



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA

**CALIBRACIÓN DEL GEOTERMÓMETRO DE Na/K USANDO
UNA BASE DE DATOS GEOQUÍMICOS MUNDIAL MÁS
REPRESENTATIVA, TÉCNICAS GEOQUIMIOMÉTRICAS
MEJORADAS Y HERRAMIENTAS COMPUTACIONALES**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTORA EN INGENIERÍA
ENERGÍA- FUENTES RENOVABLES (GEOTERMIA)

PRESENTA
LORENA DÍAZ GONZÁLEZ

TUTOR:
DR. EDGAR R. SANTOYO GUTIÉRREZ



2008



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.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA

**CALIBRACIÓN DEL GEOTERMÓMETRO DE Na/K USANDO
UNA BASE DE DATOS GEOQUÍMICOS MUNDIAL MÁS
REPRESENTATIVA, TÉCNICAS GEOQUIMIOMÉTRICAS
MEJORADAS Y HERRAMIENTAS COMPUTACIONALES**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTORA EN INGENIERÍA
ENERGÍA- FUENTES RENOVABLES (GEOTERMIA)

PRESENTA
LORENA DÍAZ GONZÁLEZ

TUTOR:
DR. EDGAR R. SANTOYO GUTIÉRREZ



2008

Jurado asignado

Presidente: Dr. EDUARDO GONZÁLEZ PARTIDA
Secretario: Dr. EDGAR R. SANTOYO GUTIÉRREZ
Vocal: Dr. IGNACIO S. TORRES ALVARADO
1^{er} Suplente: Dr. PANDARINATH KAILASA
2^{do} Suplente: Dr. JUAN REYES REYES

Lugar en donde se realizó la tesis:

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Director de tesis:

Dr. EDGAR R. SANTOYO GUTIÉRREZ

FIRMA

*Por mi raza hablará el espíritu.
José Vasconcelos.*

A Dios y a mi familia.

Agradecimientos

A la UNAM, nuestra máxima casa de estudios. Al Posgrado en Ingeniería y al Centro de Investigación en Energía por el apoyo académico brindado. Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca académica otorgada, que permitió la realización del presente trabajo de tesis.

A mi asesor, el Dr. Edgar R. Santoyo Gutiérrez, por su importante contribución en mi formación académica. Al Dr. Surendra Pal Verma, por las colaboraciones académicas realizadas en el marco de este proyecto de tesis. A los miembros de mi comité tutorial por sus valiosas observaciones que permitieron mejorar este trabajo: al Dr. Ignacio Torres, al Dr. Pandarinath Kailasa, al Dr. Eduardo González Partida y al Dr. Juan Reyes Reyes.

A la M.C. Mirna Guevara por su disponibilidad y amabilidad siempre que requerí de su apoyo académico. A la M.C. Rosalinda González Ramírez por su amistad y por su colaboración académica. Al Dr. Jorge Alberto Andaverde Arredondo por su apoyo académico en diversas etapas de este proyecto. Al Ing. Alfredo Quiroz Ruíz por su colaboración académica y servicios de cómputo. Al Ing. Hector Daniel Cortés González por su amistad y su ayuda en cómputo. A todos mis compañeros estudiantes de la Coordinación de Geenergía: Abdelaly, Alejandra, Daniel, Efraín, Jannet, Lucero, Rosario, Tauny y Orlando. Al Dr. Rodolfo Rodríguez Ríos de la UASLP, que está de visita en el CJE. A mis compañeros del CJE: Cesar, Alberto, Beatriz de la Mora, Domingo, Adriana, Gabriela, Sarah, Daniel, Victor, Humberto, Heydi, Maricruz, Lizbeth, Harumi, Saúl, Alejandro, Raúl, Miguel, Esteban, Edgar, Mario, etc., perdón si me falta alguien (siempre sucede). A Luz Minerva de la Universidad Politécnica Chiapas. A la L.F. Cristina Brito, la Sra. Lourdes Araujo y la Sra. Teresa Díaz, por su amabilidad y ayuda en los trámites de posgrado. A Bertha, Paty y Carlos por su amabilidad en los servicios de biblioteca. A la Sra. Lourdes Calderón por su apoyo cuando lo he necesitado. A la Sra. Olivia por su amabilidad en el servicio de copias. A mis amigos de la maestría: Cindy, Armando, Gamalier y Javier, junto con sus respectivas familias, gracias por su apoyo moral. A la Sra. Amparo Pons, por abrirme las puertas de su casa y compartir conmigo el pan de su mesa, cuando estuve lejos de casa.

A mi familia, por su amor, tolerancia y comprensión: empezando por la persona que complementa mi vida y me impulsa a continuar cuando necesito una palabra de aliento; a mi hija que a diario me enseña tanto de la vida y por quien cada día quiero ser mejor persona y mejor madre; a mi mamá que es un gran ejemplo en mi vida; a mi papá por su apoyo moral y por todo el amor que derramó en mi infancia; a mi sobrinita Valeria y a mi hermana Guille, por hacer siempre lo posible por compartir los momentos importantes de nuestra vida, tanto en las buenas como en las malas; a mi hermano José Trinidad, a mi cuñada Claudia y a mi sobrinito José Trinidad por su apoyo como familia, en particular agradezco a mi hermano ese lazo inquebrantable de amor y respeto que ha existido desde niños; a mis hermanos más pequeños Erick Martín y Damian, ustedes son un gran estímulo para mí, ya que anhelo apoyarlos en su difícil caminar, se que es complicado trabajar y estudiar, pero mantengan firmes los ojos en sus sueños, cuentan conmigo. También quiero expresar un importante agradecimiento a Roberto y a Alexei por abrirme un espacio en su vida y en su familia; a la Sra. Soñita por su ayuda, por su amor y por su tolerancia. Asimismo, a la Sra. Magdalena, la abuelita paterna de mi hija, mil gracias por su apoyo incondicional y por el gran amor que le tiene a Libertad.

A Jesús Quiñones, a su esposa Ana y a su hija Mariana, por su amistad; admiro su unidad y su enorme fe de salir victoriosos de esta prueba. A la Sra. Celina por su gran apoyo en momentos difíciles de la vida. A mi familia espiritual, iniciando con mis pastores Federico y Mary, Amado y Mina, así como también a Federico (hijo), Jaqueline, Victor, Julio, Alma, Elsa, Yacky y a toda los miembros de esta gran familia. En verdad, no terminaría de mencionar a cada uno, gracias por su gran amor. Finalmente, para cerrar con broche de oro, agradezco a Dios por su inmenso amor a mi vida.

