

01178



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA

DESARROLLO DE NUEVOS GEOTERMÓMETROS QUÍMICOS DE Na/K  
MEJORADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE TEMPERATURAS EN  
SISTEMAS GEOTÉRMICOS.

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
MAESTRA EN INGENIERÍA (ENERGÍA)  
P R E S E N T A :  
AIDA QUINTO ESTRADA

DIRECTOR DE TESIS: DR. EDGAR R. SANTOYO GUTIÉRREZ

TEMIXCO, MOR.

OCTUBRE, 2004

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## DEDICATORIAS

A los seres más importantes en mi vida: Mi esposo Ramiro y mis hijos Raquel e Israel, quienes han sido el motivo de esta nueva meta por alcanzar. Los amo y es por ustedes que no me daré por vencida en lograr mis sueños y compartirlos juntos.

A mis padres: Fernando y Guadalupe que me han apoyado en todo y que siempre me dieron un consejo para darme ánimos.

A mi querida suegra: Ma. de la Luz, quién en todo momento siempre estuvo dispuesta en ayudarme cuando más la necesite. Con todo mi cariño le agradezco profundamente su apoyo y comprensión.

## AGRADECIMIENTOS

A DIOS por guiarme en todo momento y por permitirme lograr una meta profesional más en mi vida.

A la UNAM nuestra máxima casa de estudio.

Al Centro de Investigación en Energía (CIE) por permitirme desarrollar mis estudios y las facilidades otorgadas para la realización de esta Tesis.

Al CONACYT por el apoyo económico brindado en la realización de la presente Tesis.

Al Dr. Edgar R. Santoyo Gutiérrez, mi asesor de Tesis. Por su apoyo y por procurar en todo momento la mejor realización de este trabajo de investigación. Sinceramente estoy muy agradecida por transmitirme los conocimientos requeridos y una disciplina de trabajo.

A los miembros del Jurado de Tesis:

Dr. Surendra Pal Verma J., agradezco sus valiosas observaciones y apoyo que siempre me brindó.

Dr. Ignacio Torres Alvarado, agradezco su amistad que me brindó y la ayuda siempre dispuesta que me ofreció.

Dr. Eduardo González Partida, nuevamente le agradezco la oportunidad de colaborar en este trabajo de Tesis y el apoyo que nos brindó en todo momento.

Dr. John Armstrong Altrin S., agradezco su participación y apoyo que me ha brindado en este trabajo de Tesis.

A todos los profesores del CIE que me impartieron clases, les agradezco sus conocimientos que me brindaron.

A todo el personal del CIE y miembros de la Coordinación de Geoenergía, que de manera directa e indirecta facilitaron la realización de la presente Tesis.

A mis amigos y compañeros de generación: Guillermo Barrios del Valle, Gabriela Hernández Luna y María Loreto Cedillo. Les agradezco su amistad y apoyo que siempre me brindaron.

Y especialmente quiero agradecer al Dr. Eduardo Lugo Arce, quién me alentó a emprender esta nueva etapa profesional.

# DESARROLLO DE NUEVOS GEOTERMÓMETROS QUÍMICOS DE Na/K MEJORADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE TEMPERATURAS EN SISTEMAS GEOTÉRMICOS.

## CONTENIDO

### DEDICATORIAS

### AGRADECIMIENTOS

LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABLAS	v

## CAPÍTULO 1

### INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción	1
1.2 Planteamiento del problema y justificación	3
1.3 Objetivos del trabajo de investigación	5
1.4 Estructura de la tesis	6
1.5 Referencias bibliográficas	7

## CAPÍTULO 2

### GEOTERMOMETRÍA

2.1 Introducción	11
2.2 Geotermómetros químicos	12
2.2.1 Geotermómetro de Na/K	13
2.2.2 Geotermómetro de Na-K-Ca	14
2.2.3 Geotermómetro de Na/Li	15
2.2.4 Geotermómetro de $Li/\sqrt{Mg}$	16
2.2.5 Geotermómetro de K/Mg	16
2.2.6 Geotermómetros de Na/Ca, K/Ca, Na-K-Mg y Na-K-Ca-Mg	17
2.2.7 Geotermómetro de SiO <sub>2</sub>	18
2.2.8 Geotermómetros de gases	21
2.3 Geotermómetros isotópicos	21
2.4 Principios geoquímicos y termodinámicos del geotermómetro de Na/K	23
2.5 Referencias bibliográficas	28

## CAPÍTULO 3

### METODOLOGÍA GEOQUÍMICA Y ESTADÍSTICA DESARROLLADA PARA EL NUEVO GEOTERMÓMETRO MEJORADO DE Na/K

3.1	Introducción . . . . .	33
3.2	Selección y recopilación de fuentes de información . . . . .	33
3.3	Selección inicial de datos geoquímicos . . . . .	35
3.4	Creación y dimensión de la base de datos mundial del geotermómetro Na/K . . . . .	36
3.5	Captura de datos . . . . .	38
3.6	Evaluación de la tendencia lineal: $\log(\text{Na/K})$ versus $(10^3/T)$ . . . . .	40
3.7	Selección de datos: criterios geoquímico-estadístico . . . . .	42
3.7.1	Distribución estadística inicial de los datos geoquímicos con respecto a la temperatura . . . . .	42
3.7.2	Distribución estadística inicial de los datos geoquímicos con respecto al pH . . . . .	43
3.7.3	Distribución estadística inicial de los datos geoquímicos con respecto al balance de cargas obtenidos de los análisis químicos . . . . .	44
3.7.4	Distribución estadística inicial de los datos geoquímicos con respecto a la clasificación hidrogeoquímica de aguas . . . . .	44
3.7.5	Distribución estadística inicial de los datos geoquímicos con respecto al equilibrio químico mineral . . . . .	45
3.8	Depuración de datos . . . . .	46
3.9	Base de datos final-validada . . . . .	47
3.9.1	Distribución estadística final de los datos geoquímicos con respecto a la temperatura . . . . .	47
3.9.2	Distribución estadística final de los datos geoquímicos con respecto al pH . . . . .	48
3.9.3	Distribución estadística final de los datos geoquímicos con respecto al balance de cargas obtenidos de los análisis químicos . . . . .	49
3.9.4	Distribución estadística final de los datos geoquímicos con respecto a la clasificación hidrogeoquímica de aguas . . . . .	49
3.9.5	Distribución estadística final de los datos geoquímicos con respecto al equilibrio químico mineral . . . . .	50
3.10	Referencias bibliográficas . . . . .	52

## CAPÍTULO 4

### DESARROLLO Y EVALUACIÓN ESTADÍSTICA DEL NUEVO GEOTERMÓMETRO DE Na/K

4.1	Introducción . . . . .	53
4.2	Desarrollo de la nueva ecuación geotermométrica de Na/K . . . . .	53
4.2.1	Regresión lineal . . . . .	55
4.2.1.1	Regresión lineal ordinaria (RLO) . . . . .	55
4.2.1.2	Regresión lineal ponderada (RLP) . . . . .	57
4.2.1.3	Valores desviados ("Outliers") . . . . .	61

4.2.2 Programa de cómputo LINREG .....	63
4.2.3 Aplicación del programa de cómputo LINREG .....	63
4.3 Teoría de propagación de errores – determinación de errores. ....	66
4.4 Validación y calibración del nuevo geotermómetro de Na/K .....	71
4.5 Referencias bibliográficas .....	74

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones .....	77
5.2 Recomendaciones .....	80

**Apéndice A**

**Apéndice B**

## LISTA DE FIGURAS

Fig.1 Comportamiento de la solubilidad del cuarzo en agua pura a diferentes temperaturas (modificada de Fournier & Potter II, 1982). . . . .	19
Fig.2 Gráfica del $\log(\text{Na}/\text{K})$ versus $1000/T$ de los datos usados para el geotermómetro de Na/K . . . . .	27
Fig.3 Gráfica del $\text{Log}(\text{Na}/\text{K})$ versus Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) de los datos usados para el geotermómetro de Na/K. . . . .	27
Fig.4 Diagrama de flujo de la metodología geoquímico-estadística usada para el desarrollo del nuevo geotermómetro mejorado de Na/K . . . . .	34
Fig.5 Comportamiento de la relación $\text{Log}(\text{Na}/\text{K})$ versus inverso de la temperatura absoluta (multiplicado por 1000) en la base de datos mundial inicial ( $n=570$ ). . . . .	41
Fig.6 Distribución estadística inicial de los datos geoquímicos compilados con respecto a la temperatura de fondo medida en los pozos geotérmicos . . . . .	43
Fig.7 Distribución estadística inicial de los datos geoquímicos compilados con respecto al pH medido en pozos geotérmicos . . . . .	43
Fig.8 Distribución estadística inicial de los datos geoquímicos compilados con respecto al balance de cargas calculado de los análisis químicos en los fluidos de pozos geotérmicos . . . . .	44
Fig.9 Distribución estadística inicial de los datos geoquímicos compilados con respecto a su clasificación hidrogeoquímica (diagrama triangular de Piper) . . . . .	45
Fig.10 Distribución estadística inicial de los datos geoquímicos compilados con respecto a las condiciones de equilibrio químico-mineral según el diagrama triangular de Na-K- $\sqrt{\text{Mg}}$ propuesto por (Giggenbach, 1988) . . . . .	46
Fig.11 Comportamiento lineal de la relación $\text{Log}(\text{Na}/\text{K})$ versus inverso de la temperatura absoluta (multiplicado por 1000) en la base de datos mundial depurada ( $n=212$ ) . . . . .	47
Fig.12 Distribución estadística final de los datos geoquímicos compilados con respecto a la temperatura de fondo medida en los pozos geotérmicos . . . . .	48
Fig.13 Distribución estadística final de los datos geoquímicos compilados con respecto al pH medido en pozos geotérmicos . . . . .	48
Fig.14 Distribución estadística final de los datos geoquímicos compilados con respecto al balance de cargas calculado de los análisis químicos en los fluidos de pozos geotérmicos . . . . .	49
Fig.15 Distribución estadística final de los datos geoquímicos compilados con respecto a su clasificación hidrogeoquímica (diagrama triangular de Piper) . . . . .	50

Fig.16 Distribución estadística final de los datos geoquímicos compilados con respecto a las condiciones de equilibrio químico-mineral según el diagrama triangular de Na-K-√Mg propuesto por (Giggenbach, 1988) . . . . .	51
Fig.17 Diagrama de flujo de la metodología utilizada para la regresión lineal y detección de valores desviados en el desarrollo del nuevo geotermómetro Na/K . . . . .	54
Fig.18 Comportamiento lineal de las variables $\log(\text{Na}/\text{K})$ y $1000/T$ correspondientes a los datos geoquímicos compilados en la base mundial y usados en el desarrollo del nuevo geotermómetro de Na/K. La línea recta representa la ecuación geotermométrica inferida del análisis de RLP [Ec. (43)] . . . . .	65
Fig.19 Representación gráfica de la nueva ecuación geotermométrica de Na/K derivada en este trabajo de investigación. La temperatura de fondo (en °C) es expresada como una función del $\log(\text{Na}/\text{K})$ [Ec. (44)] . . . . .	65
Fig.20 Variación del error global propagado ( $\sigma_T$ ) [Ec. (45)] con la temperatura calculada con los geotermómetros de Na/K de Fournier, 1979; Verma & Santoyo, 1997; y la nueva ecuación desarrollada en este trabajo [Ec. (44)] . . . . .	69
Fig.21 Variación del error global propagado ( $\sigma_{T-min}$ ) [Ec. (46)] con la temperatura calculada con los geotermómetros de Na/K de Fournier, 1979; Verma & Santoyo, 1997; y la nueva ecuación desarrollada en este trabajo [Ec. (44)] . . . . .	70
Fig.22 % Desviación [ $100*(t_g-t_m)/t_m$ ] versus temperatura medida ( $t_m$ ), aplicada a la base de datos final y comparación con las ecuaciones geotermométricas de: Fournier, 1979 (F79); Nieva & Nieva, 1987 (NN87); Giggenbach, 1988 (G88); Verma & Santoyo, 1997 (VS97) y la nueva ecuación geotermométrica desarrollada en este trabajo 2004 [Ec. (44)] . . . . .	72
Fig.23 Representación esquemática del % Desviación [ $100*(t_g-t_m)/t_m$ ] obtenido en el proceso de validación del nuevo geotermómetro [Ec. (44)]. Los "box-plots" representados incluye la evaluación de otros geotermómetros de Na/K: Fournier, 1979 (F79); Nieva & Nieva, 1987 (NN87); Giggenbach, 1988 (G88); y Verma & Santoyo, 1997 (VS97) . . . . .	73

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Geotermómetros químicos de Na/K (compilación modificada de S.P. Verma, 2002). Las unidades de concentración de Na y K, citadas entre paréntesis y requeridas para efectuar los cálculos, deben estar en unidades de mg/kg (ppm), excluyendo los casos citados entre corchetes, en donde se requieren unidades molales . . . . .	13
Tabla 2. Geotermómetros químicos de Na-K-Ca (compilación modificada de S.P. Verma, 2002). Las unidades de concentración de Na, K y Ca, citadas entre corchetes y requeridas para efectuar los cálculos, deben estar en unidades molales. La constante $\beta$ se define con base en el valor resultante de la expresión: $\log(\sqrt{\text{Ca}}/[\text{Na}])$ . Si el resultado es negativo, se utiliza $\beta=1/3$ , pero si el resultado es positivo, se utiliza $\beta = 4/3$ . . . . .	14

Tabla 3. Geotermómetros químicos de Na/Li (compilación modificada de S.P. Verma, 2002). Las unidades de concentración de Na y K, citadas entre paréntesis y requeridas para efectuar los cálculos, deben estar en unidades de mg/kg (ppm), excluyendo los casos citados entre corchetes, en donde se requieren unidades molales . . . . .	15
Tabla 4. Geotermómetros químicos de Li/Mg (compilación modificada de S.P. Verma, 2002). Las unidades de concentración de Li y Mg, citadas entre paréntesis y requeridas para efectuar los cálculos, deben estar en unidades de mg/kg (ppm) . . . . .	16
Tabla 5. Geotermómetros químicos de K/Mg (compilación modificada de S.P. Verma, 2002). Las unidades de concentración de K y Mg, citadas entre paréntesis y requeridas para efectuar los cálculos, deben estar en unidades de mg/kg (ppm). La Ec.1 es aplicable si $\log(K^2/Mg) > 1.25$ , mientras que la Ec. 2 es aplicable si $\log(K^2/Mg) < 1.25$ . . . . .	17
Tabla 6. Geotermómetros químicos de Na/Ca, K/Ca, Na-K-Mg y Na-K-Ca-Mg , (compilación modificada de S.P. Verma, 2002). Las unidades de concentración de Na, K, Ca y Mg, citadas entre paréntesis y requeridas para efectuar los cálculos, deben estar en unidades de mg/kg (ppm), excluyendo los casos citados entre corchetes, en donde se requieren unidades molales. El geotermómetro de Nieva y Nieva, (1987), se aplica mediante las siguientes condiciones: $TMEQ = Na + K + Ca + Mg$ en meq./kg. Para Na-K-Mg, $TMEQ < 8.0$ , $\%Mg > 3.5$ , $Mg^{0.5}/Na \leq 1.7$ , $Ca^{0.5}/Na \leq 2.6$ , $t_{Na-K} \leq 125^\circ C$ . Para la Ec. 1, $TMEQ < 8.0$ , $\%Mg > 3.5$ , $Mg^{0.5}/Na > 1.7$ , $t_{Na-K} \leq 125^\circ C$ . Y finalmente para la Ec. 2, $TMEQ < 8.0$ , $\%Mg \leq 3.5$ , $Mg^{0.5}/Na > 1.7$ , $Ca^{0.5}/Na > 2.6$ , $t_{Na-K} \leq 125^\circ C$ . . . . .	18
Tabla 7. Geotermómetros de SiO <sub>2</sub> (compilación modificada de S.P. Verma, 2002). La concentración de SiO <sub>2</sub> , se expresa como S y está dada en unidades de mg/kg (ppm) . . . . .	20
Tabla 8. Geotermómetros de gases (compilación modificada de S.P. Verma, 2002). Las unidades de concentración que deben ser consideradas para utilizar estas ecuaciones están indicadas en la última columna. Restricciones específicas, sobre el intervalo de temperatura bajo el cual se sugiere su aplicación, es indicado en detalle en la fuente original del geotermómetro . . . . .	22
Tabla 9. Geotermómetros isotópicos (compilación modificada de S.P. Verma, 2002). El coeficiente de fraccionamiento $\alpha$ es variable para cada ecuación, debido a que representa la partición de los isótopos entre dos sustancias (fases) con diferente proporción isotópica. Mas detalles sobre éste, son presentados en la fuente original del geotermómetro . . . . .	23
Tabla 10. Fuentes de información consultadas para la selección de datos geoquímicos y la creación de la base de datos mundial del nuevo geotermómetro de Na/K . . . . .	35
Tabla 11. Variables propuestas de la base de datos mundial . . . . .	37
Tabla 12. Ecuaciones específicas y simplificadas de propagación de errores para estimar el error de las variables dependientes en diversas funciones matemáticas (modificada de Bevington, 1969) . . . . .	67
Tabla 13. Resultados del cálculo de los errores propagados (total y mínimo) para los geotermómetros de Na/K propuestos por Fournier (1979), Verma & Santoyo (1997) y la nueva ecuación geotermométrica desarrollada en este trabajo (2004) . . . . .	69

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

### 1.1 Introducción

La creciente demanda de energía eléctrica en esta época ha motivado el desarrollo de nuevas fuentes alternas de energía con el objeto de satisfacer, en el futuro, las necesidades energéticas de la sociedad, disminuir la dependencia de los combustibles fósiles y abatir los problemas de contaminación ambiental asociados por el uso de estos últimos recursos (Heath, 2002). Existen actualmente diversas fuentes alternas de energía renovables, entre las cuales destacan: energía solar, energía eólica, biomasa, hidroelectricidad y la energía geotérmica (Aaheim & Bundschuh, 2002). El desarrollo de sus tecnologías ha mejorado de tal forma que se esperaría que, en un futuro próximo, sean capaces de satisfacer parte de la demanda energética (Bundschuh & Chandrasekharam, 2002). Entre estas fuentes de energía y en un contexto mundial, la energía geotérmica ha mostrado una mayor madurez tecnológica que le permite ser más competitiva, en este momento, que el resto de las fuentes alternas disponibles (Aaheim & Bundschuh, *op cit.*).

Hoy en día en México, se cuenta con programas de desarrollo geotérmico, a través de proyectos de ingeniería y de investigación básica y aplicada, encaminados a desarrollar nuevas metodologías para un mejor aprovechamiento de estos recursos geoenergéticos renovables (Verma & Santoyo, 1997; S.P. Verma, 2002). México es un país favorecido en este renglón geoenergético ya que se tienen identificados mas de 300 focos termales a lo largo del territorio (Hiriart & Gutiérrez-Negrin, 2003). La disponibilidad de estos sitios termales requiere, en forma muy importante, promover estudios especializados de exploración y explotación para poder evaluar y utilizar el potencial geoenergético almacenado en estas zonas, con el objeto de incrementar la capacidad actual instalada a partir de estos recursos: 853 MW (Hiriart & Gutiérrez-Negrin, *op cit.*).

La evaluación energética de una zona geotérmica requiere inicialmente de la realización de estudios multidisciplinarios de exploración geológica (p. ej., muestreo de rocas, mapeo de la zona y reconocimiento de fallas y fracturas), geoquímica (p. ej., muestreo y análisis químico e isotópico de fluidos y la modelación geoquímica de estos datos): S.P. Verma, 1998, 2000; González-Partida *et al.*, 2000; Torres-Alvarado, 2000) y geofísica (p. ej., sondeos eléctricos y magnetotélúricos, imágenes de satélite y modelación de estos datos): Minissale, 2002; Torres *et al.*, 1993.

La integración de este tipo de estudios tiene como objetivo primordial el determinar preliminarmente el potencial almacenado y la extensión del yacimiento geotérmico, lo cual se puede inferir del conocimiento de las características geológicas, geofísicas, geoquímicas y termodinámicas del sistema geotérmico. Entre éstas destacan: (i) el conocimiento del tipo de roca y de las estructuras geológicas; (ii) la distribución de especies químicas y el cálculo de temperaturas de fondo a través de estudios geotermométricos; (iii) la recarga natural del yacimiento; (iv) las trayectorias probables del fluido y del flujo de calor en el yacimiento; entre otras (Chandrasekharam & Bundschuh, 2002).

A partir de esta información se evalúa la factibilidad de llevar a cabo la perforación de pozos someros y de diámetro pequeño para la extracción del fluido endógeno hidrotermal (Nicholson, 1993; Arnórsson, 2000). La perforación de este tipo de pozos representa una actividad de alto costo, altamente requerida para definir con mayor precisión la temperatura de fondo y las anomalías térmicas que se observan en los estudios geoquímicos, geológicos y geofísicos exploratorios. La disponibilidad de este tipo de pozos permite una estimación más realista del gradiente geotérmico del yacimiento, lo cual incide en la toma de decisiones para la perforación de pozos más profundos, y la inversión de un proyecto geotérmico con fines comerciales de generación de electricidad (Minissale, 2002).

## 1.2 Planteamiento del problema y justificación

Como se señaló anteriormente, la predicción de temperaturas de fondo constituye una de las tareas más importantes requeridas para la evaluación del potencial energético de un yacimiento geotérmico (Forster *et al.*, 1997). El conocimiento más realista de estas temperaturas procede cuando se tienen ya perforados los pozos mediante el uso de dispositivos de medición sofisticados, tales como: sondas analógicas, digitales o de fibra óptica. Sin embargo, durante los estudios de exploración y de pre-factibilidad, cuando no se disponen de pozos y sólo se tiene evidencias superficiales sobre la presencia de zonas hidrotermales anormales y aparentemente favorables para el aprovechamiento de esta energía, la tarea de conocer estas temperaturas es sumamente compleja. En estas condiciones se requiere del uso de herramientas geoquímicas de mucho menor costo, para disponer de valores de temperatura muy aproximados a los que dominan en el fondo del sistema.

En estas etapas de exploración, la forma más viable de inferir estas temperaturas es a partir del uso de herramientas geotermométricas o geotermómetros de bajo costo, para lo cual se emplea la composición de los fluidos que se extraen o que emergen de manera natural de estos sistemas (S.P. Verma, 2002). Estos geotermómetros son simplemente ecuaciones empíricas que relacionan la temperatura de equilibrio del yacimiento con la composición de los fluidos que están almacenados en estos sistemas geotérmicos.

El desarrollo de estas ecuaciones geotermométricas se ha sustentado en ecuaciones empíricas basadas en mediciones *in-situ* de la composición química e isotópica de los fluidos o en estudios fisicoquímicos a nivel laboratorio sobre procesos de solubilidad de algunos minerales (D'Amore & Arnórsson, 2000). Entre las ecuaciones más usadas destacan los geotermómetros basados principalmente en:

- (a) Relaciones químicas, tales como: Na/K (p. ej., Truesdell, 1976; Fournier, 1979; Tonani, 1980; Arnórsson, *et al.*, 1983; Nieva & Nieva, 1987; Giggenbach, 1988; y Verma & Santoyo, 1997), Na-K-Ca (p. ej., Fournier & Truesdell, 1973), Na/Li (p. ej., Fouillac & Michard, 1981), Li-Mg (p. ej., Kharaka & Mariner, 1988), y K-Ca corregido por Mg (Fournier & Potter II, 1979), y Na-K-Mg-Ca (p. ej., Giggenbach, 1988);

- (b) La composición de SiO<sub>2</sub> (p. ej., Fournier & Rowe, 1966; Fournier, 1977; Fournier & Potter II, 1982; y Verma & Santoyo, 1997; M.P. Verma, 2000a); y
- (c) Componentes de la fase gaseosa, tales como: CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>-Ar, entre otros (p. ej., Arnórsson & Gunnlaugsson, 1985; Giggenbach, 1991; D'Amore & Arnórsson, 2000).

Asimismo, se encuentran reportados algunos geotermómetros isotópicos basados en la composición de carbono, deuterio y azufre (Arnórsson, 2000), aunque éstos han tenido un uso muy limitado en la industria geotérmica debido al relativamente alto costo del análisis isotópico.

Una compilación muy completa relacionada con los geotermómetros comúnmente usados en estudios de exploración geotérmica (incluyendo la descripción de sus ecuaciones) fue reportada por S.P. Verma (2002). A partir de esta base de datos, se observa que existe una gran variedad de herramientas geotermométricas disponibles para la estimación de temperaturas de fondo.

Sin embargo, a pesar de esta gran disponibilidad, se ha observado que la aplicación de estos geotermómetros químicos todavía presenta problemas serios para predecir confiablemente las temperaturas de fondo de sistemas geotérmicos, sobretodo cuando se comparan estas predicciones con los datos de temperatura medidos en pozos perforados (productores). Diferencias significativas de hasta un 80 % han sido observadas entre estos valores de temperatura (Verma & Santoyo, 1997).

Asimismo, con base en los numerosos estudios geotermoquímicos reportados en la literatura mundial, se ha observado que no existe un criterio geoquímico-estadístico establecido que permita decidir confiablemente el uso del geotermómetro más apropiado (M.P. Verma, 2002; S.P. Verma, 2002). Por el contrario, en algunos casos parecería que existe un uso arbitrario de estos geotermómetros, sin criterio alguno, si no más bien haciendo una selección con base en las predicciones de temperaturas más altas, lo cual causa algunas veces malas expectativas en la prospección geotérmica, sobretodo cuando se decide la perforación de un pozo (Pang & Reed, 1998).

Este tipo de problemas ha sido abordado por algunos investigadores quienes han discutido la importancia de evaluar estadísticamente los errores asociados con el uso de los geotermómetros para estimar en forma más correcta y realista las temperaturas que dominan en estos sistemas y sus incertidumbres (Santoyo & Verma, 1993; Verma & Santoyo, 1995, 1997; M.P. Verma, 2000a, 2000b; Bayram, 2001; Can, 2002; M.P. Verma, 2002; y S.P. Verma, 2002).

Al respecto, se ha reconocido que los errores asociados con los geotermómetros se deben a la presencia de diversas fuentes de error, entre las cuales destacan principalmente a: (i) errores de los coeficientes de regresión; (ii) errores de exactitud y precisión de los análisis químicos; (iii) errores de muestreo de fluidos; (iv) errores de calibración de los geotermómetros para sistemas de alta temperatura; y (v) errores relacionados con la termodinámica de los procesos de interacción agua-roca, entre otros.

Con base en estos antecedentes es evidente que la necesidad de disponer ecuaciones geotermométricas más confiables para la industria geotérmica mundial sigue siendo un reto científico por alcanzar. El disponer de una estimación de temperatura más confiable es muy importante, ya que apoyaría, en gran medida, a los estudios de prospección geotérmica, lo cual permitiría identificar más acertadamente las zonas con mejor potencial geoenergético, y de este modo, evitar pérdidas económicas significativas por pozos exploratorios fallidos.

De esta forma, el desarrollo de nuevas ecuaciones geotermométricas que permitan la estimación más realista de las temperaturas de fondo y su error asociado está claramente justificado como un proyecto de investigación original y de frontera.

### **1.3 Objetivos del trabajo de investigación**

El presente trabajo tiene como objetivo principal crear una base de datos mundial sobre composiciones químicas de fluidos geotérmicos (de muy variada composición) y temperaturas medidas en pozos perforados para proponer una nueva ecuación geotermométrica, basada en la relación química de Na/K, que minimice las fuentes de error anteriormente señaladas y que permita la estimación más realista de las temperaturas de fondo de los sistemas geotérmicos.

#### 1.4 Estructura de la tesis

De acuerdo con el objetivo principal propuesto en este trabajo de investigación, la tesis se ha estructurado de la siguiente forma:

En el Capítulo 1, se describe la introducción a la tesis, en la cual se plantea el problema a fin de establecer los propósitos y objetivos que se esperan obtener de la investigación; asimismo, se presenta la justificación de esta investigación. En el Capítulo 2, se presenta una revisión, en el estado del arte, sobre los principales geotermómetros disponibles en la literatura geotérmica, incluyendo principios termodinámicos sobre equilibrio químico/mineral, sobre los cuales se han basado sus desarrollos. En el Capítulo 3, se describe la metodología geoquímica empleada para el desarrollo y evaluación de la base de datos mundial sobre la composición química de fluidos geotérmicos. En el Capítulo 4, se presentan detalles sobre la metodología "geochemométrica" (geoquímica/estadística) usada para llevar a cabo el análisis de datos geoquímicos y el desarrollo de la nueva ecuación geotermométrica mejorada de Na/K, así como su validación y comparación con datos de temperatura medida reportados en la literatura. Finalmente, en el Capítulo 5, se incluyen las conclusiones del trabajo de investigación, además de algunas recomendaciones para trabajo a futuro en esta línea de investigación.

## 1.5 Referencias bibliográficas

- Aaheim, H.A. & Bundschuh, J., 2002. The value of geothermal energy for developing countries. In: "Geothermal Energy Resources for Developing Countries" (Edited by D. Chandrasekharam & J. Bundschuh), Swets & Zeitlinger B. V., A. A. Balkema Publishers, Rotterdam, The Netherlands, pp. 37-51.
- Arnórsson, S., 2000. Assessment of reservoir fluid composition from wet steam well data. In: "Isotopic and Chemical Techniques in Geothermal Exploration, Development and Use" (Edited by S. Arnórsson). International Atomic Energy Agency, Vienna, pp. 212-228.
- Arnórsson, S. & Gunnlaugsson, E., 1985. New gas geothermometers for geothermal exploration, calibration and application. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 49, pp. 1307-1325.
- Arnórsson, S., Gunnlaugsson, E. & Svavarsson, H., 1983. The chemistry of geothermal waters in Iceland. III. Chemical geothermometry in geothermal investigations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 47, pp. 567-577.
- Bayram, A.F., 2001. Application of an artificial neural network model to a Na-K geothermometer, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, Vol. 12, pp. 75-81.
- Bundschuh, J. & Chandrasekharam, D., 2002. The geothermal potential of the developing world. In: "Geothermal Energy Resources for Developing Countries" (Edited by D. Chandrasekharam & J. Bundschuh), Swets & Zeitlinger B. V., A. A. Balkema Publishers, Rotterdam, The Netherlands, pp. 53-61.
- Can, I., 2002. A new improved Na/K geothermometer by artificial neural networks. *Geothermics*, Vol. 31, pp. 1-10.
- Chandrasekharam, D. & Bundschuh, J., 2002. Geochemistry of thermal waters and thermal gases. In: "Geothermal Energy Resources for Developing Countries" (Edited by D. Chandrasekharam & J. Bundschuh), Swets & Zeitlinger B. V., A. A. Balkema Publishers, Rotterdam, The Netherlands, pp. 253-267.
- D'Amore, F. & Arnórsson, S., 2000. Geothermometry. In: "Isotopic & Chemical Techniques in Geothermal Exploration, Development and Use" (Edited by S. Arnórsson). International Atomic Energy Agency (Ed.), Vienna, pp. 152-199.

- Forster, A., Schrötter, J. Merriam, D.F. & Blackwell, D.D., 1997. Application of optical-fiber temperature logging : An example in a sedimentary environment. *Geophysics*, Vol. 62, No. 4, pp. 1107-1113.
- Fouillac, C. & Michard, G., 1981. Sodium/lithium ratio in water applied to geothermometry of geothermal reservoirs. *Geothermics*, Vol. 10, pp. 55-70.
- Fournier, R.O., 1977. Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems. *Geothermics*, Vol. 5, pp. 41-50.
- Fournier, R.O., 1979. A revised equation for the Na/K geothermometer. *Geothermal Resources Council Transactions*, Vol. 3, pp. 221-224.
- Fournier, R.O., 1991. Water geothermometers applied to geothermal energy. In: "Application of Geochemistry in Geothermal Reservoir Development" (Edited by F. D'Amore). Rome: UNITAR/UNDP Centre on Small Energy Resources, pp. 37-69.
- Fournier, R.O. & Potter II, R.W., 1979. Magnesium correction to the Na-K-Ca chemical geothermometer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 43, pp. 1543-1550.
- Fournier, R.O. & Potter II, R.W., 1982. A revised and expanded silica (quartz) geothermometer. *Geothermal Resources Council Bulletin*, Vol. 11, pp. 3-12.
- Fournier, R.O. & Rowe, J.J., 1966. Estimation of underground temperatures from the silica content of water from hot springs. *American Journal of Science*, Vol. 264, pp. 685-697.
- Fournier, R.O. & Truesdell, A.H., 1973. An empirical Na-K-Ca geothermometer for natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 37, pp. 1255-1275.
- González-Partida, E., Birkle, P. & Torres-Alvarado, I.S., 2000. Evolution of the hydrothermal system at Los Azufres, Mexico, based on petrologic, fluid inclusion and isotopic data. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, Vol. 104, pp. 277-296.
- Giggenbach, W.F., 1991. Chemical techniques in geothermal exploration. In: "Application of Geochemistry in Geothermal Reservoir Development" (Edited by F. D'Amore). Rome: UNITAR/UNDP Centre on Small Energy Resources, pp. 119-144.
- Heath, M.J., 2002. Environmental aspects of geothermal energy resources utilization. In: "Geothermal Energy Resources for Developing Countries" (Edited by D. Chandrasekharam & J. Bundschuh), Swets & Zeitlinger B. V., A. A. Balkema Publishers, Rotterdam, The Netherlands, pp. 269-280.

