





INFORME FINAL Modelado de secuestro geológico de CO₂ en el sistema geotérmico Las Tres Vírgenes, Baja California Sur

Dra. Rosa María Prol Ledesma **Modelado de transporte:** Dr. Fernando J. Guerrero Martínez Dra. Mariana Patricia Jácome Paz Mtro. Juan Luis Carrillo de la Cruz **Modelado geoquímico:** Dr. Daniel Pérez Zárate Dr. Rodrigo Garza Galindo Mtro. Alfonso Reyes Sandoval

Enviado al Programa de Investigación en Cambio Climático Universidad Nacional Autónoma de México

> Instituto de Geofísica UNAM Diciembre 2021

Índice

1.	Intro	Introducción				
2.	El área geotérmica Las Tres Vírgenes					
	2.1.	Contexto geológico	6			
	2.2.	Unidades pre-Comondú	6			
	2.3.	Geoquímica de las unidades pre-Comondú	8			
3.	Forr	nulación del problema	9			
4.	Mét	odos y solución	10			
5.	Resultados numéricos y discusión					
	5.1.	Especiación geoquímica del fluido pre-Comondú	12			
	5.2.	Comportamiento hidrodinámico	12			
	5.3.	Cambios químicos	15			
		5.3.1. Evolución de las especies químicas acuosas y pH	15			
	5.4.	Disolución mineral y precipitación	17			
	5.5.	CO_2 secuestrado y cambio de porosidad $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	21			
6.	Con	clusiones	22			

Resumen

Se presenta un modelo numérico de inyección de CO₂ supercrítico a una tasa de 50 kg/s durante 10 años en las areniscas que sobreyacen al batolito de la península de Baja California, conocidas como unidades pre-Comondú. El esquema de inyección se propone dentro del área geotérmica Las Tres Vírgenes, donde actualmente se encuentra en operación una de las 4 centrales geotérmicas operadas por la Comisión Federal de Electricidad. En este sitio las areniscas tienen un espesor del cercano a los 100 m, y se encuentran a una profundidad menor que la profundidad de producción del yacimiento geotérmico, por lo que el riesgo de interferencia es limitado. Los sistemas de flujo y geoquímico asociados a la inyección del gas se describen a partir de varios estudios de campo disponibles en la literatura. El modelo numérico se implementa en el software TOUGHREACT v2, una herramienta de cómputo para la simulación de transporte reactivo en sistemas multifásicos y multicomponente en medios porosos. La solución se basa en el sistema termodinámico Agua-CO₂-NaCl (módulo ECO2N del software).

Nuestros resultados muestran que las areniscas pre-Comondú permiten el secuestro geológico mediante la precipitación de carbonatos y minerales arcillosos en tiempos moderados en escala geológica (100-300 años). La mineraliazación ocurre dentro de dos zonas principales en el yacimiento: la zona próxima al punto de inyección está dominada por la precipitación de baja-albita, kaolinita y calcita, mientras que la zona distal responde con cambios en el sistema ilita-esmectita. Los resultados reflejan un impacto moderado en la porosidad, el cual ocurre en el largo plazo, de manera que las operaciones de inyección no se ven afectadas.

A fin de contar con resultados con un mayor carácter cuantitativo, se recomienda incorporar más efectos hidrodinámicos en el análisis mediante modelos bidimensionales que tomen en cuenta rasgos estructurales de los yacimientos. Adicionalmente se recomienda hacer un estudio de sensibilidad del modelo a los parámetros cinéticos considerados en el sistema geoquímico.

Como producto de esta investigación se tiene un manuscrito sometido en la revista *International Journal of Greenhouse Gas Control* (anexo a este informe), el cual se encuentra en proceso de incorporación de cambios sugeridos por los árbitros para su posterior publicación.

1. Introducción

En el reporte de avances de este proyecto (enviado al PINCC en abril del año en curso) se refirió que Dávila et al. (2010) elaboró el primer mapa de la república mexicana con zonas potenciales para el secuestro geológico de CO₂. Derivado de esta importante contribución, se desarrolló el North American Carbon Storage Atlas (NACSA, Wright et al. (2013)). Lacy et al. (2013) y González-Díaz et al. (2017) evaluaron las oportunidades de Mexico en secuestro de CO₂ basado en dicho atlas. Este instrumento se concibió dando prioridad a cuencas sedimentarias con estabilidad tectónica, y con un criterio de cercanía fuente-sumidero. En consecuencia, los estudios de Lacy et al. (2013) y González-Díaz et al. (2017) coinciden en identificar la porción Este del territorio nacional como el área más propicia para CCUS, pues en ella existe mayor estabilidad tectónica, hay presencia de importantes cuencas sedimentarias, y yacimientos petroleros con industria intensiva en emisiones de CO₂. Lacy et al. (2015) desarrolló este planteamiento mediante la incorporación de análisis de ciclo de vida. Estos estudios representan una importante contribución para identificar áreas con alto potencial para CCUS, y parten del supuesto de que el principal mecanismo de secuestro será hidrodinámico. No obstante, no consideran las oportunidades que ofrecen otros contextos geológicos en el país para el desarrollo de esta tecnología, en particular, es una interrogante el efecto que pueden tener acuíferos salinos a temperaturas moderadamente altas (>90 °C) en la disolución y precipitación mineral de CO₂, y en qué medida la temperatura y la presión del acuífero pueden ser más importantes que las características estructurales o tectónicas del área. En este trabajo abordamos este problema tomando como caso de estudio el área geotérmica Las Tres Vírgenes (10 MWe), Baja California Sur, que aloja una de las cuatro centrales geotérmicas operadas por la Comisión Federal de Electricidad.

La mayoría de las áreas geotérmicas en México se ubican fuera de la zona de inclusión para CCUS (comparar los mapas de Dávila et al. (2010) y Prol-Ledesma & Morán-Zenteno (2019)), sin embargo, acuíferos profundos en estas áreas pueden dar lugar a un comportamiento distintivo en el sistema salmuera-CO₂-roca que favorezca los procesos de precipitación mineral. Aunque el aumento de temperatura no favorece la solubilidad del CO₂ en agua, a presiones suficientemente altas (acuíferos profundos), se puede mantener el CO₂ en solución con efectos favorables para la cinética de reacción del sistema.