Contenido

Índice de Figuras	iii
Índice de Tablas	v

Resumen	1
Abstract	2

Introducción

Planteamiento del problema y justificación	3
Objetivo general	4
Objetivos particulares	4
Estructura de la tesis	4

Capítulo 1 Geotermómetros de Na/K

Introducción	7
1.1. Fundamentos geoquímicos y termodinámicos del geotermómetro de Na/K	7
1.2. Uso de los geotermómetros de Na/K en la industria geotérmica	10
1.3. Geotermómetros de Na/K reportados en la literatura	12

Capítulo 2 Metodología geoquimiométrica para el desarrollo del nuevo geotermómetro de Na/K

Introducción	13
2.1. Diagrama de la metodología geoquimiométrica general	13
2.2. Base de datos (NBDGM)	14
2.3. Desarrollo de programas computacionales	16
2.3.1. OYNYL (Ordinary York New York Linear)	16
2.3.2. UDASY (Univariate Data Analysis System)	19
2.4. Depuración geoquímica de la NBDGM a través del Balance de Cargas Iónico (BCI)	23
2.5. Evaluación estadística de la NBDGM mediante el algoritmo detección de datos desviados NDEVD	26

Capítulo 3 Resultados de la aplicación de la metodología estadística a la *NBDGM*

Introducción	27
3.1. Correlación lineal aplicando el programa computacional <i>OYNYL</i>	27
3.2. Aplicación de pruebas de discordancia usando el programa computacional <i>UDASYS</i>	29
3.3. Resumen de la aplicación de la metodología estadística a la <i>NBDGM</i>	33

Capítulo 4 Nueva calibración del geotermómetro de Na/K

Introducción	35
4.1. Selección aleatoria de datos	35
4.2. Generación de la nueva ecuación geotermométrica de Na/K	36

Capítulo 5 Aplicación y análisis comparativo

Introducción	38
5.1. Aplicación del nuevo geotermómetro de Na/K	38
5.2. Análisis comparativo basado en correlaciones lineales	43

Conclusiones y trabajos futuros

Referencias	52
-------------	----

Índice de Figuras

Fig. 1.1.	Comportamiento lineal creciente entre el $\log(\text{Na}/\text{K})$ y el inverso de la temperatura absoluta ($\text{inv}T_K$). Los datos fueron tomados de la base de datos geoquímicos de Díaz-González <i>et al.</i> (2008).	9
Fig. 1.2.	Comportamiento lineal decreciente de la temperatura t_m °C y el $\log(\text{Na}/\text{K})$; datos tomados de la base de datos geoquímicos de Díaz-González <i>et al.</i> (2008).	10
Fig. 2.1.	Metodología general usada para la recalibración del geotermómetro de Na/K.	14
Fig. 2.2.	Nueva base de datos geoquímicos inicialmente compilada (PG: pozos geotérmicos).	15
Fig. 2.3.	Diagrama de flujo general del funcionamiento del programa computacional OYNYL, con aplicación directa en el procesamiento de la nueva base de datos geoquímicos.	18
Fig. 2.4.	Comportamiento gráfico del $\log(\text{Na}/\text{K})$ y el inverso de la temperatura absoluta de las muestras (n=568) compiladas con su composición completa (aniones y cationes), en las que fue posible calcular el balance de cargas iónico.	24
Fig. 2.5.	Comportamiento gráfico de la temperatura t_m °C y el $\log(\text{Na}/\text{K})$ de las muestras (n=568) compiladas con su composición completa (aniones y cationes), requerida para el cálculo del balance de cargas iónico.	24
Fig. 2.6.	Histograma de los valores del balance de cargas iónico calculado a la base de datos (n=568) y distribuidos en el intervalo -90% a 89%.	25
Fig. 2.7.	Histograma con los valores del balance de cargas iónico distribuidos en el intervalo -10% a 10% de la base de datos (n=380).	25
Fig. 2.8.	Diagrama de flujo de la metodología estadística aplicada a la base de datos (n=380) combinando los programas computacionales: OYNYL y UDASYS.	26
Fig. 3.1.	Resultados obtenidos por el programa computacional OYNYL en las tres etapas de la metodología estadística aplicada a la base de datos.	28
Fig. 3.2.	Histogramas de los residuales “studentizados” (<i>studentized</i>) calculados a partir de los parámetros de regresión lineal obtenidos por el programa OYNYL, en el procesamiento de la base de datos.	30

Fig. 4.1	Resultados del software <i>OYNYL</i> al procesar las 239 muestras correspondientes al 70% de la base de datos.	37
Fig. 5.1	Valores de la ordenada y la pendiente obtenidos mediante el análisis de regresión lineal ordinaria aplicado a las temperaturas calculadas por las ecuaciones geotermométricas y las temperaturas medidas.	44
Fig. 5.2.	Resultados del análisis de correlación entre la temperatura calculada por los geotermómetros: TNKFT73, TNKT76, TNKF79, TNKT80, TNK1A83, TNK2A83, TNKG88 y TNKVS97, y las temperaturas medidas en los pozos geotérmicos.	47
Fig. 5.2.	(Continuación) Resultados del análisis de correlación entre la temperatura calculada por los geotermómetros TNKA00, TNKB01, TNKC02, TNK1DSR08, TNK2DSR08 y TNK3DSR08, y las temperaturas medidas.	48

Índice de Tablas

Tabla 1.1 Geotermómetros de Na/K desarrollados para la exploración y explotación geotérmica (modificada y simplificada de Verma <i>et al.</i> , 2008a).	12
Tabla 2.1. Quince pruebas de discordancia con 33 variantes para muestras normales univariadas (modificada de Verma <i>et al.</i> , 2008b).	20
Tabla 3.1. Resultados del software UDASYS en el procesamiento de los residuales “studentizados” mediante las pruebas de discordancia univariadas.	32
Tabla 3.2. Resumen de las tres etapas de la metodología estadística aplicada a la base de datos.	33
Tabla 5.1. Resumen de las 103 muestras (30%) seleccionadas en forma aleatoria de la base de datos, para validar y aplicar el nuevo geotermómetro de Na/K (TNKDS08).	39
Tabla 5.2. Valores de la ordenada en el origen y la pendiente calculados en el ajuste de regresión lineal aplicado a las temperaturas estimadas por los geotermómetros y las temperaturas medidas en los pozos geotérmicos.	46

Resumen

Los geotermómetros de Na/K son herramientas de bajo costo comúnmente usadas para inferir la temperatura de fondo durante la exploración y explotación de los sistemas geotérmicos. Sin embargo, se ha observado en estudios prospectivos que estas herramientas pueden proveer predicciones de temperatura inconsistentes (diferentes a las medidas *in-situ* en los pozos productores), debido a problemas de calibración y a errores asociados con la derivación y uso de los geotermómetros. Este problema ha motivado el estudio geoquímico-estadístico de nuevas ecuaciones para reducir las incertidumbres en las predicciones de temperatura.

Con este objetivo, se desarrolló y calibró un nuevo geotermómetro de Na/K a partir de una base de datos geoquímicos mundial de fluidos geotérmicos (*NBDGM*; n=645). Esta base fue creada usando mediciones de temperatura de fondo y composición química de fluidos procedentes de pozos geotérmicos del mundo. La calidad de los datos geoquímicos fue evaluada mediante el balance de cargas (<10%), lo cual permitió seleccionar 380 datos para la calibración del geotermómetro. Estas muestras fueron re-evaluadas mediante la metodología estadística de detección de datos desviados en regresiones lineales (aplicada a la correlación log Na/K y el inverso de la temperatura absoluta), usando un método modificado de Verma y Santoyo (1997).

En este trabajo, se aplicó por primera vez, la detección de datos desviados a través del cálculo de residuales *studentizados* (*studentized*), usando iterativamente la teoría de análisis de muestras univariadas, en lugar de la prueba de discordancia bivariada sugerida por Barnett y Lewis (1994). Aplicando este método se detectaron 38 datos desviados, lo cual permitió definir una estructura final de la *NBDGM* (n=342). A partir de esta base de datos depurada, 103 muestras (30%) fueron seleccionadas aleatoriamente para la validación y comparación. Las 239 muestras restantes (70%) se emplearon para obtener la nueva ecuación del geotermómetro de Na/K.