- Hiriart, G. & Gutiérrez-Negrin, L.C.A., 2003. Main aspects of geothermal energy in México. *Geothermics*, Vol. 32, pp. 389-396.
- Kharaka, Y.K. & Mariner, R.H., 1989. Chemical geothermometers and their application to formation waters from sedimentary basins. In: N.D. Naeser & T.H. McCulloh (eds.), *Thermal history of sedimentary basins*. New York: Springer-Verlag, pp. 99-117.
- Minissale, A., 2002. Geochemical and geophysical methods in geothermal exploration. Geothermal Energy Resources for Developing Countries. In: "Geothermal Energy Resources for Developing Countries" (Edited by D. Chandrasekharam & J. Bundschuh), Swets & Zeitlinger B. V., A. A. Balkema Publishers, Rotterdam, The Netherlands, pp. 179-193.
- Nicholson, K., 1993. Geothermal Fluids: *Chemistry and Exploration Techniques*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Germany, 253 p.
- Nieva, D. & Nieva, R., 1987. Developments in geothermal energy in Mexico - part twelve: a cationic geothermometer for prospecting of geothermal resources. *Heat Recovery Systems*, Vol. 7, pp. 243-258.
- Pang, Z-H. & Reed, M., 1998. Theoretical chemical thermometry on geothermal waters: problems and methods. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 62, No. 6, pp. 1083-1091.
- Santoyo, E. & Verma, S.P., 1993. Evaluación de errores en el uso de los geotermómetros de SiO<sub>2</sub> y Na/K para la determinación de temperaturas en sistemas geotérmicos. *Geofísica Internacional*, Vol. 32, pp. 287-298.
- Torres-Alvarado, I.S., 2000. Mineral geochemistry of hydrothermal silicates in Los Azufres geothermal field, Mexico. *Proceedings of the World Geothermal Congress 2000, Kyushu-Tohoku, Japan*, pp. 1861-1866.
- Torres, V., Arellano, V., Barragán, R.M., González, E., Herrera, J.J., Santoyo, E. & Venegas, S., 1993. Geotermia en México. Programa Universitario de Energía. *Coordinación de la Investigación Científica, UNAM, ISBN-968-36-3444-3*, 161p.
- Verma, M.P., 2000a. Chemical thermodynamics of silica: a critique on its geothermometer. *Geothermics*, Vol. 29, pp. 323-346.
- Verma, M.P., 2000b. Revised quartz solubility temperature dependence equation along the water-vapor saturation curve. In: *Proceedings of the World Geothermal Congress 2000, Kyushu-Tohoku, Japan*, pp. 1927-1932.

- Verma, M.P., 2002. Geochemical techniques in geothermal development. Geothermal Energy Resources for Developing Countries. In: "Geothermal Energy Resources for Developing Countries" (Edited by D. Chandrasekharam & J. Bundschuh), Swets & Zeitlinger B. V., A. A. Balkema Publishers, Rotterdam, The Netherlands, pp. 225-251.
- Verma, S.P. 1998. Error propagation in geochemical modeling of trace elements in two component mixing. *Geofisica Internacional*, Vol. 37, pp. 327-338.
- Verma, S.P. 2000. Error propagation in equations for geochemical modeling of radiogenic isotopes in two-component mixing. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences (Earth and Planetary Sciences)*, Vol. 109, pp. 79-88.
- Verma, S.P., 2002. Optimisation of the exploration & evaluation of geothermal resources. In: "Geothermal Energy Resources for Developing Countries" (Edited by D. Chandrasekharam & J. Bundschuh), Swets & Zeitlinger B. V., A. A. Balkema Publishers, Rotterdam, The Netherlands, pp. 195-224.
- Verma, S.P. & Santoyo E., 1995. New improved equations for Na/K y SiO<sub>2</sub> geothermometers by error propagation. In: *Proceedings of the World Geothermal Congress 1995. Florence, Italy*, pp. 963-968.
- Verma, S.P. & Santoyo E., 1997. New improved equations for Na/K, Na/Li and SiO<sub>2</sub> geothermometers by outlier detection and rejection. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, Vol. 79, No. 1-2, pp. 9-24.

## CAPÍTULO 2

### GEOTHERMOMETRÍA

#### 2.1 Introducción

La estimación de temperaturas en sistemas geotérmicos es una tarea de investigación sumamente importante en sus etapas de exploración y explotación. Los geotermómetros son simplemente ecuaciones empíricas que permiten relacionar la temperatura de fondo a partir de la composición química de los fluidos que existen en estos sistemas. Generalmente sus bases termodinámicas están fundamentadas en los procesos geoquímicos (de interacción agua-roca) y termodinámicos (de equilibrio químico) que dominan en los sistemas geotérmicos (Giggenbach, 1988; Santoyo & Verma, 1993).

En las etapas de exploración geotérmica, la geotermometría se aplica particularmente para la estimación de las temperaturas que se podrían esperar en el sistema, una vez que los pozos hayan sido perforados. Estas temperaturas inferidas de geotermómetros se obtienen al utilizar información sobre la composición química e isotópica de manantiales calientes o de fumarolas (White, 1970; Truesdell, 1976; Arnórsson *et al.*, 1983, 1985). Durante las etapas de explotación, la geotermometría es también utilizada para: (i) ayudar a conocer la distribución de temperaturas en todo el sistema; (ii) inferir las posibles trayectorias de flujo y recarga del sistema geotérmico; y (iii) como indicador importante para estudiar diagnósticos de sobre-explotación (Arnórsson, 2000). Atendiendo a la clasificación propuesta por D'Amore & Arnórsson (2000), los geotermómetros que se basan en la composición de fluidos pueden ser clasificados en tres grandes grupos:

- a) Geotermómetros de agua o solutos.
- b) Geotermómetros de gases.
- c) Geotermómetros isotópicos

Los geotermómetros de agua y vapor son generalmente referidos como geotermómetros químicos por considerar exclusivamente la composición química de las fases líquida y gaseosa de los fluidos geotérmicos. Por su parte, los geotermómetros isotópicos requieren de la composición de isótopos estables presentes en ambas fases del fluido geotérmico.

## 2.2 Geotermómetros químicos

A través de los años, numerosos estudios han sido desarrollados para proponer, a la industria geotérmica, una amplia variedad de geotermómetros químicos cualitativos y cuantitativos. Los geotermómetros cualitativos son aquellos que reflejan únicamente una temperatura relativa y una aproximación del tipo de sistema geotérmico. Entre estos geotermómetros destacan los de Ca y  $\text{HCO}_3$ , Mg y Mg/Ca, Na/Ca, Cl/F, Cl/ $\text{SO}_4$ , Cl/( $\text{HCO}_3 + \text{CO}_3$ ), entre otros (White, 1970). Este tipo de geotermómetros son rara vez usados, aunque todavía pueden ser aplicados para una evaluación geoquímica muy preliminar de sitios geotérmicos caracterizados por manantiales hidrotermales, fumarolas, rocas alteradas hidrotermalmente y suelos calientes.

Los geotermómetros cuantitativos tienen como característica principal la obtención de una temperatura aproximada a las temperaturas de fondo reales que dominan en el yacimiento productor geotérmico. Dentro de esta categoría, se han desarrollado exitosamente algunos geotermómetros que utilizan la composición catiónica de los fluidos geotérmicos en fase líquida (también conocida como “salmuera geotérmica”): S.P. Verma (2002). Entre estos elementos catiónicos destacan sodio ( $\text{Na}^+$ ), potasio ( $\text{K}^+$ ), calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), magnesio ( $\text{Mg}^{2+}$ ) y litio ( $\text{Li}^+$ ). Por otra parte y aprovechando la abundancia que tiene la sílice ( $\text{SiO}_2$ ), como uno de los componentes principales de la corteza terrestre, se han propuesto también una gran variedad de geotermómetros que utilizan el contenido de este componente para pronosticar las temperaturas del subsuelo.

Los geotermómetros catiónicos están basados en los procesos geoquímicos y termodinámicos de interacción agua-roca, los cuales evidentemente controlan la composición química de los fluidos geotérmicos (Arnórsson *et al.*, 1983). Esta interacción depende del grado de equilibrio existente entre los componentes iónicos de los fluidos y las rocas circundantes del sistema (Giggenbach, 1988).

La experiencia adquirida a través de los años con el uso de técnicas geotermoquímicas para estudiar los sistemas geotérmicos, indica que los geotermómetros cuantitativos más frecuentemente usados corresponden a los geotermómetros catiónicos de Na/K, Na-K-Ca y Na/Li, así como el correspondiente al contenido de sílice ( $\text{SiO}_2$ ).

## 2.2.1 Geotermómetro de Na/K

Este geotermómetro catiónico se basa en las relaciones de intercambio químico de minerales alcalinos (feldespatos) con los fluidos geotérmicos. El geotermómetro de Na/K fue originalmente desarrollado por White (1965) y ha sido continuamente mejorado por algunos investigadores, tales como: Fournier & Truesdell (1973); Truesdell (1976); Fournier (1979); Verma & Santoyo (1995,1997); Bayram (2001); y Can (2002).

S.P. Verma (2002) reporta una compilación muy completa relacionada con los geotermómetros de Na/K más comúnmente usados en estudios de exploración geotérmica. En este trabajo, se describen adicionalmente las ecuaciones geotermométricas, la metodología de aplicación en términos de los principales criterios geoquímicos que deben cumplirse para el uso adecuado de estas herramientas en el cálculo correcto de las temperaturas de fondo. Las diferentes versiones de los geotermómetros de Na/K que han sido desarrolladas a la fecha se presentan en la Tabla 1.

**Tabla 1. Geotermómetros químicos de Na/K (compilación modificada de S.P. Verma, 2002). Las unidades de concentración de Na y K, citadas entre paréntesis y requeridas para efectuar los cálculos, deben estar en unidades de mg/kg (ppm), excluyendo los casos citados entre corchetes, en donde se requieren unidades molales.**

Geotermómetro (Referencia)	Ecuación geotermométrica (t °C)
Na/K (Fournier & Truesdell, 1973)	$\{777/(\log([\text{Na}]/[\text{K}])) + 0.700\} - 273.15$
Na/K (Truesdell, 1976)	$\{855.6/(\log(\text{Na}/\text{K}) + 0.8573)\} - 273.15$
Na/K (Fournier, 1979)	$\{1217(\pm 93.9)/(\log(\text{Na}/\text{K}) + 1.483(\pm 0.2076))\} - 273.15$
Na/K (Tonani, 1980; citado en Arnórsson, 2000)	$\{833/(\log(\text{Na}/\text{K}) + 0.780)\} - 273.15$
Na/K (Arnórsson, 1983)	$\{933/(\log(\text{Na}/\text{K}) + 0.993)\} - 273.15$
Na/K (Arnórsson, 1983)	$\{1319/(\log(\text{Na}/\text{K}) + 1.699)\} - 273.15$
Na/K (Nieva & Nieva, 1987)	$\{1178/(\log([\text{Na}]/[\text{K}]) + 1.239)\} - 273.15$
Na/K (Giggenbach, 1988)	$\{1390/(\log(\text{Na}/\text{K}) + 1.75)\} - 273.15$
Na/K (Verma & Santoyo, 1997)	$\{1289(\pm 76)/(\log(\text{Na}/\text{K}) + 1.615(\pm 0.179))\} - 273.15$
Na/K (Arnórsson, 2000)	$733.6 - 770.551(\log([\text{Na}]/[\text{K}])) + 378.189(\log([\text{Na}]/[\text{K}]))^2 - 95.753(\log([\text{Na}]/[\text{K}]))^3 + 9.544(\log([\text{Na}]/[\text{K}]))^4$
Na/K (Can, 2002)	$\{1052/(1 + e^{(1.714\log(\text{Na}/\text{K}) + 0.252) + 76(^{\circ}\text{C}))}\}$

## 2.2.2 Geotermómetro de Na-K-Ca

El geotermómetro de Na-K-Ca, desarrollado originalmente por Fournier & Truesdell en 1973, considera una mejora al geotermómetro Na/K con el objeto de extender su uso a la evaluación de sistemas geotérmicos de baja y mediana temperatura. Este tipo de ecuación provee una corrección al geotermómetro de Na/K por efectos de la concentración del Ca presente en los fluidos y se recomienda su aplicación para estimar temperaturas menores a los 150°C. Actualmente, se disponen varias ecuaciones geotermométricas de este tipo, entre las cuales destacan las presentadas en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Geotermómetros químicos de Na-K-Ca (compilación modificada de S.P. Verma, 2002). Las unidades de concentración de Na, K y Ca, citadas entre corchetes y requeridas para efectuar los cálculos, deben estar en unidades molales. La constante  $\beta$  se define con base en el valor resultante de la expresión:  $\log\left(\frac{[\sqrt{\text{Ca}}]}{[\text{Na}]}\right)$ . Si el resultado es negativo, se utiliza  $\beta=1/3$ , pero si el resultado es positivo, se utiliza  $\beta= 4/3$ .

Geotermómetro (Referencia)	Ecuación geotermométrica (t °C)
Na-K-Ca (Fournier & Truesdell, 1973)	$\{1647/((\log([\text{Na}]/[\text{K}]) + \beta \log([\sqrt{\text{Ca}}]/[\text{Na}]) + 2.06) + 2.47)\}$ - 273.15
Na-K-Ca (Kharaka & Mariner, 1989)	$\{1120/((\log([\text{Na}]/[\text{K}]) + \beta \log([\sqrt{\text{Ca}}]/[\text{Na}]) + 2.06) + 1.32)\}$ - 273.15

En los casos de los geotermómetros referidos en las Tablas 1 y 2, cuando las concentraciones de Na, K y Ca se encuentren en las unidades usuales de análisis químico, esto es en mg/kg (o ppm), y se requieran las unidades de molalidad, se sugiere una conversión a éstas a partir de las siguientes relaciones:

$$\text{Na} = \text{Na (ppm)} / 22991$$

$$\text{K} = \text{K (ppm)} / 39102$$

$$\text{Ca} = \text{Ca (ppm)} / 40080$$

Datos de peso atómico, tomados de Nicholson (1993)

### 2.2.3 Geotermómetro de Na/Li

Fouillac & Michard (1981), propusieron inicialmente dos geotermómetros químicos basados en las relaciones (Na/Li) y corregidas por efectos de la composición salina de los fluidos hidrotermales. La primera ecuación (Ec. 1) es aplicable al estudio de aguas hidrotermales con una concentración de  $Cl^- < 0.3$  M, mientras que la segunda (Ec. 2), es recomendada para aguas hidrotermales caracterizadas por una concentración de  $Cl^- > 0.3$  M (Tabla 3). Estas ecuaciones geotermométricas fueron calibradas más tarde por Kharaka & Mariner (1989), quienes sugieren el uso de una sola ecuación geotermométrica de Na/Li, independiente de la salinidad del fluido (Tabla 3). Finalmente, Verma & Santoyo (1997) proponen versiones mejoradas de las dos ecuaciones originales de Fouillac & Michard (1981), con base en un estudio estadístico de propagación de errores, en donde se demuestra una reducción significativa en los errores de predicción efectuadas con el uso de este geotermómetro (Tabla 3).

**Tabla 3. Geotermómetros químicos de Na/Li (compilación modificada de S.P. Verma, 2002). Las unidades de concentración de Na y K, citadas entre paréntesis y requeridas para efectuar los cálculos, deben estar en unidades de mg/kg (ppm), excluyendo los casos citados entre corchetes, en donde se requieren unidades molales.**

Geotermómetro (Referencia)	Ecuación geotermométrica (t °C)
Na/Li (Fouillac & Michard, 1981): Ec. 1	$\{1000(\pm 47)/(\log([Na]/[Li]) + 0.38(\pm 0.11))\} - 273.15$
Na/Li (Fouillac & Michard, 1981): Ec. 2	$\{1195(\pm 75)/(\log([Na]/[Li]) - 0.19(\pm 0.25))\} - 273.15$
Na/Li (Kharaka & Mariner, 1989)	$\{1590/(\log(Na/Li) + 0.779)\} - 273.15$
Na/Li (Verma & Santoyo, 1997): Ec. 1	$\{1049(\pm 44)/(\log([Na]/[Li]) + 0.44(\pm 0.10))\} - 273.15$
Na/Li (Verma & Santoyo, 1997): Ec. 2	$\{1267(\pm 35)/(\log([Na]/[Li]) + 0.07(\pm 0.10))\} - 273.15$

Cuando las concentraciones de Li se encuentren en las unidades usuales de análisis químico, esto es en mg/kg (o ppm), y se requieran las unidades de molalidad, se sugiere una conversión a éstas a partir de la siguiente ecuación:

$$Li = Li \text{ (ppm)} / 6939$$

Datos de peso atómico, tomados de Nicholson (1993)

## 2.2.4 Geotermómetro de $\text{Li}/\sqrt{\text{Mg}}$

Los geotermómetros de la relación  $\text{Li}/\sqrt{\text{Mg}}$  fueron propuestos inicialmente por Kharaka & Mariner (1989). Estas ecuaciones se desarrollaron para considerar el contenido de Mg que existe en las aguas geotérmicas. Se ha encontrado que bajas concentraciones de Mg están asociadas con fluidos procedentes de zonas muy profundas en sistemas geotérmicos, mientras que altas composiciones de este componente denota la confinación de fluidos en zonas someras y en manantiales (calientes o fríos). Atendiendo a esta última característica geoquímica, las estimaciones esperadas por estos geotermómetros serían para sistemas hidrotermales de baja temperatura, por lo tanto, son más recomendables para evaluar este tipo de aguas y no las provenientes de pozos profundos debido a la ausencia y escasez de este elemento en estas zonas. Los geotermómetros de  $\text{Li}/\sqrt{\text{Mg}}$  propuestos a la fecha, son incluidos en la Tabla 4. La ecuación 1 es aplicable para todo tipo de aguas, mientras que la ecuación 2, es recomendada para el estudio geoquímico de aguas confinadas en yacimientos petrolíferos, en donde recientemente se han detectado temperaturas de origen geotérmico.

Tabla 4. Geotermómetros químicos de Li/Mg (compilación modificada de S.P. Verma, 2002). Las unidades de concentración de Li y Mg, citadas entre paréntesis y requeridas para efectuar los cálculos, deben estar en unidades de mg/kg (ppm).

Geotermómetro (Referencia)	Ecuación geotermométrica (t °C)
Li/Mg (Kharaka & Mariner, 1989): Ec. 1	$\{2200/(5.47 - \log(\text{Li}/\sqrt{\text{Mg}}))\} - 273.15$
Li/Mg (Kharaka & Mariner, 1989): Ec. 2	$\{1910/(4.63 - \log(\text{Li}/\sqrt{\text{Mg}}))\} - 273.15$

## 2.2.5 Geotermómetro de K/Mg

Las ecuaciones geotermométricas para este geotermómetro fueron establecidas por Giggenbach (1988). La calibración de este geotermómetro se fundamentó en el cálculo de la constante de equilibrio entre feldespatos y micas, mediante datos termodinámicos reportados por Helgeson *et al.* (1978). Combinando esta relación junto con la correspondiente a Na/K, Giggenbach (1988) propuso un diagrama triangular, utilizando las concentraciones relativas de Na, K y Mg, a partir del cual se infiere el estado de equilibrio que guardan las especies minerales en los fluidos geotérmicos a diferentes condiciones de temperatura.

Como resultado de esta graficación, se observó que las relaciones Na/K y K/Mg muestran diferentes resultados, teniendo como conclusión que la relación K/Mg está asociada a sistemas de bajas temperaturas. Las ecuaciones geotermométricas más comúnmente reportadas sobre las relaciones K/Mg están incluidas en la Tabla 5.

**Tabla 5.** Geotermómetros químicos de K/Mg (compilación modificada de S.P. Verma, 2002). Las unidades de concentración de K y Mg, citadas entre paréntesis y requeridas para efectuar los cálculos, deben estar en unidades de mg/kg (ppm). La Ec.1 es aplicable si  $\log(K^2/Mg) > 1.25$ , mientras que la Ec. 2 es aplicable si  $\log(K^2/Mg) < 1.25$ .

Geotermómetro (Referencia)	Ecuación geotermométrica (t °C)
K/Mg (Giggenbach, 1988)	$\{4410/(14.0 - \log(K^2/Mg))\} - 273.15$
K/Mg (Fournier, 1991): Ec. 1	$\{2230/(7.35 - \log(K^2/Mg))\} - 273.15$
K/Mg (Fournier, 1991): Ec. 2	$\{1077/(4.033 + \log(K^2/Mg))\} - 273.15$

## 2.2.6 Geotermómetros de Na/Ca, K/Ca, Na-K-Mg y Na-K-Ca-Mg

Existen algunas ecuaciones geotermométricas que incluyen varias relaciones químicas de los iones de sodio ( $Na^+$ ), potasio ( $K^+$ ), calcio ( $Ca^{2+}$ ) y magnesio ( $Mg^{2+}$ ): (p. ej., Tonani, 1980). Estas ecuaciones no han sido usadas en la exploración geotérmica, debido a que se ha encontrado que éstas son afectadas por reacciones químicas de  $CO_2$ , que generalmente están presentes cuando se tienen procesos de ebullición. Su empleo bajo estas condiciones generalmente tiende a sobreestimar las temperaturas de fondo. Nieva & Nieva (1987) desarrollaron el geotermómetro de composición catiónica (CCG), el cual considera los cuatro componentes catiónicos principales de las aguas geotérmicas: Na, K, Ca y Mg. Este geotermómetro se fundamenta en suposiciones empíricas que relacionan el recíproco de la temperatura absoluta (en grados Kelvin) y los logaritmos de las concentraciones de las especies catiónicas. A partir de una base de datos y con el apoyo de un procedimiento computarizado, se establecieron las expresiones para la aplicación del geotermómetro.

Entre las ecuaciones geotermométricas que han sido reportadas en la literatura geotérmica se encuentran las enlistadas en la Tabla 6.

Tabla 6. Geotermómetros químicos de Na/Ca, K/Ca, Na-K-Mg y Na-K-Ca-Mg, (compilación modificada de S.P. Verma, 2002). Las unidades de concentración de Na, K, Ca y Mg, citadas entre paréntesis y requeridas para efectuar los cálculos, deben estar en unidades de mg/kg (ppm), excluyendo los casos citados entre corchetes, en donde se requieren unidades molales. El geotermómetro de Nieva y Nieva, (1987), se aplica mediante las siguientes condiciones: TMEQ= Na+K+Ca+Mg en meq./kg. Para Na-K-Mg, TMEQ < 8.0, %Mg > 3.5,  $Mg^{0.57}Na \leq 1.7$ ,  $Ca^{0.5}/Na \leq 2.6$ ,  $t_{Na-K} \leq 125^{\circ}C$ . Para la Ec. 1, TMEQ < 8.0, %Mg > 3.5,  $Mg^{0.5}/Na > 1.7$ ,  $t_{Na-K} \leq 125^{\circ}C$ . Y finalmente para la Ec. 2, TMEQ < 8.0, %Mg  $\leq 3.5$ ,  $Mg^{0.5}/Na > 1.7$ ,  $Ca^{0.5}/Na > 2.6$ ,  $t_{Na-K} \leq 125^{\circ}C$ .

Geotermómetro (Referencia)	Ecuación geotermométrica (t °C)
Na/Ca (Tonani, 1980)	$\{1096.7 / (3.080 - \log(Na/\sqrt{Ca}))\} - 273.15$
K/Ca (Tonani, 1980)	$\{1930 / (3.861 - \log(Na/\sqrt{Ca}))\} - 273.15$
Na-K-Mg (Nieva & Nieva, 1987)	$\{11140 / (6 \log([Na]/[K]) + \log([Mg]/[Na^2]) + 18.30)\} - 273.15$
Na-K-Ca-Mg (Nieva & Nieva, 1987): Ec. 1	$\{16000 / (3 \log([Na]/[K]) + 3 \log([Ca]/[Na^2]) - \log([Mg]/[Na^2]) + 44.67)\} - 273.15$
Na-K-Ca-Mg (Nieva & Nieva, 1987): Ec. 2	$\{10080 / (5 \log([Na]/[K]) + 2 \log([Ca]/[Na^2]) - \log([Mg]/[Na^2]) + 16.65)\} - 273.15$

## 2.2.7 Geotermómetro de SiO<sub>2</sub>

El geotermómetro de sílice es otra de las ecuaciones geotermométricas más comúnmente usadas en la prospección de sistemas geotérmicos. Este geotermómetro fue originalmente propuesto por Fournier & Rowe (1966), y subsecuentemente estudiado por numerosos investigadores quienes han propuesto nuevas versiones de estas ecuaciones, entre las que destacan las propuestas por: Fournier (1977); Fournier & Potter II (1982); Arnórsson *et al.* (1983); Arnórsson (1985, 1991, y 2000); Gíslason *et al.* (1997); y Verma & Santoyo (1997).

Los geotermómetros de sílice fueron desarrollados aprovechando la abundancia que tiene este componente en las rocas y tomando en cuenta que la solubilidad de sus minerales (p. ej. cuarzo, sílice amorfa, etc.) cambia, principalmente, con la temperatura (Iler, 1979).

Fournier & Potter II (1982) realizaron estudios experimentales sobre la solubilidad del cuarzo a diferentes temperaturas y procesaron los datos experimentales obtenidos en laboratorio mediante regresiones numéricas (Fig. 1). A partir de estos análisis lograron proponer una

ecuación geotermométrica para estimar la temperatura de equilibrio y extender su uso al cálculo de la solubilidad del cuarzo a la presión de vapor de agua, tanto para la fase líquida como la fase de vapor de los fluidos hidrotermales muestreados. La ecuación es aplicable en el intervalo de temperaturas de 20°C a 330°C, con una aplicación importante para sistemas de alta temperatura caracterizados por aguas de pozos geotérmicos en el intervalo de 250°C a 330°C.

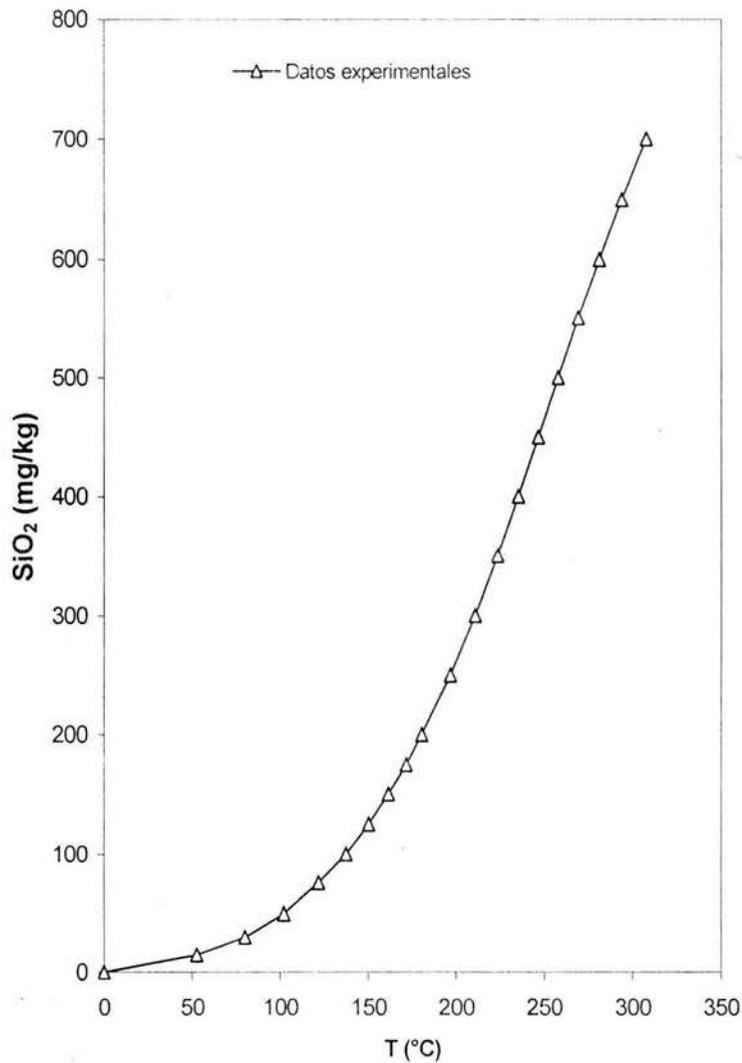


Fig. 1 Comportamiento de la solubilidad del cuarzo en agua pura a diferentes temperaturas (modificada de Fournier & Potter II, 1982).

Las diferentes ecuaciones geotermométricas de sílice propuestas en la literatura geotérmica son presentadas en la Tabla 7. Las referencias originales de estos geotermómetros (indicadas en la primera columna) establecen los diferentes intervalos de temperatura bajo los cuales pueden ser confiablemente utilizadas estas ecuaciones.

Tabla 7. Geotermómetros de SiO<sub>2</sub> (compilación modificada de S.P. Verma, 2002). La concentración de SiO<sub>2</sub>, se expresa como S y está dada en unidades de mg/kg (ppm).

Geotermómetro (Referencia)	Ecuación geotermométrica (t °C)
Quartz (Fournier, 1977)	$\{1309/(5.19 - \log S)\} - 273.15$
Quartz (Fournier, 1977)	$\{1522/(5.75 - \log S)\} - 273.15$
$\alpha$ -Cristobalite (Fournier, 1977)	$\{1000/(4.78 - \log S)\} - 273.15$
$\beta$ -Cristobalite (Fournier, 1977)	$\{781/(4.51 - \log S)\} - 273.15$
Amorphous silica (Fournier, 1977)	$\{731/(4.52 - \log S)\} - 273.15$
Chalcedony (Fournier, 1977)	$\{1032/(4.69 - \log S)\} - 273.15$
Quartz (Fournier & Potter II, 1982)	$-42.198(\pm 1.345) + 0.28831(\pm 0.01337)S - 3.6686 \cdot 10^{-4}$ $(\pm 3.152 \cdot 10^{-5})S^2 + 3.1665 \cdot 10^{-7}(\pm 2.421 \cdot 10^{-7})S^3 +$ $77.034(\pm 1.216)\log S$
Chalcedony (Arnórsson, 1983)	$\{1112/(4.91 - \log S)\} - 273.15$
Quartz (Arnórsson, 1985)	$-53.5 + 0.3659S - 5.3954 \cdot 10^{-4}S^2 + 5.5132 \cdot 10^{-7}S^3$ $+ 74.360\log S$
Chalcedony (Arnórsson, 1991)	$\{1182/(5.09 - \log S)\} - 273.15$
Chalcedony (Arnórsson, 1991)	$\{1182/(5.09 - \log S)\} - 273.15$
Moganite (Gíslason, 1997)	$-30.7 + 0.53113S + 1.2578 \cdot 10^{-4}S^2 - 5.9241 \cdot 10^{-7}S^3$ $+ 19.576\log S$
Quartz (Verma & Santoyo, 1997)	$-\{44.119(\pm 0.438)\} + \{0.24469(\pm 0.00573)\}S -$ $\{1.7414 \cdot 10^{-4}(\pm 1.365 \cdot 10^{-5})\}S^2 + \{79.305(\pm 0.427)\}\log S$
Quartz (Verma & Santoyo, 1997)	$\{140.82(\pm 0.00)\} + \{0.23517(\pm 0.00179)\}S$
Quartz (Arnórsson, 2000)	$-55.3 + 0.3659S - 5.3954 \cdot 10^{-4}S^2 + 5.5132 \cdot 10^{-7}S^3$ $+ 74.360\log S$
Amorphous silica (Gunnarsson & Arnórsson, 2000)	$-121.6 + 0.2694S - 1.8101 \cdot 10^{-4}S^2 + 7.5221 \cdot 10^{-8}S^3$ $+ 55.114\log S$
Quartz (M.P. Verma, 2000)	$\{1175.7(\pm 31.7)\}/\{4.88(\pm 0.08) - \log S\} - 273.15$

### 2.2.8 Geotermómetros de gases

Los geotermómetros de gases son herramientas que han sido empleados preferencialmente en estudios de exploración geotérmica, en sistemas geotérmicos de vapor dominante (debido a la ausencia de fluidos en fase líquida) o en manifestaciones tipificadas por la presencia de fumarolas o “géisers”. Sin embargo, es importante citar que estas herramientas también pueden ser utilizadas en el estudio de yacimientos geotérmicos de líquido dominante, para lo cual se emplea la composición química únicamente del vapor. El uso generalizado de los geotermómetros de gases como herramienta prospectiva ha sido básicamente restringido por cuestiones prácticas, debido a la complejidad y al trabajo excesivo que representa tanto el muestreo representativo de la fase vapor de los fluidos, como su análisis correspondiente (D’Amore & Arnórsson, 2000).