Desde que Brown (2000) planteó usar CO_2 supercrítico (s CO_2) como fluido de trabajo (minería de calor) en sistemas geotérmicos mejorados (EGS), ha surgido una abundante literatura científica dedicada al estudio de inyección de CO_2 en sistemas geotérmicos: Pruess

& García (2002), por ejemplo, estudiaron la dinámica del proceso de inyección de sCO₂ en un acuífero salino, describieron el proceso como un desplazamiento inmiscible del gas con una relación de movilidad (Agua-CO₂) adversa, lo que da lugar a desplazamiento del agua, desecación del medio poroso y formación de 'dedos' de flujo (*fingering*, e.g. Guerrero et al. (2020)). Spycher & Pruess (2010) estudiaron la termodinámica del sistema salmuera-CO₂ en condiciones semejantes a las de un sistema hidrotermal. Kaya et al. (2018) evaluó mediate modelos numéricos los efectos de inyectar CO₂-agua en un yacimiento geotérmico de líquido dominante. Ellos apuntan que si bien el CO₂ puede ayudar a mantener la presión del yacimiento, también existen riesgos de suprimir la recarga natural del sistema. En México se han llevado a cabo estudios como el de Pan et al. (2016), que evaluaron al CO₂ como fluido geotérmico considerando tres escenarios correspondientes a tres diferentes plays geotérmicos en México, caracterizados ya sea por transporte conductivo o convectivo (Moeck 2014).

En general el secuestro geológico de CO_2 ha sido visto como un efecto secundario deseable en las técnicas de inyección de este gas en sistemas geotérmicos. La cantidad de CO_2 retenido permanentemente y los posibles efectos adversos son, sin embargo, una activa área de investigación en la actualidad. Esto se debe a la variedad de factores que gobiernan este proceso: desde la naturaleza geológica y geoquímica del yacimiento, hasta la técnica de inyección. Un estudio reciente de Uliasz-Misiak et al. (2021), por ejemplo, ha propuesto criterios para la selección de sitios geotérmicos para aprovechamiento del calor y secuestro geológico.

En últimos años ha habido también investigación orientada a sitios específicos. Tal es el caso de la cuenta de Dogger en Paris, Francia André et al. (2007), y más recientemente del proyecto CarbFix (Gislason et al. 2010, Matter et al. 2016). Este último en particular ha arrojado resultados de campo prometedores en cuanto a la precipitación mineral de CO₂ en basaltos. Es en este contexto que propusimos realizar un experimento numérico de secuestro geológico de CO₂ tomando como referencia el campo geotérmico Las Tres Vírgenes. Este campo se eligió teniendo en cuenta lo siguiente: 1. Existe información abundante en la literatura debido a que es un campo geotérmico activo de CFE; 2. Las características geológicas del área se extienden regionalmente hasta la zona de inclusión considerada por Dávila et al. (2010) (e.g. costa Este del golfo de California). En cuanto a la primera consideración, se cuenta con suficientes datos de campo para describir el sistema geoquímico. Por la segunda, nos da la oportunidad de incidir en la ruta actualmente aceptada para CCUS en México, de acuerdo con los estudios de Dávila et al. (2010) y Lacy et al. (2015).

2. El área geotérmica Las Tres Vírgenes

En el reporte de avance que precede a este informe se presentó una breve introducción a este este campo geotérmico que opera la CFE. En las secciones siguientes se presentarán los fundamentos geológicos y geoquímicos que se utilizarán para plantear el sistema de inyección de sCO₂.

2.1. Contexto geológico

El Campo Geotérmico Las Tres Vírgenes (CGLTV) es un complejo volcánico del Cuaternario emplazado en el extremo norte de la Cuenca de Santa Rosalía, una zona tecnoticamente activa (Figura 1). El contexto tectónico se deriva de la transición de un régimen de subducción a un sistema de rift asociado a la apertura del Golfo de California en el Mioceno medio (~12 Ma, Umhoefer et al. (2018)). El complejo volcánico se emplazó en una secuencia de rocas que comprende, de la base a la cima (Figura 2): un batolito del Cretácico, unidades sedimentarias (conocidas como unidades pre-Comondú), el grupo Comondú (un grupo volcánico, volcaniclástico y sedimentario), y formaciones sedimentarias de la Cuenca Santa Rosalía (López-Hernández 1998, Conly et al. 2005, Drake et al. 2017, Avellán et al. 2018).

El CGLTV es un sistema hidrotermal líquido dominante que cuenta con diez sitios de perforación (LV1 to LV8, LV11 y LV13). El campo tiene dos unidades de generación de 5 MWe que operan en la parte sur del área productiva y se alimentan con fluidos producidos entre 950 y 1250 m de profundidad en el basamento granítico (Gutiérrez-Negrín et al. 2001). Estudios de geoquímica de fluidos sugieren que el fluido en el yacimiento es principalmente de origen meteórico fósil con una componente de agua de origen marino (Birkle et al. 2016).

2.2. Unidades pre-Comondú

Las unidades de interés para el presente experimento numérico se conocen como unidades pre-Comondú (Figuras 1 y 2), localizadas entre el batolito y el grupo comondú. Drake et al. (2017) presenta una descripción de estas unidades. Aunque las unidades pre-Comondú presentan variación en composición dentro de la amplia región que ocupan, en el área de estudio se puede describir en términos de la Formación El Salto, tal como lo reporta Ocampo-Díaz et al. (2020). Esto autores establecen que la Formación El Salto consta de tres miembros, de los cuales el inferior y medio tienen una composición arenisca do-



Figura 1: Campo geotérmico Las Tres Vírgenes.

minante, y el superior consiste de conglomerados intercalados con areniscas, limolitas y esquistos. El espesor promedio de esta formación se estima en ~ 100 m.

Viggiano-Guerra (1996) realizó estudios petrofísicos en una serie de núcleos de perforación de los pozos LV-3, LV4 y LV7 (disponibles también en Viggiano-Guerra & Gutiérrez-Negrín (2000)). En particular, el pozo LV-4 ofrece información acerca de las areniscas pre-Comondú. A una profundidad de entre 884.5 y 886.0 m, el núcleo estudiado consis-



Figura 2: Sección geológica del Campo geotérmico Las Tres Vírgenes (Fig. 1)

te de areniscas de conolofano con fluido sódico clorurado. La temperatura de equilibrio estimada a esta profundidad se reportó en el orden de los 200 °C. La ubicación del pozo corresponde a una zona permeable sometida a convección, por lo que se prevén temperaturas inferiores distantes a este punto, es decir, en regiones donde el transporte de calor en el subsuelo es conductivo. Por ejemplo el pozo LV8 presenta temperaturas de 191°C en la profundidad de interés (Verma et al. 2006). Las propiedades físicas y de transporte medidas en este núcleo de perforación se reportan en la Tabla 1, la muestra se caracteriza por una permeabilidad relativamente baja, en el orden de los μ D. En la formulación de nuestro sistema de inyección sin embargo, este valor se incrementó cuatro órdenes de magnitud con el propósito de incrementar la tasa de inyección de CO₂ (Sec. 3), éste aspecto del modelo conceptual requiere investigación adicional para determinar con mayor precisión los rangos de permeabilidad que se pueden encontrar en las unidades pre-Comondú.