El nuevo geotermómetro de Na/K está dado por la siguiente ecuación:

$$t^{\circ}C = \frac{876.3(\pm 26.26)}{\log\left(\frac{Na}{K}\right) + 0.8775(\pm 0.0508)} - 273.15$$

en donde los valores entre paréntesis son los errores de los coeficientes; las concentraciones de Na y K están dadas en mg/L o mg/kg. Esta nueva ecuación fue exitosamente validada y aplicada para estimar 103 temperaturas de fondo, las cuales mostraron una mejor concordancia con las temperaturas medidas, que las predicciones obtenidas por todos los geotermómetros de Na/K previamente desarrollados para la industria geotérmica.

Abstract

Cationic geothermometers based on Na/K ratios are normally for inferring the subsurface temperatures of geothermal systems under exploration and exploitation. When these tools are applied, the temperature estimates can be inconsistent due to the associated errors with the use of the geothermometers. Large differences are still observed between the measured and predicted temperatures of the production. Such a problem has motivated several authors to develop new equations to reduce the geothermometer uncertainties. With this objective, a new improved Na/K geothermometer has been calibrated.

A new database was created using downhole measurements of temperature and chemical compositions of fluids discharged by wells from several geothermal fields around the world. A total of 645 samples were compiled. The quality of the chemical data was first evaluated through the calculation of the ion charge balance (<10%), which enabled to select properly data for the calibration of the geothermometer (n=380). These samples were re-evaluated for the detection of outliers in ordinary linear regressions (log Na/K versus 1/T) using a modified method from Verma y Santoyo (1997).

In this work, the outlier detection was recursively examined by calculating the absolute studentized residuals (inferred from preliminary regressions of the data pairs) using the theory of univariate data analysis instead of the discordant test suggested by Barnett and Lewis (1994). After applying this method, 38 outliers were detected, which allowed to define the final structure of the database (n=342). From this database, 103 data samples (30 %) were randomly taken for validation and comparison purposes and the remaining 239 samples (70 %) were employed for deriving the new Na/K geothermometer equation.

The new improved Na/K geothermometer is given by the following equation:

$$t^{\circ}C = \frac{876.3(\pm 26.26)}{\log\left(\frac{Na}{K}\right) + 0.8775(\pm 0.0508)} - 273.15$$

where the numbers in parentheses are the coefficient errors; and *Na* and *K* are concentrations (in mg/L or mg/kg). This new equation was successfully validated and applied to estimate subsurface temperatures in 103 geothermal samples, which showed a much better agreement with the measured well temperatures, than those predictions provided by all the previous *Na/K* geothermometers developed for the geothermal industry.

Introducción

La estimación de las temperaturas de fondo de un sistema geotérmico en fase de exploración es una tarea geoquímica fundamental que ayuda a estimar el potencial geoenergético disponible y evaluar la factibilidad de explotación de estos recursos para la generación de energía eléctrica (Fournier, 1991; Santoyo y Verma, 1993; Arnórsson, 2000a; D'Amore y Arnórsson, 2000; Verma, 2002; Arnórsson *et al.*, 2006; Verma *et al.*, 2006a). Los geotermómetros químicos constituyen la herramienta más económica para estimar las temperaturas de fondo, debido a que emplean la composición química de los fluidos geotérmicos que emergen en manantiales hidrotermales o fumarolas, o que son extraídos de pozos perforados (Benjamin *et al.*, 1983; Nicholson, 1993; Arnórsson *et al.*, 2006).

Entre los geotermómetros químicos se encuentran reportados en la literatura los geotermómetros catiónicos de Na/K, K-Mg, Li-Mg, Na-Li, Na/K-Ca, Na/K, Mg y Na/K-Ca-Mg. Estas herramientas geotermométricas son ecuaciones analíticas fundamentadas empíricamente en bases de datos creadas con mediciones *in-situ* de temperatura y de composición química de fluidos muestreados en pozos o manifestaciones termales (p. ej., Fournier, 1979; Nieva y Nieva, 1987; Verma y Santoyo, 1997). También existe reportado en la literatura un geotermómetro de Na/K calibrado a partir de datos sintéticos (Bayram, 2001). Dentro de los geotermómetros químicos, también se encuentra el geotermómetro basado en el contenido de sílice (SiO₂), el cual ha sido obtenido a partir de experimentos de solubilidad de minerales (p. ej., Pope *et al.*, 1987; Mariner *et al.*, 1993; Fournier y Potter II, 1982), de datos calorimétricos (p. ej., Arnórsson y Stefánsson, 1999) o estudios de interacción agua-roca en condiciones de equilibrio químico y termodinámico (Benjamin *et al.*, 1983; Giggenbach, 1988; Grigsby *et al.*, 1989; D'Amore *et al.*, 1987; D'Amore y Arnórsson, 2000; Zheng *et al.*, 2002).

En general, los geotermómetros se fundamentan teóricamente en los procesos geoquímicos y termodinámicos que dominan en los sistemas geotérmicos (Zheng *et al.*, 2002). Esto es, cuando los fluidos están en el interior del yacimiento, la ocurrencia de procesos geoquímicos de interacción agua-roca dan lugar a que algunos de los componentes químicos residentes en la roca, se particionen favorablemente hacia el fluido durante un tiempo determinado, hasta alcanzar un estado de equilibrio químico (Garrels y Christ, 1965). De este modo, la composición de los fluidos es gobernada por la solubilidad de algunos minerales, la cual a su vez, depende de las condiciones de temperatura y de presión que prevalecen en el yacimiento (Grigsby *et al.*, 1989; D'Amore y Arnórsson, 2000).

La presente tesis se enmarca en el estudio y desarrollo de la geotermometría de Na/K. El geotermómetro de Na/K se basa en las relaciones de intercambio químico entre minerales alcalinos (feldespatos) y los fluidos geotérmicos. La relación Na/K de una

muestra de fluido recolectada en la superficie de un sistema geotérmico puede ser usada para estimar la temperatura de fondo de un yacimiento geotérmico, asumiendo que se cumplen las siguientes premisas: (i) que la concentración de Na y K del fluido haya sido controlada por la transformación de minerales albita a feldespatos potásicos y (ii) que el fluido geotérmico haya alcanzado el estado de equilibrio con estos minerales.

Planteamiento del problema y justificación

Actualmente la industria geotérmica cuenta con una amplia variedad de geotermómetros de Na/K, muchos de los cuales presentan serias limitaciones para predecir las temperaturas de fondo de los sistemas geotérmicos productores. En numerosos estudios geotermoquímicos reportados en la literatura mundial se ha observado que no existen criterios para seleccionar adecuadamente el geotermómetro más apropiado, y parecería que existe un uso arbitrario y tendencioso de estas herramientas hacia la herramienta que predice las temperaturas más altas (Verma *et al.*, 2008a).