La fase de vapor de los fluidos geotérmicos está normalmente caracterizada por la presencia de gases incondensables tales como: H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, He, N<sub>2</sub>, Ar, y <sup>222</sup>Rn (Santoyo et al., 1991), cuyo origen depende de las características de los sistemas geotérmicos (Nehring & D’Amore, 1984; Giggenbach, 1980). El CO<sub>2</sub> es el componente gaseoso mayoritario presente en la fase de vapor, ya que éste representa aproximadamente el 90 % de la fracción gaseosa (ó ~ 10 % sobre la fracción másica total del fluido). Esta característica constituye una de las principales razones, por las cuales se ha sugerido utilizar la composición del CO<sub>2</sub> en la mayoría de las ecuaciones geotermométricas disponibles en la literatura.

Una compilación extensa sobre estas ecuaciones geotermométricas, que utilizan la composición de la fase vapor de fluidos geotérmicos y que han sido comúnmente empleadas en la industria geotérmica, es presentada en la Tabla 8.

### 2.3 Geotermómetros isotópicos

Existen algunos geotermómetros isotópicos que han sido desarrollados con base en la composición de los isótopos estables de carbono (<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C), deuterio (<sup>2</sup>H), oxígeno (<sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O) y azufre (<sup>34</sup>S): (M. P. Verma, 2002). Estos isótopos pueden ser determinados tanto en muestras acuosas como de vapor. Sin embargo, por la dificultad de disponer de equipos apropiados de espectrometría de masas o simplemente el alto costo de los análisis, la aplicación de este tipo de geotermómetros ha sido sumamente limitada. Los geotermómetros isotópicos más conocidos y ampliamente usados son incluidos en la Tabla 9.

Tabla 8. Geotermómetros de gases (compilación modificada de S.P. Verma, 2002). Las unidades de concentración que deben ser consideradas para utilizar estas ecuaciones están indicadas en la última columna. Restricciones específicas, sobre el intervalo de temperatura bajo el cual se sugiere su aplicación, es indicado en detalle en la fuente original del geotermómetro.

Geotermómetro (Referencia)	Ecuación geotermométrica (t °C)	Conc.
CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> S-H <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> (D'Amore & Panichi, 1980)	$\{24775/(2\log(\text{CH}_4/\text{CO}_2) - 6\log(\text{H}_2/\text{CO}_2) - 3\log(\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2) + 7\log P(\text{CO}_2) + 36.05)\} - 273.15$	Vol%
H <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> (Nehring & D'Amore, 1984)	$190.3 + 55.97\{\log(\text{H}_2) + 0.5\log(\text{CO}_2)\} - 0.14\{\log(\text{H}_2) + 0.5\log(\text{CO}_2)\}^2$	Vol%
H <sub>2</sub> S-CO <sub>2</sub> (Nehring & D'Amore, 1984)	$\{194.3 + 56.44\{\log(\text{H}_2\text{S}) + (\log(\text{CO}_2)/6)\} + 1.53\{\log(\text{H}_2\text{S}) + (\log(\text{CO}_2)/6)\}^2$	Vol%
CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> (Arnórsson & Gunnlaugsson, 1985) Ec. 1	$341.7 - 28.57\log(\text{CO}_2/\text{H}_2)$	mmol/kg
CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> (Arnórsson & Gunnlaugsson, 1985) Ec. 2	$311.7 - 66.72\log(\text{CO}_2/\text{H}_2)$	mmol/kg
CO <sub>2</sub> (Arnórsson & Gunnlaugsson, 1985)	$-44.1 + 269.25\{\log(\text{CO}_2)\} - 76.88\{\log(\text{CO}_2)\}^2 + 9.52\{\log(\text{CO}_2)\}^3$	mmol/kg
H <sub>2</sub> S (Arnórsson & Gunnlaugsson, 1985) Ec. 1	$246.7 + 44.8\log(\text{H}_2\text{S})$	mmol/kg
H <sub>2</sub> S (Arnórsson & Gunnlaugsson, 1985) Ec. 2	$173.2 + 65.04\log(\text{H}_2\text{S})$	mmol/kg
H <sub>2</sub> (Arnórsson & Gunnlaugsson, 1985) Ec. 1	$277.2 + 20.99\log(\text{H}_2)$	mmol/kg
H <sub>2</sub> (Arnórsson & Gunnlaugsson, 1985) Ec. 2	$212.2 + 38.59\log(\text{H}_2)$	mmol/kg
H <sub>2</sub> S-H <sub>2</sub> (Arnórsson & Gunnlaugsson 1985)	$304.1 - 39.48\log(\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2)$	mmol/kg
H <sub>2</sub> -Ar (Giggenbach, 1991)	$70\{2.5 + \log(\text{H}_2/\text{Ar})\}$	molal
CO <sub>2</sub> -Ar (Giggenbach, 1991)	$\log(\text{CO}_2/\text{Ar}) = 0.032 + 0.0277T + 2048/T$	molal
CH <sub>4</sub> -CO <sub>2</sub> (Giggenbach, 1991)	$\{4625/(10.4 + \log(\text{CH}_4/\text{CO}_2))\} - 273.15$	molal
H <sub>2</sub> S (Arnórsson <i>et al.</i> , 1998)	$4.811\{\log(\text{H}_2\text{S})\}^2 + 66.152\{\log(\text{H}_2\text{S})\} + 177.6$	mmol/kg
CO <sub>2</sub> (Arnórsson <i>et al.</i> , 1998)	$4.724\{\log(\text{CO}_2)\}^3 - 11.068\{\log(\text{CO}_2)\}^2 + 72.012\{\log(\text{CO}_2)\} + 121.8$	mmol/kg
H <sub>2</sub> (Arnórsson <i>et al.</i> , 1998)	$6.630\{\log(\text{H}_2)\}^3 + 5.836\{\log(\text{H}_2)\}^2 + 56.168\{\log(\text{H}_2)\} + 227.1$	mmol/kg

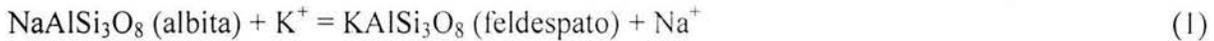
Tabla 9. Geotermómetros isotópicos (compilación modificada de S.P. Verma, 2002). El coeficiente de fraccionamiento  $\alpha$  es variable para cada ecuación, debido a que representa la partición de los isótopos entre dos sustancias (fases) con diferente proporción isotópica. Mas detalles sobre éste, son presentados en la fuente original del geotermómetro.

Geotermómetro (Referencia)	Ecuación geotermométrica (t °C)
$S^{16}O_4 + H_2^{18}O = S^{16}O_3^{18}O + H_2^{16}O$ (Lloyd, 1968)	$1000 \ln \alpha = 3.25 \times 10^6 / T^2 - 5.6$
$S^{16}O_4 + H_2^{18}O = S^{16}O_3^{18}O + H_2^{16}O$ (Mizutani & Rafter, 1969)	$1000 \ln \alpha = 2.88 \times 10^6 / T^2 - 4.1$
$CH_3D + H_2 = HD + CH_2$ (Bottinga, 1969)	$1000 \ln \alpha = 288.9 \times 10^3 / T + 31.86 \times 10^6 / T^2 - 238.28$
$^{32}SO_4 + H_2^{34}S = ^{34}SO_4 + H_2^{32}S$ (Kusakabe, 1974)	$1000 \ln \alpha = 6.04 \times 10^6 / T^2 + 2.6$
$CH_3D + H_2 = HD + CH_2$ (Craig, 1975)	$1000 \ln \alpha = 181.27 \times 10^6 / T^2 - 8.95 \times 10^{12} / T^4 - 90.9$
$HD + H_2O = H_2 + HDO$ (Richet <i>et al.</i> , 1977)	$1000 \ln \alpha = 396.8 \times 10^3 / T + 25.196 \times 10^6 / T^2 - 284$
$HD + H_2O = H_2 + HDO$ (Richet <i>et al.</i> , 1977)	$1000 \ln \alpha = 396.8 \times 10^3 / T + 11.76 \times 10^6 / T^2 - 217.3$
$C^{16}O_2 + H_2^{18}O = C^{16}O^{18}O + H_2^{16}O$ (Richet <i>et al.</i> , 1977)	$1000 \ln \alpha = 7.849 \times 10^3 / T + 2.941 \times 10^6 / T^2 - 887$
$C^{16}O_2 + H_2^{18}O = C^{16}O^{18}O + H_2^{16}O$ (Richet <i>et al.</i> , 1977.)	$1000 \ln \alpha = -18.29 \times 10^3 / T + 7.626 \times 10^6 / T^2 + 19.6$
$^{12}CO_2 + ^{13}CH_4 = ^{13}CO_2 + ^{12}CH_4$ (Lyon & Hulston, 1984)	$1000 \ln \alpha = 15.25 \times 10^3 / T + 2.432 \times 10^6 / T^2 - 9.56$
$^{12}CO_2 + ^{13}CH_4 = ^{13}CO_2 + ^{12}CH_4$ (Lyon & Hulston, 1984)	$t(^{\circ}C) = (15790 / 1000 \ln \alpha + 9.0) - 273$

## 2.4 Principios geoquímicos y termodinámicos del geotermómetro de Na/K

Tal y como se mencionó anteriormente, la relación Na/K en aguas geotérmicas ha mostrado una fuerte relación con la temperatura de fondo de los sistemas que almacenan estos fluidos. Desde las primeras observaciones, se concluyó que, valores bajos de las relaciones Na/K son indicativos de zonas geotérmicas profundas caracterizadas por una alta temperatura (White, 1957; Ellis & Wilson, 1960; Ellis & Mahon, 1964; White, 1965). En tanto que los valores altos de Na/K, son referidos a sistemas geotérmicos de baja o mediana temperatura con flujos de fluidos laterales asociados preferencialmente con zonas someras caracterizadas por un enfriamiento predominantemente conductivo (Nicholson, 1993; Pang & Reed, 1998).

Estas observaciones tienen su origen a partir del estudio geoquímico/termodinámico del proceso de interacción agua-roca que existe entre los minerales plagioclasa-sódica (albita) y feldespato-potásico, el cual ha sido reportado extensamente por Giggenbach (1988). Asumiendo este proceso, el desarrollo del geotermómetro de Na/K se fundamenta en la siguiente reacción de intercambio iónico:



cuya constante de equilibrio es dada por:

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{KAlSi}_3\text{O}_8][\text{Na}]}{[\text{NaAlSi}_3\text{O}_8][\text{K}]} \quad (2)$$

Los corchetes o "brackets" indican actividades iónicas de las especies relacionadas con la reacción. Se tiene conocimiento que para este tipo de reacciones, el valor correcto de la constante de equilibrio no puede ser fácilmente evaluado en sistemas naturales, debido a que no se conocen con buena precisión las actividades reales de las fases sólidas y los coeficientes de actividad de las especies acuosas (Garrels & Christ, 1965; Pope *et al.*, 1987). Sin embargo, una salida a este problema se logra mediante la consideración de que las fases son aproximadamente puras y que equivalen a la unidad, de tal modo que la ecuación 2 se puede reducir a una expresión más simple dada por la siguiente ecuación:

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Na}^+]}{[\text{K}^+]} \quad (3)$$

Desde el punto de vista termodinámico, la constante de equilibrio ( $K_{\text{eq}}$ ) de una reacción química puede ser relacionada con la energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), a través de la siguiente ecuación:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln (K_{\text{eq}}) \quad (4)$$

donde R y T representan la constante universal de los gases ideales y la temperatura absoluta (en grados Kelvin), respectivamente.

Por otra parte, el logaritmo natural de la constante de equilibrio también puede ser estimado a partir de la siguiente relación:

$$\ln(K_{eq}) = \alpha \ln \left\{ \frac{[Na^+]}{[K^+]} \right\} \quad (5)$$

donde  $\alpha = -1$

El valor del coeficiente  $\alpha$  de la reacción de intercambio entre el mineral y la solución (Ec. [1]) es reportado en el trabajo de Nieva & Nieva, 1987. Mas detalles sobre éste, son presentados en la fuente original del geotermómetro.

Despejando  $K_{eq}$ , en la ecuación (4), se obtiene que:

$$\ln(K_{eq}) = \frac{\Delta G^\circ}{RT} \quad (6)$$

Partiendo de la definición termodinámica de la  $\Delta G^\circ$  ( $\Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S$ ), la ecuación 6 puede ser expresada como una función de los cambios de entalpía ( $\Delta H$ ) y entropía ( $\Delta S$ ) mediante la siguiente expresión:

$$\ln(K_{eq}) = \left( \frac{\Delta H}{R} \right) \left( \frac{1}{T} \right) - \left( \frac{\Delta S}{R} \right) \quad (7)$$

Desde un punto de vista matemático (estadístico), se observa que la relación entre el logaritmo natural de la constante de equilibrio y el recíproco de la temperatura absoluta muestra una tendencia lineal, donde la ordenada y la pendiente están dadas por los valores de  $(\Delta S/R)$  y  $(\Delta H/R)$ , respectivamente. Considerando que el logaritmo natural de la constante de equilibrio puede ser convertido a su forma logarítmica base 10:

$$\ln(K_{eq}) = 2.3 \cdot \log(K_{eq}) \quad (8)$$

Sustituyendo la ecuación 8 en 7, tenemos:

$$\log (K_{eq}) = \left( \frac{\Delta H}{2.3R} \right) \left[ \frac{10^3}{T} \right] - \left( \frac{\Delta S}{2.3R} \right) \quad (9)$$

donde la ordena y pendiente de la recta adopta los valores de  $-\frac{\Delta S^\circ}{2.3R}$  y  $\frac{\Delta H^\circ}{2.3R}$ , respectivamente.

Replanteando el problema de la reacción entre plagioclasa-sódica (albita) y feldespato-potásico y asumiendo que la constante de equilibrio para esta reacción está dada por las ecuaciones 3 y 9, una gráfica del  $\log (K_{eq})$  ó  $\log [Na]/[K]$  versus  $[10^3/T]$  debería mostrar consistentemente una tendencia lineal con sus valores respectivos de la ordenada (A) y la pendiente (B) (Ecuación 10): Fig. 2. Este tratamiento de regresión lineal aplicado al proceso termodinámico de la reacción (ecuación 1), conduce a una representación matemática del geotermómetro de Na/K dada por:

$$\log \left( \frac{Na}{K} \right) = A + B \cdot \left[ \frac{10^3}{T_K} \right] \quad (10)$$

Despejando la temperatura  $T_K$  y arreglando términos, la ecuación 10 adopta la forma geotermométrica:

$$T_K = \frac{B}{A + \log \left( \frac{Na}{K} \right)} \quad (11)$$

Sí la temperatura absoluta  $T_K = T_C + 273.15$ , la ecuación clásica del geotermómetro es finalmente representada por la siguiente ecuación:

$$T_K = \frac{B}{A + \log \left( \frac{Na}{K} \right)} - 273.15 \quad (12)$$

y en forma gráfica por la Fig. 3.

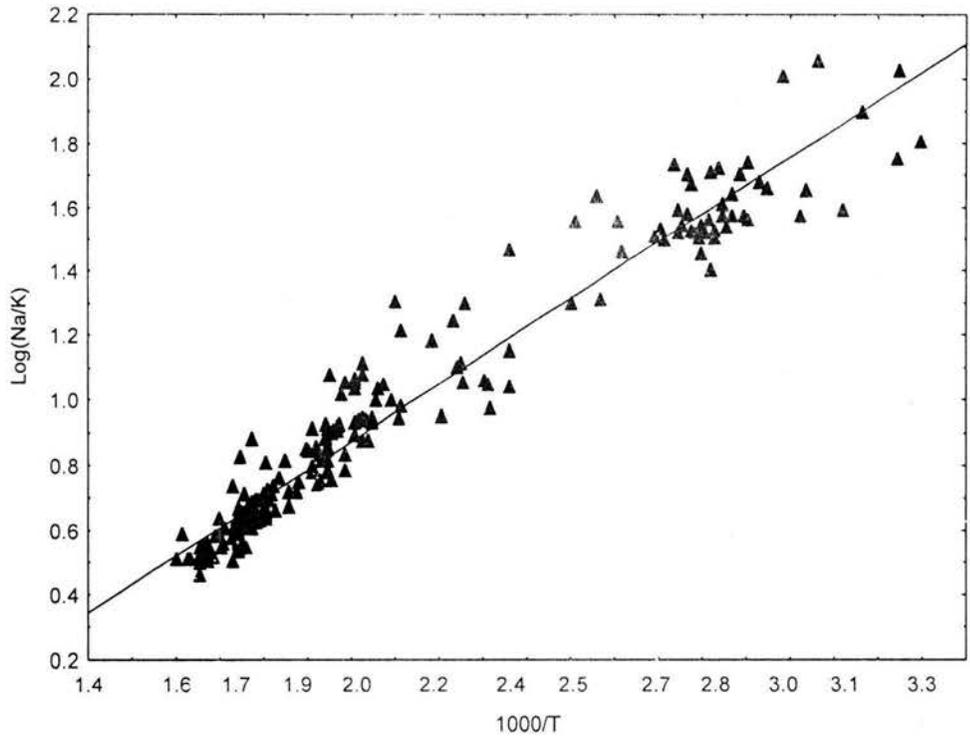


Fig. 2 Gráfica del  $\text{log}(\text{Na}/\text{K})$  versus  $1000/T$  de los datos usados para el geotermómetro de Na/K.

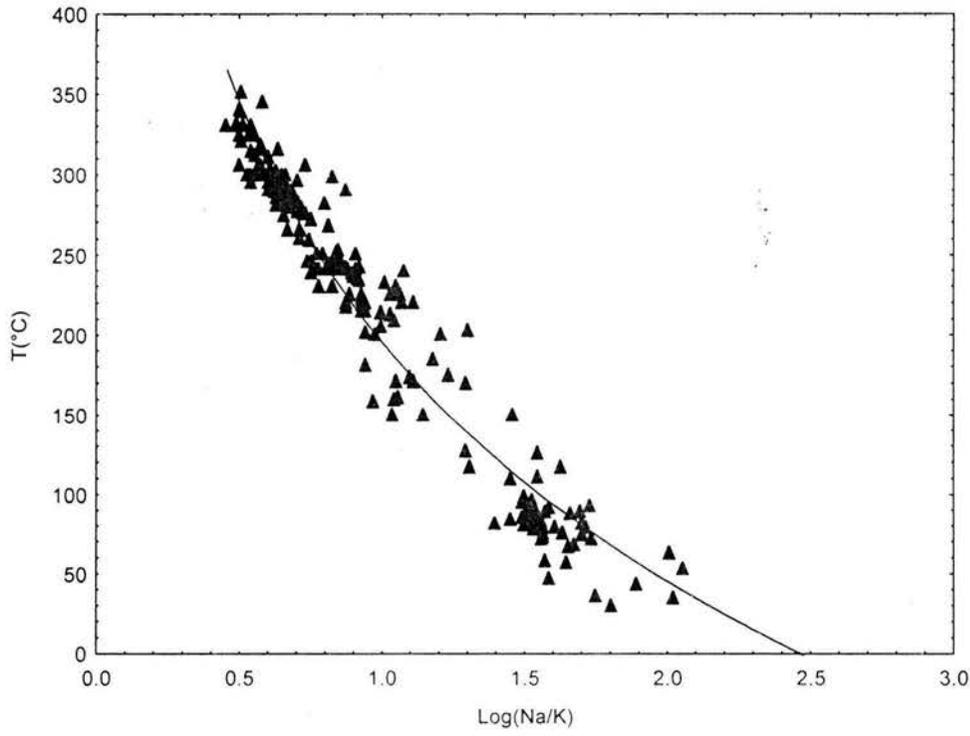


Fig. 3 Gráfica del  $\text{Log}(\text{Na}/\text{K})$  versus Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) de los datos usados para el geotermómetro de Na/K.

## 2.5 Referencias bibliográficas

- Arnórsson, S., 1985. The use of mixing models & chemical geothermometers for estimating underground temperatures in geothermal systems. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, Vol. 23, pp. 299-335.
- Arnórsson, S., 1991. Geochemistry and geothermal resources in Iceland. In: "Application of Geochemistry in Geothermal Reservoir Development" (Edited by F. D'Amore). Rome: UNITAR/UNDP Centre, on Small Energy Resources, pp. 145-196.
- Arnórsson, S., 2000. Assessment of reservoir fluid composition from wet steam well data. In: "Isotopic and Chemical Techniques in Geothermal Exploration, Development and Use" (Edited by S. Arnórsson). International Atomic Energy Agency, Vienna, pp. 212-228.
- Arnórsson, S. & Gunnlaugsson, E., 1985. New gas geothermometers for geothermal exploration - calibration and application. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 49, pp. 1307-1325.
- Arnórsson, S., Gunnlaugsson, E. & Svavarsson, H., 1983. The chemistry of geothermal waters in Iceland. III. Chemical geothermometry in geothermal investigations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 47, pp. 567-577.
- Bayram, A.F., 2001. Application of an artificial neural network model to a Na-K geothermometer. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, Vol. 12, pp. 75-81.
- Böttinga, Y., 1969. Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in the system calcite-carbon dioxide-graphite-methane-hydrogen-water vapor. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 33, pp. 49.
- Can, I., 2002. A new improved Na/K geothermometer by artificial neural networks. *Geothermics*, Vol. 31, pp. 1-10.
- Chandrasekharam, D. & Bundschuh, J., 2002. Geochemistry of thermal waters and thermal gases. In: "Geothermal Energy Resources for Developing Countries" (Edited by D. Chandrasekharam & J. Bundschuh), Swets & Zeitlinger B. V., A. A. Balkema Publishers, Rotterdam, The Netherlands, pp. 253-267.
- Craig, H., 1975. Oral presentation to the IAEA Advisory Group on the application of nuclear techniques to geothermal studies, Pisa, Italy, pp. 8-12. Sept. 1975.

- D'Amore, F. & Arnórsson, S., 2000. Geothermometry. In: "Isotopic and Chemical Techniques in Geothermal Exploration, Development and Use" (Edited by S. Arnórsson). International Atomic Energy Agency (Ed.), Vienna, pp. 152-199.
- D'Amore, F. & Panichi, C., 1980. Evaluation of deep temperatures of hydrothermal systems by a new gas geothermometer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 44, pp. 549-556.
- Ellis, A.J. & Wilson, S.H., 1960. The geochemistry of alkali metal ions in the Wairakei hydrothermal system. *New Zealand Journal Geologic and Geophys.*, Vol. 3, pp. 593-617.
- Ellis, A.J. & Mahon, W.A.J., 1964. Natural hydrothermal systems and experimental hot water/rock interactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 28, pp. 1323-1357.
- Ellis, A.J. & Mahon, W.A.J., 1967. Natural hidrotermal systems and experimental hot water/rock interactions (Part 2). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 31, pp. 519-539.
- Fouillac, C. & Michard, G., 1981. Sodium/Lithium ratios in water applied to geothermometry of geothermal reservoirs. *Geothermics*, Vol. 10, pp. 55-70.
- Fournier, R.O., 1977. Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems. *Geothermics*, Vol. 5, pp. 41-50.
- Fournier, R.O., 1979. A revised equation for the Na/K geothermometer. *Geothermal Resources Council*, Vol. 3, pp. 221-224.
- Fournier, R.O., 1991. Water geothermometers applied to geothermal energy. In: "Application of Geochemistry in Geothermal Reservoir Development" (Edited by F. D'Amore). Rome: UNITAR/UNDP Centre on Small Energy Resources, pp. 37-69.
- Fournier, R.O. & Potter II, R.W., 1982. A revised and expanded silica (quartz) geothermometer. *Geothermal Resources Council*, Vol. 11, pp. 3-12.
- Fournier, R.O., & Rowe, J.J., 1966. Estimation of underground temperatures from the silica content of water from hot springs. *American Journal of Science*, Vol. 264, pp. 685-697.
- Fournier, R.O. & Truesdell, A.H., 1970. Chemical indicators of subsurface temperature applied to hot springs waters of Yellowstone National Park, Wyoming, U.S.A. *United Nations Symposium on the Development & utilization of geothermal resources, Pisa, Italia, Geothermics Special Issue 2*, Vol. 2, pp. 1-12.
- Fournier, R.O. & Truesdell, A.H., 1973. An empirical Na-K-Ca geothermometer for natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 37, pp. 1255-1275.

- Garrels, R.M. & Christ, C.L., 1965. Solutions, Minerals and Equilibria. *Harper & Row, New York, USA*, 450 p.
- Giggenbach, W.F., 1980. Geothermal gas equilibria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 44, pp. 2021-2032.
- Giggenbach, W.F., 1988. Geothermal solute equilibria, derivation Na-K-Mg-Ca geothermometers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 52, pp. 2749-2765.
- Giggenbach, W.F., 1991. Chemical techniques in geothermal exploration. In: "Application of Geochemistry in Geothermal Reservoir Development" (Edited by F. D'Amore). Rome: UNITAR/UNDP Centre on Small Energy Resources, pp. 119-144.
- Gislason, S.R., Heaney, P.J., Oelkers, E.H. & Schott, J., 1997. Kinetic and thermodynamic properties of moganite, a novel silica polymorph. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 61, pp. 1193-1204.
- Helgeson, H.C. & Kirkham, D.H., 1974. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures; I. Summary of the thermodynamic/electrostatic properties of the solvent. *American Journal of Science*, Vol. 274, pp. 1089-1198.
- Iler, R.K., 1979. The Chemistry of Silica, *Wiley, New York, USA*, 866 p.
- Kharaka, Y.K. & Mariner, R.H., 1989. Chemical geothermometers and their application to formation waters from sedimentary basins. In: N.D. Naeser & T.H. McCulloh (eds.), *Thermal history of sedimentary basins*. New York: Springer-Verlag, pp. 99-117.
- Kharaka, Y.K., Lico, M.S. & Law, L.M., 1982. Chemical geothermometers applied to formation waters, Gulf of México and California Basins. *American Association Petrologist Geologist Bull.*, Vol. 66
- Kusakabe, M., 1974. Sulphur isotope variations in nature. 10: Oxygen and sulphur isotope study of Wairakei geothermal well discharges, *New Zealand Journal of Science*, Vol. 17, pp. 183.
- Lloyd, R.M., 1968. Oxygen isotope behaviour in the sulfate-water system. *Journal of Geophysical Resources*, Vol. 73, pp. 6099.
- Lyon, G.L. & Hulston, J.R., 1984. Carbon and hydrogen isotope compositions of New Zealand geothermal gases, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 44, pp. 161-171.

- Mercado, S., 1970. High activity hidrothermal zones detected by Na/K, Cerro Prieto, Mexico. *United Nations Symposium on the Development & utilization of geothermal resources, Pisa, Italia, Geothermics Special Issue 2*, Vol. 2, pp. 1367-1376.
- Mizutani, Y. & Rafter, T.A., 1969. Oxygen isotope composition of sulphates. Oxygen isotope fractionation in the bisulphate ion-water system. *New Zealand Journal of Science*, Vol.12, pp. 54.
- Nehring, N.L. & D'Amore, F., 1984. Gas chemistry and thermometry of the Cerro Prieto, Mexico, geothermal field. *Geothermics*, Vol. 13, pp. 75-89.
- Nicholson, K., 1993. *Geothermal Fluids: Chemistry and Exploration Techniques*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Germany, 253 p.
- Nieva, D. & Nieva, R., 1987. Developments in geothermal energy in Mexico - part twelve: a cationic geothermometer for prospecting of geothermal resources. *Heat Recovery Systems*, Vol. 7, pp. 243-258.
- Nordstrom, D.K. & Munoz, J.L., 1985. *Geochemical Thermodynamics. The Benjamin/Cummings Publishing Co., Menlo Park. 2nd Edition*, 477p.
- Pang, Z-H. & Reed, M., 1998. Theoretical chemical thermometry on geothermal waters: problems and methods. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 62, pp. 1083-1091.
- Pope, A.L., Hajash, A. & Popp, R.K., 1987. An experimental investigation of the quartz, Na-K, Na-K-Ca geothermometers & the effects of fluid composition. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, Vol. 31, pp. 151-161.
- Richet, P., Bottinga, Y. & Javcy, M., 1977. A review of hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen, sulfur and chlorine stable isotope fractionation among gaseous molecules. *Annual Reg. Earth Planet of Science*, Vol. 5, pp. 65-110.
- Santoyo, E., Verma, S.P., Nieva, D., & Portugal E., 1991. Variability in the gas phase composition of fluids discharged from Los Azufres geothermal caldera (México). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, Vol. 47, pp. 161-181.
- Santoyo, E. & Verma, S.P., 1993. Evaluación de errores en el uso de los geotermómetros de SiO<sub>2</sub> y Na/K para la determinación de temperaturas en sistemas geotérmicos, *Geofisica Internacional*, Vol. 32, pp. 287-298.
- Tonani, F., 1980. Some remarks on the application of geochemical techniques in geothermal exploration, *Proc. Adv. Eur. Geoth. Res., 2<sup>nd</sup> Symp. Strasbourg*, pp. 428-443.

- Truesdell, A.H., 1976. Summary of section III. Geochemical techniques in exploration. 2<sup>nd</sup> U.N. Symp. Development Use Geothermal Resources., San Francisco, Vol. 1, pp. 53-63.
- Verma, M.P., 2000. Revised quartz solubility temperature dependence equation along the water – vapor saturation curve. In: *Proceedings of the World Geothermal Congress 2000, Kyushu-Tohoku, Japan*, pp. 1927-1932.
- Verma, M.P., 2002. Geochemical techniques in geothermal development. Geothermal Energy Resources for Developing Countries. In: *"Geothermal Energy Resources for Developing Countries"* (Edited by D. Chandrasekharam & J. Bundschuh), Swets & Zeitlinger B. V., A. A. Balkema Publishers, Rotterdam, The Netherlands, pp. 225-251.
- Verma, S.P., 2002. Optimisation of the exploration and evaluation of geothermal resources. In: *"Geothermal Energy Resources for Developing Countries"* (Edited by D. Chandrasekharam & J. Bundschuh), Swets & Zeitlinger B. V., A. A. Balkema Publishers, Rotterdam, The Netherlands, pp. 195-224.
- Verma, S.P. & Santoyo E., 1995. New improved equations for Na/K y SiO<sub>2</sub> geothermometers by error propagation. In: *Proceedings of the World Geothermal Congress 1995. Florence, Italy*, pp. 963-968.
- Verma, S.P. & Santoyo E., 1997. New improved equations for Na/K, Na/Li and SiO<sub>2</sub> geothermometers by outlier detection & rejection. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, Vol. 79, No. 1-2, pp. 9-24.
- White, D.E., 1957. Magmatic, connate, and metamorphic waters. *Geological Society American Bulletin*, Vol. 69, pp. 1659-1682.
- White, D.E., 1965. Saline waters of sedimentary rocks. *American Association Petrologist Geologist Bull.*, Vol. 4, pp. 342-366.
- White, D.E., 1970. Geochemistry applied to the discovery, evaluation, and exploitation of geothermal energy resources. *United Nations Symposium on the Development and utilization of geothermal resources, Pisa, Italia, Geothermics Special Issue 2*, Vol. 1, pp. 58-80.

## CAPÍTULO 3

### METODOLOGÍA GEOQUÍMICA Y ESTADÍSTICA DESARROLLADA PARA EL NUEVO GEOTERMÓMETRO MEJORADO DE Na/K

#### 3.1 Introducción

Como se mencionó en el Capítulo 1, el presente estudio tiene como objetivo principal desarrollar una nueva ecuación geotermométrica mejorada de la relación Na/K. A diferencia de estudios anteriores relacionados con el desarrollo de estos geotermómetros, en este trabajo de investigación se propone la creación de una base de datos geoquímicos mundial, más extensa a las convencionalmente usadas para los geotermómetros ya existentes, en la cual se fundamentará la propuesta de esta nueva ecuación geotermométrica. En este Capítulo, se presenta y discute la metodología geoquímica y estadística empleada para la creación y análisis de la base de datos, así como los criterios definidos para el desarrollo de la nueva ecuación geotermométrica y la minimización de los errores asociados con el cálculo de las temperaturas. Una representación general de la metodología desarrollada en este trabajo se presenta esquemáticamente en el diagrama de flujo de la Fig. 4. En las secciones subsecuentes se incluye una descripción detallada de cada una de las etapas de la metodología empleada.

#### 3.2 Selección y recopilación de fuentes de información

Como primera etapa se llevó a cabo la selección y recopilación de trabajos publicados en diversas fuentes de información. Esta actividad comprendió la compilación de aproximadamente 500 artículos publicados sobre estudios de geoquímica de fluidos en el período 1960 a 2004. La información recopilada se clasificó en dos grupos principales: revistas internacionales arbitradas y memorias de congresos internacionales (Tabla 10). El primer grupo considera los artículos publicados en 18 revistas internacionales arbitradas, en donde regularmente se reportan trabajos geoquímicos orientados al estudio de los sistemas geotérmicos (exploración y explotación). El segundo grupo incluye trabajos publicados en 6 congresos internacionales de reconocido prestigio sobre tópicos de geotermia, así como algunas revistas de divulgación nacional (p. ej. Geotermia).

