geothermal field, El Salvador; implications for metal transport in natural systems. 145, 81–96. https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2005.01.003

Renzulli, A.; Menna, M.; Tibaldi, A.; Flude, S. 2006. New Data of Surface Geology, Petrology and Ar-Ar Geochronology Of The Altiplano-Puna Volcanic Complex (Northern Chile) In The Framework Of Future Geothermal Exploration. Actas XI Congreso Geológico Chileno 2 (2006), 307-310.

Rivera, G. (En proceso). Evolución Vulcanológica y Tectónica del Área del Cordón Volcánico Cerro del Azufre – Cerro de Inacaliri y su Relación con el Sistema Geotérmico de Pampa Apacheta, II Región de Antofagasta, Chile. Tesis de Magíster Universidad de Chile (unpublished).

Rivera, G., Morata, D., Ramírez, C., and Volpi G. (2021). Volcanic and Tectonic Evolution of Azufre – Inacaliri Volcanic Chain and Cerro Pabellón Geothermal Field (Northern Chile), Proceedings, World Geothermal Congress 2020+1, Reykjavik, Iceland, April 26 – May 2.

Rivera, G., Radic, J., Pincheira, W., Ramírez, C., Bona, P. (2007). Concesión Geotérmica "Apacheta" - Informe Geológico. Empresa Nacional de Geotermia S.A. (ENG), Internal report (unpublished),

SEA. (2012). Resolución de Calificación Ambiental (RCA) N° 086/2012. Servicio de Evaluación Ambiental, II Región de Antofagasta, Chile.

Sellés, D., Gardeweg, M., 2017. Geología del área Ascotán-Cerro Inacaliri, Región de Antofagasta. Servicio Nacional de Geología y Minería, Carta Geológica de Chile, Serie Geología Básica 190:73 p., 1 mapa escala 1:100.000. Santiago, Chile.

Soto, G. (2019). Modelamiento geoquímico de los fluidos geotérmicos en la planta Cerro Pabellón. Universidad de Chile.

Stapleton, M., & Weres, O. (2011). Recent developments in geothermal scale control. Proceedings International Workshop on Mineral Scaling, May, 295–306. https://doi.org/10.1016/b978-0-12-822896-8.00005-4

Taussi, M., Godoy, B., Piscaglia, F., Morata, D., Agostini, S., Le Roux, P., Gonzalez-Maurél, O., Gallmeyer, G., Menzies, A., Renzulli, A. (2019). The upper crustal magma plumbing system of the Pleistocene Apacheta-Aguilucho Volcanic Complex area (Altiplano-Puna, northern Chile) as inferred from the erupted lavas and their enclaves. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 373, 179-198.

Taussi, M.; Nisi, B.; Vaselli, O.; Maza, S.; Morata, D.; Renzulli, A. (2021). Soil CO2 flux and temperature from a new geothermal area in the Cordón de Inacaliri Volcanic Complex (northern Chile). Geothermics, 89, 101961.

Tibaldi, A., Bonali, F.L., Corazzato, C. (2017). Structural control on volcanoes and magma paths from local- to orogen-scale: The central Andes case. Tectonophysics, 699, 16–41.
Tonkul, S., Baba, A., Demir, M. M., & Regenspurg, S. (2021). Characterization of Sb scaling and fluids in saline geothermal power plants: A case study for Germencik Region (Büyük Menderes Graben, Turkey). Geothermics, 96(June), 102227. https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2021.102227

Urzua, L., Powell, T., Cumming, W., Dobson, P., 2002. Apacheta, a new geothermal prospect in Northern Chile. Geothermal Resources Council Transactions 26, 65–69.

USGS. (2022). Mineral Commodity Summaries 2022. In Mineral commodity summaries 2022 (Issue 703). https://doi.org/10.3133/mcs2022

van den Heuvel, D. B., Gunnlaugsson, E., Gunnarsson, I., Stawski, T. M., Peacock, C. L., & Benning, L. G. (2018). Understanding amorphous silica scaling under well-constrained conditions inside geothermal pipelines. Geothermics, 76(July), 231–241. https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2018.07.006

Venegas-briceno, A., Arias-molina, O., Rojas-hernandez, I., Química, E. D. I., Rica, U. D. C., Oca, M. De, José, S., & Rica, C. (2022). Lithium Extraction Potential from Costa Rican Geothermal Field Brines. 47th Workshop on Geothermal Reservoir Engineering.

Weres, O., Yee, A., & Tsao, L. (1981). Kinetics of Silica Polymerization 1, 2 that is characteristic of polymerization via silica concentration does not change for. 84(2).

Yokoyama, T., Sato, Y., Maeda, Y., Tarutani, T. and Itoi, R. (1993). Siliceous deposits formed from geothermal water I. The major constituents and the existing states of iron and aluminium. Geochemical Journal, 27(6) pp. 375-384.

Zandt, G., Leidig, M., Chmielowski, J., Baumont, D. & Yuan, X. (2003). Seismic detection and characterization of the altiplano-puna magma body, central andes. In: Seismic Motion, Lithospheric Structures, Earthquake and Volcanic Sources: The Keiiti Aki Volume. Springer, pp. 789–807.

Zarrouk, S. J., Woodhurst, B. C., & Morris, C. (2014). Silica scaling in geothermal heat exchangers and its impact on pressure drop and performance: Wairakei binary plant, New Zealand. Geothermics, 51, 445–459. <u>https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2014.03.005</u>