Este problema ha originado, en muchas ocasiones, la generación de falsas expectativas, principalmente por la sobreestimación de las temperaturas durante las tareas de prospección de nuevos sitios geotérmicos para la generación de energía eléctrica. Recientemente, se han compilado y evaluado las ecuaciones geotermométricas de Na/K más comúnmente usadas en la industria geotérmica (p. ej., D'Amore y Arnórsson, 2000; Verma, 2002; Verma *et al.*, 2008a); en estos trabajos se considera que la estimación confiable de temperaturas de fondo, se ve afectada significativamente, por algunos factores de error, entre los cuales destacan: (i) los errores de los análisis químicos y de las mediciones de temperatura de fondo en los pozos; (ii) los errores de los coeficientes de regresión de las ecuaciones desarrolladas; (iii) los errores derivados del uso incorrecto de las ecuaciones geotermométricas y de las unidades de concentración de los solutos en éstas; (iv) las condiciones geoquímicas correctas y los intervalos de aplicabilidad de temperatura y concentración de las mismas ecuaciones; (v) la escasez de datos de composición geoquímica en el intervalo de baja y mediana temperatura; (vi) el manejo estadísticamente incorrecto de datos composicionales; y (vii) la presencia de valores desviados o discordantes en las bases de datos usadas para la calibración de los geotermómetros.

Ante este escenario, el desarrollo de la presente investigación es justificable en términos de la obtención de una nueva ecuación del geotermómetro de Na/K, a partir de una base de datos geoquímicos mundial más representativa (*NBDGM*) y una metodología geoquimiométrica, que considera la adaptación de un algoritmo modificado de detección y rechazo de valores desviados (*NDEVD*). Este método se fundamenta en la aplicación de pruebas de discordancia para muestras estadísticas univariadas, en lugar de la metodología para muestras estadísticas bivariadas propuesta por Barnett y Lewis (1994).

Objetivo general

El objetivo general de este trabajo de investigación es recalibrar geoquímica y termodinámicamente el geotermómetro de Na/K, usando la *NBDGM* y técnicas geoquimiométricas y computacionales. Asimismo, definir el intervalo de temperaturas, bajo el cual deba ser confiablemente aplicada la nueva ecuación geotermométrica de Na/K.

Objetivos particulares

- Compilar y actualizar la *NBDGM*, la cual contiene datos de pozos geotérmicos productores, tales como la composición química de los fluidos y la temperatura de fondo medida.
- Depurar la *NBDGM* usando el balance de cargas iónico (*BCI*), como un parámetro que nos permite evaluar semi-cuantitativamente la calidad de los análisis químicos de los fluidos geotérmicos, debido a la ausencia de las incertidumbres de las concentraciones en los análisis químicos.
- Desarrollar dos programas computacionales para analizar estadísticamente la *NBDGM*, aplicando la nueva metodología estadística de datos univariados *NDEVD*.
 - 1) *OYNYL* (Ordinary York New York Linear), software especializado en el análisis de regresión lineal ordinaria y ponderada (York: York, 1969 y New York: Mahon, 1996), aplicable a muestras estadísticas bivariadas.
 - 2) *UDASYS* (Univariate Data Analysis SYStem), programa computacional especializado en la identificación, y en su caso la depuración, de datos discordantes presentes en muestras estadísticas univariadas.
- Generar una nueva ecuación del geotermómetro de Na/K recalibrada, usando el método estadístico de Regresión Lineal Ordinaria (*RLO*) y el 70% restante de los datos seleccionados aleatoriamente de la *NBDGM* depurada.
- Validar y aplicar la nueva ecuación geotermométrica de Na/K usando el 30% de los datos seleccionados en forma aleatoria de la *NBDGM* depurada.
- Comparar las estimaciones de esta nueva ecuación geotermométrica de Na/K con las obtenidas por los geotermómetros de Na/K comúnmente usados en la industria geotérmica.

Estructura de la tesis

El presente trabajo contiene los aspectos más sobresalientes de este proyecto doctoral. Es conveniente mencionar que por sugerencia del comité tutorial, se decidió escribir una tesis en forma resumida y concreta, asumiendo que los detalles de los diferentes subproductos del proyecto se describen en los artículos y resúmenes publicados y aceptados para su publicación, los cuales se anexan en el apéndice de esta tesis. A continuación se describe brevemente la estructura de la tesis. En la introducción, se

expone la importancia de la estimación de las temperaturas de fondo y la aplicación de los geotermómetros de Na/K en la etapa exploratoria de un yacimiento geotérmico, así como el planteamiento del problema, justificación, el objetivo general y los objetivos particulares de este proyecto. El primer capítulo presenta los conceptos más relevantes de los geotermómetros de Na/K, tales como sus fundamentos teóricos, su aplicación en la industria geotérmica y los geotermómetros de Na/K existentes actualmente. El segundo capítulo describe la metodología geoquimiométrica general de desarrollo del nuevo geotermómetro de Na/K. El tercer capítulo presenta los resultados de la nueva metodología estadística de datos univariados *NDEVD* aplicada a la *NBDGM*. El cuarto capítulo presenta la nueva calibración del geotermómetro de Na/K. El quinto capítulo muestra los resultados de la validación, aplicación y análisis comparativo de la ecuación del geotermómetro de Na/K recalibrada. Asimismo, se presentan las conclusiones finales de este trabajo, los trabajos futuros y las referencias. Finalmente, se anexa un apéndice que contiene los siguientes trabajos (excepto los manuscritos en preparación):

a) Trabajos presentados en congresos internacionales:

Santoyo, E., **Díaz-González, L.**, 2008. ORWEBILR a practical computer code for fitting linear calibration curves with replicated measurements using bivariate, weighted and ordinary least-squares regression models. 11th Conference on Chemometrics in Analytical Chemistry, Montpellier, Francia. 30 de Junio al 4 de Julio 2008.

Díaz-González, L., Santoyo, E., 2008. A new precise calibration of the Na/K geothermometer using a world database of geothermal fluids and improved geochemometric techniques. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 72 (12), A215. Abstract. Goldschmidt 2008, Vancouver, Canadá. 13 al 18 de julio del 2008.

b) Manuscritos publicados en revistas arbitradas:

Verma, S.P., **Díaz-González, L.**, Sánchez-Upton, P., Santoyo, E., 2006. OYNYL: A new Computer Program for Ordinary, York, and New York least-Squares linear regressions: *WSEAS Transactions on Environment and Development*, 2 (8), 997-1002.

c) Manuscritos publicados en revistas incluidas en el *Science Citation Index (SCI)*:

Verma, S.P, Quiroz-Ruiz, A., **Díaz-González, L.**, 2008. Critical values for 33 discordancy test variants for outliers in normal samples up to sizes 1000, and applications in quality control in Earth Sciences. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*: 25(1), 82-96.

d) Manuscritos aceptados en revistas incluidas en el *SCI*:

Díaz-González, L., Santoyo, E., Reyes-Reyes, J., 2008. Tres nuevos geotermómetros mejorados de Na/K usando herramientas computacionales y geoquimiométricas: aplicación a la predicción de temperaturas de sistemas geotérmicos. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* (en prensa).

Verma, S.P, Díaz-González, L., González-Ramírez, R., 2008. Relative Efficiency of Single-Outlier Discordancy Tests for processing Geochemical Data on Reference Materials. *Geostandards and Geoanalytical Research* (en prensa).

e) Manuscritos enviados a revistas incluidas en el *SCI* :

Verma, S.P, **Díaz-González, L.**, 2008. UDASY: A new computer program for identifying and automatically eliminating discordant outliers in experimental data of sizes up to 1000, and application in quality control in Earth Sciences. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* (enviado: 25 de septiembre del 2008).

f) Manuscritos en preparación:

Santoyo, E., **Díaz-González, L.**, ORWEBILR a practical computer code for fitting linear calibration curves with replicated measurements using bivariate, weighted and ordinary least-squares regression models.