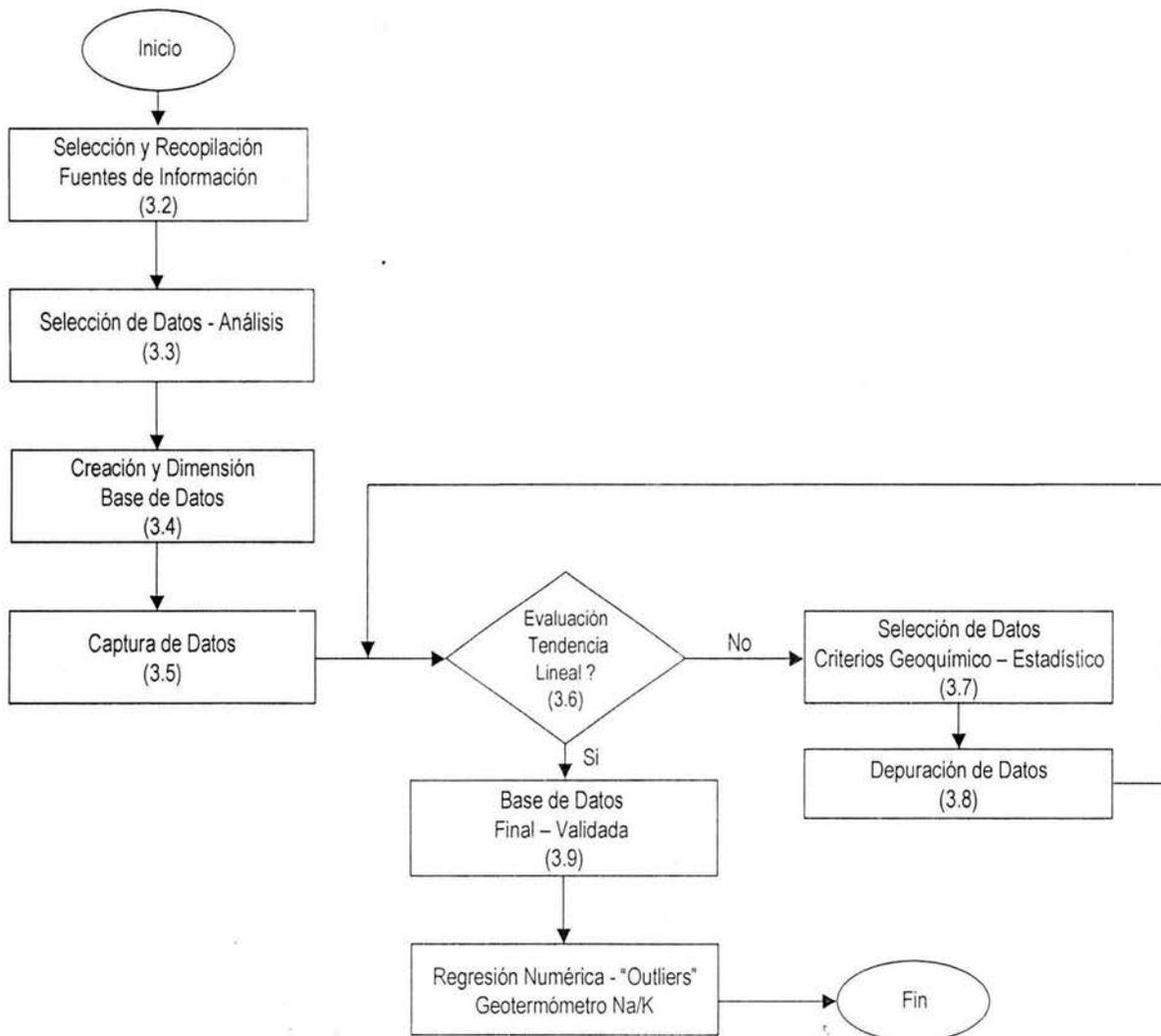


Fig. 4 Diagrama de flujo de la metodología geoquímico-estadística usada para el desarrollo del nuevo geotermómetro mejorado de Na/K.

**Tabla 10 Fuentes de información consultadas para la selección de datos geoquímicos y la creación de la base de datos mundial del nuevo geotermómetro de Na/K.**

<b>Revistas Internacionales Arbitradas</b>	<b>Memorias de Congresos Internacionales y Otras Fuentes de Información</b>
Analytica Chimica Acta (1947-2004)	Geothermal Conference and Workshop, EPRI/IEE (1985)
Applied Geochemistry (1995-2004)	New Zealand Geothermal Workshop (1985-1992)
Bulletin of Volcanology (1984-1987)	World Geothermal Congress (1985, 2000)
Chemical Geology (1966-2004)	Workshop on Geothermal Reservoir Engineering, Stanford University (1985-2002)
Computers & Geoscience (1995-2004)	Water-Rock Interaction Congress (1995-2001)
Earth and Planetary Science Letters (1966-2004)	Geothermal Resources Council (1983, 1984, 1991, 1998)
Earth Science Reviews (1966-2004)	Geotermia, Revista Mexicana de Geoenergía (1983-1990)
Economic Geology (1971, 1982-1985)	
Energy Sources (1980, 1985, 1999, 2000)	
Geofisica Internacional (1985-2002)	
Geochemical Journal (1985, 1997, 1999)	
Geochimica et Cosmochimica Acta (1950-2004)	
Geothermics (1972-2004)	
Heat Recovery Systems (1995, 1997, 1998)	
Ingeniería Hidráulica en México (1984-1993)	
Journal of African Earth Sciences (1995-2004)	
Journal of Geochemical Exploration (1995-2002)	
Journal of Volcanology and Geothermal Res. (1976-2004)	

### 3.3 Selección inicial de datos geoquímicos

Ante la vasta información disponible sobre estudios geoquímicos encaminados a la evaluación de sistemas geotérmicos (pozos y manifestaciones hidrotermales), se estableció un criterio fundamental para la selección de los trabajos, y por ende, de los datos geoquímicos a compilar. Este criterio considera únicamente a los artículos que reportan información completa sobre la composición química de los fluidos producidos en pozos, conjuntamente con los datos medidos de temperaturas de pozos. A partir de este criterio, se seleccionaron únicamente 165 trabajos, los cuales fueron finalmente considerados para la creación de la base de datos mundial del geotermómetro. No obstante que la reducción fue considerable, la base de datos seleccionada supera significativamente las fuentes de datos empleadas en las versiones anteriores del geotermómetro de Na/K. Asimismo, es muy importante mencionar que la necesidad de disponer información geoquímica completa en artículos que se publiquen en el futuro queda manifestada con este trabajo de investigación, por lo que se esperaría que la disponibilidad de este tipo de información sea exigida como requisito indispensable para la publicación de artículos en esta área de conocimiento.

### 3.4 Creación y dimensión de la base de datos mundial del geotermómetro Na/K

En esta etapa y con el objeto de crear la base de datos mundial, fue necesario elegir un software estadístico robusto que permitiera: la captura, el fácil manejo de grandes cantidades de datos, la realización de operaciones estadísticas básicas y una capacidad gráfica adecuada para la representación esquemática de los datos. Para cumplir con este propósito, se seleccionó el paquete comercial “Statistica” (versión 6.0): StatSoft, Inc., 2003. Este programa especializado reúne los requisitos anteriores y cuenta con una capacidad estadística adecuada que permite la evaluación de parámetros y pruebas estadísticas básicas para el análisis de la base de datos (p. ej. media aritmética, desviación estándar, pruebas de significancia, skewness, regresión lineal, coeficiente de correlación, entre otras).

El formato de columnas y renglones adoptado para la base de datos se diseñó tomando en cuenta las especificaciones de campo de los datos geoquímicos a compilar, así como las funciones o ecuaciones requeridas para cálculos intermedios. Cabe mencionar que las columnas o variables están dispuestas en forma vertical a lo largo de la hoja de captura y los renglones o casos están dispuestos de manera horizontal.

Como parte de los datos geoquímicos, se consideró importante incluir como variables, primeramente, a la composición de los elementos o compuestos iónicos mayores presentes en los fluidos geotérmicos, entre éstos destacan:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{NO}_3^-$ , así como la composición de  $\text{SiO}_2$ . La disponibilidad de esta información permitió definir como variables adicionales la clasificación hidrogeoquímica de los fluidos geotérmicos y el balance iónico de los análisis químicos, para lo cual se ligó la base de datos con el paquete comercial Aquachem® (versión 3.7): Waterloo Hydrogeologic, 1997. Asimismo, se incluyeron otras variables importantes, tales como: la fecha de muestreo o análisis químico, la temperatura medida, la localización del sitio geotérmico y sus coordenadas (cuando se disponía de esta información), los datos de entalpías medidas *in-situ*, pH, conductividad eléctrica, tipo de roca, sistema geotérmico, sistema geológico, entre otros.

Por último, desde el punto de vista estadístico, se consideró importante incluir el error analítico, la desviación estándar relativa y el método analítico empleado para la determinación de cada elemento o componente iónico (en los casos en donde se reportó esta información). El formato finalmente establecido en la base de datos mundial permitió la consideración de un total de 96 variables o columnas y la posibilidad de dejar abierto el número de renglones para una

actualización continua de la base de datos. En este trabajo, se definió inicialmente la base de datos con una dimensión de 96 variables x 4200 rengiones, la cual presenta información relacionada con muestras de pozos geotérmicos y manifestaciones hidrotermales de diferentes partes del mundo. Un listado de las variables consideradas en esta base de datos mundial se presenta en la Tabla 11.

Tabla 11 Variables propuestas de la base de datos mundial.

Name	Name	Name
1 Consecutivo	44 CaSD	87 NO <sub>3</sub> MET
2 Muestra	45 CaRSD	88 %Balance
3 Nombre	46 CaCSD	89 Tipo de Agua
4 Localidad	47 CaMET	90 Tipo de roca
5 Pais	48 B (ppm)	91 Sist. Geotermico
6 Fecha	49 BSD	92 Sist. Geol.
7 Longdeg	50 BRSD	93 Referencia
8 Longmin	51 BCSD	94 Clave
9 Longsec	52 BMET	95 #
10 Longitud	53 SiO <sub>2</sub> (ppm)	96 Comentario
11 Latdeg	54 SiO <sub>2</sub> SD	
12 Latmin	55 SiO <sub>2</sub> RSD	
13 Latsec	56 SiO <sub>2</sub> CSD	
14 Latitud	57 SiO <sub>2</sub> MET	
15 Temp. med. °C	58 F(ppm)	
16 Prof. (m)	59 FSD	
17 Diam. Descarga	60 FRSD	
18 T°C	61 FCSD	
19 Pres.sep.	62 FMET	
20 pH	63 Cl (ppm)	
21 C E	64 CISD	
22 Entalpia	65 CIRSD	
23 Li (ppm)	66 CICSD	
24 LiSD	67 CIMET	
25 LiRSD	68 SO <sub>4</sub> (ppm)	
26 LiCSD	69 SO <sub>4</sub> SD	
27 LiMET	70 SO <sub>4</sub> RSD	
28 Na (ppm)	71 SO <sub>4</sub> CSD	
29 NaSD	72 SO <sub>4</sub> MET	
30 NaRSD	73 HCO <sub>3</sub> (ppm)	
31 NaCSD	74 HCO <sub>3</sub> SD	
32 NaMET	75 HCO <sub>3</sub> RSD	
33 K (ppm)	76 HCO <sub>3</sub> CSD	
34 KSD	77 HCO <sub>3</sub> MET	
35 KRSD	78 CO <sub>3</sub> (ppm)	
36 KCSD	79 CO <sub>3</sub> SD	
37 KMET	80 CO <sub>3</sub> RSD	
38 Mg (ppm)	81 CO <sub>3</sub> CSD	
39 MgSD	82 CO <sub>3</sub> MET	
40 MgRSD	83 NO <sub>3</sub> (ppm)	
41 MgCSD	84 NO <sub>3</sub> SD	
42 MgMET	85 NO <sub>3</sub> RSD	
43 Ca (ppm)	86 NO <sub>3</sub> CSD	

### 3.5 Captura de datos

Tal y como se mencionó anteriormente, para la captura de datos fue imprescindible, disponer simultáneamente, datos completos sobre la composición geoquímica de los fluidos y las temperaturas medidas en los pozos geotérmicos perforados. Esta información es fundamental para la evaluación, validación y comparación de la capacidad predictiva del nuevo geotermómetro a desarrollar. Con el objeto de crear un intervalo óptimo de aplicación del geotermómetro a desarrollar, la base de datos consideró información geoquímica referente a sitios geotérmicos con un intervalo de temperaturas entre 40°C y 350°C.

Debido a la diversidad de unidades de concentración comúnmente empleadas para reportar los datos de la composición química de fluidos, se decidió que la captura de estos datos geoquímicos fuera consistentemente en un solo sistema de unidades. Esto obedeció a la inconsistencia de unidades de concentración encontradas en algunos trabajos publicados debido a que no existe una estandarización definida de cómo reportar las concentraciones de los análisis químicos [p. ej., en algunos trabajos publicados se reportan los datos en: unidades de masa/vol (mg/L ó µg/L), unidades de peso equivalente (meq/L ó µeq/L) o simplemente en unidades de masa/masa (mg/kg)].

En este trabajo y para efectos de la compilación de datos se estableció manejar consistentemente éstos en unidades de concentración masa/vol (mg/L). Datos originales que no estuvieron en estas unidades de concentración fueron cuidadosamente convertidos a las unidades seleccionadas antes de ser capturados dentro de la base de datos. Los factores de conversión empleados para este cálculo corresponden a los reportados por Nicholson (1993).

Por otro lado y debido a que en la comunidad geotérmica todavía no se establece como rutina reportar errores de los análisis químicos, se consideró conveniente calcular el balance de cargas iónico de las composiciones químicas reportadas, para así monitorear la calidad de los análisis químicos. Este parámetro provee, al menos, una indicación semi-cuantitativa muy general sobre los errores de los análisis químicos, en relación a posibles excesos o déficit de

iones (cationes o aniones) en los fluidos. Nicholson (1993) establece que este parámetro está dado por la siguiente ecuación:

$$\text{Desbalance de cargas} = \frac{\sum \text{anion} - \sum \text{cation}}{\sum \text{anion} + \sum \text{cation}} \times 100 \quad (13)$$

en donde, la suma aniones y cationes están dados en unidades de Meq/L.

Atendiendo a los valores calculados de este balance, se decidió seleccionar sólo los trabajos en donde los datos geoquímicos mostraron balances iónicos con valores menores al  $\pm 10\%$ .

Con el objeto de homogeneizar y complementar la captura de datos, se llevó a cabo también la evaluación de la clasificación hidrogeoquímica de los fluidos geotérmicos, debido a que este parámetro no se reporta sistemáticamente en todos los trabajos publicados. Esta información geoquímica se obtuvo a partir de los datos químicos y mediante el uso del paquete comercial Aquachem® (versión 3.7), software especializado en el cálculo de los diferentes parámetros químicos de fluidos, tanto geotérmicos como naturales (Waterloo Hydrogeologic, 1997). El método de clasificación hidrogeoquímica adoptado en nuestros estudios fue el método gráfico de Piper (Piper, 1944). Este método se basa en una clasificación que distingue a una muestra, principalmente, con base en la composición catiónica y aniónica que dominan en el fluido. En este contexto, los fluidos de origen geotérmico, generalmente, caen dentro del grupo clorurado sódico (Henley *et al.*, 1984).

Por último, se propuso revisar y extraer minuciosamente de cada trabajo la mayor información posible que se reporta, ya que esta actividad es determinante para el desarrollo del nuevo geotermómetro. Aproximadamente el número de datos geoquímicos completos compilados en la base de datos mundial fue de alrededor de 170,000 datos, aún cuando teóricamente y atendiendo a su dimensión, la base de datos debería de contener 403,200 datos.

### 3.6 Evaluación de la tendencia lineal: $\log (Na/K)$ versus $(10^3/T)$

Una vez definida y compilada la información en la base de datos mundial, se decidió seleccionar la información correspondiente a datos procedentes únicamente de pozos geotérmicos que reportan la composición química de la relación Na/K en el fluido y su respectiva temperatura medida (en el intervalo de temperatura de interés geotérmico:  $50^{\circ}\text{C} \leq t \leq 400^{\circ}\text{C}$ ). El hecho de considerar sólo datos de composición química de fluidos procedentes de pozos, se justifica debido a que se asume que esta composición no es o no ha sido alterada por procesos o condiciones superficiales y que, por lo tanto, refleja (después de algunas correcciones fisicoquímicas), la composición de los fluidos almacenados en el yacimiento. En relación a estos datos, se disponen, inicialmente, para la evaluación de la base de datos del geotermómetro Na/K a desarrollar 570 parejas de datos.

Dado que, el objetivo de esta investigación es el desarrollo de una nueva ecuación geotermométrica de Na/K, se analizó como primera aproximación, el comportamiento gráfico que evidencian todos los datos del logaritmo de Na/ K y del inverso de las temperaturas medidas *in-situ* (multiplicado por 1000 y en grados Kelvin). De acuerdo a lo reportado por varios autores, una relación lineal entre estas dos variables debe ser esperada (p. ej., Fournier & Truesdell, 1973; Giggenbach, 1988). Esta aseveración se confirma al revisar los principios básicos empleados para el desarrollo del geotermómetro de Na/K (sección 2.4 del Capítulo 2), en donde se cita que existe una dependencia lineal entre el  $\log (Na/K)$  y  $10^3/T$ , de acuerdo a las ecuaciones (9) y (10) citadas también en el Capítulo 2:

$$\log (K_{eq}) = \left( \frac{\Delta H}{2.3R} \right) \left[ \frac{10^3}{T} \right] - \left( \frac{\Delta S}{2.3R} \right) \quad (9)$$

$$\log \left( \frac{Na}{K} \right) = A + B \cdot \left[ \frac{10^3}{T_K} \right] \quad (10)$$

Tal y como se mencionó en el Capítulo 2 y desde el punto de vista gráfico, estas ecuaciones muestran una clara tendencia lineal, tal y como se mostró en la Fig. 2. Con base en estas observaciones, se procedió a evaluar la tendencia lineal que exhiben los valores compilados en la base de datos y relacionados con el logaritmo de la relación Na/K y la variable  $10^3/T$ . El comportamiento obtenido de esta primera observación es mostrado en la Fig. 5.

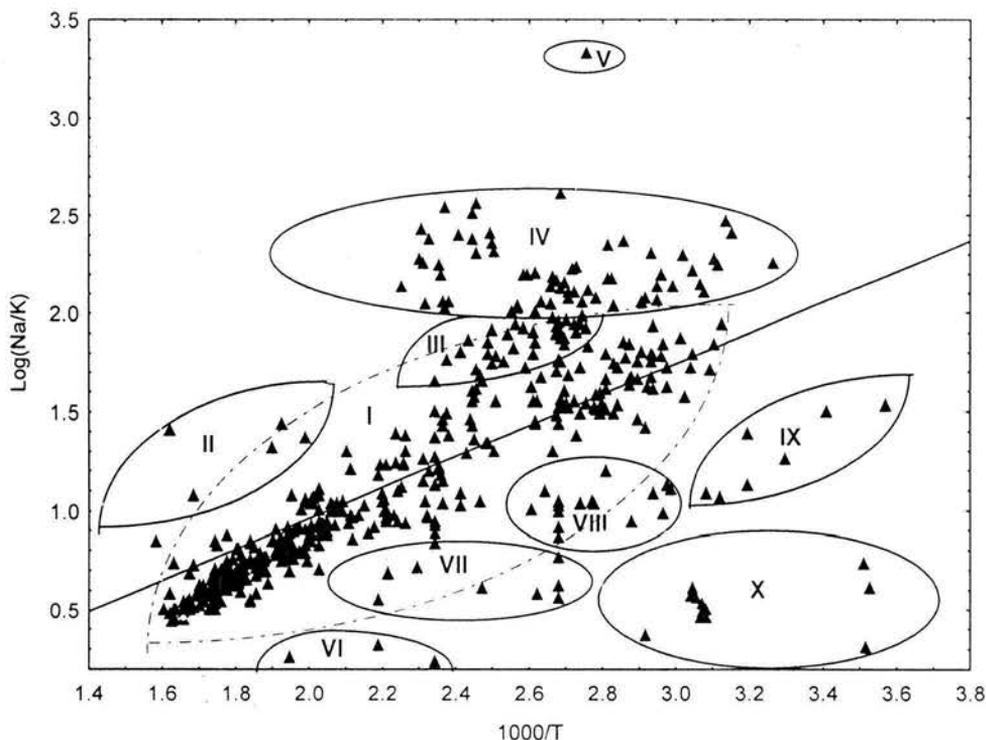


Fig. 5 Comportamiento de la relación  $\text{Log}(\text{Na/K})$  versus inverso de la temperatura absoluta (multiplicado por 1000) en la base de datos mundial inicial ( $n=570$ ).

Como puede observarse existe la presencia de nueve grupos de datos (señalados por los números romanos II-X) que parecen romper la tendencia lineal claramente indicada por el grupo mayoritario I (mostrado por líneas segmentadas). Todos los grupos de datos fueron evaluados con la metodología anteriormente descrita y representada esquemáticamente en la Fig. 4. Especial énfasis fue puesto a los datos de los grupos II-X, para decidir, bajo algún criterio geoquímico o estadístico, si estos datos son valores desviados (“outliers”), que requieren ser rechazados de la base de datos para el desarrollo del nuevo geotermómetro.

### **3.7 Selección de datos: criterios geoquímico-estadístico**

Por lo antes señalado, se tomaron en cuenta algunas medidas y criterios geoquímico-estadísticos para evaluar las características de aquellos datos (grupos II-X) que parecen afectar la tendencia lineal establecida por la nueva base de datos del geotermómetro de Na/K (ver Fig. 5). El objetivo específico de este análisis geoquímico-estadístico fue identificar y eliminar datos desviados de la tendencia lineal, debido a errores cometidos probablemente en: (i) las etapas de muestreo; (ii) los análisis químicos de la composición iónica; (iii) la validez de condiciones de equilibrio químico y termodinámico del proceso de interacción agua-roca; o (iv) simplemente errores de captura en la base de datos.

Desde el punto de vista geoquímico, se planteó analizar el comportamiento geoquímico de los siguientes parámetros: temperatura, pH, balance iónico, tipo de agua, y el equilibrio químico mineral (a través de diagramas triangulares propuestos por Giggenbach, 1988). En cuanto al punto de vista estadístico, se llevó a cabo un análisis de las distribuciones estadísticas de los parámetros geoquímicos antes mencionados y sus correspondientes medidas de tendencia central (media, mediana, moda) o de dispersión (desviación estándar, varianza y skewness).

#### **3.7.1 Distribución estadística inicial de los datos geoquímicos con respecto a la temperatura**

El histograma inicial de los datos geoquímicos compilados con respecto a la temperatura medida incluye 570 datos de pozos geotérmicos de diversas partes del mundo (Fig. 6). En esta gráfica se muestra que la base original considera datos en un intervalo de temperatura de interés geotérmico que va de los 50°C hasta los 400°C, lo cual es útil para estudiar sistemas geotérmicos de baja, mediana y alta temperatura. No obstante, es importante destacar una mayor concentración de datos en el intervalo de baja temperatura (50°C-100°C), así como de alta temperatura (200°C-300°C).

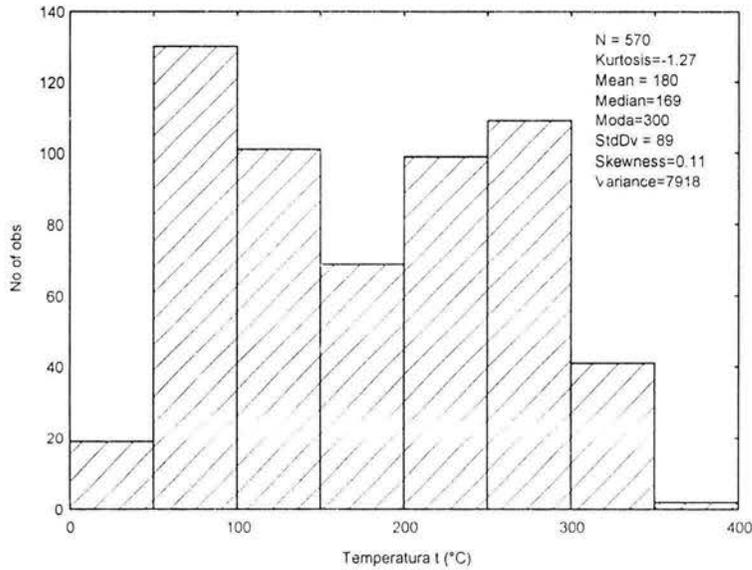


Fig. 6 Distribución estadística inicial de los datos geoquímicos compilados con respecto a la temperatura de fondo medida en los pozos geotérmicos.

### 3.7.2 Distribución estadística inicial de los datos geoquímicos con respecto al pH

El histograma inicial de los datos geoquímicos compilados con respecto al pH medido es representado en la Fig. 7. La distribución de los datos con base al pH muestra una amplia diversidad de muestras que van desde un pH ligeramente ácido hasta un pH ligeramente alcalino. La mayor concentración de datos se da en el intervalo neutro (pH 6-8).

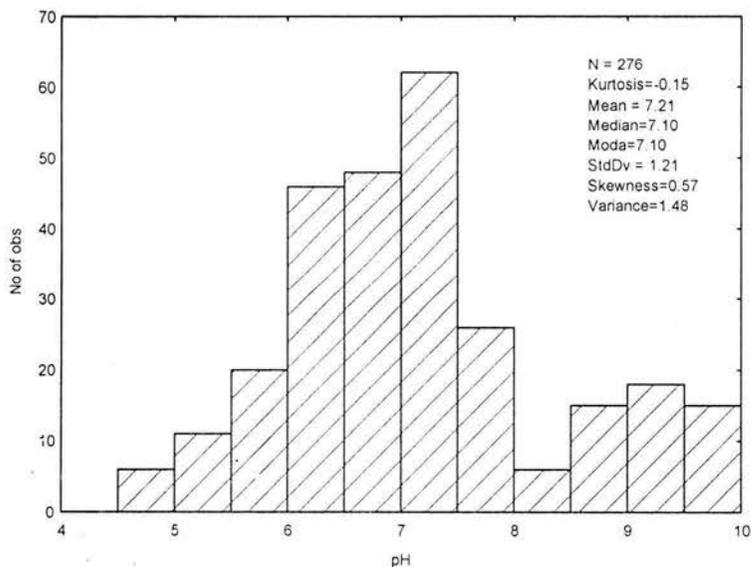


Fig. 7 Distribución estadística inicial de los datos geoquímicos compilados con respecto al pH medido en pozos geotérmicos.

### 3.7.3 Distribución estadística inicial de los datos geoquímicos con respecto al balance de cargas obtenidos de los análisis químicos

El histograma inicial de los datos geoquímicos compilados con respecto al balance de cargas calculado con la composición química medida es representado en la Fig. 8. Esta distribución incluye solo 322 datos del total de la base de datos inicial de pozos geotérmicos, en virtud de que, en muchos casos, no se reportan algunos datos de composición iónica imposibilitando el cálculo del “balance”. La distribución de los datos con base a este parámetro de calidad de los análisis químicos muestra una amplia variedad de valores que indican sobre-estimaciones en las muestras de aniones de hasta un -30%, así como sobre-estimaciones de cationes hasta de un 70%, destacándose una mayor cantidad de datos en el intervalo de -10% a 20%.

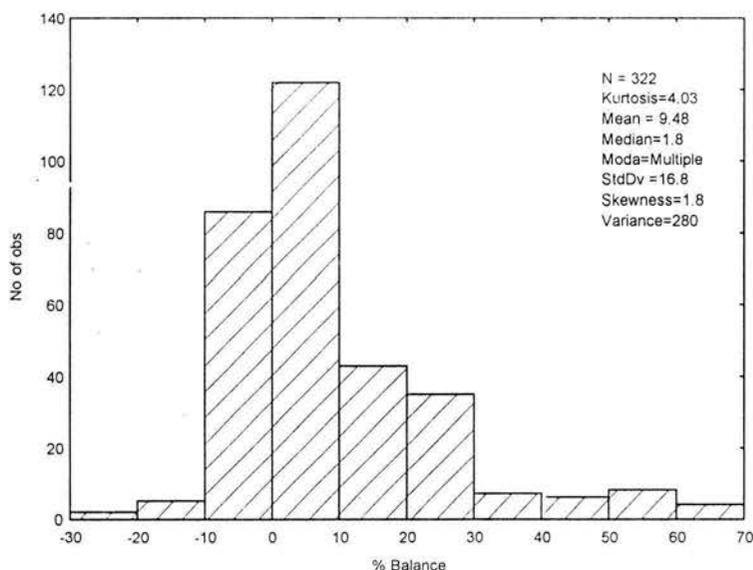


Fig. 8 Distribución estadística inicial de los datos geoquímicos compilados con respecto al balance de cargas calculado de los análisis químicos en los fluidos de pozos geotérmicos.

### 3.7.4 Distribución estadística inicial de los datos geoquímicos con respecto a la clasificación hidrogeoquímica de aguas

La distribución inicial de los datos geoquímicos compilados con respecto su clasificación hidrogeoquímica es representado a través del diagrama triangular clásico de Piper (Fig. 9). Como se puede observar en el diagrama, existe una amplia variedad de aguas que van desde el tipo sulfatadas y cloruradas sódicas (Na-Cl-SO<sub>4</sub>, Na-Ca-Cl), bicarbonatadas sódicas (Na-SO<sub>4</sub>-HCO<sub>3</sub>)

hasta el tipo sulfatado sódico (Na-SO<sub>4</sub>) y clorurado sódico (Na-Cl), destacándose una mayor concentración de datos correspondientes al tipo de aguas cloruradas sódicas (Na-Cl).

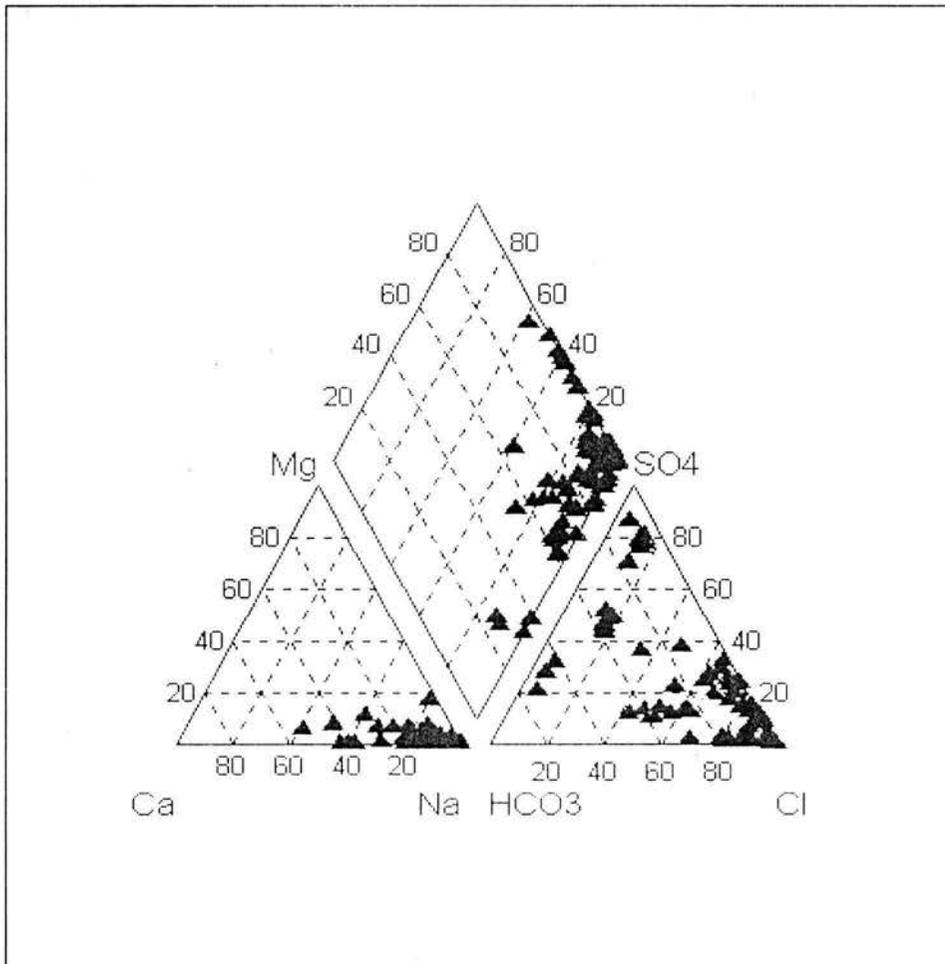


Fig. 9 Distribución estadística inicial de los datos geoquímicos compilados con respecto a su clasificación hidrogeoquímica (diagrama triangular de Piper).