Tabla 1: Propiedades petrofísicas de las unidades pre-Comondú reportadas por Viggiano-Guerra (1996).

Densidad (kg/m ³)	2358.0
Porosidad efectiva (%)	14.7
Permeabilidad (m ²)	$2,7 imes10^{-18}$
Conductividad térmica (W/(mK))	2.2

2.3. Geoquímica de las unidades pre-Comondú

La petrología y mineralogía derivada del núcleo de perforación del pozo LV-4 consiste de feldespato potásico (oligoclasa-microclina), plagioclasa (albita) y biotita (Tabla 2). Las fases minerales reactivas son oligoclasa, feldespato potásico, y biotita, las cuales constituyen 80% del volumen de la roca analizada. La alteración hidrotermal de la arenisca corresponde a disolución de plagioclasa y feldespato-K, asociado con precipitación de carbonatos (calcita), óxidos de titanio, cuarzo y minerales arcillósos (principalmente ilita y esmectita). Los fluidos hidrotermales involucrados en las transformaciones mineralógicas son sódico cloruros (Barragán et al. 2010).

Por lo que se refiere a la especificación química de los fluidos, la literatura disponible se enfoca en los fluidos profundos del yacimiento. Estudios como el de Barragán et al. (2009, 2010) sugieren procesos de mezcla en el yacimiento a partir de dos miembros: un fluido profundo de alta salinidad (muestreado del pozo LV-13, a 2414 m de profundidad) y un flui-

do menos salino producido en horizontes más someros (LV-2, 1270 m de profundidad). No obstante, no se conoce información directa acerca de los fluidos presentes en las unidades pre-Comondú. Por esta razón, aquí proponemos un modelado geoquímico en dos etapas: primero se realizará una simulación *batch* como primer paso, haciendo reaccionar una solución 1 M de NaCl con la mineralogía de la formación a 110 °C y 250 bar. Posteriormente el resultado se utilizará como condición inicial para la simulación de inyección de CO_2 en el yacimiento.

Tabla 2: Composición mineral (Viggiano-Guerra & Gutiérrez-Negrín 2000) y parámetros cinéticos usados en el modelo. A es el área de superficie reactiva, \mathbf{k}_{25} es la constante cinética a 25 °C, **Ea** es la energía de activación y **n** es el exponente para los mecanismos ácido y base com respecto a \mathbf{H}^+ .

Mineral	Vol. %	Α	Parametros cinéticos							
		(cm ² / g)								
			Mecanismo neutro		Mecanismo ácido		Mecanismo base			
			k ₂₅	Ea	k ₂₅	Ea	n(H ⁺)	k ₂₅	Ea	n(H ⁺)
Primario										
Oligoclasa	40	9.8	1.445E-12	69.8	2.138E-10	65.0	0.457			
Feldespato-K	24	9.8	3.890E-13	38.0	8.710E-11	51.7	0.500	6.310E-22	94.1	-0.823
Biotita	16	9.8	2.818E-13	22.0	1.445E-10	22.0	0.525			
Secundario										
Calcita	7	Equilibrio	1.549E-06	23.5	5.012E-01	14.4	1.000	3.311E-04	35.4	1.000
Cuarzo	4	9.8	3.802E-10	49.8						
micocristalino										
Illita/esmectita	2	151	1.660E-13	35.0	1.047E-11	23.6	0.340	3.020E-17	58.9	-0.400

3. Formulación del problema

El sistema de inyección consiste de un pozo que penetra unidades pre-Comondú de 100 m de espesor (Figura 3). El yacimiento es homogéneo, isotrópico y presenta simetría radial, de manera que puede ser simplificado como una geometría radial 1D. El dominio 1D se extiende de 0, el punto de inyección, hasta 10 000 m, suficientemente largo para asumir una condición de frontera constante. Esta simplificación permite enfocarnos en el comportamiento del sistema geoquímico en vez de los efectos hidrodinámicos. El CO₂ supercrítico se inyecta en la formación a una tasa constante de 50 kg/s durante diez años, posteriormente el sistema evoluciona hasta 500 años sin ninguna perturbación externa adicional. La formación se asume con una permeabilidad de 2.7×10^{-14} .

El yacimiento se mantiene a 110 °C de temperatura y con una presión inicial de 250 bar. Mencionamos antes que las unidades pre-Comondú alcanzan temperaturas por encima de los 150° en el área geotérmica (ver por ejemplo Verma et al. (2006)). Se esperan temperaturas inferiores en la unidades pre-Comondú en zonas periféricas al área productiva controladas por flujo de calor por conducción. En efecto, una estimación del campo de temperaturas en el subsuelo reportada por Guerrero et al. (2021) apunta a que se pueden encontrar temperaturas de 110 °C en las unidades pre-Comondú. Las Figuras 2 y 4 muestran la tendencia de la isoterma de 110 °C y áreas prospectivas en donde los requerimientos de temperatura y presión podrían ser explorados para estas areniscas. Sobre esta base, el esquema de inyección que proponemos consiste de inyección en la periferia del campo, en donde el gradiente geotérmico es menos pronunciado y, potencialmente, existen menos riesgos de interferencia con el área productiva.



Figura 3: Diagrama esquemático de inyección de sCO_2 en las unidades pre-Comondú del CGLTV. Con el supuesto de simetría radial el problema se puede plantear como un problema 1D.

4. Métodos y solución

La solución del problema numérico se basa en el software TPUGHREACT V2 (Xu & Pruess 2001), un modelo computacional para transporte reactivo no isotérmico en medios geológicos. El programa pertenece a la familia de modelos TOUGH (Pruess 1991), el cual está basado en una extensión de la ley de Darcy para flujos multifásico, considera la difusión de masa en todas las fases, conducción y advección, calor sensible y latente. La permeabilidad relativa en nuestras simulaciones se basa en el modelo de van Genuchten-



Figura 4: Isosuperficie a 110 °C en el CGLTV (Guerrero et al. 2021). Esta isosuperficie, en conjunto con el modelo geológico (Fig. 2), permite identificar zonas potencialmente adecuadas para la inyección de CO_2 en el CGLTV.

Mualem y el modelo de van Genuchten para el cálculo de la presión capilar (detalles de la implementación de estos modelos se pueden revisar en Pruess et al. (1999)). El rango de operación del programa depende de el sistema de flujo que se esté utilizando. En este caso corresponde al módulo es ECO2N para el sistema H₂O-NaCl-CO₂ (Pruess 2005).