Santoyo, E., **Díaz-González, L.**, A new precise calibration of the Na/K geothermometer using a world database of geothermal fluids and improved geochemometric techniques.

González-Ramírez, R., **Díaz-González, L.**, Verma, S.P., Eficiencia relativa de quince pruebas de discordancia aplicadas al procesamiento de datos geoquímicos en materiales de referencia.

Capítulo 1

Geotermómetros de Na/K

Introducción

En este capítulo se presenta una revisión de los conceptos fundamentales de los geotermómetros de Na/K, tales como: (i) sus conceptos teóricos (geoquímicos y termodinámicos); (ii) su aplicación en la exploración y explotación geotérmica; y (iii) una breve reseña al estado del arte sobre el desarrollo y evolución de esta herramienta geotermométrica.

1.1. Fundamentos geoquímicos y termodinámicos del geotermómetro de Na/K

El fundamento teórico de los geotermómetros de Na/K se basa en los procesos geoquímicos (de interacción fluido-roca) y termodinámicos (de equilibrio químico) que dominan en los sistemas geotérmicos activos. Estos sistemas, principalmente aquellos de mediana y alta entalpía (>200°C), presentan una fuerte dependencia entre la temperatura y variación de la relación Na/K de sus fluidos (Arnórsson y Stefánsson, 1999; Arnórsson, 2000b; Stefánsson y Arnórsson, 2000). Esto se debe esencialmente al intercambio iónico de los cationes (Na-K) entre los feldespatos alcalinos, generalmente presentes en procesos de interacción roca-fluido. En este contexto, se debe señalar que los fundamentos teóricos asumen que los feldespatos alcalinos son minerales puros, los cuales es poco probable que se encuentren disponibles en la naturaleza.

Los conceptos de equilibrio mineral-soluto junto con estudios experimentales de interacción roca-fluido han constituido la base fundamental para el desarrollo de los geotermómetros de solutos. Estudios experimentales de interacción roca-fluido con muestras de feldespatos en condiciones de alta presión y temperatura fueron realizados

por Orville (1963), Hemley (1967), Potter *et al.* (1982) y Bowers *et al.* (1984). Los resultados obtenidos en estos trabajos mostraron que la cinética de reacción del intercambio de Na y K entre feldespatos alcalinos y soluciones ocurre muy lentamente a temperaturas <300°C.

Chiodini *et al.* (1991), Arnórsson (2000b) y Stefánsson y Arnórsson (2000) reportan en estudios termodinámicos realizados para evaluar el estado de saturación de feldespatos de albita y microclina, que ambos minerales presentan estructuras cristalinas ordenadas con respecto a Al-Si, y que su proceso de intercambio iónico puede ser confiablemente evaluado a través de la siguiente reacción de disolución de minerales albita y feldespato potásico:



La constante termodinámica de esta reacción está dada por la siguiente ecuación:

$$K_{eq} = \frac{[\text{KAlSi}_3\text{O}_8][\text{Na}^+]}{[\text{NaAlSi}_3\text{O}_8][\text{K}^+]} \quad (1.2)$$

en donde los corchetes denotan las actividades de las especies que participan en la reacción. Se asume generalmente que las fases sólidas KAlSi_3O_8 y $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ son minerales puros, cuya actividad iónica es igual a la unidad. Considerando lo anterior, la constante de equilibrio K_{eq} (Ec. 1.2) se puede aproximar mediante la siguiente ecuación:

$$K_{eq} \approx \frac{[\text{Na}^+]}{[\text{K}^+]} \quad (1.3)$$

Termodinámicamente, la variación de la constante de equilibrio con respecto a la temperatura está dada por una forma integrada de la ecuación de van't Hoff, la cual se puede expresar de la siguiente forma:

$$\log K_{eq} = \frac{\Delta H^\circ}{2.303RT} + C \quad (1.4)$$

en donde ΔH° es la entalpía de la reacción, T es la temperatura en Kelvin, R es la constante de gases y C es la constante de integración. Sustituyendo el valor de la constante de equilibrio K_{eq} y separando el término del inverso de la temperatura absoluta, tenemos la siguiente ecuación:

$$\log \frac{[\text{Na}^+]}{[\text{K}^+]} = \frac{\Delta H^\circ}{2.303R} \cdot \frac{1}{T_k} + C \quad (1.5)$$

Considerando que generalmente la entalpía de la reacción cambia muy poco con la temperatura en el intervalo 0-300°C (Fournier, 1991), la Ec.1.5 adquiere la forma de una ecuación lineal ($y=a+bx$), en donde la ordenada a y la pendiente b adoptan los valores de C y de $\frac{\Delta H^\circ}{2.303R}$, respectivamente. Esto es, las variables $\log\left(\frac{Na}{K}\right)$ y $\frac{1}{T_k}$ se relacionan linealmente mediante la ecuación:

$$\log\left(\frac{Na}{K}\right) = a + b \cdot \frac{1}{T_k} \quad (1.6)$$

Despejando la temperatura en grados Celsius, obtenemos la ecuación clásica del geotermómetro de Na/K.

$$t^\circ C = \frac{b}{\log\left(\frac{Na}{K}\right) + a} - 273.15 \quad (1.7)$$

En la Fig. 1.1 se presenta el comportamiento gráfico de la Ec. 1.6, en donde podemos observar una tendencia lineal entre las variables: $\log\left(\frac{Na}{K}\right)$ y $\frac{1}{T_k}$. Los datos graficados corresponden a la base de datos geoquímicos *BDGM* (n=112) usados para validar tres nuevas ecuaciones geotermométricas obtenidas previamente como parte de una calibración inicial del geotermómetro de Na/K (Díaz-González *et al.*, 2008, consultar apéndice de esta tesis).

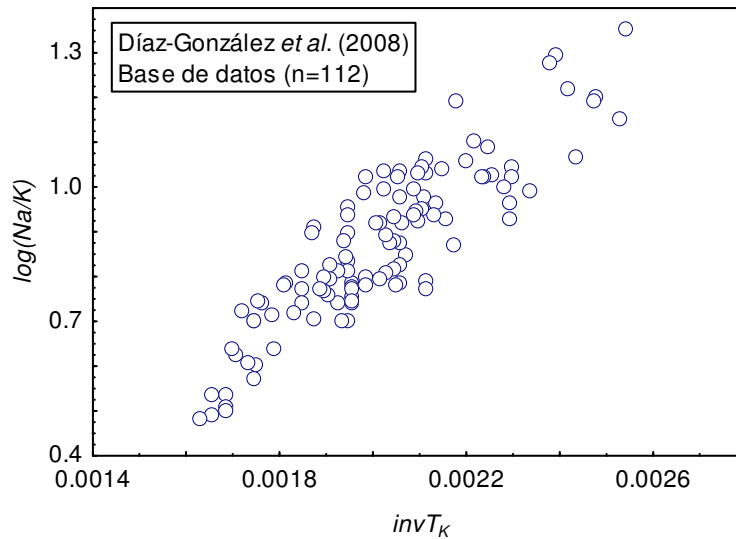


Fig. 1.1. Comportamiento lineal creciente entre el $\log(Na/K)$ y el inverso de la temperatura absoluta ($invT_k$). Los datos fueron tomados de la base de datos geoquímicos de Díaz-González *et al.* (2008).