### 3.7.5 Distribución estadística inicial de los datos geoquímicos con respecto al equilibrio químico mineral

La distribución inicial de los datos geoquímicos compilados con respecto a las condiciones de equilibrio químico-mineral que dominan en los yacimientos geotérmicos considerados es representado a través del diagrama triangular propuesto por Giggenbach (1988): Fig. 10. Como se puede observar en este diagrama, existe una amplia dispersión de las muestras de pozos geotérmicos que van desde aguas parcialmente equilibradas hasta aguas en un estado de equilibrio total.

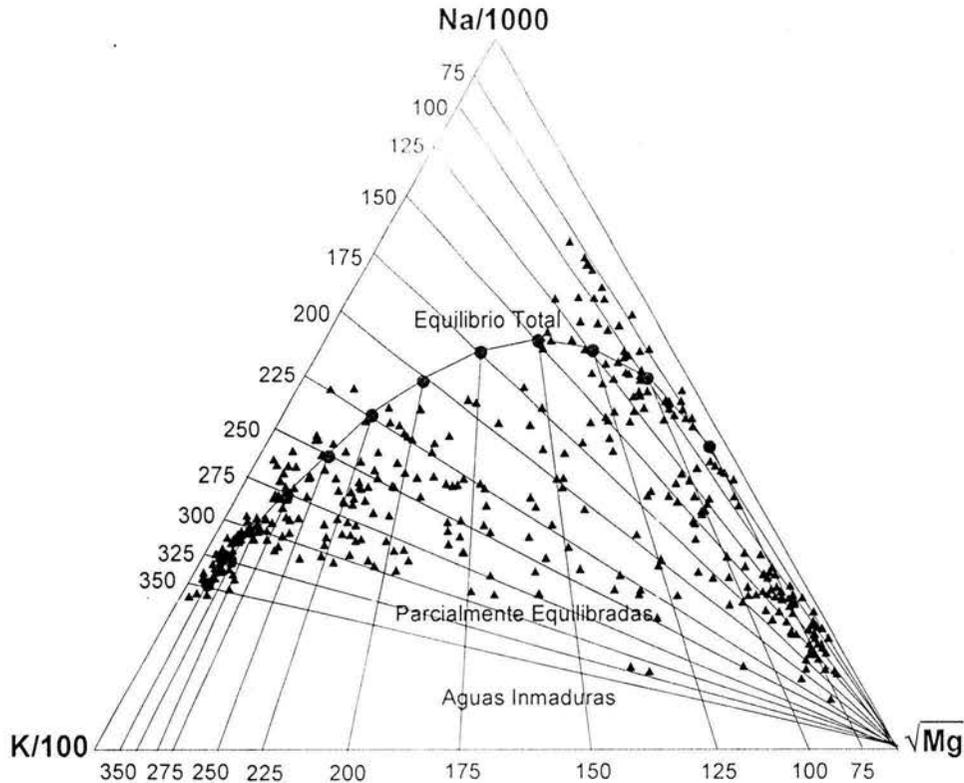


Fig. 10 Distribución estadística inicial de los datos geoquímicos compilados con respecto a las condiciones de equilibrio químico-mineral según el diagrama triangular de Na-K- $\sqrt{\text{Mg}}$  propuesto por (Giggenbach, 1988).

### 3.8 Depuración de datos

Siguiendo con la metodología iterativa establecida en la Fig. 4 y con ayuda del análisis geoquímico-estadístico anterior, se identificaron los datos posiblemente desviados (esto es, datos que no cumplen con la tendencia lineal teóricamente esperada del  $\log \text{Na/K}$  versus  $10^3/T$  de la base de datos). A partir de esta identificación, se decidió una eliminación de los datos tomando como base los agrupamientos indicados (II-X) en la sección 3.7 y los criterios geoquímicos relacionados principalmente con muestras que exceden un balance de cargas del  $\pm 10\%$ , y cuyas condiciones de equilibrio tiendan agruparse en la zona de aguas parcialmente equilibradas debido a procesos de mezcla, pH extremos (ligeramente ácidos o alcalinos y poco comunes en fluidos geotérmicos). Esta eliminación permitió finalmente crear una base de datos adecuada para el desarrollo del nuevo geotermómetro. Los resultados obtenidos son presentados, a través de sus distribuciones estadísticas finales en la siguiente sección.

### 3.9 Base de datos final-validada

Atendiendo a la eliminación de datos desviados, la base de datos final incluye datos geoquímicos de fluidos que: (i) obedecen los principios básicos del geotermómetro de Na/K; (ii) se fundamentan en una base de datos calibrada tanto geoquímica como estadísticamente (con distribuciones normales en sus principales parámetros); y (iii) que muestran una clara tendencia lineal entre el logaritmo de la relación Na/K y  $10^3/T$  (Fig. 11). Las características de esta base de datos están fundamentadas en las distribuciones estadísticas finales que exhiben los datos y que son presentadas a continuación:

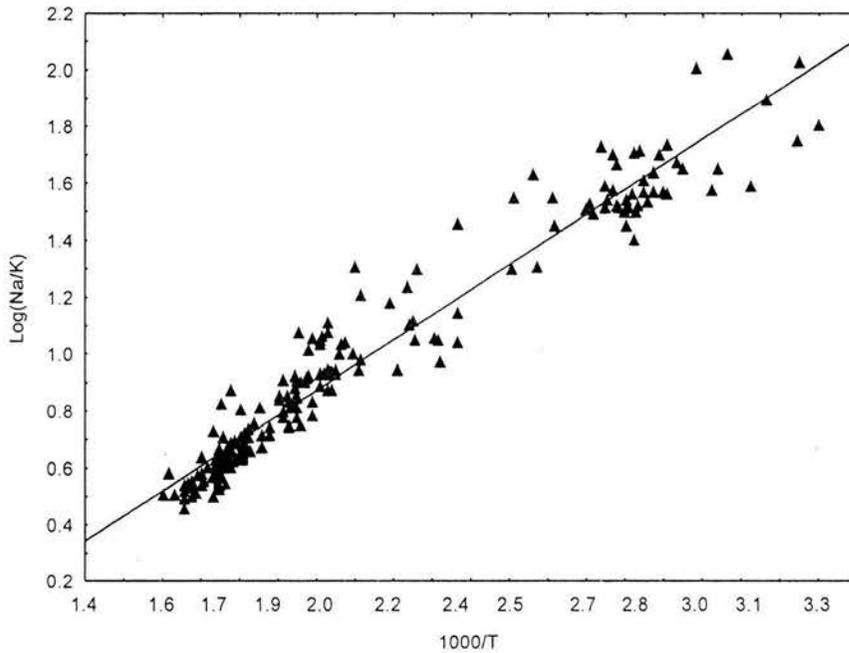
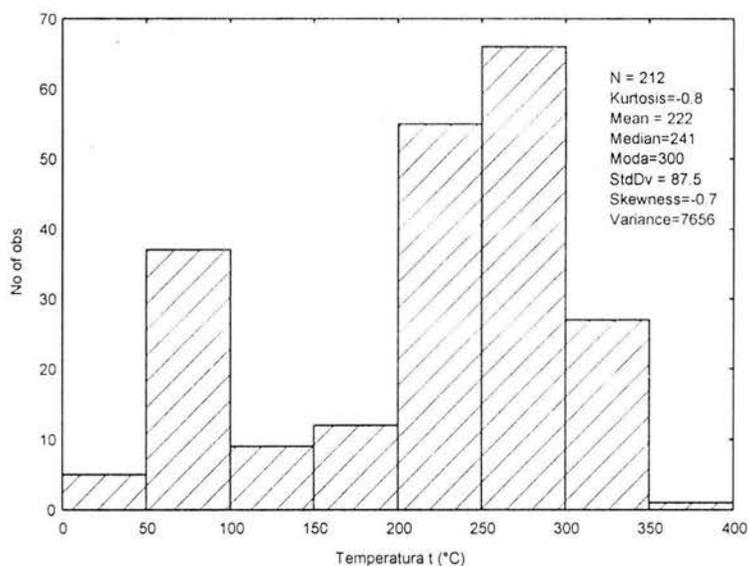


Fig. 11 Comportamiento lineal de la relación  $\text{Log}(\text{Na}/\text{K})$  versus inverso de la temperatura absoluta (multiplicado por 1000) en la base de datos mundial depurada ( $n=212$ ).

#### 3.9.1 Distribución estadística final de los datos geoquímicos con respecto a la temperatura

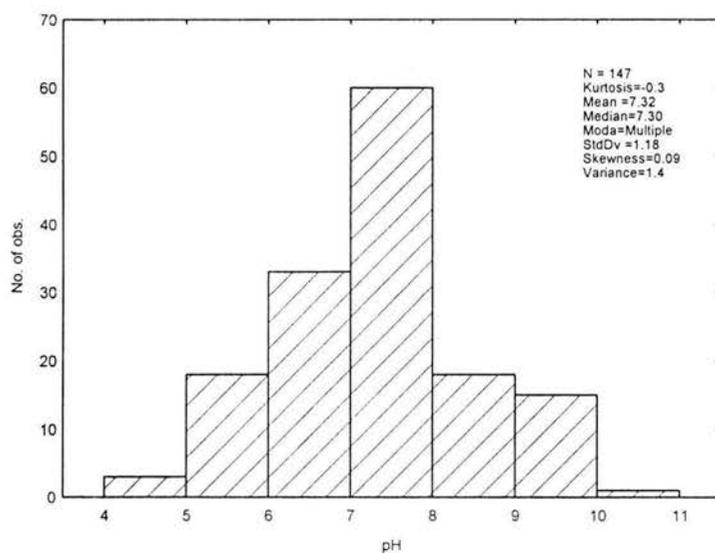
El histograma final de los datos geoquímicos con respecto a la temperatura medida incluye 212 datos de pozos geotérmicos (Fig. 12). Como se muestra en esta figura, la base de datos final considerará el desarrollo de una herramienta geotermométrica para el estudio de zonas geotérmicas de baja temperatura ( $t < 100^\circ\text{C}$ ), de mediana temperatura ( $100^\circ\text{C} \leq t \leq 200^\circ\text{C}$ ) y de alta temperatura ( $t > 200^\circ\text{C}$ ). Es importante mencionar que el nuevo geotermómetro estará mejor calibrado para zonas de alta temperatura, con lo cual su aplicación vendrá a mejorar significativamente la calidad y veracidad de las predicciones de las temperaturas de fondo en las etapas iniciales de exploración.



**Fig. 12** Distribución estadística final de los datos geoquímicos compilados con respecto a la temperatura de fondo medida en los pozos geotérmicos.

### 3.9.2 Distribución estadística final de los datos geoquímicos con respecto al pH

El histograma final de los datos geoquímicos compilados con respecto al pH medido es representado en la Fig. 13. Del mismo modo que en el histograma de la Fig. 7, la distribución de los datos muestra una amplia diversidad de muestras que van desde un pH ligeramente ácido hasta un pH ligeramente alcalino. Sin embargo, es importante hacer notar que después de la depuración, la mayor concentración de datos ahora se da en forma más específica en el intervalo neutro (pH 7-8), intervalo en el que generalmente caen los datos medidos en pozos geotérmicos.



**Fig. 13** Distribución estadística final de los datos geoquímicos compilados con respecto al pH medido en pozos geotérmicos.

### 3.9.3 Distribución estadística final de los datos geoquímicos con respecto al balance de cargas obtenidos de los análisis químicos

El histograma final de los datos geoquímicos compilados con respecto al balance de cargas calculado a partir de la composición química medida es representado en la Fig. 14. Esta distribución considera 212 datos correspondientes a la base de datos. La distribución final de los datos muestra una distribución muy simétrica, que va desde el -10% hasta el +10%. Estos valores reflejan una mejor calidad en los análisis químicos, de acuerdo a los estándares establecidos en estudios geoquímicos de exploración (Nicholson, 1993).

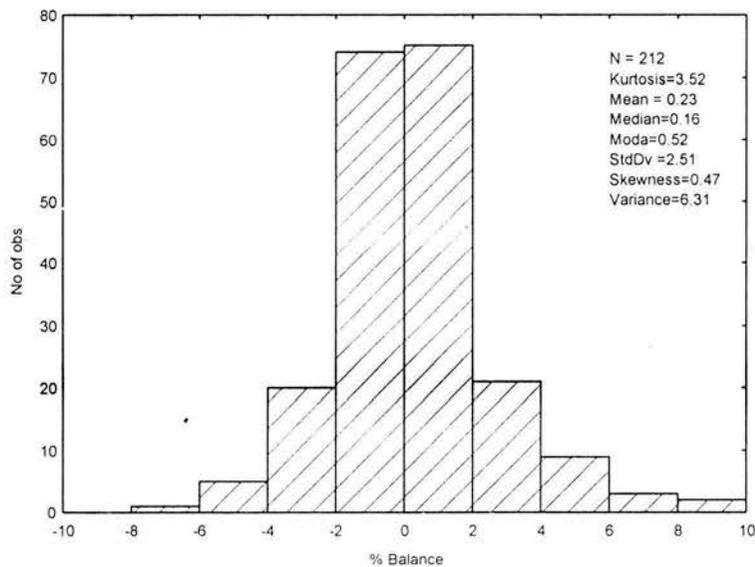


Fig. 14 Distribución estadística final de los datos geoquímicos compilados con respecto al balance de cargas calculado de los análisis químicos en los fluidos de pozos geotérmicos.

### 3.9.4 Distribución estadística final de los datos geoquímicos con respecto a la clasificación hidrogeoquímica de aguas

El diagrama triangular de Piper muestra resultados de la graficación de las muestras seleccionadas de la base de datos final. En este último diagrama los datos muestran una agrupación más definida hacia el tipo de aguas cloruradas sódicas (Na-Cl), características de zonas geotérmicas. No obstante, dentro de la base siguen manteniéndose algunas muestras correspondientes con aguas de tipo sulfatadas sódicas (Na-SO<sub>4</sub>, Na-Ca-SO<sub>4</sub>) y bicarbonatadas sódicas (Na-HCO<sub>3</sub>).

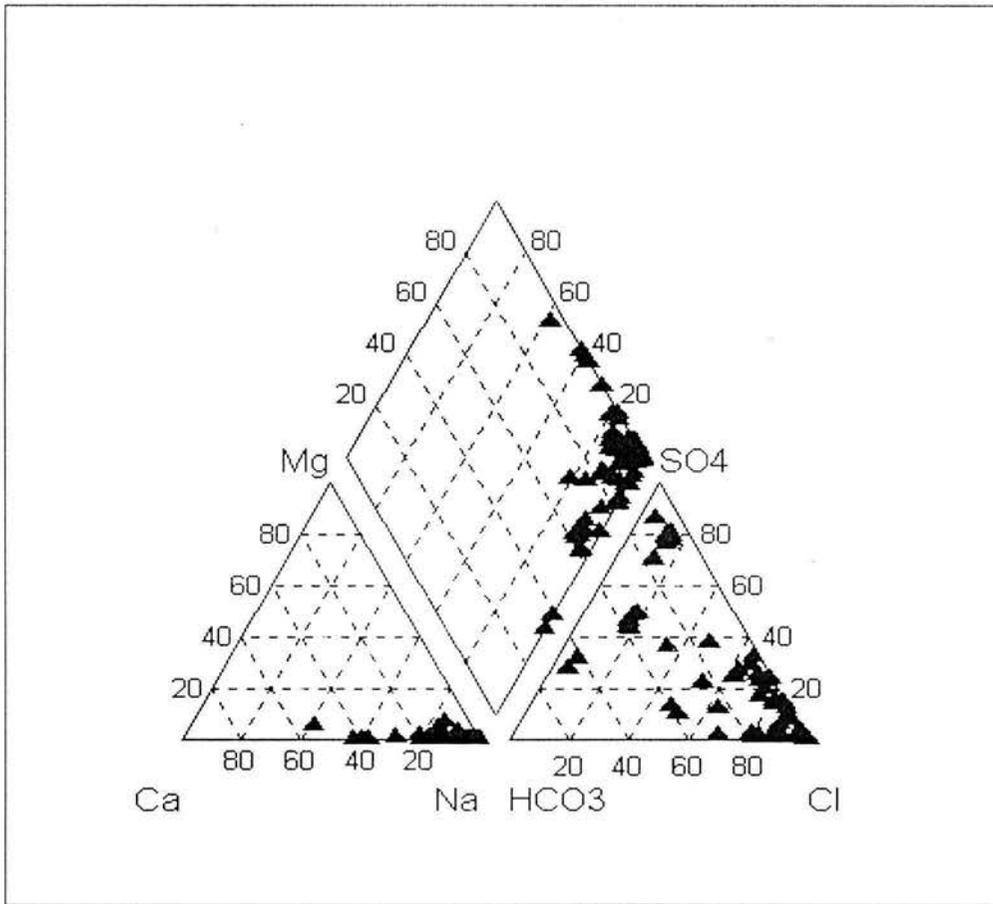


Fig. 15 Distribución estadística final de los datos geoquímicos compilados con respecto a su clasificación hidrogeoquímica (diagrama triangular de Piper).

### 3.9.5 Distribución estadística final de los datos geoquímicos con respecto al equilibrio químico mineral

La distribución final de los 212 datos geoquímicos con respecto a las condiciones de equilibrio químico-mineral que evidencian los fluidos geotérmicos analizados, es representado a través del diagrama triangular: Fig. 16. Considerando la eliminación de las muestras de aguas parcialmente equilibradas, se permite mostrar que la nueva versión de la base de datos se concentra ahora preferencialmente en aguas que se encuentran en un estado de equilibrio total o que están muy próximas a alcanzar este estado termodinámico. Este comportamiento confirma el cumplimiento de las suposiciones básicas de equilibrio termodinámico agua-roca, en las que se debe sustentar el desarrollo del geotermómetro de Na/K (Giggenbach, 1988).

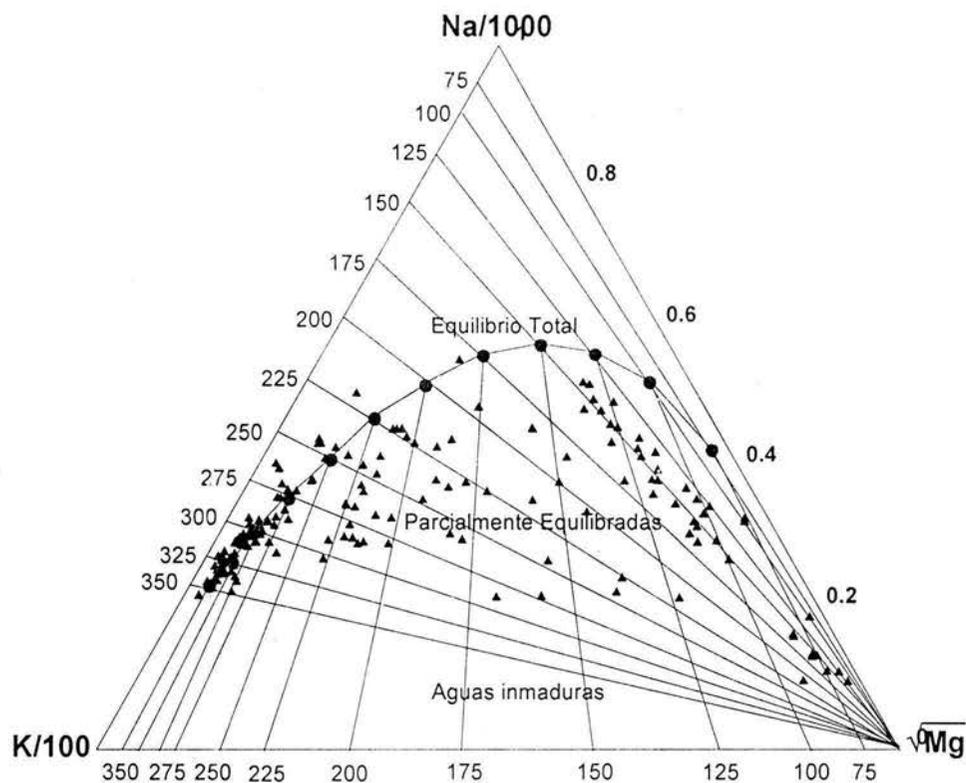


Fig. 16 Distribución estadística final de los datos geoquímicos compilados con respecto a las condiciones de equilibrio químico-mineral según el diagrama triangular de Na-K- $\sqrt{\text{Mg}}$  propuesto por (Giggenbach, 1988).

Con base en el estudio anterior, la base de datos quedó finalmente definida por un total de 212 datos del  $\log(\text{Na}/\text{K})$  y su correspondiente temperatura medida. Estos datos serán evaluados, en el Capítulo 4, mediante la metodología propuesta por Verma & Santoyo (1997) para proponer la nueva ecuación geotermométrica de Na/K junto con sus ecuaciones de error (global y error-mínimo) para calcular la incertidumbre de sus predicciones.

### 3.10 Referencias Bibliográficas

- Fournier, R.O. & Truesdell, A.H., 1973. An empirical Na-K-Ca geothermometer for natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 37, pp. 1255-1275.
- Giggenbach, W.F., 1988. Geothermal solute equilibria, derivation Na-K-Mg-Ca geothermometers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 52, pp. 2749-2765.
- Henley, R.W., Truesdell, A.H., Barton, P.B. & Whitney, J.A., 1984. Fluid-Mineral Equilibria In Hydrothermal Systems. (Reviews in Economic Geology, I.) *Society of Economic Geologists*, 267p.
- Nicholson, K., 1993. Geothermal Fluids: *Chemistry and Exploration Techniques*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Germany, 253 p.
- Piper, A.M., 1944. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses. *American Geophysical Union Transactions*, Vol. 25, pp. 914-923.
- StatSoft, Inc. (2003). STATISTICA (data analysis software system), version 6.0 [www.statsoft.com](http://www.statsoft.com).
- Verma, S.P. & Santoyo E., 1997. New improved equations for Na/K, Na/Li and SiO<sub>2</sub> geothermometers by outlier detection and rejection. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, Vol. 79, No. 1-2, pp. 9-24.
- Waterloo Hidrogeologic, (1997). AQUACHEM, version 3.7

## CAPÍTULO 4

### DESARROLLO Y EVALUACIÓN ESTADÍSTICA DEL NUEVO

### GEOTERMÓMETRO DE Na/K

#### 4.1 Introducción

En este Capítulo se presentan y discuten los resultados del análisis de regresión lineal realizado a los datos geoquímicos compilados para la obtención de la nueva ecuación geotermométrica de Na/K. La teoría de propagación de errores ha sido usada para el cálculo de los errores (o incertidumbres) asociados con las predicciones de temperatura, así como su comparación con los valores predichos por otros geotermómetros de Na/K. Resultados de la aplicación de esta metodología son también incluidos y discutidos en términos de los errores globales propagados y los errores mínimos asociados con el uso del nuevo geotermómetro de Na/K.

Finalmente, se muestran los resultados del proceso de validación de esta nueva ecuación geotermométrica desarrollada, utilizando para ello datos reales de temperatura medidos *in-situ* (y compilados en la base de datos), así como una comparación con valores de temperatura calculados con otras versiones del geotermómetro de Na/K (p. ej., Fournier, 1979; Nieva & Nieva, 1987; Giggenbach, 1988; y Verma & Santoyo, 1997).

#### 4.2 Desarrollo de la nueva ecuación geotermométrica de Na/K

Tomando como base los trabajos previos realizados por Verma & Santoyo (1997), se aplicó su metodología propuesta para la obtención de los nuevos coeficientes del geotermómetro de Na/K. La metodología sugerida es representada esquemáticamente por el diagrama de flujo de la Fig. 17.

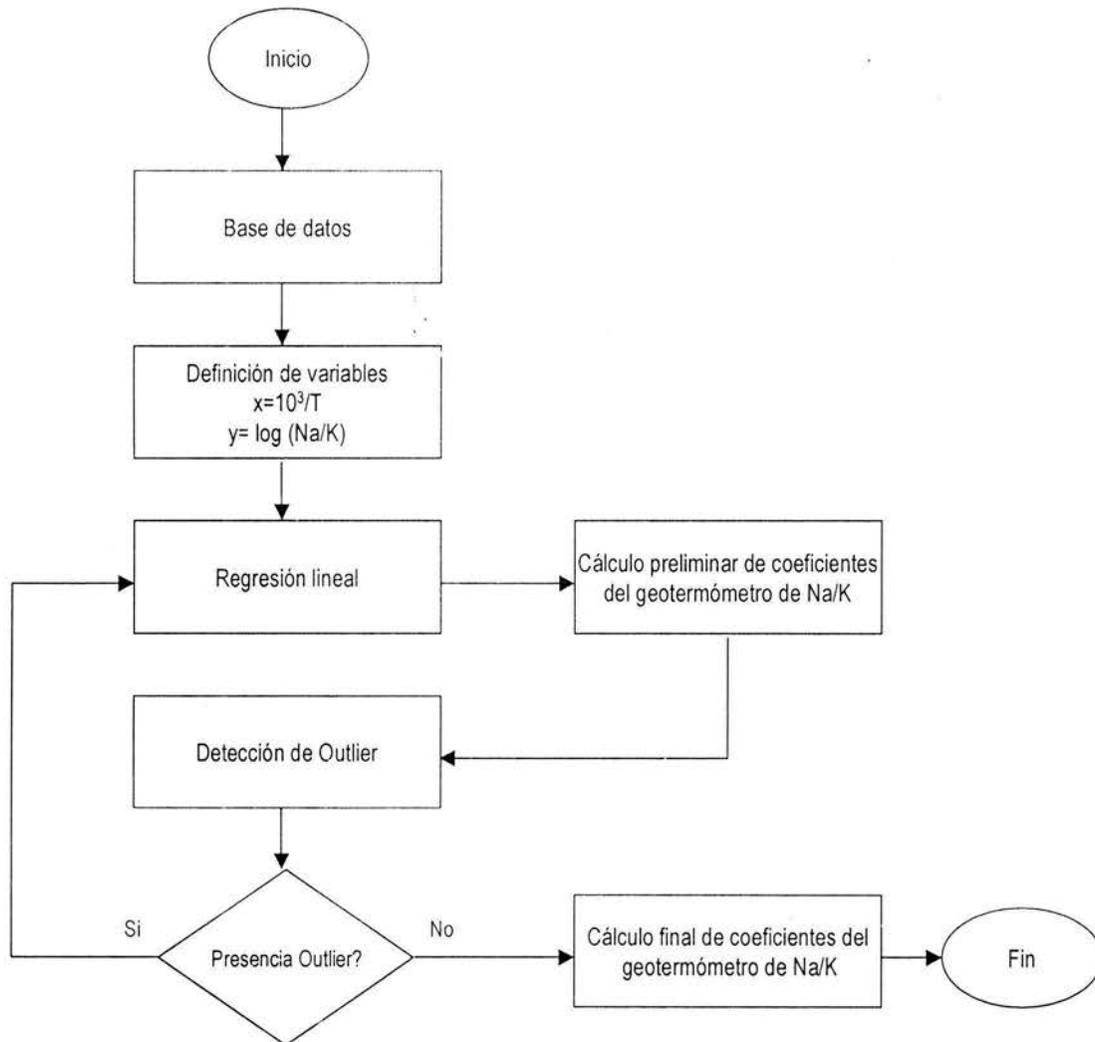


Fig.17 Diagrama de flujo de la metodología utilizada para la regresión lineal y detección de valores desviados en el desarrollo del nuevo geotermómetro Na/K.

## 4.2.1 Regresión lineal

Dado que el comportamiento que exhiben las variables  $\log (Na/K)$  y el inverso de la temperatura absoluta por mil ( $10^3/T$ ) muestra una tendencia lineal, el método numérico de regresión lineal fue usado para el ajuste de los datos y el cálculo de los coeficientes y sus errores estándar. La aplicación de este método numérico-estadístico requirió la definición de las variables a correlacionar “y” y “x”. Con este propósito y considerando el principio geoquímico de este geotermómetro, el inverso de la temperatura absoluta por mil ( $10^3/T$ ) fue definido como la variable independiente “x” y el  $\log (Na/K)$  como la variable dependiente “y”. La regresión lineal de estos datos se ha llevado a cabo tradicionalmente mediante el método de “mínimos cuadrados”, el cual generalmente se encuentra documentado e implementado en software comercial de uso común (p. ej., Excel, Statistica, Grapher, entre otros).

En relación a estos métodos, S.P. Verma (2002) presentó una revisión exhaustiva sobre los algoritmos y ecuaciones comúnmente empleadas para el cálculo de los coeficientes de la línea recta ajustada (pendiente e intercepto) y sus respectivos errores. Métodos de regresión lineal ordinaria (RLO) y regresión lineal ponderada (RLP) han sido exitosamente propuestos para llevar el análisis y reducción de datos experimentales que obedecen tendencias lineales (Bevington, 1969, Miller & Miller, 1993). A continuación se presenta una discusión general sobre éstos:

### 4.2.1.1 Regresión lineal ordinaria (RLO)

De acuerdo a los conceptos estadísticos citados por Miller y Miller (1993), el método de RLO es aplicable para el ajuste de datos experimentales, si se cumplen las siguientes suposiciones: (1) linealidad entre las variables  $y - x$ ; (2) la variable  $x$  está exenta de error experimental o su error es considerablemente inferior al error observado en la variable  $y$ ; (3) los errores en la variable  $y$  están normalmente distribuidos; (4) los errores observados en la variable dependiente  $y$  son del tipo homocedásticos (varianza constante a lo largo del intervalo de respuesta); y (5) que los errores asociados con diferentes observaciones sean independientes.

En el caso de la RLO, la ecuación que describe  $n$  datos experimentales  $(x_i, y_i)$  es representada matemáticamente por:

$$y = a + bx \quad (14)$$

donde la pendiente  $b$  está dada por la siguiente expresión:

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n \{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\}}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (15)$$

el intercepto  $a$  por:

$$a = \bar{y} - b\bar{x} \quad (16)$$

Los errores estándar de los coeficientes  $b$  (pendiente) y  $a$  (intercepto) pueden ser estimados mediante las siguientes ecuaciones:

$$s_b = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{(n-2) \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad (17)$$

y

$$s_a = \sqrt{\frac{\left\{ \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \right\} \left\{ \sum_{i=1}^n x_i^2 \right\}}{n(n-2) \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad (18)$$

donde  $y_i$  es el valor observado, y  $\hat{y}_i$ , el valor predicho con la ecuación ajustada utilizando el mismo valor observado de  $x$ , de tal forma que  $(y_i - \hat{y}_i)$  representará un valor residual de  $y_i$ .

Se dice que las variables o datos experimentales están correlacionados cuando existe un patrón rectilíneo entre estos datos. Para cuantificar el grado de correlación entre las dos variables se usa el coeficiente de correlación lineal ( $r$ ), el cual está dado por la siguiente ecuación:

$$r = \frac{\sum_i \{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\}}{\left\{ \left[ \sum_i (x_i - \bar{x})^2 \right] \left[ \sum_i (y_i - \bar{y})^2 \right] \right\}^{1/2}} \quad (19)$$

El valor  $r$  puede tomar valores en el intervalo de  $-1 \leq r \leq +1$ . Cuando no hay correlación entre  $x$  y  $y$  el valor de  $r$  es cero. Rutinariamente y algunas veces en forma equivocada, se ha considerado que valores de  $r$  cercanos a la unidad sustentan, por si solos, una correlación lineal. Sin embargo según Bevington (1969), la probabilidad de que dos variables tengan una correlación lineal depende del valor de  $r$  y del número de datos, de acuerdo a la siguiente ecuación de probabilidad:

$$P_c(r, N) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\Gamma[(\nu+1)/2]}{\Gamma(\nu/2)} \int_{|r|}^1 (1-x^2)^{\nu/2-1} dx \quad (20)$$

Detalles sobre la definición de los parámetros estadísticos y la solución de la ecuación (20), a través de un programa de cómputo y una tabla de resultados de  $P_c(r, N)$  son reportados por Bevington (1969).

#### 4.2.1.2 Regresión lineal ponderada (RLP)

Los métodos RLO han sido tradicionalmente utilizados en ciencia e ingeniería como herramientas numéricas para el ajuste de datos experimentales con tendencia lineal. Sin embargo, si no se cumplen las suposiciones presentadas en la sección anterior que justifican el uso del método RLO, métodos de regresión lineal robustos y no-paramétricos son más apropiados y deber ser empleados para la estimación de los parámetros de la regresión lineal (York, 1966, 1969; Williamson, 1968; Bevington, 1969; Miller & Miller, 1993; Mahon, 1996).