ECO2N trabaja con una base de datos termodinámica para el CO₂ y fue concebido para un rango de temperatura entre la ambiente y 100 °C, y presiones de hasta 600 bar. En el presente trabajo la base de datos termodinámica fue intervenida para incrementar el rango de temperaturas. El uso de dicha base de datos modificada se debe de hacer con precaución sin embargo, puesto que el módulo ECO2N no admite mezclas binarias de vapor y CO₂ gaseoso. Una suposición básica en la ecuación de estado del módulo mencionado es que en condiciones de equilibrio entre fases gaseosas y acuosas, el CO₂ disuelto en la fase acuosa es el orden de pocos puntos porcentuales, mientras que la fracción de masa de agua en la fase gaseosa es una fracción de un punto porcentual, de manera que uno tiene que asegurarse de que la presión de vapor de agua en el sistema permanezca baja. En consecuencia, las condiciones de inyección que elegimos, a 110 °C y 250 bar, permiten preservar la estabilidad de la solución numérica, y al mismo tiempo, permiten obtener información sobre el comportamiento geoquímico a temperaturas relativamente altas.

Con relación a la componente reactiva de TOUGHREACT, una descripción completa de los principios del modelo se pueden referir a Xu & Pruess (2001). Aquí presentamos

algunas posiciones básicas del programa: la disolución mineral y precipitación se modela con base en el modelo de Steefel & Lasaga (1994), la tasa de reacción dependiente de la temperatura se expresa por medio de la ecuación de Arrhenius, la dispersión hidrodinámica no se toma en cuenta en general (la excepción son modelos de medios fracturados MINC), los cambios de porosidad se calculan a partir de cambios en la fracción de volumen de los minerales, pero los efectos en el flujo de fluidos se ignoran, se ignora la deformación de la matriz porosa, la versión dos del programa también ignora los efectos de calor de las reacciones químicas así como cambios en las propiedades termofísicas del fluido debido a cambios en la composición química.

En el presente problema, el dominio se discretizó con una malla que consta de 175 elementos con pasos de discretización que van de los tres y los 7 m los primeros 1500 m del dominio, y linealmente más grandes para radios mayores. El método de Newton Raphson se utiliza para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales y el algoritmo de gradiente conjugado estabilizado se utiliza para el sistema lineal resultante.

5. Resultados numéricos y discusión

5.1. Especiación geoquímica del fluido pre-Comondú

Una simulación *batch* de interacción agua-roca se realizó en TOUGHREACT para obtener un agua equilibrada utilizando una solución 1 M de NaCl que reacciona con los minerales primarios que se listan en la Tabla 2, a la temperatura de 110 °C y 250 bar. Esta composición inicial de agua se presenta en la Tabla 3. Como resultado de la simulación computacional, el cambio balance de carga resulta cero, y permite estimar la salinidad inicial mediante los sólidos totales disueltos (TDS) en 0.058.

5.2. Comportamiento hidrodinámico

Los aspectos fundamentales de la inyección de CO_2 en acuíferos han sido estudiados en el pasado por diferentes autores, ver por ejemplo Ennis-King & Paterson (2005) para una discusión sobre sistemas 3D, y André et al. (2007) para un análisis 1D. El proceso 1D ese reduce a desplazamiento de agua por el CO_2 y una disolución gradual del gas en el agua. La Figura 5 muestra la relación entre el aumento de presión y la saturación de gas en el acuífero, la presión a 10 años presenta un comportamiento aproximadamente lineal con un cambio cerca de R = 1238 m (línea punteada), punto de máxima penetración del CO_2 al

Elemento	Molalidad					
pН	6.728					
Na ⁺	0.1000E+01					
K^+	0.1696E-03					
Ca ²⁺	0.1749E-06					
Mg^{2+}	0.1000E-09					
Fe ²⁺	0.3444E-05					
Cl ⁻	0.1000E+01					
HCO_3^-	0.1000E-09					
AlO_2^-	0.1707E-03					
SO_4^{2-}	0.1000E-09					
SiO _{2(aq)}	0.5114E-03					
$O_{2(aq)}$	0.1000E-09					

Tabla 3: Composición del fluido hidrotermal a 110 °C y 250 bar en equilibrio termodinámico con los minerales primarios de la formación (Tabla 2).

momento del cese de inyección. Este punto corresponde con una caída de la saturación de gas hasta cero, lo cual representa 100% de saturación de la fase acuosa. Después de que la inyección es detenida, hay una tendencia al reequilibrio de la presión y descenso gradual, acompañado de un una recuperación de la fase acuosa en el medio poroso invadido por la fase gas. Con el paso del tiempo, la presión se estabiliza cerca de 280 bar, lo cual implica



Figura 5: Presión y saturación de la fase gas en el medio poroso como función de r (las curvas *Sg* incluyen los nodos de la discretización numérica). La línea punteada muestra hasta dónde alcanza el frente de CO₂ después de 10 años de inyección.

una presurización del sistema a consecuencia de la masa adicional.

El desplazamiento de agua por el CO_2 conduce a una desecación del líquido residual y una precipitación de halita. La desecación tiene lugar en la vecindad de la zona de inyección (Figura 6), cerca de 85 m de distancia. Posteriormente hay una ligera recuperación de la fase acuosa que se manifiesta en una pequeña disminución de la fracción de volumen de halita, y de la presencia de una fase acuosa saturada de NaCl. En promedio sin embargo, una zona de alta saturación de gas permanece en la vecindad del pozo inyector a lo largo del tiempo total de simulación (Figura 5). Se espera observar una recuperación de la fase acuosa desplazada, que regresará a ocupar la zona saturada en gas. Llama la atención que las curvas de salinidad presentan valores distintos de cero a pequeños radios tan pronto como la inyección cesa (Figura 6-B muestra este efecto para 50 años), esto se puede atribuir a la súbita redistribución de la presión que conduce a la reaparición de la fase acuosa residual saturada en NaCl.

Por lo que respecta al CO₂ disuelto en la fase acuosa (Figura 7), la evolución temprana posterior al cese de inyección muestra que el CO₂ progresa dentro de la formación regido por difusión de masa, y en contraparte hay una disminución de su concentración a *r* menor. Posteriormente hay un descenso general del CO₂ disuelto debido a pérdidas asociadas con la precipitación mineral con el tiempo. La presencia de agua en la fase gaseosa es pequeña (Figura 7-B), en concordancia con el la definición del problema y las restricciones de módulo ECO2N. Los valores máximos de X_{H_2O} están justo por arriba de 1 % y permanecen constantes para aquellos valores de *r* donde coexisten las fases gas y acuosa.