El comportamiento gráfico de la Ec. 1.7 es también presentado en la Fig. 1.2, en donde se graficaron las variables $t_m^{\circ C}$ y $\log(Na/K)$. En esta gráfica podemos observar una curva decreciente en la distribución gráfica de los datos.

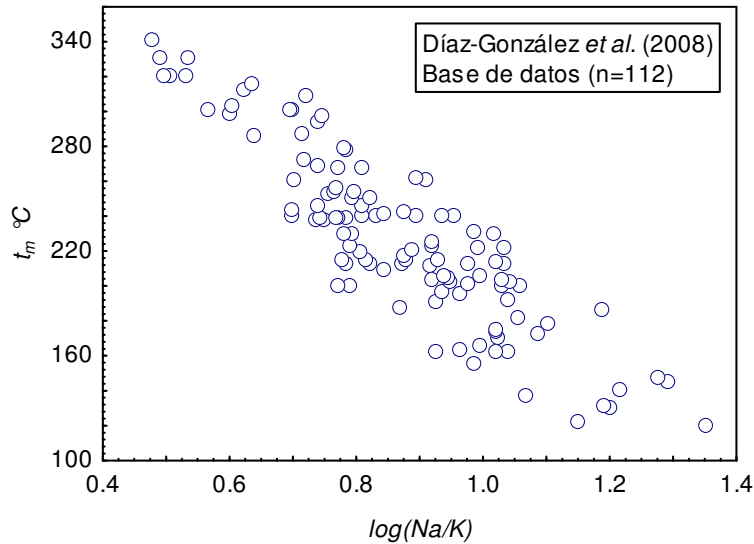


Fig. 1.2. Comportamiento lineal decreciente de la temperatura $t_m^{\circ C}$ y el $\log(Na/K)$; datos tomados de la base de datos geoquímicos de Díaz-González *et al.* (2008).

1.2. Uso de los geotermómetros de Na/K en la industria geotérmica

La estimación de las temperaturas de fondo constituye una tarea geocientífica de gran importancia en la exploración de sistemas geotérmicos. La determinación de este parámetro fisicoquímico es un objetivo que forma parte integral de una metodología constituida por estudios geológicos, geoquímicos y geofísicos (Verma, 1985; Verma *et al.*, 1990; Verma y Rodríguez-González, 1997; Verma y Andaverde, 1996, 2007). Asimismo, esta herramienta geoquímica puede ser usada en las etapas de explotación de un sistema geotérmico, debido a que las estimaciones de temperatura ayudan a evaluar el potencial térmico disponible de un yacimiento, conocer las trayectorias probables del fluido y recarga del sistema geotérmico productor. Así como también, estas herramientas permiten monitorear los cambios que sufre el sistema al extraer los fluidos, lo cual es importante para definir las políticas adecuadas de explotación (Arnórsson *et al.*, 1983).

El geotermómetro de Na/K ha presentado ventajas en la estimación de las temperaturas de fondo con respecto a las características que ofrecen otros geotermómetros (como el de SiO_2 , por ejemplo), ante la presencia de procesos de mezcla de fluidos, re-equilibrio químico y de pérdidas de vapor (Arnórsson, 1985; Pope *et al.*,

1987; Verma, 2000a, 2000b). Esto se debe a que se basa en relaciones iónicas y no en concentraciones de una sola especie química (Verma *et al.*, 2008a). Guidi (1990) estudió el efecto de la complejación iónica en los geotermómetros catiónicos K^2/Mg , $Ca^{1/2}/Na$, $Ca^{1/2}/K$ y Na/K , asumiendo la existencia de un equilibrio químico entre el fluido y los minerales involucrados (p.ej., albita, feldespato potásico, illita y clorita) en la interacción agua-roca. El resultado de dicho estudio destacó que el geotermómetro de Na/K es el menos afectado por los procesos de complejación iónica, a bajas concentraciones de Cl en los fluidos geotérmicos.

Estas características geoquímicas permiten que el geotermómetro de Na/K provea una mayor confiabilidad en las estimaciones de las temperaturas de fondo. Sin embargo, es importante citar que la aplicación de este geotermómetro podría ser afectada por reacciones de intercambio iónico con minerales arcillosos, procesos de enriquecimiento de algunos cationes o por la falta de equilibrio en la interacción agua-roca presentes en los sistemas geotérmicos (D'Amore *et al.*, 1987; Verma *et al.*, 2008a).

En general, se ha observado históricamente en la literatura geotérmica especializada que los geotermómetros de Na/K proveen temperaturas más confiables y consistentes en estudios de exploración y explotación (Verma *et al.*, 2008).

1.3. Geotermómetros de Na/K reportados en la literatura

Díaz-González *et al.*, 2008 presenta un análisis detallado de cada uno de los geotermómetros de Na/K reportados actualmente en la literatura. A continuación, en la Tabla 1.1 se presenta un resumen de estas herramientas.

Tabla 1.1 Geotermómetros de Na/K desarrollados para la exploración y explotación geotérmica (modificada y simplificada de Verma *et al.*, 2008a)

Referencia	Expresión (t °C) *	Clave **
Fournier y Truesdell, 1973	$\{777 / (\log(\text{Na} / \text{K})) + 0.700\} - 273.15$	TNKFT73
Truesdell, 1976	$\{855.6 / (\log(\text{Na} / \text{K}) + 0.8573)\} - 273.15$	TNKT76
Fournier, 1979	$\{1217(\pm 93.9) / (\log(\text{Na} / \text{K}) + 1.483(\pm 0.2076))\} - 273.15$	TNKF79
Tonani, 1980	$\{833 / (\log(\text{Na} / \text{K}) + 0.780)\} - 273.15$	TNKT80
Arnórsson-1, 1983	$\{933 / (\log(\text{Na} / \text{K}) + 0.993)\} - 273.15$	TNK1A83
Arnórsson-2, 1983	$\{1319 / (\log(\text{Na} / \text{K}) + 1.699)\} - 273.15$	TNK2A83
Nieva-Nieva, 1987	$\{1178 / (\log([\text{Na}] / [\text{K}]) + 1.239)\} - 273.15$	TNKNN87
Giggenbach, 1988	$\{1390 / (\log(\text{Na} / \text{K}) + 1.75)\} - 273.15$	TNKG88
Verma y Santoyo, 1997	$\{1289(\pm 76) / (\log(\text{Na} / \text{K}) + 1.615(\pm 0.179))\} - 273.15$	TNKVS97
Arnórsson, 2000	$733.6 - 770.551(\log([\text{Na}] / [\text{K}])) + 378.189(\log([\text{Na}] / [\text{K}]))^2 - 95.753(\log([\text{Na}] / [\text{K}]))^3 + 9.544(\log([\text{Na}] / [\text{K}]))^4$	TNKA00
Can, 2002	$\{1052 / (1 + e^{(1.714(\log(\text{Na} / \text{K}) + 0.252)})\} + 76$	TNKC02
Díaz-González <i>et al.</i> , 2008	$\{883 / (\log(\text{Na} / \text{K}) + 0.908)\} - 273.15$	TNK1DSR08
Díaz-González <i>et al.</i> , 2008	$(1273.2 * (\tanh(-0.4144 * \log(\text{Na} / \text{K}) - 0.5642)) + 1156.9)$	TNK2DSR08
Díaz-González <i>et al.</i> , 2008	$\{883(\pm 15) / (\log(\text{Na} / \text{K}) + 0.894(\pm 0.032))\} - 273.15$	TNK3DSR08