Dentro de esta variedad de métodos alternos se encuentra al método de RLP, el cual permite el análisis de regresión de datos y el transporte de los errores de las variables dependiente ("y") e independiente ("x") con base en las condiciones no satisfechas por las aseveraciones de la RLO. La RLP se fundamenta a partir de las siguientes consideraciones:

Básicamente la RLP requiere la asignación de un factor de ponderación  $W_i$  a cada valor en  $(x_i, y_i)$  el cual es inversamente proporcional a la varianza combinada  $S_i$  de  $x_i$  y  $y_i$ .

$$w_i = \frac{s_i^{-2}}{\left\{ \sum_{i=1}^n (s_i^{-2}) \right\} / n} \quad (21)$$

donde la sumatoria de estos factores de ponderación es igual a

$$\sum_{i=1}^n w_i = n \quad (22)$$

Los coeficientes (pendiente e intercepto) de la RLP están dados por las siguientes ecuaciones:

$$b = \frac{\left( \sum_{i=1}^n w x_i y_i \right) - n \bar{x}_w \bar{y}_w}{\sum_{i=1}^n (w_i x_i^2) - n \bar{x}_w^2} \quad (23)$$

$$a = \bar{y}_w - b \bar{x}_w \quad (24)$$

en donde las coordenadas del centroide “ponderado” esta dado por:

$$\bar{x}_w = \frac{\sum_{i=1}^n w_i \bar{x}_i}{n} \quad (25)$$

$$\bar{y}_w = \frac{\sum_{i=1}^n w_i \bar{y}_i}{n} \quad (26)$$

Desde el punto de vista de metodologías sobre RLP, existen numerosos algoritmos numéricos reportados en la literatura para llevar a cabo este tipo de regresión lineal (p. ej., York, 1966, 1969; Williamson, 1968; Bevington, 1969; Miller, 1991; Mahon, 1996). En el presente trabajo de investigación y con el objeto de utilizar el método más adecuado para conducir la

regresión lineal de los datos del geotermómetro, se decidió utilizar un código que considera algoritmos de RLO y RLP propuesto por Mahon (1996). El algoritmo de RLP, a diferencia del método original sugerido por York (1966), permite desprestigiar el coeficiente de correlación entre los dos errores de las variables (“covarianza”).

El método determina la línea de regresión que mejor ajusta a los datos, considerando los errores en las dos variables ( $\sigma_x$  y  $\sigma_y$ ) usando la solución de mínimos cuadrados a partir de las siguientes ecuaciones:

La sumatoria de los factores de ponderación residuales,  $S$ , se expresa como:

$$S = \sum_{i=1}^n W_i (Y_i - bX_i - a)^2, \quad (27)$$

donde el factor de ponderación es igual a

$$W_i = (\sigma_{yi}^2 + b^2 \sigma_{xi}^2 - 2b p_i \sigma_{xi} \sigma_{yi})^{-1} \quad (28)$$

el cual equivale a los pesos asociados de cada observación ( $\sigma_{xi}^2$  es el error de la varianza en  $x$  para el valor observado de  $X_i$ ,  $\sigma_{yi}^2$  es el error de la varianza en  $y$  para el valor observado de  $Y_i$ , y  $p_i$  es el coeficiente de correlación entre los dos errores). La solución sugerida para el cálculo de la pendiente  $b$  e intercepto  $a$  a través de la aproximación de mínimos cuadrados es:

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n W_i V_i (U_i \sigma_{yi}^2 + b V_i \sigma_{xi}^2 - p_i V_i \sigma_{xi} \sigma_{yi})}{\sum_{i=1}^n W_i^2 U_i (U_i \sigma_{yi}^2 + b V_i \sigma_{xi}^2 - b p_i U_i \sigma_{xi} \sigma_{yi})} \quad (29)$$

donde

$$U_i = X_i - \bar{X}, \quad V_i = Y_i - \bar{Y}$$

$$\bar{X} = \left( \sum_{i=1}^n W_i X_i / \sum_{i=1}^n W_i \right) \quad \bar{Y} = \left( \sum_{i=1}^n W_i Y_i / \sum_{i=1}^n W_i \right)$$

y el valor calculado para el intercepto  $a$  se define como:

$$a = \bar{Y} - b\bar{X} \quad (30)$$

Las ecuaciones de propagación de errores para los errores estándar del intercepto  $a$  y la pendiente  $b$  son las siguientes:

$$\sigma_b^2 \cong \left( \sum_{i=1}^n (\partial \vartheta / \partial x_i)^2 \sigma_{x_i}^2 + (\partial \vartheta / \partial y_i)^2 \sigma_{y_i}^2 + 2\sigma_{xyi} \partial \vartheta / \partial x_i \partial \vartheta / \partial y_i \right) / (\partial \vartheta / \partial b)^2 \quad (31)$$

$$\sigma_a^2 \cong \sum_{i=1}^n \left( \partial a / \partial x_i \right)^2 \sigma_{x_i}^2 + \left( \partial a / \partial y_i \right)^2 \sigma_{y_i}^2 + 2\sigma_{xyi} \partial a / \partial x_i \partial a / \partial y_i \quad (32)$$

donde las derivadas se evalúan como:

$$\begin{aligned} \partial \vartheta / \partial b &= \sum_{i=1}^n W_i^2 \left[ 2b(U_i V_i \sigma_{x_i}^2 - U_i^2 \sigma_{xyi}) + (U_i^2 \sigma_{y_i}^2 - V_i^2 \sigma_{x_i}^2) \right] + 4 \sum_{i=1}^n W_i^3 (\sigma_{xyi} - b \sigma_{x_i}^2) \\ &\left[ b^2 (U_i V_i \sigma_{x_i}^2 - U_i^2 \sigma_{xyi}) + b (U_i^2 \sigma_{y_i}^2 - V_i^2 \sigma_{x_i}^2) - (U_i V_i \sigma_{xyi}^2 - V_i^2 \sigma_{xyi}) \right] \end{aligned} \quad (33)$$

$$\partial \vartheta / \partial y_i = \sum_{j=1}^n W_j^2 \left( \delta_{ij} - \frac{W_i}{\sum_{k=1}^n W_k} \right) \left[ b^2 (V_i \sigma_{x_i}^2 - 2U_i \sigma_{xyi}) + 2b U_i \sigma_{x_i}^2 - V_i \sigma_{y_i}^2 \right] \quad (34)$$

$$\partial \vartheta / \partial y_i = \sum_{j=1}^n W_j^2 \left( \delta_{ij} - \frac{W_i}{\sum_{k=1}^n W_k} \right) \left[ b^2 (U_i \sigma_{x_i}^2 + 2V_i \sigma_{xyi}) - 2b V_i \sigma_{xyi}^2 - U_i \sigma_{y_i}^2 \right] \quad (35)$$

$$\partial a / \partial x_i = \frac{-bW_i}{\sum_{k=1}^n W_k} - X(\partial \mathcal{G} / \partial x_i) / (\partial \mathcal{G} / \partial b) \quad (36)$$

$$\partial a / \partial y_i = \frac{W_i}{\sum_{k=1}^n W_k} - X(\partial \mathcal{G} / \partial y_i) / (\partial \mathcal{G} / \partial b) \quad (37)$$

#### 4.2.1.3 Valores desviados (“Outliers”).

En el trabajo reportado por Verma & Santoyo (1997), se señala que una parte importante en la metodología estadística empleada para el análisis y desarrollo de nuevos geotermómetros mediante el método de regresión lineal, lo constituye la identificación y eliminación de valores desviados (“outliers”). En este trabajo se propone el uso de un algoritmo de detección para modelos lineales propuesto por Barnett & Lewis (1994). Los “outliers” son valores desviados de un grupo de datos correlacionados que no coinciden en sus características con el resto de las mediciones o tendencias y que suelen presentarse en algunos experimentos (Jain, 1981). La detección y rechazo de un “outlier” se lleva a cabo mediante pruebas estadísticas de discordancia para modelos lineales generales, por ejemplo, la prueba *t-student*. El objetivo de estas pruebas es calcular los valores experimentales de *t* y posteriormente llevar a cabo una comparación con los valores críticos tabulados para decidir si la observación sospechada como “outlier” es retenida o rechazada con cierto nivel de confianza (Barnett & Lewis, 1994).

Según Barnett & Lewis (1994), el método de detección de valores desviados en una regresión lineal se fundamenta en la siguiente metodología estadística:

Considerando una serie de *n* observaciones  $y_j$  de una variable aleatoria  $Y$  ( $j=1, \dots, n$ ), la cual depende linealmente de valores predeterminados  $x_j$  de una variable  $X$ , la relación de la regresión lineal se establece como:

$$y_j = a + bx_j + \varepsilon_j \quad (38)$$

donde  $a$  y  $b$  son, respectivamente, el intercepto y la pendiente de la relación de regresión lineal obtenida por mínimos cuadrados, y  $\varepsilon_j$  son los residuales. Generalmente se asume que los  $\varepsilon_j$  provienen de una distribución normal, esto es,  $\varepsilon_j \sim N(0, \sigma^2)$ . Los residuales  $\varepsilon_j$  se obtienen a partir de la siguiente ecuación:

$$\tilde{\varepsilon} = y_j - \tilde{a} - \tilde{b}x_j \quad (39)$$

cuya varianza está definida como:

$$\text{var}(\tilde{\varepsilon}_j) = \sigma^2 \left\{ \frac{n-1}{n} - \frac{(x_j - \bar{x})^2}{\sum_{j=1}^n (x_j - \bar{x})^2} \right\} \quad (40)$$

Los residuales  $\varepsilon_j$  presentan una mayor variabilidad a medida que los valores de  $x_j$  se aproximan más al valor promedio de  $\bar{x}$ . Este comportamiento, conocido como “efecto balón” es utilizado para la detección de “outliers” mediante el uso de residuales ponderados:

$$e_j = \frac{\tilde{\varepsilon}_j}{s_j} = \tilde{\varepsilon}_j / \left\{ s_j \sqrt{\left( \frac{n-1}{n} - \frac{(x_j - \bar{x})^2}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} \right)} \right\} \quad (41)$$

donde  $s^2 = \sum \frac{\tilde{\varepsilon}_j^2}{n-2}$  es un parámetro estadístico de  $\sigma^2$ , y  $S_j^2$  un parámetro de la varianza de los residuales  $\text{var}(\tilde{\varepsilon}_j)$ . La detección de un valor desviado (“outlier”) se realiza finalmente a través del cálculo del residual máximo absoluto observado  $\varepsilon_{max}$ : utilizando para ello la siguiente ecuación:

$$t = \max \left| \frac{\tilde{\varepsilon}_j}{s_j} \right| \quad (42)$$

Cuando este parámetro estadístico  $t$  excede el valor crítico tabulado con cierta probabilidad de significancia (p. ej., 5 % ó 1%), la observación puede ser considerada como un “outlier”, y por lo tanto, puede ser rechazada de la base de datos iniciales  $(x_i, y_i)$  y del modelo lineal general.

#### 4.2.2 Programa de cómputo LINREG

Con la finalidad de realizar el análisis de regresión lineal a los datos geoquímicos del geotermómetro, usando el algoritmo de regresión y mediante el acoplamiento del algoritmo de detección recursivo para “outliers”, se utilizó el programa de cómputo LINREG (de acuerdo a la secuencia de cálculos señalada esquemáticamente en la Fig. 17) desarrollado por Sánchez-Upton (2004). Este programa fue codificado en lenguaje Visual Fortran para la generación de una versión ejecutable que trabajará en la plataforma de Windows de computadoras personales (Lawrence, 2002).

En este código, las variables a correlacionar “ $y$ ” [ $\log (Na/K)$ ] y “ $x$ ” [ $(1000/T)$ ] fueron integradas, a través de un archivo de lectura. El código considera algoritmos de RLO y RLP (Mahon, 1996) para calcular los coeficientes  $a$  y  $b$ , así como los errores estándar de estos coeficientes  $\sigma_a$  y  $\sigma_b$ . En el Apéndice A (Sánchez-Upton, 2004), se incluye un listado completo del código fuente programado (LINREG).

#### 4.2.3 Aplicación del programa de cómputo LINREG

La aplicación general del programa LINREG es resumida en la siguiente forma: Inicialmente, se creó un archivo de lectura que incluye la base de datos final (en este caso para  $n=213$  datos geoquímicos) del  $\log Na/K$  y el inverso de la temperatura medida por mil ( $1000/T$ ), en grados Kelvin.

El siguiente paso consistió en la lectura de los datos de entrada, con el objeto de obtener todos los parámetros de la regresión correspondientes a estos datos experimentales iniciales (intercepto, pendiente y sus respectivos errores estándar).

En este primer análisis fue detectado un “outlier” con base en la prueba “studentizada” descrita anteriormente. A partir de esta detección y confirmación de rechazo, se decidió eliminar estos valores de  $x_i$ ,  $y_i$  en la base de datos original. Los 212 datos restantes fueron nuevamente procesados mediante el código LINREG para calcular los nuevos parámetros de la regresión lineal (coeficientes de correlación, errores estándar de los coeficientes), este proceso recursivo se lleva a cabo hasta que no haya presencia de “outliers”.

Los resultados finales obtenidos de este tratamiento estadístico permitieron la obtención de la nueva ecuación geotermométrica lineal (Fig. 18), cuya ecuación está dada por:

$$\log(Na / K) = 0.8940 (\pm 0.0315) + 882.77 (\pm 0.0147) \left[ \frac{1000}{T} \right] \quad (43)$$

donde  $T$  es temperatura absoluta en K;  $Na$  y  $K$  son las concentraciones de estos cationes en unidades de (mg/L). Los valores de  $0.8940 (\pm 0.0315)$  y  $882.77 (\pm 0.0147)$  representan el intercepto y la pendiente, respectivamente. Los números entre paréntesis corresponden a los errores estándar del intercepto y la pendiente, respectivamente.

La ecuación (43) ha sido arreglada algebraicamente con el objeto de reportar la temperatura en grados celsius (44):

$$t = \frac{882.77 (\pm 0.0147)}{\log(Na / K) + 0.8940 (\pm 0.0315)} - 273.15 \quad (44)$$

El número de datos utilizados en el desarrollo de esta nueva ecuación geotermométrica de Na/K corresponde a  $n = 212$  (Fig. 19), lo cual rebasa significativamente el número de datos empleados en el desarrollo de geotermómetros calibrados anteriormente (p. ej. Fournier, 1979, donde  $n = 36$ ).

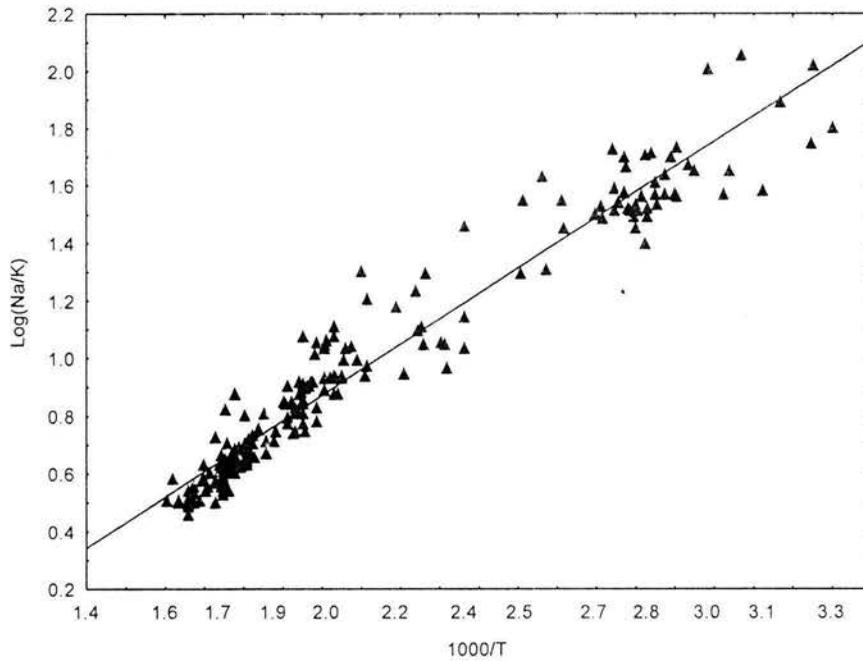


Fig. 18 Comportamiento lineal de las variables  $\log(\text{Na}/\text{K})$  y  $1000/T$  correspondientes a los datos geoquímicos compilados en la base mundial y usados en el desarrollo del nuevo geotermómetro de Na/K. La línea recta representa la ecuación geotermométrica inferida del análisis de RLP [Ec. (43)].

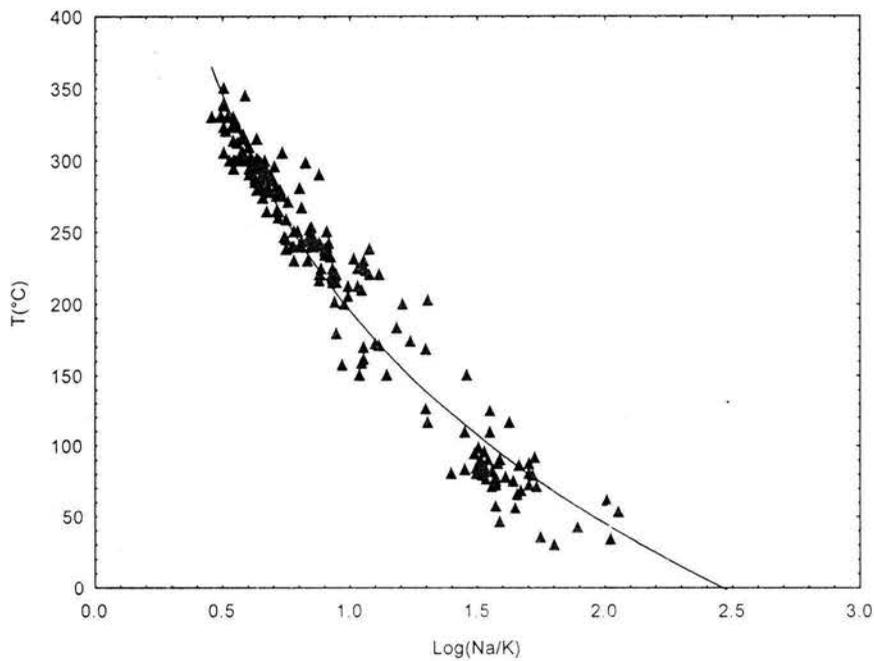


Fig. 19 Representación gráfica de la nueva ecuación geotermométrica de Na/K derivada en este trabajo de investigación. La temperatura de fondo (en  $^{\circ}\text{C}$ ) es expresada como una función del  $\log(\text{Na}/\text{K})$  [Ec. (44)].

### 4.3 Teoría de propagación de errores – determinación de errores

La identificación y cuantificación de las fuentes de error se ha convertido en una tarea estadística indispensable para evaluar correctamente los trabajos experimentales en diversas áreas de la ciencia e ingeniería. En ciencias de la Tierra, se han llevado a cabo evaluaciones de errores para estudios de: paleontología (p. ej., Rohling, 2000), geocronología (p. ej., Renne, 1998; Scaillet, 2000), geoquímica isotópica (p. ej., Mahon, 1996; Thirlwall, 2000; Verma, 2000; Phillips & Gregg, 2001), muestreo y determinación de elementos traza (p. ej., Santoyo & Verma, 2003), geoquímica de elementos mayores (Verma, 2000), geotermometría de sistemas geotérmicos activos (Santoyo & Verma, 1993, 1995, 1997) y recientemente en la estimación de temperaturas estabilizadas de pozos geotérmicos y petroleros (Andaverde *et al.*, 2004).

En estudios de la estimación de temperaturas de fondo de sistemas geotérmicos, se han identificado las principales fuentes de error asociadas con el uso de las ecuaciones geotermométricas, a través de la teoría de propagación de errores, originalmente propuesta por Bevington (1969) y aplicada exitosamente por Santoyo & Verma (1993), Verma & Santoyo (1995, 1997), y S.P. Verma (2002). Esta teoría estadística establece criterios matemáticos para el transporte correcto de los errores relacionados con parámetros o variables independientes de cualquier función, con el objeto de determinar confiablemente el error total de la variable dependiente ( $\sigma_i$ ) en la misma función. Bevington (1969), en su libro sobre reducción de datos y análisis de errores para ciencias físicas, propuso el uso de expresiones simplificadas para la evaluación y el transporte de errores propagados. Este autor sugirió el empleo de expresiones matemáticas que incluyen operaciones algebraicas de adición-substracción, multiplicación-división, potencias, logaritmos y exponenciales para el cálculo adecuado de los errores en cualquier función que contemple este tipo de operaciones (ver Tabla 12).

En este trabajo de investigación y atendiendo la forma matemática de la nueva ecuación geotermométrica de Na/K [Ec. (43)], se utilizaron expresiones de adición, multiplicación y división para determinar la ecuación que permitirá el cálculo correcto del error global y el error mínimo del nuevo geotermómetro.

Tabla 12 Ecuaciones específicas y simplificadas de propagación de errores para estimar el error de las variables dependientes en diversas funciones matemáticas (modificada de Bevington, 1969).

Función	Ecuación de propagación de errores
$x = au \pm bv$	$\sigma_x^2 = a^2 \sigma_u^2 + b^2 \sigma_v^2$
$x = \pm auv$	$\sigma_x^2 = x^2 \left[ \frac{\sigma_u^2}{u^2} + \frac{\sigma_v^2}{v^2} \right]$
$x = \pm au/v$	$\sigma_x^2 = x^2 \left[ \frac{\sigma_u^2}{u^2} + \frac{\sigma_v^2}{v^2} \right]$
$x = \pm au^{1/b}$	$\sigma_x = x \left[ b \sigma_u / u \right]$
$x = ae^{\pm bu}$	$\sigma_x = xb \sigma_u$
$x = a \ln(\pm bu)$	$\sigma_x = a \sigma_u / u$

Aplicando estas ecuaciones de propagación de errores a la nueva ecuación geotermométrica de Na/K (Ec. 43) y después de varias simplificaciones algebraicas, se obtuvo la siguiente expresión para determinar el error global  $\sigma_t$  del geotermómetro de Na/K:

$$\sigma_t = \frac{A_1}{\log(Na/K) + A_2} \left[ \frac{\sigma_{A_1}^2}{A_1^2} + \frac{1}{(\ln 10)^2} \cdot \frac{\left[ \frac{\sigma_{Na}^2}{Na^2} + \frac{\sigma_K^2}{K^2} \right] + \sigma_{A_2}^2}{(\log(Na/K) + A_2)^2} \right]^{1/2} \quad (45)$$

en donde,  $A_1$  y  $A_2$  son la pendiente y el intercepto de la recta ajustada mediante la RLP, respectivamente;  $\sigma_{A_1}$  y  $\sigma_{A_2}$  representan a los errores de los coeficientes  $A_1$  y  $A_2$ ; Na, K son las concentraciones de los cationes medidas en el laboratorio en unidades de ppm; y  $\sigma_{Na}$ ,  $\sigma_K$  son los errores analíticos obtenidos de los análisis químicos.

En forma análoga y asumiendo que los errores analíticos que corresponden a los análisis químicos de Na y K son despreciables, esto es  $\sigma_{Na} = 0$  y  $\sigma_K = 0$ , se obtuvo una segunda ecuación de propagación que permite la determinación del error mínimo del geotermómetro  $\sigma_{t-\min}$ , la cual está dada por la siguiente expresión:

$$\sigma_{t-\min} = \frac{A_1}{\log(Na/K) + A_2} \left[ \frac{\sigma_{A_1}^2}{A_1^2} + \frac{\sigma_{A_2}^2}{(\log(Na/K) + A_2)^2} \right] \quad (46)$$

Como podrá observarse en esta ecuación (46), el error mínimo  $\sigma_{t-\min}$  depende únicamente de los valores de la concentración de Na y K, así como de los parámetros de la RLP (pendiente, intercepto y sus errores respectivos:  $\sigma_a$  y  $\sigma_b$ ).

En esta investigación se decidió evaluar la propagación de los errores en términos de las dos ecuaciones antes mostradas (45-46). Estas ecuaciones también aplican a la evaluación de errores en otras ecuaciones geotermométricas de Na/K disponibles (Verma & Santoyo, 1997). Con estos propósitos se evaluaron las variaciones del error global propagado  $\sigma_t$  y el error mínimo propagado  $\sigma_{t-\min}$ , tanto para la nueva ecuación geotermométrica desarrollada (Ec. 44), como para los geotermómetros de Na/K desarrollados por Fournier (1979) y Verma & Santoyo (1997) [ver ecuaciones en la Tabla 1, Capítulo 2].

Como lo muestra la Ec. (45), el cálculo del error global  $\sigma_t$  del geotermómetro, requirió de transportar los errores analíticos de Na y K (asumiendo errores típicos usualmente obtenidos en la mayoría de los laboratorios de geoquímica analítica:  $\sigma_{Na} = \sigma_K = 5\%$ ), con los errores asociados a los coeficientes  $\sigma_{A_i}$  de la Ec. (44). Esta evaluación se realizó considerando el intervalo de temperatura geotérmico de 80°C a 350°C.

Los resultados obtenidos en estos cálculos son presentados gráficamente en la Fig. 20. En esta gráfica se observa claramente que los errores globales  $\sigma_t$  de la nueva ecuación geotermométrica [Ec. (44)] son “significativamente menores” que los correspondientes a los geotermómetros de Fournier (1979) y Verma & Santoyo (1997): ver Tabla 13. Los errores globales para la nueva ecuación geotermométrica desarrollada de Na/K [Ec. (44)] varían de ~ 6°C a 19°C, mientras que los correspondientes a los geotermómetros de Fournier (1979) y Verma & Santoyo (1997) varían de ~ 35°C a 83°C y ~ 27°C a 66°C, respectivamente.

Tabla 13 Resultados del cálculo de los errores propagados (total y mínimo) para los geotermómetros de Na/K propuestos por Fournier (1979), Verma & Santoyo (1997) y la nueva ecuación geotermométrica desarrollada en este trabajo (2004).

Geotermómetro	$\sigma_t$	% $\sigma_t$	$\sigma_{t-\min}$	% $\sigma_{t-\min}$
Fournier (1979)	~ 35°C a 83°C	~ 24% a 43%	~ 35°C a 82°C	~ 23% a 43%
Verma & Santoyo (1997)	~ 27°C a 66°C	~ 19% a 34%	~ 27°C a 65°C	~ 19% a 34%
Este trabajo (2004) [Ec. (44)]	~ 6°C a 19°C	~ 6% a 8%	~ 4°C a 14°C	~ 4% a 6%

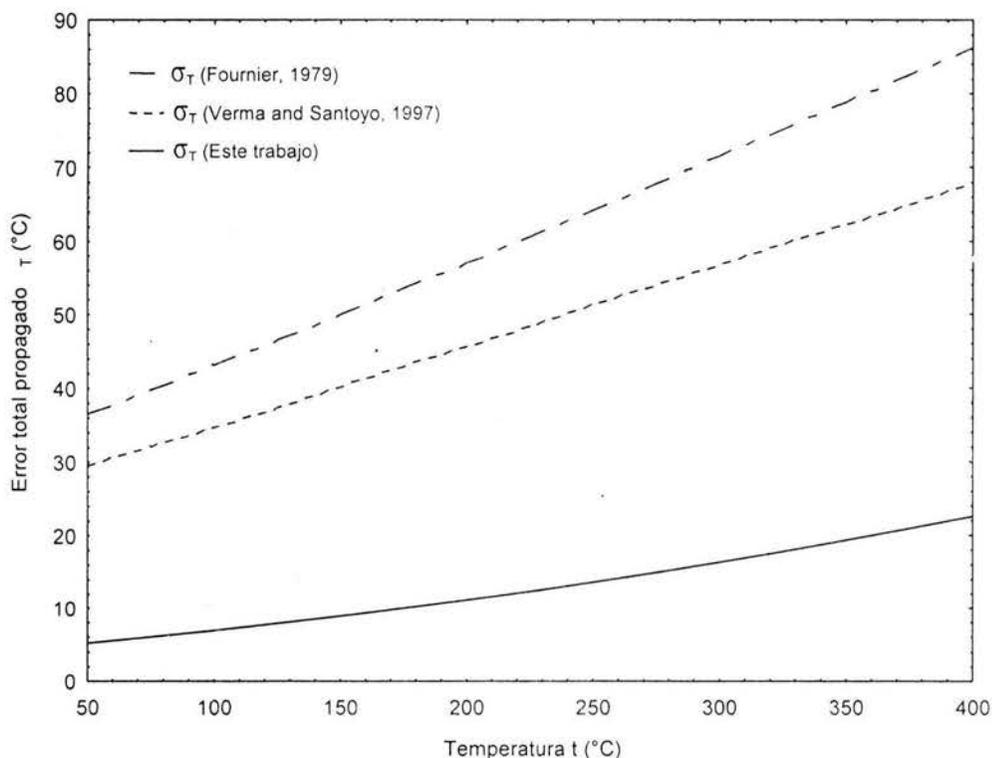


Fig. 20 Variación del error global propagado ( $\sigma_t$ ) [Ec. (45)] con la temperatura calculada con los geotermómetros de Na/K de Fournier, 1979; Verma & Santoyo, 1997; y la nueva ecuación desarrollada en este trabajo [Ec. (44)].

En una forma análoga, se determinó el error mínimo propagado ( $\sigma_{t-\min}$ ) para los mismos geotermómetros y considerando el mismo intervalo de temperatura (80°C a 350°C). Los resultados obtenidos en estos cálculos son presentados gráficamente en la Fig. 21. En esta gráfica se observa nuevamente que los errores mínimos propagados  $\sigma_{t-\min}$  de la nueva ecuación geotermométrica [Ec. (44)] son “significativamente menores” a los correspondientes a los geotermómetros de Fournier (1979) y Verma & Santoyo (1997); ver Tabla 13. Los errores mínimos para la nueva ecuación geotermométrica desarrollada de Na/K [Ec. (44)] varían de ~ 4°C a 14°C, mientras que los correspondientes a los geotermómetros de Fournier (1979) y Verma & Santoyo (1997) varían de ~ 35°C a 82°C y ~ 27°C a 65°C, respectivamente.

A partir de esta serie de análisis efectuados en los resultados derivados de la propagación de errores, se infiere que la capacidad de cálculo de temperaturas de fondo con la nueva ecuación geotermométrica desarrollada permite garantizar que el error de sus predicciones es considerablemente menor que los errores que producen el uso de otros geotermómetros de Na/K.

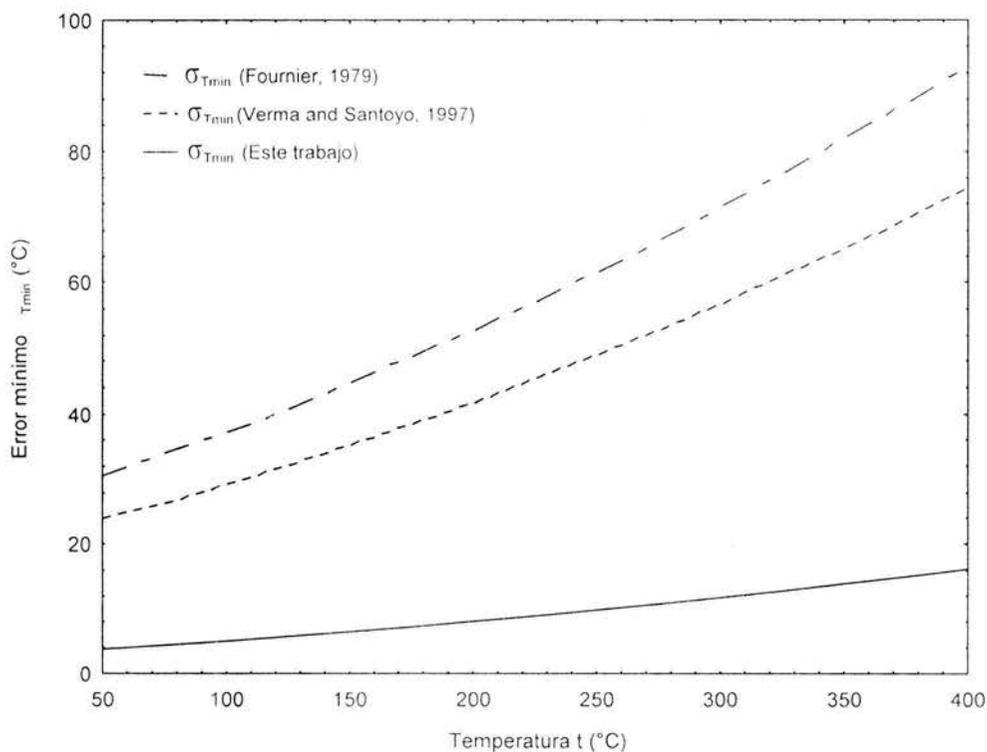


Fig. 21 Variación del error global propagado ( $\sigma_{T-\min}$ ) [Ec. (46)] con la temperatura calculada con los geotermómetros de Na/K de Fournier, 1979; Verma & Santoyo, 1997; y la nueva ecuación desarrollada en este trabajo [Ec. (44)].