Figura 6: Fracción de volumen de halita en el medio poroso y salinidad en la fase acuosa.



Figura 7: CO_2 en la fase acuosa (A), y H₂O en la fase gas (B). El módulo ECO2N de TOUGHREACT opera bajo el supuesto de CO₂ puro en la fase gas.

5.3. Cambios químicos

5.3.1. Evolución de las especies químicas acuosas y pH

El pH inicial del agua en la arenisca pre-Comondú es 6.728 (Tabla 3). El CO₂ inyectado disminuye el pH en el vacimiento durante el tiempo de inyección (primeros 10 años). La disminución de pH se debe a la reacción ácida (disociación de ácido carbónico) que libera protones y iones bicarbonato (reacción 1, Tabla 4). Dicha reacción genera una solución ligeramente ácida (pH~5) que reacciona con los minerales primarios de la arenisca (Tabla 2). El pH varía con la distancia al punto de inyección de acuerdo con las siguientes zonas (Z1 a Z3, Figura 8-A): (i) Z1 se extiende de 0 a 80 m, corresponde con una alta saturación de gas donde la desecación del medio poroso tiene lugar desde el comienzo de la simulación; (ii) Z2 comprende de 80 m a cerca de 500 m, la concentración de bicarbonato es mayor a un mol por kilogramo (Figura 8-B) y el pH cercano a cinco; y (iii) Z3 se extiende de 500 a 1400 m, el bicarbonato disminuye con el aumento de pH. La liberación de protones es consistente con las concentraciones de bicarbonato, las cuales en el largo plazo muestran los valores más altos en la zona uno (por ejemplo 500 años, Fig. 8-B). Tales resultados indican que la disminución de pH es causada por la disolución de CO₂, mientras que el aumento de pH es consecuencia de la disolución de minerales en soluciones neutrales a alcalinas (por ejemplo feldespato-K, calcita, esmectica-Ca), la cual es dependiente del pH y controlada por la cinética de reacción de disolución/precipitación mineral (Sjöberg & Rickard 1984, Credoz et al. 2011).



Figura 8: Concentración de especies químicas y pH en el yacimiento.

Tabla 4: Principales reacciones de disolución del sistema CO₂-H₂O-Rock.

$$\begin{split} &1. \text{CO}_{2}: \\ &\text{CO}_{2(gas)} \leftrightarrow \text{CO}_{2(aq)}; \text{CO}_{2(aq)} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3; \text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-; \text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \\ &2. \text{Oligoclasa:} \\ &\text{CaNa}_4\text{Al}_6\text{Si}_{14}\text{O}_{40} + 6\text{H}^+ + 19\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + 4\text{Na}^+ + 3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 8\text{Si}(\text{OH})_4 \\ &3. \text{Feldspato-K:} \\ &2\text{K}(\text{AlSi}_3)\text{O}_8 + 2\text{H}^+ + 9\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{K}^+ + \text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4 + 4\text{H}_4\text{SiO}_4 \\ &4. \text{Biotita:} \\ &\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 22\text{H}^+ \leftrightarrow \text{K}^+ + 3\text{Mg}^{2+} + 3\text{Fe}^{2+} + \text{Al}^{3+} + 3\text{Si}^{4+} + 12\text{H}_2\text{O} \end{split}$$

Se observan concentraciones considerablemente altas de Na⁺ en la zonas 1 y 2 (Fig. 8-A) debido a la disolución de oligoclasa, pero esta concentración gradualmente disminuye con el tiempo en respuesta a la precipitación de albita (reacción 2, Tabla 4). Ca⁺² presenta una concentración uniforme en general a tiempos cortos. A tiempos largos sin embargo, experimenta un incremento moderado en la zona uno, disminuye en la zona dos, y aumenta nuevamente en la zona tres (Fig. 8-E). Se puede inferir que la oligoclasa es también la principal fuente de Ca⁺². Con respecto al K⁺, su concentración se relaciona con la abundancia de feldespato-K (Fig. 8-D). El feldespato-K se disuelve para liberar K⁺, que da lugar a la precipitación de caolinita (Al₂Si₂O₅(OH)₄; Reaction 3, Tabla 4). De manera análoga, la disolución de biotita (K(Mg,Fe)₃AlSi₃O₁₀(OH)₂) libera Fe⁺² durante los primeros 100 años (Fig. 8-F). A su vez, el Fe⁺² se consume por la precipitación de siderita (FeCO₃) en tiempos largos. En resumen, la oligoclasa es la principal fuente de Na⁺ and Ca⁺², la disolución de feldespato-K proporciona K⁺, mientras que el Fe⁺² and Mg⁺² son aportados al sistema por la disolución de biotita.

5.4. Disolución mineral y precipitación

Los cambios en la fracción de volumen de los minerales primarios y secundarios se muestran en la Figuras 9 y 10, respectivamente. Los minerales expuestos a disolución (primarios) son la oligoclasa, feldespato-K y biotita, mientras que los minerales que se producen (secundarios) son baja-albita, caolinita, calcita, siderita, esmectita-Ca e ilita. La oligoclasa se disuelve considerablemente entre 200 y 500 años (Fig. 9-A). A partir de la evolución del Na⁺ (Fig. 8-C), se puede inferir que la baja-albita precipita debido a la diso-

lución de oligoclasa. Esto sugiere que la inyección de CO_2 en el sistema a 110 °C promueve la precipitación de baja-albita, lo cual es con consistente con la precipitación de albita reportada en diferentes formaciones feldespáticas (Yu et al. 2017). Similarmente, la caolinita precipita con la disolución de feldespato-K, como se muestra en las Figuras 9-B and 10-B. El feldespato-K, como mineral primario, aporta K⁺ a bajos pH y alta saturación de CO_2 . Sin embargo, un intercambio de K⁺ entre feldespato-K y la ilita tiene lugar en la zona 3 (entre 500 m y 1400 m en el yacimiento) como consecuencia del aumento de pH en esta zona. Asimismo, la disolución de biotita proporciona Fe⁺², el cual es consumido en la precipitación de siderita (Fig. 9-D). La disolución de biotita se acelera con el tiempo en la zona 2 (Fig. 10-C).