*Las unidades de concentraciones de Na y K, citadas entre paréntesis están en mg/kg y aquellas entre corchetes en unidades molares. ** Condiciones de aplicabilidad: (i) TNKT76, citado en Henley *et al.* (1984) y aplicable al intervalo de temperaturas de 100-275°C; (ii) TNKF79, aplicable a temperaturas >150°C; (iii) TNK1A83, aplicable a temperaturas de 25-250°C; (iv) TNK2A83, aplicable a temperaturas de 250-350°C; (v) TNKNN87, aplicable a fluidos geotérmicos con TMEQ>8.0, %Mg≤3.5 y temperaturas >125°C, donde TMEQ= Na+K+Ca+Mg; (vi) TNKVS97, aplicable a temperatura de 80-350°C; (vii) TNKA00, aplicable a fluidos geotérmicos de baja o moderada salinidad y temperaturas en el intervalo de 0-350°C; (viii) TNKC02, fue calibrado con temperaturas de 100-350°C; y, (ix) TNK1DSR08, TNK2DSR08, TNK3DSR08 fueron calibrados con temperaturas de 30-350°C.

Capítulo 2

Metodología geoquimiométrica para el desarrollo del nuevo geotermómetro de Na/K

Introducción

En el presente capítulo se presenta la metodología geoquimiométrica general usada para la nueva calibración del geotermómetro de Na/K. En forma detallada, en este capítulo se abordarán los temas: compilación y actualización de la base de datos *NBDGM*, desarrollo de programas computacionales y depuración geoquímica de la *NBDGM*. Asimismo, se explicará la metodología estadística aplicada a la *NBDGM* basada en el algoritmo de detección de datos desviados *NDEVD*.

2.1. Diagrama de la metodología geoquimiométrica general

La metodología geoquimiométrica general propuesta y desarrollada para la recalibración del geotermómetro de Na/K consta de seis fases: (i) compilación y actualización de la base de datos *NBDGM*, la cual incluye entre otras variables, la composición química de fluidos geotérmicos y la temperatura de fondo medida en pozos productores; (ii) desarrollo de dos programas computacionales (*OYNYL* y *UDASYS*), para los análisis de regresión y la detección-rechazo de datos desviados en la *NBDGM*; (iii) depuración geoquímica de la *NBDGM* mediante el cálculo del balance de cargas iónico *BCI*, a fin de evaluar la calidad de los análisis químicos de los fluidos geotérmicos; (iv) depuración estadística de la

NBDGM mediante la aplicación iterativa de los programas *OYNYL-UDASYS*, fundamentada en la nueva metodología estadística de datos univariados *NDEVD*; (v) recalibración del geotermómetro de Na/K usando el 70% restante de los datos seleccionados en forma aleatoria de la *NBDGM* depurada y la aplicación del método estadístico basado en la regresión lineal ordinaria; y, (vi) validación y aplicación de la nueva ecuación del geotermómetro de Na/K, usando el 30% de los datos seleccionados en forma aleatoria de la *NBDGM* depurada. En la Fig. 2.1 se presenta un diagrama de flujo que permite apreciar en forma esquemática y simplificada la metodología desarrollada en este trabajo de tesis doctoral.

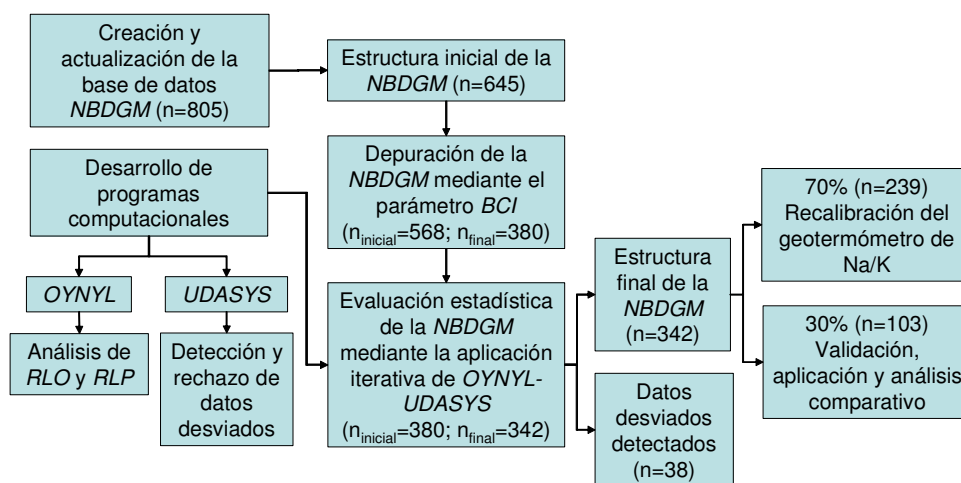


Fig. 2.1. Metodología general usada para la recalibración del geotermómetro de Na/K.

2.2. Base de datos (*NBDGM*)

La creación y actualización de *NBDGM* fue una actividad fundamental en la metodología de este trabajo. *NBDGM* contiene datos geoquímicos derivados de mediciones de campo y laboratorio reportados en artículos publicados en revistas arbitradas y memorias de congresos internacionales con arbitraje. Ante la amplia disponibilidad de datos geoquímicos reportados en la literatura geotérmica, se estableció como primer criterio de selección, compilar datos de campo referentes a pozos geotérmicos productores, para los cuales se disponía al menos la temperatura medida de fondo y la composición química de sus fluidos.

La *NBDGM* fue compilada en el software comercial Statistica (Statsoft, Inc., 2003) debido a que es un paquete integrado con herramientas estadísticas con la capacidad de procesar grandes cantidades de datos. El formato de *NBDGM* consta de 96 columnas por 805 renglones. Cada renglón contiene datos referentes a un pozo geotérmico (*PG*), tales como: nombre del pozo, campo geotérmico, localidad, país, fecha de muestreo, localización del sitio geotérmico y coordenadas (en unidades UTM, cuando se disponía de

esta información), temperatura de descarga, temperatura de fondo medida (en °C), profundidad, presión, pH, alcalinidad, conductividad eléctrica, entalpías de producción (kJ/kg), composición de los principales componentes presentes en los fluidos (p.ej., Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Li⁺, F⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻, NO₃⁻ y SiO₂), composición de la fase gaseosa (p.ej., H₂, He, Ar, N₂, CH₄, CO₂, H₂S, NH₃ y Rn; solo en los casos en que se reportaban estos datos).