#### 4.4 Validación y calibración del nuevo geotermómetro de Na/K

Con la finalidad de validar y calibrar la capacidad predictiva de la nueva ecuación geotermométrica de Na/K desarrollada [Ec. (44)] para la estimación de temperaturas de fondo, se llevó a cabo un estudio comparativo final entre datos de temperatura predichos y reales (medidos *in-situ*) utilizando la base de datos geoquímicos mundial compilada. Los datos de temperatura reales seleccionados incluyeron zonas geotérmicas de baja temperatura ( $50^{\circ}\text{C} \leq t < 100^{\circ}\text{C}$ ), de mediana temperatura ( $100^{\circ}\text{C} \leq t < 200^{\circ}\text{C}$ ) y de alta temperatura ( $200^{\circ}\text{C} \leq t \leq 400^{\circ}\text{C}$ ). El Apéndice B presenta una versión resumida de la base de datos para estos intervalos de temperatura. Para una evaluación más objetiva, se deberá de compilar una nueva base de datos de prueba.

Adicionalmente, el estudio realizado incluyó la comparación entre las mismas temperaturas reales medidas y las temperaturas pronosticadas por algunos geotermómetros de Na/K: F79, Fournier (1979); NN87, Nieva & Nieva, 1987; G88, Giggenbach, 1988; y VS97, Verma & Santoyo, 1997 (Detalles sobre las ecuaciones geotermométricas son encontrados en la Tabla 1, Capítulo 2). El estudio comparativo se llevó a cabo a través del cálculo del porcentaje de desviación que existe entre los valores de temperatura reales medidos y los predichos mediante las diversas ecuaciones geotermométricas. El cálculo de este parámetro estadístico se realizó mediante la ecuación sugerida por Verma & Santoyo (1997), la cual está dada por la siguiente expresión:

$$\% Dev = \left[ \frac{(t_g - t_m)}{t_m} \right] * 100 \quad (47)$$

donde  $t_g$  y  $t_m$  representan las temperaturas predichas por los geotermómetros y las reales medidas *in-situ*, respectivamente.

Los resultados obtenidos en el cálculo del porcentaje de desviación ( $\% Dev$ ) son presentados gráficamente en la Fig. 22. Como se puede observar en esta gráfica, la mayoría de las temperaturas calculadas con la nueva ecuación geotermométrica [Ec.(44)] (representados por los símbolos de triángulos rellenos) muestran sistemáticamente valores más cercanos a los valores reales de temperatura (ver línea segmentada que corresponde al  $0 \% Dev$ ).

Este comportamiento de mejor capacidad predictiva se refleja consistentemente, inclusive con respecto a las predicciones de temperatura efectuadas mediante los otros geotermómetros de Na/K evaluados (esto es, F79, NN87, G88 y VS97). En zonas geotérmicas tipificadas por bajas temperaturas ( $50^{\circ}\text{C} \leq t < 100^{\circ}\text{C}$ ), porcentajes de desviación entre -50 % y 50 % fueron obtenidos para la nueva ecuación geotermométrica [Ec. (44)]. En zonas geotérmicas caracterizadas por medianas temperaturas ( $100^{\circ}\text{C} \leq t < 200^{\circ}\text{C}$ ), los valores de desviación oscilan entre -30 % y 20 %. Finalmente en zonas con un intervalo de temperatura mayor ( $200^{\circ}\text{C} \leq t \leq 400^{\circ}\text{C}$ ), los valores de temperatura predichos fueron muy cercanos a las temperaturas reales (menores al  $\pm 20\%$ ).

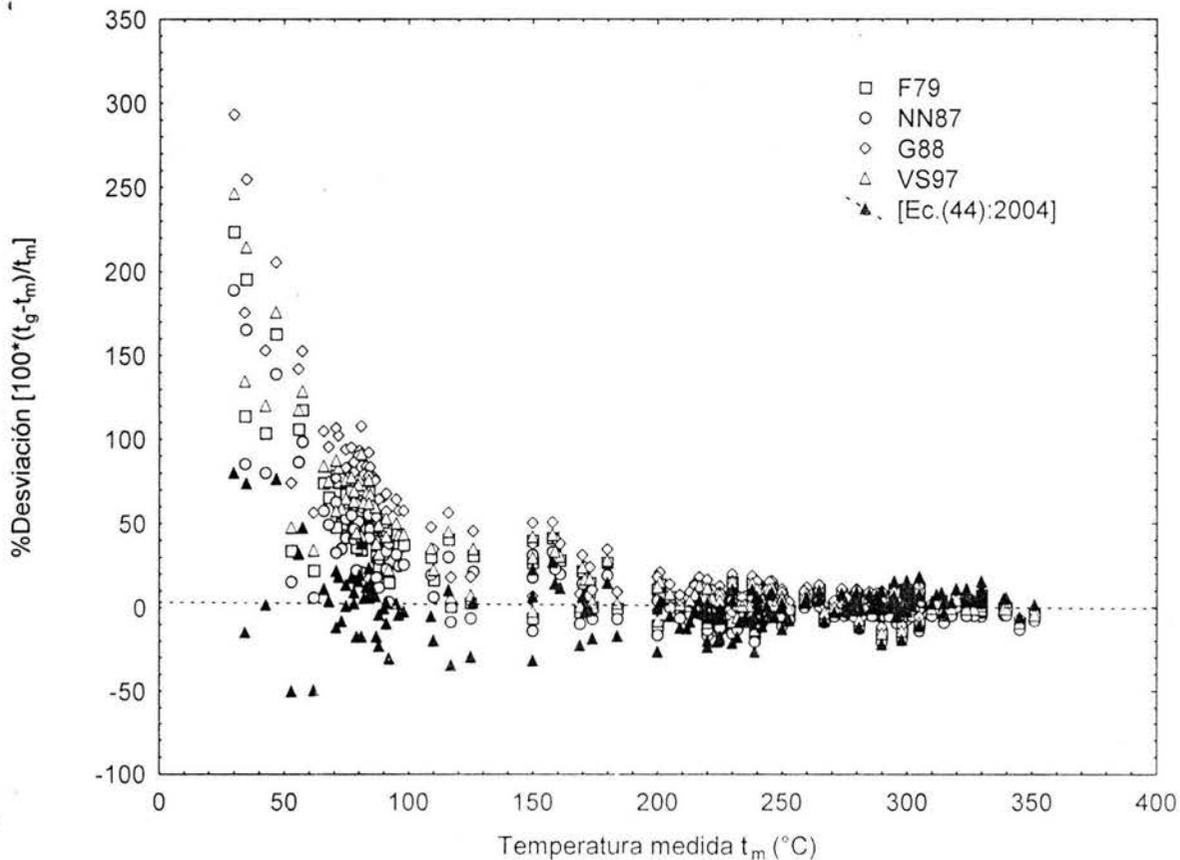
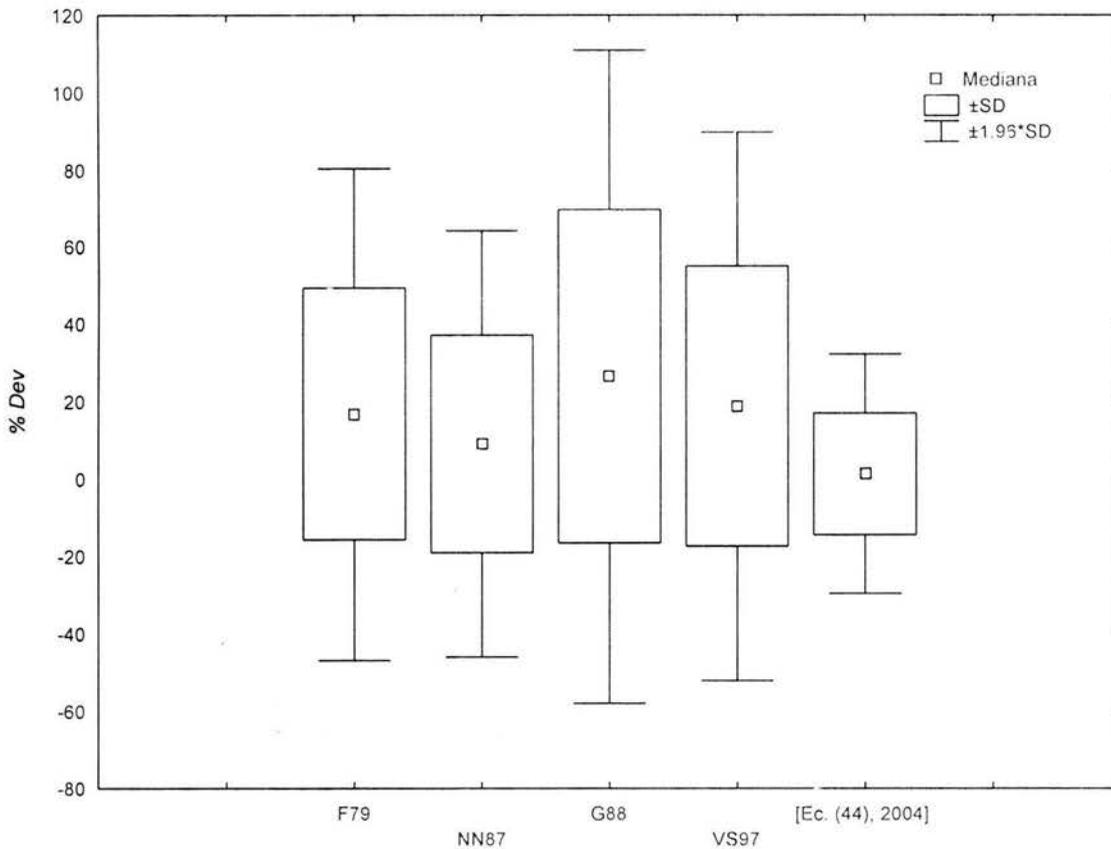


Fig. 22 % Desviación [ $100 \cdot (t_g - t_m) / t_m$ ] versus temperatura medida ( $t_m$ ), aplicada a la base de datos final y comparación con las ecuaciones geotermométricas de: Fournier, 1979 (F79); Nieva & Nieva, 1987 (NN87); Giggenbach, 1988 (G88); Verma & Santoyo, 1997 (VS97) y la nueva ecuación geotermométrica desarrollada en este trabajo 2004 [Ec. (44)].

Un comportamiento promediado mas claro de esta validación se demuestra mediante el uso de diagramas de bloques estadísticos conocidos como “Box-Plots” (Fig. 23), en donde nuevamente se muestra que la mejor capacidad predictiva de temperaturas (atendiendo a los porcentajes de desviación menores obtenidos para n=212 datos de temperaturas medidas), corresponde a la nueva ecuación del geotermómetro de Na/K desarrollada en este trabajo.



**Fig. 23** Representación esquemática del % Desviación [ $100 \cdot (tg - tm) / tm$ ] obtenido en el proceso de validación del nuevo geotermómetro [Ec. (44)]. Los “box-plots” representados incluye la evaluación de otros geotermómetros de Na/K: Fournier, 1979 (F79); Nieva & Nieva, 1987 (NN87); Giggenbach, 1988 (G88); y Verma & Santoyo, 1997 (VS97).

Con base en todos estos resultados de validación, el nuevo geotermómetro de Na/K ha sido exitosamente calibrado para su empleo en la predicción confiable de temperaturas de fondo en el estudio de sistemas geotérmicos de baja, mediana y alta temperatura.

#### 4.5 Referencias bibliográficas

- Andaverde, J., Verma, S.P. & Santoyo, E., 2004. Uncertainty estimates of static formation temperatures in boreholes and evaluation of regression models: *Geophysical Journal International* (Submitted).
- Barnett, V. & Lewis, T., 1994. Outliers in Statistical Data. *Chichester: Wiley*, 584 p.
- Bevington, P.R., 1969. Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences. *Mc-Graw Hill, New York, USA*, 336 p.
- Forster, A., Schrötter, J. Merriam, D.F. & Blackwell, D.D., 1997. Application of optical-fiber temperature logging : An example in a sedimentary environment. *Geophysics*, Vol. 62, No.4, pp. 1107-1113.
- Fournier, R.O., 1979. A revised equation for the Na/K geothermometer. *Geothermal Resources Council*, Vol. 3, pp. 221-224.
- Giggenbach, W.F., 1988. Geothermal solute equilibria, derivation Na-K-Mg-Ca geoindicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 52, pp. 2749-2765.
- Jain, R.B., 1981. Percentage points of many-outliers detection procedures. *Technometrics*, Vol. 23, No. 1, pp. 71-75.
- Lawrence, N., 2002. Compaq Visual Fortran. A Guide to Creating Windows Application. *Digital Press, Boston, USA*, 462 p.
- Mahon, K. I., 1996. The new “York” regression: Application of an improved statistical method to geochemistry. *International Geology Reviews*, Vol. 38, pp. 293-303.
- Miller, J.M., 1991. Basic statistical methods for analytical chemistry Part 2. calibration and regression methods: a review. *Analyst*, Vol. 116, pp. 3-14.
- Miller, J.C. & Miller, J.M., 1993. Estadística para Química Analítica. *Wilmington, Delaware: Addition-Wesley Iberoamericana*, 211 p.
- Nieva, D. & Nieva, R., 1987. Developments in geothermal energy in Mexico - part twelve: a cationic geothermometer for prospecting of geothermal resources. *Heat Recovery Systems*, Vol. 7, pp. 243-258.
- Phillips, D.L. & Gregg, J.W., 2001. Uncertainty in source partitioning using stable isotopes: *Oecologia*, Vol. 127, No. 2, pp. 171-179.

- Renne, P.R., Swisher, C.C., Deino, A.L., Karner, D.B., Owens, T.L. & DePaolo, D.J., 1998. Intercalibration of standards, absolute ages and uncertainties in Ar-40/Ar-39 dating: *Chemical Geology*, Vol. 145, No. 1-2, pp. 117-152.
- Rohling, E.J., 2000. Paleosalinity: confidence limits and future applications: *Marine Geology*, Vol. 163, No. 1-4, pp. 1-11.
- Sánchez-Upton, P., 2004. Modelado Numérico del Flujo Vertical Ascendente de Fluidos Bifásicos-Tricomponentes (H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-NaCl) en Pozos Geotérmicos. Tesis Doctoral, Posgrado en Ingeniería, UNAM (en proceso).
- Santoyo, E. & Verma, S.P., 1993. Evaluación de errores en el uso de los geotermómetros de SiO<sub>2</sub> y Na/K para la determinación de temperaturas en sistemas geotérmicos. *Geofísica Internacional*, Vol. 32, pp. 287-298.
- Santoyo, E. & Verma, S.P., 2003. Determination of lanthanides in synthetic standards by reversed-phase high-performance liquid chromatography with the aid of a weighted least-squares regression model: Estimation of method sensitivities and detection limits: *Journal of Chromatography A*, Vol. 997, No. 1-2, pp. 171-182.
- Scaillet, S. 2000. Numerical error analysis in Ar-40/Ar-39 dating: *Chemical Geology*, Vol. 162 No. 3-4, pp. 269-298.
- Thirlwall, M.F., 2000. Inter-laboratory and other errors in Pb isotope analyses investigated using a Pb-207-Pb-204 double spike: *Chemical Geology*, Vol. 163, No. 1-4, pp. 299-322.
- Verma, S.P., 2000. Error propagation in equations for geochemical modeling of radiogenic isotopes in two-component mixing: *Proceedings of the Indian Academy of Sciences-Earth and Planetary Sciences*, Vol. 109, No. 1, pp. 79-88.
- Verma, S.P., 2002. Optimisation of the exploration and evaluation of geothermal resources. In: "Geothermal Energy Resources for Developing Countries" (Edited by D. Chandrasekharam & J. Bundschuh), Swets & Zeitlinger B. V., A. A. Balkema Publishers, Rotterdam, The Netherlands, pp. 195-224.
- Verma, S.P. & Santoyo E., 1995. New improved equations for Na/K y SiO<sub>2</sub> geothermometers by error propagation. In: *Proceedings of the World Geothermal Congress 1995. Florence, Italy*, pp. 963-968.

**Falta página**

**N°** 76

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En este trabajo de investigación, se planteó como objetivo principal el desarrollo de un nuevo geotermómetro de Na/K para disponer herramientas geotermoquímicas más exactas y confiables en la predicción de temperaturas de fondo asociadas con sistemas geotérmicos. Este objetivo fue alcanzado exitosamente, obteniéndose las siguientes conclusiones y recomendaciones.

#### 5.1 Conclusiones

- (i) Se creó una nueva base de datos geoquímicos mundial (~170,000 datos), la cual incluye datos de: composición química de fluidos correspondientes a una amplia variedad de sistemas geotérmicos; temperaturas reales de pozos medidas *in situ*; localización y características geológicas de sitios geotérmicos; clasificación hidrogeoquímica de fluidos; y datos sobre los balances de cargas iónicas, como un parámetro de calidad en los análisis químicos.
- (ii) Se estableció una metodología geoquímico-estadística para depurar y validar la base de datos compilada con el objeto de obtener distribuciones normales de ésta con base en parámetros geoquímicos, tales como: pH, temperatura medida y los datos de balance de cargas iónico. En este último parámetro, la selección de datos se estableció con base en balances iónicos menores al  $\pm 10\%$ , ya que estos valores han sido aceptados como indicadores de la calidad de los análisis químicos (aunque cabe señalar que lo deseable sería disponer datos de composición, en donde se reportara también los errores de reproducibilidad y de exactitud, tarea que no ha sido establecido aún en la literatura geotérmica). Esta base de datos constituye la fuente de información más completa reportada a la fecha en la industria geotérmica, en lo que se refiere a la disponibilidad de datos de temperatura medidos y de composición geoquímica de fluidos.

- (iii) A partir de esta base de datos mundial, se desarrolló la siguiente ecuación geotermométrica de la relación Na/K:

$$t = \frac{882.77 (\pm 0.0147)}{\log(Na/K) + 0.8940 (\pm 0.0315)} - 273.15$$

- Esta ecuación fue obtenida mediante una metodología geoquímico-estadística basada en el uso de algoritmos acoplados de regresión lineal ordinaria con pruebas estadísticas de “*t-student*” para la detección y eliminación de “outliers”. Con estos propósitos se utilizó un programa en lenguaje Visual Fortran, el cual permitió calcular correctamente los coeficientes  $a$  (intercepto) y  $b$  (pendiente) de la función geotermométrica, así como los errores estándar de estos coeficientes  $\sigma_a$  y  $\sigma_b$ .

- (iv) Con el objeto de determinar el error global ( $\sigma_t$ ) y mínimo ( $\sigma_{t-\min}$ ) de la ecuación geotermométrica desarrollada, se utilizó la teoría de propagación de errores. Las ecuaciones obtenidas son las siguientes:

$$\sigma_t = \frac{A_1}{\log(Na/K) + A_2} \left[ \frac{\sigma_{A_1}^2}{A_1^2} + \frac{1}{(\ln 10)^2} \cdot \frac{\left[ \frac{\sigma_{Na}^2}{Na^2} + \frac{\sigma_K^2}{K^2} \right] + \sigma_{A_2}^2}{(\log(Na/K) + A_2)^2} \right]^{1/2}$$

$$\sigma_{t-\min} = \frac{A_1}{\log(Na/K) + A_2} \left[ \frac{\sigma_{A_1}^2}{A_1^2} + \frac{\sigma_{A_2}^2}{(\log(Na/K) + A_2)^2} \right]^{1/2}$$

La aplicación de estas ecuaciones de propagación a la nueva ecuación geotermométrica indicó que el error global del geotermómetro varía de ~ 6% a 8% en el intervalo de temperatura de 80°C a 350 °C (asumiendo errores analíticos para el Na y K del 5 %), mientras que el error mínimo mostró una fluctuación de ~ 4% a 6% para el mismo intervalo de temperatura. Estos errores son significativamente menores a los obtenidos para otras versiones de este geotermómetro de Na/K (p. ej., Fournier, 1979; Verma & Santoyo, 1997).

A partir de estos resultados, se concluye que el cálculo de temperaturas con la nueva ecuación garantiza un menor error en sus predicciones en comparación con los errores que producen el uso de otros geotermómetros de Na/K disponibles en la literatura, siempre y cuando las condiciones termodinámicas y analíticas cumplan con las suposiciones básicas del geotermómetro propuesto.

- (v) Se realizó la validación y calibración del nuevo geotermómetro con la finalidad de evaluar su capacidad predictiva en comparación con datos de temperaturas reales medidas en pozos geotérmicos, para lo cual se utilizó la base de datos geoquímicos mundial compilada. Los resultados obtenidos (en términos del % Desviación  $\% Dev = \left[ \frac{(t_g - t_m)}{t_m} \right] * 100$ ) muestran una capacidad de predicción más realista del nuevo geotermómetro de Na/K con respecto a otros geotermómetros existentes evaluados (F79, NN87, G88 y VS97). A partir de la comparación mediante los diagramas de bloques estadísticos (box plots), se muestra que el porcentaje de desviación de la nueva ecuación desarrollada varía de (-18% a 20%), mientras que las otras ecuaciones presentan un mayor intervalo de desviación siendo los siguientes: F79 (-19% a 50%), NN87 (-20% a 38%), G88 (-19% a 70%) y VS97 (-19% a 52%). El geotermómetro desarrollado parece estar mejor calibrado para el estudio termométrico de sistemas hidrotermales de alta temperatura ( $t > 200^\circ\text{C}$ ). No obstante que las predicciones de temperatura en el estudio de zonas geotérmicas de mediana y baja temperatura son buenas, en relación con las predichas por otros geotermómetros, la base de datos requiere la compilación de un número mayor de datos geoquímicos en estos intervalos de temperatura con el objeto de obtener una mejor calibración del nuevo geotermómetro.
- (vi) Considerando todos los resultados obtenidos en este trabajo, se concluye que la nueva ecuación geotermométrica desarrollada es recomendable para la predicción confiable y más realista de las temperaturas de fondo que dominan en sistemas geotérmicos, y que, por lo tanto, puede ser aplicada como una herramienta rutinaria para estudios de exploración y explotación de nuevos sitios geotérmicos.

## 5.2 Recomendaciones

Las recomendaciones que se hacen para trabajo a futuro en esta línea de investigación son las siguientes:

- (i) Actualizar la información compilada en la base de datos original con el objeto de disponer datos confiables (temperatura medida y composición química, incluyendo los errores de estas determinaciones). Esta actualización es altamente requerida para incluir sitios geotérmicos de baja y mediana entalpía que permitan una mejor calibración de esta herramienta en estos intervalos de temperatura de 50°C a 200°C.
- (ii) De acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo se recomienda el análisis de regresión como una herramienta fundamental para el desarrollo de nuevas ecuaciones geotermométricas. Al respecto, es importante citar que el método de regresión lineal ponderada es el método de análisis más recomendable. El uso de este método permitiría el transporte correcto de los errores individuales (heteroscedásticos) en ambos ejes ( $x - y$ ), con lo cual se lograría reducir significativamente los errores de los coeficientes de regresión y con ello la minimización de los errores global y mínimo del geotermómetro. Ante la no disponibilidad de los errores de la temperatura medida y los datos analíticos de Na y K, resultó una buena aproximación el uso de la regresión lineal ordinaria.
- (iii) Se recomienda que la nueva ecuación geotermométrica desarrollada sea utilizada en futuros estudios de prospección y de explotación de sistemas geotérmicos, ya que se demostró que la capacidad predictiva de esta nueva ecuación es significativamente mejor que otras versiones existentes, además de que se logra una reducción significativa del error en la temperatura predicha, aunque se debe de probar con una nueva base de datos independiente a las usadas para proponer esta nueva ecuación.
- (iv) Finalmente, se recomienda extender la metodología propuesta en este trabajo de investigación al desarrollo de otros geotermómetros (p. ej., Na/Li, sílice o de gases).

APENDICE A

```

!* ENDDO
!
!
tol=0.01
ISTAT = 0

CALL fv(N1,no,X,Y,WTX,WTY,tol,0,XIN,SL,VAR,SIGMAI,SIGMAS,
* SIGMAV,RES,NITER)

write(6,1952)n1,niter,xin,sl,sigmai,sigmas
1952 format(/,4x,' Number of points =',i4,
* 4x,' Number of iterations =',i5,/,
* 4x,' Intercept =',g16.5,/,
* 4x,' Slope =',g16.5,/,
* 4x,' sigma1(intercept) =',g16.5/
* 4x,' Errors: sigma1(slope) =',g16.5/)

call outlier(n1,x,y,xin,sl,mbandera)

write(6,*)
if(mbandera.eq.1)then
write(6,*)'Number of data after outlier detection: ',nnuevo
stop
endif

do j=1,nnuevo
x(j)=xnu(j)
y(j)=ynnu(j)
enddo
ndato=nnuevo
go to 535
END

subroutine outlier(n,x,y,xin,sl,mbandera)
implicit real*8(a-h,o-z)
dimension x(1000),y(1000),ycal(1000),eps(1000),eps2(1000),
* alf(1000),ej(1000),vcal(1000),sr(1000),resid(1000)
common /crival/dn(21),critv1(21),critv5(21)
common /afterej/xnu(1000),ynnu(1000),nnuevo

pn=n
sx=0.0
do i=1,n
sx=sx+x(i)
enddo
xm=sx/n

seps2=0.0
do i=1,n
ycal(i)=xin+sl*x(i)

```

```

write(6,*) ''

n=rdn
write(6,*) ' x(i) y(i) Ej/Sj'
iconta=n
mbandera=1
k=1
j=1
do i=1,n
  if(abs(vcal(i)).gt.cest5 .or. abs(vcal(i)).gt.cest1)then
    write(6,18)x(i),y(i),vcal(i)
18    format(4x,F8.2,3x,F10.1,2x,F10.3,5x,'Outlier detected')
    iconta=n-1
    mbandera=100
    k=k+1
  else
    write(6,88)x(i),y(i),vcal(i)
88    format(4x,F8.2,3x,F10.1,2x,F10.3)
    xnu(j)=x(k)
    ynu(j)=y(k)
    k=k+1
    j=j+1
    if(k.gt.n)go to 19
  endif
enddo
19 nnuevo=iconta

152 write(*,*)
* print '(5x,a)', 'standardized residuals'

do i=1,n
  sr(i)=eps(i)/dsqrt(seps2/(pn-1))
* write(*,*)x(i),sr(i)
enddo
*****

return
end

subroutine fv(np,no,x,y,sx,sy,
*          tol,ich,a,b,v,ea,eb,ev,s,niter)

! ++++++
! Fits a straight line to a distribution of data points with
! errors on both coordinates.
!
! np --> Number of data points (input)
! x,y --> Vectors of length np containing the coordinates
! of the data points (input)
! sx,sy --> Vectors of length np containing the standard
! deviations of the data points (input)

```

```

! tol --> Allowed tolerance in estimating the slope (input).
!   The iteration stops when the estimate of the slope
!   differs from the previous one less than 'tol'.
! ich --> control index which allows (if ich=0) to avoid the natural
!   variance estimation (input)
!
! a --> intercept (output)
! b --> slope (output)
! v --> natural variance along the Y axis (output)
! ea --> expected error (1 sigma) of the intercept (output)
! eb --> expected error (1 sigma) of the slope (output)
! ev --> expected error (1 sigma) of the natural variance (output)
! s --> weighted r.m.s. of the residuals (output)
! niter --> number of iterations (output)
!
! Authors: G. Fasano and R. Vio, Astronomical Observatory of Padua,
!   Padua, Italy.
! Reference: Newsletter of Working Group for Modern Astronomical
!   Methodology, Issue 7, Sept. 1988, pp. 2-7.
!   (Newsletter edited and distributed by F. Murtagh and A. Heck.)
! ++++++

```

```

implicit real*8 (a-h,o-z)
dimension x(1),y(1),sx(1),sy(1),w(1000)

```

```

niter=1           ! number of iterations
anp=float(np)

vn=0.

```

```

! -----
! First estimation of the slope and of the intercept by means of
! the unweighted regression

```

```

xsum=0.
x2sum=0.
ysum=0.
xysum=0.

```

```

do i=1,np
  xsum=xsum+x(i)
  x2sum=x2sum+x(i)*x(i)
  ysum=ysum+y(i)
  xysum=xysum+x(i)*y(i)
enddo

```

```

delta=anp*x2sum-xsum*xsum

```

```

! -----
! initial guesses of the slope and of the intercept

```

```
b=(anp*xysum-xsum*ysum)/delta
a=(x2sum*ysum-xsum*xysum)/delta
```

```
if(no.eq.0)then
```

```
pn=np
xmed=xsum/pn
resid2=0.0
```

```
do i=1,np
  resid2=resid2+(y(i)-a-b*x(i))**2
enddo
```

```
sxx=(pn*x2sum-xsum**2)/pn
s2yx=resid2/(pn-2)
ea=dsqrt(s2yx*(1/pn+xmed**2/sxx))
eb=dsqrt(s2yx/sxx)
print '(5x,a)', 'leaving Ordinary Linear Regression'
read(*,*)ans
return
endif
```

```
! -----
! *****
```

```
! begin the iterative loop
```

```
2  xb=0.
   yb=0.
   b1=0.
   b2=0.
   b3=0.
   s1=0.
   s2=0.
   wsum=0.
   v1=0.
   v2=0.
   v3=0.
```

```
! -----
! computing the weighting factors
```

```
do i=1,np

  w(i)=1./(sx(i)*sx(i)*b*b+sy(i)*sy(i)+vn)
enddo
```

```
! -----
! computing the barycenter coordinates
```

```
do i=1,np
  xb=xb+w(i)*x(i)
  yb=yb+w(i)*y(i)
```

```
wsum=wsum+w(i)
enddo
```

```
xb=xb/wsum
yb=yb/wsum
```

```
! -----
! estimating the slope
! -----
! computing the coefficients of the quadric
```

```
do i=1,np
  b1=b1+w(i)*w(i)*(sx(i)*sx(i)+vn/(1.+b*b))*(x(i)-xb)*(y(i)-yb)
  b2=b2+w(i)*w(i)*((x(i)-xb)**2.*(sy(i)*sy(i)+vn/(1.+b*b))
  * -(y(i)-yb)**2.*(sx(i)*sx(i)+vn/(1.+b*b)))
  b3=b3-w(i)*w(i)*(sy(i)*sy(i)+vn/(1.+b*b))*(x(i)-xb)*(y(i)-yb)
enddo
```

```
! -----
! if the quadric reduces to a linear form then....
```

```
if(b1.eq.0.) then
  b=-b3/b2
  goto 20
endif
```

```
! -----
! discriminant of the quadric
```

```
discr=b2*b2-4.*b1*b3
```

```
if(discr.le.0.) then
  sqdis=0.
  goto 30
endif
```

```
sqdis=sqrt(discr)
```

```
! -----
! computing the two solutions of the quadric
```

```
30  b_1=(-b2+sqdis)/(2.*b1)
    b_2=(-b2-sqdis)/(2.*b1)
```

```
! -----
! choosing the solution with the lowest weighted r.m.s.
```

```
do i=1,np
  s1=s1+(y(i)-b_1*x(i)-a)**2./(b_1*b_1*sx(i)*sx(i)+
```

```

*   sy(i)*sy(i)+vn)
s2=s2+(y(i)-b_2*x(i)-a)**2./(b_2*b_2*sx(i)*sx(i)+
*   sy(i)*sy(i)+vn)
enddo

if(s1.le.s2) then
  b=b_1
  icon=1
  s=sqrt(s1/wsum)
else
  b=b_2
  icon=2
  s=sqrt(s2/wsum)
endif

20  continue

```

```

! -----
! estimating the natural variance
! -----

```

```

if(ich.eq.0) goto 100

```

```

do i=1,np
  v1=v1+w(i)*(y(i)-yb-b*(x(i)-xb))**2.
  v2=v2+w(i)*(sy(i)*sy(i)+b*b*sx(i)*sx(i))
  v3=v3+w(i)*w(i)
enddo

```

```

vn=(v1*anp/wsum/(anp-2.)-v2/wsum)
v=vn

```

```

if(vn.lt.0.) vn=0.