La precipitación mineral inducida por la invección de CO₂ se analiza aquí mediante la comparación de las zonas 2 y 3 descritas arriba. Para la zona 2, la disolución de oligoclasa (CaNa₄Al₆Si₁₄O₄₀) conduce a precipitación de calcita (CaCO₃) y baja-albita (NaAlSi₃O8), debido a que libera suficiente Na⁺ y Ca⁺². A 500 años, el máximo aumento en la fracción de volumen (> 25%) se presentó para la precipitación de baja-albita (Fig. 10-A). Por su parte, la precipitación de calcita alcanzó un cambio en la fracción de volumen de hasta 2.5% (Fig. 10-C). Al mismo tiempo, el Fe⁺² liberado por la biotita se consume por la precipitación de siderita (FeCO₃) con un máximo incremento de 0.25 % en la fracción de volumen (Fig. 10-D). La precipitación de ankerita y magnesita fue poco favorable porque ambos minerales requieren la presencia de Mg⁺², el cual es limitado por la precipitación de minerales arcillosos tales como la ilita y esmectita que consumen Mg^{+2} . La caolinita (Al₂SiO₅(OH)₄) precipita debido a la disolución de feldespato-K (KAlSi₃O8) con un cambio máximo en la fracción de volumen de 6.8 % (Fig. 10-B). Similarmente, en la zona 3 los iones Na⁺ y Ca⁺² liberados por oligoclasa y albita son consumidos por la precipitación de minerales arcillosos, principalmente el sistema esmectita-Ca e ilita (Figs. 10-E and 10-F). Cabe mencionar que la formación de ilita puede proceder tanto de la alteración de la fase esmectita-Ca, como de la disolución de feldespato-K, acompañado por el consumo de un protón incrementando con ello el valor de pH (Credoz et al. 2011). Esto es consistente con el aumento de pH entre 500 y 1400 m (Fig. 8-A). Adicionalmente, el reemplazo de caolinita por ilita puede considerarse como una reacción de minerales arcillosos para formar un ensamble de equilibrio a tiempos largos.

La disolución de minerales en las unidades pre-Comondú (oligoclasa, feldespato-K y biotita) libera una cantidad considerable de cationes, los cuales son consumidos por la precipitación tanto de carbonatos y minerales arcillosos como se menciona arriba. Los principales minerales finales con alta precipitación son albita, caolinita y carbonatos. Los



Figura 9: Disolución de minerales primarios en la roca a causa de la inyección de sCO₂.



Figura 10: Evolución de los minerales secundarios a causa de la inyección de sCO₂.

minerales estables para el secuestro de CO_2 incluyen calcita y siderita en la zona 3 de la formación. La albita muestra la más alta precipitación a 500 años, la cual indica que la inyección de CO_2 en las unidades pre-Comondú favorece la precipitación de baja-albita en el yacimiento y que la tasa de secuestro depende de las cinética de la disolución y precipitación mineral (Xu et al. 2005).

5.5. CO₂ secuestrado y cambio de porosidad

Las areniscas pre-Comondú tienen una relativamente baja permeabilidad y porosidad (Tabla 1). Las reacciones químicas después de la inyección de CO_2 conducen a cambios en la porosidad y permeabilidad. Tales cambios están directamente relacionados al cambio de volumen como resultado de la cinética de disolución y precipitación de minerales. Los cambios de porosidad de la zona impactada del yacimiento se presenta en la Figura 11-B. Se puede observar que la porosidad de 12.2%) a 500 años en la zona 2. Esto se debe a la precipitación de minerales carbonatados y arcillosos tales como la albita, caolinita, calcita y siderita (Fig.10). Esto indica que el volumen de minerales precipitados es mayor que el de los disueltos. En nuestro estudio los cambios en porosidad están asociados con la precipitación de albita y la fijación de CO_2 en las fases minerales.



Figura 11: Secuestro geológico de CO₂ y cambios de porosidad.

El CO₂ inyectado es atrapado por la precipitación de dos minerales carbonatados principales: calcita (CaCO₃) y siderita (FeCO₃). Después de 500 años el CO₂ secuestrado en los minerales de las rocas pueden alcanzar cerca de 300 kg por metro cúbico en $r \sim 500$ m (Fig. 11-A). La capacidad de retención de CO₂ de las areniscas pre-Comondú depende de la composición mineral primaria: precipitación de siderita requiere Fe^{+2} provisto por la biotita, y la precipitación de calcita requiere Ca^{+2} proporcionado por la oligoclasa. Se puede inferir que cuando la plagioclasa está presente, el potencial para retener al CO₂ en fases minerales aumenta. Esto revela que la inyección de CO₂ a 110 °C es favorable para CCUS en el campo Las Tres Vírgenes. Hay que considerar, sin embargo, que el transporte reactivo investigado aquí parte de condiciones teóricas y está controlado por los parámetros geoquímicos considerados en nuestro estudio. Se requerirá trabajo adicional para evaluar otros efectos como características hidrológicas del yacimiento, y las propiedades cinéticas y termodinámicas reales de los minerales presentes en la formación.

6. Conclusiones

Propusimos un esquema para la inyección de sCO_2 con propósitos de secuestro mineral en las areniscas pre-Comondú de Las Tres Vírgenes. El punto de inyección es periférico a la zona productiva con condiciones iniciales de la formación de 110 °C y 250 bar. Las propiedades físicas de las areniscas fueron definidas a partir de información disponible publicada por la Comisión Federal de Electricidad. Fueron utilizadas permeabilidades más altas a las reportadas por la CFE en nuestro problema, debido a que las reportadas resultan demasiado bajas para alcanzar una tasa de inyección razonable. Se requiere investigación adicional para determinar si es posible encontrar permeabilidades más altas en esta formación, ya sea primaria o secundaria.

El sistema geoquímico fue definido a partir de estudios de núcleos de perforación disponibles. La oligoclasa, el feldespato-K y la biotita comprenden cerca del 80% de los minerales en la roca (minerales primarios). La composición de agua fue determinada por medio de una simulación *batch* de interacción agua-roca. En estas condiciones, los principales minerales que pueden precipitar en el sistema son carbonatos, óxidos de titanio, cuarzo, minerales arcillosos.

Los principales hallazgos de nuestra simulación son los siguientes:

- Después de 10 años de inyección a una tasa de 50 kg/s el CO₂ impacta en cerca de 1200 m de distancia del punto de inyección. Aunque este hecho está vinculado a la suposición 1D, da una idea de la magnitud del impacto de CO₂ en yacimiento, puesto que esta región experimenta los cambios más significativos.
- La desecación del agua residual se restringe a los primeros 80 m, dejando una burbuja de gas a lo largo de la simulación

- Más allá de 80 m se observaron que la fracción de masa de agua en la fase gaseosa supera por poco 0.01, esto es un señal de precaución en el uso del módulo ECO2N de TOUGHREACT, pues se encuentra cerca de su límite de operación, que asume 99% de CO₂ en la fase gaseosa
- Las unidades pre-Comondú permiten la mineralización de CO₂ con mayor precipitación entre 100 y 300 años, y posteriormente alcanzando una menor tasa de cambio
- La mineralización de CO₂ tiene lugar dentro de dos zonas diferenciadas de pH: la zona proximal al punto de inyección está sujeta a los cambios más grandes, dominados por la precipitación de albita, calcita y caolinita, mientras que la zona distal da lugar a la precipitación el sistema ilita-esmectita
- La porosidad disminuye un máximo de 2.5 % con los cambios más grandes teniendo lugar en el largo plazo. Esto permite suponer un impacto mínimo durante las operaciones de inyección.