```

```

100  continue

```

```

! -----
! estimating the intercept

```

```

a=yb-b*xb

```

```

! -----
! testing if the slope variation is within the tolerance

```

```

if(abs(b-bcont).gt.tol) then
  niter=niter+1
  bcont=b
  goto 2
endif

```

```

! -----

```

```

! close the iterative loop
!
*****
*
! -----
! estimating the errors of the parameters
! -----
! inicializations

    e1=0.
    e2=0.
    e3=0.
    e4=0.
    e5=0.
    e6=0.
    an2=anp/(anp-2.)

    do i=1,np
    delyi=y(i)-b*x(i)-a
    sigi=sx(i)*sx(i)*b*b+sy(i)*sy(i)
    e1=e1+w(i)*(x(i)-xb)**2.
    e2=e2+w(i)*x(i)*x(i)
    e3=e3+delyi*delyi*delyi*delyi
    e4=e4+delyi**2.
    e5=e5+sigi**2.
    e6=e6+sigi
    enddo

    e3=e3/anp
    e4=(e4/anp)**2.
    e5=e5/anp
    e6=(e6/anp)**2.

    eb=sqrt(1./e1)      ! error of the slope
    ea=sqrt(e2/(wsum*e1)) ! error of the intercept

    if(ich.eq.0) goto 40
    ev=sqrt((an2**2.*(e3-e4)+e5-e6)/float(np-1))
        ! error of the natural variance
    print '(5x,a)', 'leaving Weighed Linear Regression'
    read(*,*)ans

40  return
    end

FUNCTION FLAGR(X,Y,XARG,IDEG,NPTS)
IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
DIMENSION X(1),Y(1)
N=NPTS
N1=IDEG+1

```

```

L=1
IF(NPTS.LT.0)L=2
IF(NPTS.LT.0)N=-N
GOTO (10,20),L
10 DO 11 MAX =N1,N
IF(XARG.LT.X(MAX)) GOTO 12
11 CONTINUE
MAX=N
GOTO 12
20 DO 21 MAX=N1,N
IF(XARG.GT.X(MAX)) GOTO 12
21 CONTINUE
MAX=N
12 MIN=MAX-IDEG
FACTOR=1.
DO 2 I=MIN,MAX
IF(XARG.NE.X(I)) GOTO 2
FLAGR=Y(I)
RETURN
2 FACTOR=FACTOR*(XARG-X(I))
YEST=0.
DO 5 I=MIN,MAX
TERM=Y(I)*FACTOR/(XARG-X(I))
DO 4 J=MIN,MAX
4 IF(I.NE.J) TERM=TERM/(X(I)-X(J))
5 YEEST=YEST+TERM
FLAGR=YEST
RETURN
END

```

```

blockdata critval
implicit real*8 (a-h,o-z)
common /crival/dn(21),critv1(21),critv5(21)

```

```

data dn/6,7,8,9,10,12,14,16,18,20,25,30,35,40,45,50,
*      60,70,80,90,100/

```

```

data critv5/1.93,2.08,2.2,2.29,2.37,2.49,2.58,2.66,
*      2.72,2.77,2.88,2.96,3.02,3.08,3.12,3.16,3.23,
*      3.29,3.33,3.37,3.41/

```

```

data critv1/1.98,2.17,2.32,2.44,2.55,2.7,2.82,2.92,3,
*      3.06,3.19,3.29,3.36,3.42,3.47,3.52,3.59,3.65,
*      3.7,3.74,3.78/

```

```

end

```

APENDICE B

ID STAT	Pais	Tmeas	RelNaK	F79	ResF79	F79_RSS	NN87	RESNN87	C88	RESG88	VS97	RESVS97	2004	RES2004
58	Nueva Zelanda	161	1.06	206.1	28.00	2032.4	193.1	19.9	222.1	38.0	209.4	30.0	179.4	11.4
59	Nueva Zelanda	170	1.05	207.2	21.89	1384.7	194.2	14.2	223.2	31.3	210.4	23.8	180.8	6.4
244	México	242	0.92	233.3	-3.58	75.0	219.8	-9.2	247.5	2.3	235.4	-2.7	213.5	-11.8
256	Islandia	90	1.54	129.1	43.49	1532.1	117.9	31.0	149.1	65.6	135.1	50.1	89.2	-0.9
257	Islandia	68	1.67	112.3	65.13	1961.2	101.5	49.2	132.8	95.2	118.7	74.6	70.5	3.7
260	Islandia	92	1.73	105.8	14.97	189.8	95.1	3.4	126.4	37.4	112.4	22.1	63.4	-31.1
265	Islandia	125	1.55	128.0	2.39	9.0	116.8	-6.6	148.0	18.4	134.0	7.2	87.9	-29.7
267	Islandia	109	1.45	141.6	29.92	1063.6	130.1	19.4	161.1	47.8	147.2	35.1	103.3	-5.3
279	Islandia	126	1.30	164.8	30.77	1503.5	152.7	21.2	183.2	45.4	169.7	34.6	129.9	3.1
280	Islandia	96	1.53	131.1	36.61	1235.0	119.9	24.9	151.0	57.3	137.1	42.8	91.4	-4.7
742	Polonia	58	1.57	125.1	117.61	4573.6	114.0	98.3	145.2	152.5	131.2	128.2	84.7	47.3
744	Polonia	80	1.50	135.2	68.39	3015.8	123.9	54.2	154.9	92.9	141.0	75.6	96.0	19.6
745	Polonia	83	1.51	132.9	59.94	2481.1	121.6	46.3	152.7	83.8	138.8	67.0	93.4	12.4
746	Polonia	86	1.51	132.9	54.50	2196.8	121.6	41.4	152.7	77.5	138.8	61.3	93.4	8.6
747	Polonia	85	1.50	135.4	60.07	2582.9	124.1	46.6	155.1	83.3	141.2	66.9	96.3	13.8
748	Polonia	87	1.52	132.2	52.49	2071.1	120.9	39.5	152.0	75.3	138.1	59.3	92.6	6.9
844	China	62	2.01	75.7	22.05	186.9	65.8	6.1	96.9	56.3	82.8	33.6	31.3	-49.6
958	Japon	300	0.55	324.4	8.15	597.6	309.0	3.0	330.3	10.1	321.3	7.1	336.7	12.2
959	Japon	290	0.68	288.4	-0.55	2.5	273.7	-5.6	297.9	2.7	287.5	-0.9	286.2	-1.3
960	Japon	280	0.63	302.0	7.86	484.2	287.0	2.5	310.2	10.8	300.3	7.2	305.0	8.9
961	Japon	250	0.78	265.3	6.12	234.0	251.1	0.4	276.9	10.7	265.7	6.3	255.1	2.0
962	Japon	320	0.51	337.1	5.35	293.6	321.5	0.5	341.6	6.7	333.1	4.1	355.1	11.0
963	Japon	330	0.54	327.9	-0.63	4.3	312.4	-5.3	333.4	1.0	324.5	-1.7	341.7	3.5
964	Japon	330	0.49	342.7	3.84	160.5	326.9	-0.9	346.5	5.0	338.3	2.5	363.2	10.1
965	Japon	300	0.67	293.1	-2.30	47.7	278.3	-7.2	302.1	0.7	291.9	-2.7	292.6	-2.5
1059	Islandia	75	1.64	116.8	55.73	1747.2	105.9	41.2	137.1	82.8	123.1	64.1	75.5	0.7
1061	Islandia	244	0.81	257.2	5.40	173.7	243.1	-0.4	269.4	10.4	258.0	5.7	244.3	0.1
1163	Eritrea, Africa	35	1.75	103.4	195.32	4673.6	92.8	165.1	124.1	254.5	110.0	214.3	60.8	73.7
1165	Eritrea, Africa	30	1.80	97.1	223.57	4498.6	86.6	188.8	117.9	293.1	103.8	246.1	54.0	80.0
1280	Nueva Zelanda	230	1.05	206.7	-10.13	543.0	193.7	-15.8	222.7	-3.2	209.9	-8.7	180.2	-21.7
1282	Nueva Zelanda	240	0.85	249.5	3.96	90.2	235.6	-1.8	262.4	9.3	250.7	4.5	234.3	-2.4
1284	Nueva Zelanda	260	0.72	280.4	7.86	418.0	265.9	2.3	290.7	11.8	280.0	7.7	275.4	5.9
1286	Costa Rica	250	0.91	235.7	-5.71	204.0	222.1	-11.2	249.7	-0.1	237.6	-4.9	216.6	-13.4
1288	Guatemala	295	0.61	309.4	4.86	205.9	294.2	-0.3	316.8	7.4	307.1	4.1	315.2	6.9
1290	México	280	0.65	298.0	6.43	323.7	283.1	1.1	306.5	9.5	296.5	5.9	299.4	6.9
1292	Filipinas	330	0.52	335.5	1.67	30.4	319.9	-3.1	340.1	3.1	331.6	0.5	352.7	6.9
1295	USA	330	0.46	354.1	7.30	580.6	338.1	2.5	356.6	8.1	348.9	5.7	380.1	15.2
1332	Vietnam	81	1.40	149.1	84.09	4639.8	137.4	69.7	168.3	107.7	154.5	90.8	111.6	38.0
1397	Japón	212	1.03	210.4	-0.74	2.4	197.4	-6.9	226.2	6.7	213.5	0.7	184.8	-12.8
1398	Japón	205	1.00	217.9	6.29	166.4	204.7	-0.2	233.2	13.7	220.7	7.6	194.1	-5.3
1399	Japón	217	0.88	242.9	11.94	670.9	229.1	5.6	256.3	18.1	244.5	12.7	225.8	4.0
1400	Japón	215	0.93	231.3	7.58	265.8	217.8	1.3	245.6	14.2	233.4	8.6	210.9	-1.9
1401	Japón	169	1.30	164.7	-2.53	18.2	152.7	-9.6	183.1	8.4	169.6	0.4	129.9	-23.1
1402	Japón	246	0.74	274.0	11.40	786.4	259.6	5.5	284.8	15.8	273.9	11.4	266.7	8.4

ID STAT	Pais	Tmeas	RelNaK	F79	ResF79	F79_RSS	NN87	RESNN87	G88	RESG88	VS97	RESVS97	2004	RES2004
1403	Japón	238	0.75	271.5	14.09	1124.7	257.2	8.1	282.6	18.7	271.6	14.1	263.4	10.7
1404	Japón	241	0.84	249.8	3.65	77.2	235.9	-2.1	262.7	9.0	251.0	4.1	234.7	-2.6
1410	Italia	240	0.91	235.2	-2.01	23.4	221.6	-7.7	249.2	3.8	237.1	-1.2	215.9	-10.1
1411	Italia	305	0.73	276.7	-9.28	801.9	262.2	-14.0	287.2	-5.8	276.4	-9.4	270.3	-11.4
1412	Italia	315	0.63	301.5	-4.29	182.4	286.5	-9.0	309.7	-1.7	299.8	-4.8	304.2	-3.4
1413	Italia	278	0.68	288.5	3.76	109.3	273.7	-1.5	297.9	7.2	287.5	3.4	286.3	3.0
1450	México	300	0.53	331.9	10.68	1026.4	316.3	5.5	336.9	12.4	328.2	9.5	347.4	15.9
1451	México	300	0.56	322.8	7.65	526.3	307.4	2.5	328.8	9.7	319.7	6.6	334.3	11.5
1452	México	300	0.54	327.3	9.16	753.7	311.8	4.0	332.8	11.0	323.9	8.0	340.8	13.7
1453	México	300	0.54	328.7	9.61	829.8	313.1	4.4	334.0	11.4	325.2	8.5	342.8	14.3
1454	México	300	0.59	313.4	4.51	182.7	298.2	-0.6	320.4	6.8	310.9	3.7	320.9	7.0
1461	México	324	0.50	340.0	5.00	262.3	324.3	0.1	344.2	6.3	335.8	3.7	359.3	11.0
1462	México	324	0.53	330.2	1.95	40.0	314.6	-2.8	335.4	3.6	326.6	0.9	344.9	6.5
1463	México	300	0.57	319.2	6.45	373.7	303.9	1.3	325.6	8.6	316.4	5.5	329.2	9.8
1464	México	300	0.59	315.1	5.08	231.9	299.8	0.0	321.9	7.4	312.5	4.2	323.3	7.8
1465	México	300	0.59	315.2	5.14	237.1	300.0	0.0	322.1	7.4	312.7	4.3	323.6	7.9
1466	México	300	0.59	315.2	5.14	237.1	300.0	0.0	322.1	7.4	312.7	4.3	323.6	7.9
1467	México	300	0.54	327.1	9.09	743.7	311.6	3.9	332.7	10.9	323.8	8.0	340.5	13.6
1468	México	300	0.64	300.0	0.06	0.0	285.1	-4.9	308.4	2.8	298.4	-0.5	302.2	0.8
1469	México	300	0.58	317.5	5.88	310.5	302.2	0.8	324.0	8.1	314.8	5.0	326.7	9.0
1470	México	300	0.63	301.5	0.56	2.8	286.5	-4.4	309.7	3.3	299.8	0.0	304.3	1.5
1471	México	280	0.66	294.0	5.07	201.6	279.2	-0.2	303.0	8.3	292.8	4.6	293.9	5.0
1472	México	280	0.66	294.1	5.11	204.3	279.3	-0.2	303.1	8.3	292.9	4.7	294.1	5.1
1473	México	280	0.68	289.8	3.57	99.9	275.1	-1.7	299.2	6.9	288.8	3.2	288.2	3.0
1474	México	280	0.64	299.8	7.13	398.0	284.9	1.8	308.2	10.1	298.2	6.6	301.9	7.9
1476	México	280	0.65	296.4	5.92	274.5	281.5	0.6	305.1	9.0	295.0	5.4	297.2	6.2
1477	México	280	0.66	295.3	5.53	239.3	280.5	0.2	304.1	8.7	294.0	5.0	295.7	5.7
1481	Africa	265	0.71	281.4	6.17	267.4	266.8	0.7	291.5	10.0	280.8	6.0	276.6	4.4
1484	Africa	281	0.80	258.9	-7.87	488.9	244.8	-12.9	271.0	-3.6	259.6	-7.6	246.6	-12.2
1495	Turquia	35	2.03	73.7	113.74	1539.9	63.9	85.1	95.0	175.5	80.9	134.6	29.2	-15.3
1564	Turquia	150	1.04	209.6	39.71	3547.8	196.5	31.0	225.4	50.3	212.7	41.8	183.7	22.5
1579	Turquia	201	0.94	229.0	13.95	786.3	215.6	7.2	243.5	21.1	231.3	15.1	208.1	3.5
1580	Turquia	200	0.98	221.6	10.80	466.1	208.3	4.1	236.6	18.3	224.2	12.1	198.7	-0.7
1590	Turquia	171	1.11	195.5	14.31	599.2	182.7	6.9	212.2	24.1	199.2	16.5	166.5	-2.6
1592	Turquia	218	0.93	230.5	5.74	156.6	217.0	-0.5	244.9	12.3	232.7	6.7	209.9	-3.7
1593	Turquia	232	1.01	214.5	-7.53	304.9	201.4	-13.2	230.0	-0.9	217.4	-6.3	189.9	-18.2
1791	El Salvador	239	1.08	202.4	-15.33	1342.6	189.5	-20.7	218.6	-8.5	205.8	-13.9	174.9	-26.8
1792	El Salvador	289	0.67	292.5	1.20	12.1	277.7	-3.9	301.6	4.3	291.3	0.8	291.8	1.0
1793	El Salvador	296	0.70	283.1	-4.36	166.6	268.5	-9.3	293.1	-1.0	282.5	-4.6	278.9	-5.8
1794	El Salvador	298	0.83	253.8	-14.83	1954.3	239.8	-19.5	266.3	-10.6	254.8	-14.5	239.9	-19.5
1795	El Salvador	305	0.58	317.1	3.98	147.4	301.9	-1.0	323.8	6.1	314.4	3.1	326.3	7.0
1796	El Salvador	295	0.64	299.7	1.60	22.3	284.8	-3.5	308.1	4.4	298.1	1.1	301.8	2.3
1797	El Salvador	250	0.80	260.8	4.30	115.6	246.6	-1.4	272.7	9.1	261.4	4.6	249.0	-0.4
1884	El Salvador	150	1.15	189.7	26.49	1579.4	177.1	18.1	206.8	37.9	193.7	29.1	159.5	6.4

ID STAT	Pais	Tmeas	RelNaK	F79	ResF79	F79_RSS	NN87	RESNN87	G88	RESG88	VS97	RESVS97	2004	RES2004
1885	El Salvador	150	1.46	140.5	-6.31	89.5	129.1	-14.0	160.0	6.7	146.2	-2.5	102.0	-32.0
1967	USA	305	0.50	340.1	11.50	1230.9	324.3	6.3	344.2	12.9	335.9	10.1	359.4	17.8
1968	USA	330	0.49	343.4	4.07	180.2	327.6	-0.7	347.2	5.2	339.0	2.7	364.3	10.4
1969	USA	300	0.57	320.3	6.77	412.0	304.9	1.6	326.6	8.9	317.4	5.8	330.7	10.2
1970	USA	295	0.55	326.9	10.82	1018.5	311.4	5.6	332.5	12.7	323.6	9.7	340.2	15.3
1972	USA	230	0.78	264.2	14.89	1172.5	250.0	8.7	275.9	20.0	264.7	15.1	253.7	10.3
1973	USA	200	1.21	179.0	-10.49	440.3	166.7	-16.7	196.7	-1.7	183.4	-8.3	146.7	-26.6
1986	USA	78	1.61	120.6	54.58	1812.5	109.6	40.5	140.8	80.5	126.8	62.5	79.7	2.1
1987	USA	88	1.58	124.4	41.40	1327.5	113.3	28.8	144.5	64.2	130.5	48.3	84.0	-4.6
1988	USA	80	1.52	132.2	65.21	2721.2	120.9	51.1	152.0	90.0	138.1	72.6	92.6	15.7
1989	USA	66	1.65	114.8	73.88	2377.4	103.9	57.4	135.2	104.8	121.1	83.5	73.3	11.0
1990	USA	78	1.57	125.4	60.76	2246.4	114.3	46.5	145.4	86.5	131.5	68.6	85.0	9.0
1991	USA	91	1.59	122.8	34.98	1013.1	111.8	22.8	143.0	57.1	129.0	41.7	82.2	-9.7
1992	USA	72	1.57	125.5	74.26	2858.8	114.3	58.8	145.5	102.1	131.6	82.7	85.1	18.2
1994	USA	56	1.65	115.2	105.69	3503.3	104.3	86.3	135.6	142.1	121.5	117.0	73.7	31.7
1997	USA	82	1.56	126.7	54.51	1997.8	115.5	40.9	146.7	78.9	132.7	61.9	86.5	5.5
1998	USA	84	1.54	129.7	54.41	2089.0	118.5	41.0	149.6	78.1	135.7	61.5	89.8	6.9
1999	USA	71	1.56	126.7	78.51	3107.5	115.6	62.8	146.8	106.7	132.8	87.0	86.5	21.9
2000	USA	95	1.49	136.2	43.35	1695.8	124.8	31.4	155.8	64.0	142.0	49.4	97.1	2.2
2001	USA	98	1.50	134.5	37.24	1332.1	123.2	25.7	154.2	57.4	140.3	43.2	95.2	-2.8
2003	USA	47	1.59	123.4	162.50	5833.2	112.3	138.9	143.5	205.3	129.5	175.6	82.8	76.1
2004	USA	88	1.70	109.3	24.22	454.4	98.6	12.0	129.9	47.6	115.8	31.6	67.3	-23.5
2006	USA	87	1.67	113.4	30.31	695.3	102.5	17.9	133.8	53.8	119.8	37.7	71.7	-17.6
2007	USA	81	1.71	108.6	34.05	760.6	97.9	20.8	129.2	59.4	115.1	42.1	66.5	-17.9
2008	USA	73	1.70	109.1	49.43	1301.8	98.3	34.7	129.6	77.6	115.6	58.3	67.0	-8.2
2009	USA	71	1.74	104.9	47.74	1148.9	94.3	32.8	125.6	76.9	111.5	57.0	62.5	-12.0
2031	México	314	0.54	327.6	4.32	183.7	312.1	-0.6	333.1	6.1	324.2	3.2	341.2	8.7
2032	México	294	0.62	304.7	3.64	114.7	289.7	-1.5	312.6	6.3	302.8	3.0	308.7	5.0
2033	México	300	0.59	315.2	5.06	230.2	299.9	0.0	322.0	7.3	312.6	4.2	323.5	7.8
2034	México	303	0.61	308.8	1.91	33.3	293.6	-3.1	316.2	4.4	306.6	1.2	314.4	3.8
2035	México	305	0.57	319.3	4.69	204.9	304.0	-0.3	325.7	6.8	316.5	3.8	329.3	8.0
2036	México	286	0.64	300.6	5.12	214.1	285.7	-0.1	308.9	8.0	299.0	4.5	303.0	6.0
2037	México	280	0.64	300.6	7.35	423.4	285.6	2.0	308.9	10.3	298.9	6.8	303.0	8.2
2038	México	285	0.63	303.4	6.45	338.0	288.4	1.2	311.4	9.3	301.6	5.8	306.9	7.7
2039	México	274	0.66	295.6	7.87	465.3	280.7	2.4	304.4	11.1	294.2	7.4	296.0	8.0
2040	México	290	0.60	310.8	7.18	434.1	295.7	2.0	318.1	9.7	308.5	6.4	317.3	9.4
2041	México	312	0.56	323.7	3.73	135.8	308.2	-1.2	329.6	5.6	320.5	2.7	335.6	7.5
2042	México	294	0.63	304.1	3.44	102.0	289.1	-1.7	312.0	6.1	302.2	2.8	307.9	4.7
2043	México	288	0.62	304.3	5.66	265.4	289.3	0.4	312.2	8.4	302.4	5.0	308.1	7.0
2044	México	289	0.65	298.5	3.28	89.9	283.6	-1.9	307.0	6.2	297.0	2.8	300.1	3.8
2045	México	302	0.57	319.1	5.67	293.4	303.8	0.6	325.5	7.8	316.3	4.7	329.1	9.0
2136	México	299	0.65	296.8	-0.73	4.7	281.9	-5.7	305.5	2.2	295.4	-1.2	297.8	-0.4
2137	México	290	0.66	294.1	1.42	17.0	279.3	-3.7	303.1	4.5	292.9	1.0	294.0	1.4
2138	México	302	0.63	301.7	-0.11	0.1	286.7	-5.1	309.8	2.6	299.9	-0.7	304.5	0.8

ID STAT	Pais	Tmeas	RelNaK	F79	ResF79	F79_RSS	NN87	RESNN87	G88	RESG88	VS97	RESVS97	2004	RES2004
2139	México	275	0.74	275.5	0.18	0.2	261.0	-5.1	286.2	4.1	275.3	0.1	268.7	-2.3
2140	México	297	0.65	297.2	0.07	0.0	282.3	-4.9	305.8	3.0	295.8	-0.4	298.3	0.4
2141	México	291	0.67	291.0	0.01	0.0	276.3	-5.1	300.2	3.2	289.9	-0.4	289.8	-0.4
2142	México	300	0.64	300.1	0.03	0.0	285.1	-5.0	308.4	2.8	298.5	-0.5	302.3	0.8
2143	México	287	0.69	287.5	0.17	0.2	272.8	-4.9	297.1	3.5	286.6	-0.1	284.9	-0.7
2144	México	293	0.67	292.6	-0.14	0.2	277.8	-5.2	301.7	3.0	291.4	-0.5	291.9	-0.4
2145	México	271	0.75	270.7	-0.12	0.1	256.3	-5.4	281.8	4.0	270.8	-0.1	262.2	-3.2
2146	México	297	0.65	296.7	-0.11	0.1	281.8	-5.1	305.3	2.8	295.2	-0.6	297.5	0.2
2147	México	286	0.69	286.3	0.12	0.1	271.7	-5.0	296.0	3.5	285.5	-0.2	283.4	-0.9
2148	México	302	0.63	301.9	-0.04	0.0	286.9	-5.0	310.0	2.7	300.1	-0.6	304.8	0.9
2149	México	282	0.71	282.1	0.02	0.0	287.5	-5.2	292.1	3.6	281.5	-0.2	277.5	-1.6
2150	México	327	0.55	326.7	-0.11	0.1	311.2	-4.8	332.3	1.6	323.3	-1.1	339.9	3.9
2151	México	310	0.60	310.3	0.09	0.1	295.1	-4.8	317.6	2.5	308.0	-0.6	316.6	2.1
2152	México	324	0.56	323.7	-0.10	0.1	308.3	-4.9	329.6	1.7	320.5	-1.1	335.6	3.6
2153	México	339	0.51	338.6	-0.11	0.1	322.9	-4.7	342.9	1.2	334.5	-1.3	357.3	5.4
2154	México	340	0.50	339.6	-0.12	0.2	323.9	-4.7	343.8	1.1	335.4	-1.3	358.7	5.5
2155	México	345	0.58	315.4	-8.57	875.0	300.2	-13.0	322.2	-6.6	312.8	-9.3	323.8	-6.1
2156	México	315	0.59	315.3	0.09	0.1	300.0	-4.8	322.1	2.2	312.7	-0.7	323.6	2.7
2157	México	318	0.58	317.6	-0.11	0.1	302.3	-4.9	324.2	1.9	314.9	-1.0	327.0	2.8
2159	Islandia	240	0.78	264.9	10.38	620.8	250.7	4.5	276.5	15.2	265.3	10.6	254.6	6.1
2160	Islandia	240	0.86	247.1	2.97	50.6	233.3	-2.8	260.2	8.4	248.5	3.5	231.2	-3.7
2174	El Salvador	110	1.55	128.2	16.51	330.0	117.0	6.3	148.1	34.7	134.2	22.0	88.1	-19.9
2178	El Salvador	220	1.11	195.7	-11.03	588.7	183.0	-16.8	212.4	-3.4	199.4	-9.3	166.8	-24.2
2184	El Salvador	230	0.83	253.2	10.07	536.6	239.2	4.0	265.8	15.5	254.2	10.5	239.1	4.0
2189	El Salvador	297	0.65	296.8	-0.07	0.0	281.9	-5.1	305.5	2.8	295.4	-0.6	297.7	0.2
2191	El Salvador	159	1.05	208.1	30.85	2406.4	195.0	22.7	224.0	40.9	211.2	32.9	181.9	14.4
2208	Islandia	75	1.57	125.4	67.16	2537.1	114.2	52.3	145.4	93.9	131.5	75.3	85.0	13.3
2209	Islandia	77	1.53	130.3	69.20	2839.2	119.0	54.6	150.2	95.0	136.2	76.9	90.5	17.5
2210	Islandia	91	1.51	132.8	45.93	1747.2	121.5	33.5	152.6	67.7	138.7	52.4	93.3	2.5
2211	Islandia	84	1.45	141.7	68.71	3331.3	130.2	55.0	161.2	91.9	147.3	75.4	103.4	23.1
2212	Islandia	79	1.72	107.2	35.68	794.6	96.5	22.2	127.8	61.8	113.7	44.0	65.0	-17.8
2213	Islandia	116	1.31	162.9	40.45	2201.5	150.9	30.1	181.4	56.4	167.9	44.7	127.8	10.1
2214	Islandia	117	1.63	117.8	0.69	0.7	106.9	-8.7	138.1	18.0	124.1	6.1	76.6	-34.5
2250	Islandia	240	0.81	257.7	7.35	311.6	243.6	1.5	269.9	12.4	258.4	7.7	245.0	2.1
2252	Islandia	267	0.81	257.2	-3.67	96.2	243.1	-8.9	269.5	0.9	258.0	-3.4	244.4	-8.5
2544	USA	265	0.67	291.6	10.05	709.5	276.9	4.5	300.8	13.5	290.5	9.6	290.6	9.7
2549	USA	351	0.51	338.2	-3.64	163.2	322.5	-8.1	342.5	-2.4	334.1	-4.8	356.7	1.6
2550	Lesser Antilles	235	0.90	236.8	0.78	3.4	223.2	-5.0	250.7	6.7	238.7	1.6	218.0	-7.2
2551	Lesser Antilles	235	0.90	236.5	0.63	2.2	222.9	-5.2	250.4	6.6	238.4	1.4	217.5	-7.4
2561	Italia	247	0.85	247.7	0.30	0.6	233.9	-5.3	260.8	5.6	249.1	0.8	232.0	-6.1
2563	Nueva Zelanda	224	1.06	204.8	-8.58	369.3	191.8	-14.4	220.9	-1.4	208.1	-7.1	177.8	-20.6
2564	Nueva Zelanda	209	1.04	208.6	-0.18	0.1	195.6	-6.4	224.5	7.4	211.8	1.3	182.6	-12.7
2565	Nueva Zelanda	225	1.05	207.2	-7.90	315.8	194.2	-13.7	223.2	-0.8	210.5	-6.5	180.8	-19.6
2566	Nueva Zelanda	220	1.07	202.8	-7.81	295.3	189.9	-13.7	219.1	-0.4	206.2	-6.3	175.4	-20.3

ID STAT	Pais	Tmeas	RelNaK	F79	ResF79	F79_RSS	NN87	RESNN87	G88	RESG88	VS97	RESVS97	2004	RES2004
2789	El Salvador	225	0.89	239.9	6.61	221.1	226.2	0.5	253.5	12.7	241.6	7.4	221.9	-1.4
2790	El Salvador	245	0.83	252.3	2.97	53.0	238.3	-2.7	264.9	8.1	253.4	3.4	237.9	-2.9
3351	Nueva Zelanda	180	0.95	227.9	26.59	2290.0	214.4	19.1	242.4	34.7	230.1	27.9	206.6	14.8
3356	Nueva Zelanda	158	0.97	223.3	41.33	4264.7	210.0	32.9	238.2	50.7	225.8	42.9	200.8	27.1
3377	Nueva Zelanda	173	1.10	198.0	14.45	625.2	185.2	7.1	214.6	24.0	201.6	16.5	169.5	-2.0
3408	Grecia	290	0.88	242.6	-16.35	2248.9	228.8	-21.1	256.0	-11.7	244.2	-15.8	225.4	-22.3
3761	Islandia	240	0.81	257.7	7.35	311.6	243.6	1.5	269.9	12.4	258.4	7.7	245.0	2.1
3763	Japón	252	0.84	250.4	-0.65	2.7	236.4	-6.2	263.2	4.4	251.5	-0.2	235.4	-6.6
3764	Japón	247	0.85	248.6	0.63	2.4	234.7	-5.0	261.5	5.9	249.8	1.1	233.1	-5.6
3765	Japón	220	0.93	230.3	4.70	106.8	216.8	-1.4	244.7	11.2	232.5	5.7	209.7	-4.7
3766	Japón	215	0.94	228.5	6.27	181.9	215.0	0.0	243.0	13.0	230.7	7.3	207.4	-3.5
3767	Japón	222	0.93	230.8	3.98	78.2	217.3	-2.1	245.2	10.4	233.0	5.0	210.4	-5.2
3768	Japón	253	0.85	248.5	-1.78	20.2	234.6	-7.3	261.5	3.3	249.8	-1.3	233.0	-7.9
3769	Japón	220	0.94	228.6	3.89	73.3	215.1	-2.2	243.1	10.5	230.8	4.9	207.5	-5.7
3770	Japón	219	0.94	230.0	5.00	120.1	216.5	-1.2	244.4	11.6	232.1	6.0	209.2	-4.5
3771	Japón	259	0.75	273.0	5.41	196.1	258.6	-0.2	283.9	9.6	273.0	5.4	265.3	2.4
3772	Japón	240	0.77	266.1	10.86	679.7	251.8	4.9	277.6	15.7	266.4	11.0	256.1	6.7
3773	Japón	219	0.94	229.9	4.98	119.1	216.4	-1.2	244.3	11.6	232.1	6.0	209.2	-4.5
3774	Japón	174	1.24	174.3	0.16	0.1	162.0	-6.9	192.2	10.5	178.8	2.8	141.1	-18.9
3775	Japón	184	1.18	183.6	-0.24	0.2	171.1	-7.0	201.0	9.2	187.7	2.0	152.1	-17.3
3776	Japón	225	1.03	210.4	-6.47	212.1	197.4	-12.3	226.2	0.5	213.5	-5.1	184.8	-17.9
3777	Japón	213	1.00	217.9	2.30	24.0	204.7	-3.9	233.2	9.5	220.7	3.6	194.1	-8.9
3778	Japón	220	0.88	242.9	10.41	524.5	229.1	4.2	256.3	16.5	244.5	11.1	225.8	2.6
3779	Japón	225	0.93	231.3	2.80	39.7	217.8	-3.2	245.6	9.2	233.4	3.7	210.9	-6.2
3780	Japón	245	0.75	271.5	10.83	704.2	257.2	5.0	282.6	15.3	271.6	10.8	263.4	7.5
3781	Japón	276	0.71	282.2	2.25	38.7	267.6	-3.0	292.3	5.9	281.7	2.0	277.8	0.6
3782	Japón	279	0.72	278.9	-0.05	0.0	264.3	-5.3	289.2	3.7	278.5	-0.2	273.2	-2.1
3783	Japón	242	0.88	242.3	0.11	0.1	228.5	-5.6	255.7	5.7	243.9	0.8	225.0	-7.0
3784	Japón	241	0.88	241.3	0.11	0.1	227.5	-5.6	254.8	5.7	242.9	0.8	223.7	-7.2
3785	Japón	233	0.92	233.2	0.07	0.0	219.6	-5.7	247.3	6.2	235.2	0.9	213.3	-8.4
3786	Japón	238	0.90	237.6	-0.16	0.2	224.0	-5.9	251.4	5.6	239.4	0.6	219.0	-8.0
3787	Japón	237	0.90	237.0	0.02	0.0	223.4	-5.7	250.9	5.9	238.9	0.8	218.3	-7.9
3788	Japón	234	0.92	233.5	-0.19	0.2	220.0	-6.0	247.7	5.8	235.6	0.7	213.8	-8.6
3789	Japón	238	0.90	237.8	-0.08	0.0	224.1	-5.8	251.6	5.7	239.6	0.7	219.2	-7.9
3813	Nueva Zelanda	53	2.05	70.9	33.76	320.1	61.1	15.3	92.2	74.0	78.1	47.4	26.3	-50.5
3859	Islandia	43	1.89	87.2	103.69	1969.4	77.0	79.9	108.2	152.9	94.1	120.0	43.4	1.5