Estos resultados tienen una clara relevancia para reconsiderar las áreas potenciales para secuestro geológico de CO_2 en México. Los yacimientos de alta temperatura y presión pueden ofrecer un ambiente adecuado para la mineralización de CO_2 en tiempos geológicos moderados (100 a 300 años). A manera de recomendación, es posible general resultados más cuantitativos a través de la incorporación de otros efectos hidrodinámicos importantes asociados a la geometría del yacimiento y efectos gravitacionales, así como una mayor exactitud en la medición de los parámetros químicos. Se debe estar consciente sin embargo, que el éxito de tales esquemas de inyeción-secuestro geológico depende de una variedad de soluciones provenientes de un amplio espectro de disciplinas científicas.

Referencias

- André, L., Audigane, P., Azaroual, M. & Menjoz, A. (2007), 'Numerical modeling of fluidrock chemical interactions at the supercritical CO₂-liquid interface during CO₂ injection into a carbonate reservoir, the Dogger aquifer (Paris Basin, France)', *Energy Conversion and Management* 48(6), 1782–1797. TOUGH Symposium 2006, Lawrence Berkeley Natl Lab, Berkeley, CA, MAY 15-17, 2006.
- Avellán, D. R., Macías, J. L., Arce, J. L., Jiménez-Haro, A., Saucedo-Girón, R., Garduño-Monroy, V. H., Sosa-Ceballos, G., Bernal, J. P., López-Loera, H., Cisneros, G., Layer, P. W., García-Sánchez, L., Reyes-Agustín, G., Rocha, V. S. & Rangel, E. (2018), 'Eruptive chronology and tectonic context of the late Pleistocene Tres Vírgenes volcanic complex, Baja California Sur (México)', *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 360, 100–125.
- Barragán, R. M., Iglesias, E., Arellano, V. M. & Ramírez, M. (2010), 'Fluid-Mineral equilibrium at Las Tres Vírgenes B.C.S. (México) Geothermal Reservoir', *GRC Transaction* 34, 1–5.
- Barragán, R. M., Iglesias, E., Torres, R. J., Arellano, V. M., Reyes-Picasso, N., Ramírez, M., Tapia, R. & Hernández, P. (2009), 'Mixing and dilution processes at the Las Tres Vírgenes (México) geothermal reservoir indicated by 1997-2007 geochemical data', *GRC Transaction* 33, 43–48.
- Birkle, P., Portugal-Marín, E., Pinti, D. L. & Castro, M. C. (2016), 'Origin and evolution of geothermal fluids from Las Tres Virgenes and Cerro Prieto fields, Mexico - Co-genetic volcanic activity and paleoclimatic constraints', *Applied Geochemistry* 65, 36–53.
- Brown, D. W. (2000), A Hot Dry Rock geothermal energy concept utilizing supercritical CO2 instead of water, *in* 'Proceedings of the 25th Workshop on Geothermal Reservoir Engineering', Stanford University, Stanford, California.
- Conly, A. G., Brenan, J. M., Bellon, H. & Scott, S. D. (2005), 'Arc to rift transitional volcanism in the Santa Rosalía Region, Baja California Sur, Mexico', *Journal of Volcanology* and Geothermal Research 142(3), 303 – 341.
- Credoz, A., Bildstein, O., Jullien, M., Raynal, J., Trotignon, L. & Pokrovsky, O. (2011), 'Mixed-layer illite-smectite reactivity in acidified solutions: Implications for clayey ca-

prock stability in co_2 geological storage', *Applied Clay Science* **53**(3), 402–408. Environment and Archaeology at the 14th International Clay Conference.

- Drake, W. R., Umhoefer, P. J., Griffiths, A., Vlad, A., Peters, L. & McIntosh, W. (2017), 'Tectono-stratigraphic evolution of the Comondú Group from Bahía de La Paz to Loreto, Baja California Sur, Mexico', *Tectonophysics* **719-720**, 107–134.
- Dávila, M., Jiménez, O., Castro, R., Arévalo, V., Stanley, J. & Meraz-Cabrera, L. (2010), 'A preliminary selection of regions in Mexico with potential for geological carbon storage', *International Journal of Physical Sciences* 5(5), 408–414.
- Ennis-King, J. & Paterson, L. (2005), 'Role of convective mixing in the long-term storage of carbon dioxide in deep saline formations', *SPE Journal* **10**(3), 349–356. 2003 SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Denver, Colorado, OCT 05-08, 2003.
- Gislason, S. R., Wolff-Boenisch, D., Stefansson, A., Oelkers, E. H., Gunnlaugsson, E., Sigurdardottir, H., Sigfusson, B., Broecker, W. S., Matter, J. M., Stute, M., Axelsson, G. & Fridriksson, T. (2010), 'Mineral sequestration of carbon dioxide in basalt: A pre-injection overview of the CarbFix project', *International Journal of Greenhouse Gas Control* 4(3), 537–545.
- González-Díaz, A., González-Díaz, M. O., Alcaráz-Calderón, A. M., Gibbins, J. & Lucquiaud, M. (2017), 'Priority projects for the implementation of CCS power generation with enhanced oil recovery in Mexico', *International Journal of Greenhouse Gas Control* 64, 119–125.
- Guerrero, F. J., Prol-Ledesma, R. M. & Karimi, K. (2020), 'Transient thermo-solutal convection in a tilted porous enclosure heated from below and salted from above', *International Communications in Heat and Mass Transfer* **118**, 104875.
- Guerrero, F. J., Sosa-Ceballos, G., Prol-Ledesma, R. M., Jácome-Paz, M. P., Calò, M., De la Cruz, L. M. & Macías, J. L. (2021), 'A numerical model for the magmatic heat reservoir of the Las Tres Virgenes volcanic complex, Baja California Sur, Mexico', *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **414**, 107227.
- Gutiérrez-Negrín, L. C. A., Guerra, V. & Flores-Armenta, M. (2001), 'Characteristics and production results of the well LV-11, Las Tres Vírgenes, México', *Geothermal Resources Council Transactions* 25, 635–640.

- Kaya, E., Callos, V. & Mannington, W. (2018), 'Co2-water mixture reinjection into twophase liquid dominated geothermal reservoirs', *Renewable Energy* **126**, 652–667. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148118303781
- Lacy, R., Molina, M., Vaca, M., Serralde, C., Hernández, G., Ríos, G., Guzmán, E., Hernández, R. & Pérez, R. (2015), 'Life-cycle ghg assessment of carbon capture, use and geological storage (ccus) for linked primary energy and electricity production', *International Journal of Greenhouse Gas Control* 42, 165–174. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1750583615300256
- Lacy, R., Serralde, C., Climent, M. & Vaca, M. (2013), 'Initial assessment of the potential for future ccus with eor projects in mexico using co₂ captured from fossil fuel industrial plants', *International Journal of Greenhouse Gas Control* **19**, 212–219.
- López-Hernández, A. (1998), 'Síntesis geológica de la zona geotérmica Las Tres Vírgenes, B.C.S., México', *Geotermia: Revista Mexicana de Geoenergía* **14**(1), 3–14.
- Matter, J. M., Stute, M., Snaebjornsdottir, S. O., Oelkers, E. H., Gislason, S. R., Aradottir, E. S., Sigfusson, B., Gunnarsson, I., Sigurdardottir, H., Gunnlaugsson, E., Axelsson, G., Alfredsson, H. A., Wolff-Boenisch, D., Mesfin, K., Fernandez-De la Reguera-Taya, D., Hall, J., Dideriksen, K. & Broecker, W. S. (2016), 'Rapid carbon mineralization for permanent disposal of anthropogenic carbon dioxide emissions', *Science* 352(6291), 1312–1314.
- Moeck, I. S. (2014), 'Catalog of geothermal play types based on geologic controls', *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **37**, 867 882.
- Ocampo-Díaz, Y. Z. E., Torres-Sánchez, S. A., Augustsson, C., Macías, J. L., Sosa-Ceballos, G., Cisneros-Máximo, G., García-Sánchez, L., Osorio-Ocampo, S., Avellán, D. R., Omma, J., Ortega-Obregón, C., Solari, L. A. & González-Barba, G. (2020), Provenance of the El Salto Formation (early Oligocene to early Miocene), southern part of La Reforma caldera, Baja California Sur, Mexico, *in* 'Southern and Central Mexico: Basement Framework, Tectonic Evolution, and Provenance of Mesozoic–Cenozoic Basins', Geological Society of America.
- Pan, C., Chavez, O., Romero, C. E., Levy, E. K., Aguilar-Corona, A. & Rubio-Maya, C. (2016), 'Heat mining assessment for geothermal reservoirs in Mexico using supercritical CO₂ injection', *Energy* **102**, 148–160.

- Prol-Ledesma, R. M. & Morán-Zenteno, D. J. (2019), 'Heat flow and geothermal provinces in Mexico', *Geothermics* 78, 183 – 200.
- Pruess, K. (1991), *TOUGH2: A general numerical simulator for multiphase fluid and heat flow*, Earth Sciences Division, Lawrence Berkeley Laboratory.
- Pruess, K. (2005), *ECO2N: A TOUGH2 Fluid Property Module for Mixtures of Water, NaCl, and CO*₂, Earth Sciences Division, Lawrence Berkeley Laboratory.
- Pruess, K. & García, J. (2002), 'Multiphase flow dynamics during CO₂ disposal into saline aquifers', *Environmental Geology* 42(2-3), 282–295.
- Pruess, K., Oldenburg, C. & Moridis, G. (1999), TOUGH2 User's Guide, Version 2, Earth Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory.
- Sjöberg, E. L. & Rickard, D. T. (1984), 'Calcite dissolution kinetics: Surface speciation and the origin of the variable ph dependence', *Chemical Geology* **42**(1), 119–136.
- Spycher, N. & Pruess, K. (2010), 'A phase-partitioning model for co2–brine mixtures at elevated temperatures and pressures: application to co2-enhanced geothermal systems', *Transport in Porous Media* 82(1), 173–196. URL: https://doi.org/10.1007/s11242-009-9425-y
- Steefel, C. I. & Lasaga, A. C. (1994), 'A coupled model for transport of multiple chemicalspecies and kinetic precipitation dissolution reactions with application to reactive flow in single-phase hydrothermal systems', *American Journal of Science* 294(5), 529–592.
- Uliasz-Misiak, B., Lewandowska-Smierzchalska, J. & Matula, R. (2021), 'Criteria for selecting sites for integrated CO2 storage and geothermal energy recovery', *Journal of Cleaner Production* 285.
- Umhoefer, P. J., Darin, M. H., Bennett, S. E. K., Skinner, L. A., Dorsey, R. J. & Oskin, M. E. (2018), 'Breaching of strike-slip faults and successive flooding of pull-apart basins to form the Gulf of California seaway from ca. 8-6 Ma', *Geology* 46(8), 695–698.
- Verma, S. P., Pandarinath, K., Santoyo, E., Gonzalez-Partida, E., Torres-Alvarado, I. S. & Tello-Hinojosa, E. (2006), 'Fluid chemistry and temperatures prior to exploitation at the Las Tres Virgenes geothermal field, Mexico', *Geothermics* 35(2), 156–180.

- Viggiano-Guerra, J. C. (1996), Petrología y petrofísica de núcleos del campo geotérmico Las Tres Vírgenes BCS. Reporte GG-TV-17/96, Technical report, Comisión Federal de Electricdad, Gerencia de Proyectos Geotermoeléctricos.
- Viggiano-Guerra, J. C. & Gutiérrez-Negrín, L. C. A. (2000), 'Mineralogic and Fluid-Inclusion Characteristics of the Las Tres Virgenes, B.C.S., Mexico, Geothermal System', *GRC Transaction* 24, 451–455.
- Wright, R., Mourits, F., Beltran-Rodríguez, L. & Dávila-Serrano, M. (2013), 'The First North American Carbon Storage Atlas', *Energy Procedia* 37, 5280–5289. GHGT-11 Proceedings of the 11th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, 18-22 November 2012, Kyoto, Japan.
- Xu, T., Apps, J. A. & Pruess, K. (2005), 'Mineral sequestration of carbon dioxide in a sandstone–shale system', *Chemical Geology* 217(3), 295–318.
- Xu, T. & Pruess, K. (2001), 'Modeling multiphase non-isothermal fluid flow and reactive geochemical transport in variably saturated fractured rocks: 1. Methodology', *American Journal Science* **301**, 16–33.
- Yu, Y., Li, Y., Yang, G., Jiang, F., Yang, S. & Wang, Y. (2017), 'Simulation and analysis of long-term CO₂ trapping for the Shenhua CCS demonstration project in the Ordos Basin', *Geofluids* 2017, 2595701.
 URL: https://doi.org/10.1155/2017/2595701