En la *NBDGM* se compiló adicionalmente la concentración de sólidos disueltos totales, la suma de cationes y aniones, cálculo del *BCI* y las referencias bibliográficas de donde fueron obtenidos los datos. En algunos casos, también se compilaron otras variables, tales como: método analítico usado, tipo de roca y sistema geotérmico. Los datos geoquímicos de los fluidos fueron inicialmente compilados en las unidades de concentración originalmente reportadas en la fuente bibliográfica; por ejemplo, los datos pueden estar reportados en unidades de masa/volumen (mg/L o µg/L), unidades de peso equivalente (meq/L o µeq/L) y con mayor frecuencia en unidades de masa/masa (mg/kg). Posteriormente, se determinó manejar todos los aniones y cationes en unidades de masa/volumen (mg/L), de tal manera que aquellos datos reportados en otras unidades, fueron cuidadosamente convertidos a estas unidades, usando los factores de conversión sugeridos por Nicholson (1993).

La *NBDGM* inicialmente compilada incluía muestras de fluidos geotérmicos con temperaturas de descarga y muestras de fluidos de cuencas sedimentarias asociadas con pozos petroleros. Estos datos se eliminaron y con ello se efectuó la primera depuración de la *NBDGM*. El resultado de este análisis puede apreciarse en la Fig. 2.2, en donde se observan algunas series de datos con temperaturas de descarga de pozos geotérmicos (denotados por símbolos círculos rellenos) y otras más que corresponden a cuencas sedimentarias asociadas con pozos petroleros (referidos con símbolos cuadrados rellenos). Es evidente que la mayoría de las muestras inicialmente compiladas corresponden a temperaturas de fondo de pozos geotérmicos (representados por símbolos sin rellenar).

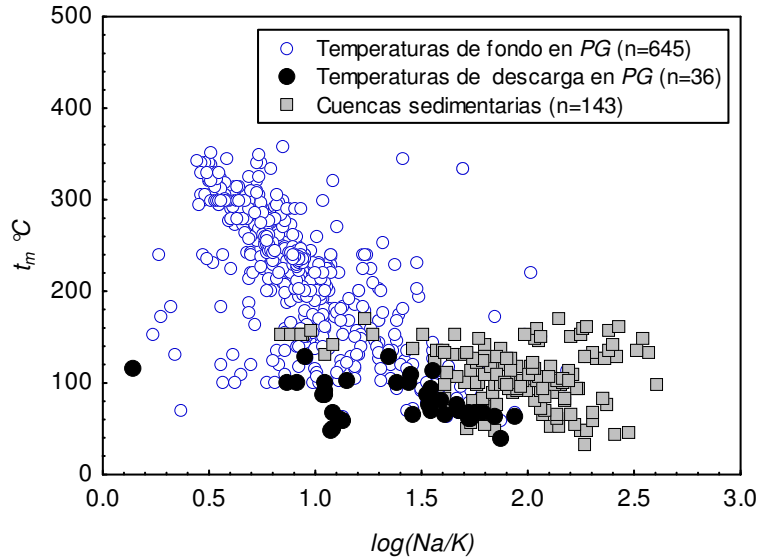


Fig. 2.2. Nueva base de datos geoquímicos inicialmente compilada (PG: pozos geotérmicos).

2.3. Desarrollo de programas computacionales

Los programas computacionales desarrollados en esta tesis fueron realizados usando la plataforma del lenguaje de programación Java y el entorno de desarrollo integrado *eclipse* (The Eclipse Foundation, 2008). Asimismo, se usaron las siguientes librerías de software libre: (i) *JCKKit* (Elmer, 2004) para generar las gráficas de las regresiones lineales en *OYNYL*; (ii) *Windowsbuilder Pro* (Instantiations, Inc., 2008) para desarrollar la interfaz gráfica (diseño de las ventanas, menús, tablas, etc.); (iii) *JExcelApi* (SourceForge, Inc., 2008) y *POI* (The Apache Software Foundation, 2007) para leer y escribir archivos en formato de Excel; y, (iv) *JDataGrid* (Brothersoft, 2008) para mostrar el archivo de entrada y los resultados en un formato de hoja de cálculo.

El desarrollo de programas computacionales fue esencial en la metodología de este proyecto, debido a que se diseñaron dos herramientas geoquimométricas requeridas tanto en la depuración de *NBDGM* de valores desviados, como en la recalibración del geotermómetro de Na/K. A continuación se describirá la funcionalidad de cada uno de estos dos programas por separado y posteriormente se explicará la forma en como fueron aplicados en la evaluación estadística de *NBDGM*.

2.3.1. *OYNYL (Ordinary York New York Linear)*

OYNYL es un nuevo software especializado desarrollado en este proyecto doctoral, para realizar análisis de regresión lineal ordinaria (*RLO*) y ponderada (*RLP*) (*York*: York, 1969 y *New York*: Mahon, 1996). Además de considerar estos algoritmos de regresión, la capacidad numérica de *OYNYL* (Verma *et al.*, 2006b), también incluye: (i) el cálculo del coeficiente de correlación lineal r (Verma, 2005); (ii) el método de detección y rechazo de valores desviados (*DEV*D, Díaz-González *et al.*, 2008) propuesto por Barnett y Lewis

(1994). El algoritmo *DEVD* se fundamenta en la aplicación de la prueba de discordancia *t-student* para regresiones lineales; y, (iii) la estimación de la probabilidad de no correlación $P_c(r;n)$ entre dos variables, mediante el modelo estadístico propuesto por Bevington y Robinson (2003). Es importante destacar que estas dos últimas opciones son válidas únicamente para muestras $n \leq 100$. Esta limitación se debe a que actualmente no se encuentran reportados en la literatura valores críticos para muestras bivariadas de mayor tamaño ($n > 100$). *OYNYL* fue desarrollado para procesar muestras estadísticas bivariadas, como es el caso del geotermómetro de Na/K, donde la variables: dependiente, y_i ($\log \text{Na/K}$) e independiente, x_i ($\text{inv}T_K$), se correlacionan linealmente, con base en los fundamentos termodinámicos del geotermómetro de Na/K (Ec. 1.6), a través de una ecuación del tipo:

$$y_i = a(\pm s_a) + b(\pm s_b) \cdot x_i \quad (2.1)$$

donde a , s_a , b y s_b , representan la ordenada, el error de la ordenada, la pendiente y el error de la pendiente, respectivamente. En el caso particular de calibración instrumental, x_i y y_i representan la concentración del estándar o material de referencia y la señal o la respuesta del instrumento para el dato i^{esimo} , respectivamente. El valor de y_i calculado para el mismo valor de x_i , se obtiene al aplicar la ecuación de regresión (2.1) y se representa por \hat{y}_i . De forma tal, que aplicando la ecuación $\varepsilon_i = y_i - \hat{y}_i$ se calculan los residuales simples (en la dirección y) del dato original (x_i, y_i) con respecto a la línea de regresión. Los valores de residuales generalmente deben mostrar una distribución Gaussiana o normal (Verma, 2005). Barnett y Lewis (1994) proponen el parámetro estadístico *residuales studentizados (RS)* (en inglés: *studentized residuals*). Este parámetro se calcula considerando la varianza de los residuales simples ε_i , a través de la siguiente ecuación:

$$e_i = \varepsilon_i / \left\{ s \sqrt{\left[(1 - 1/n) - (x_i - \bar{x})^2 / \sum_1^n (x_i - \bar{x})^2 \right]} \right\} \quad (2.2)$$

donde, $s = \sqrt{\sum_1^n \varepsilon_i^2 / (n - 2)}$. Posteriormente, se obtienen los valores absolutos $|e_i|$ de los *RS* y se ordenan en forma ascendente. El valor máximo de los *RS* ($\max |e_i|$), se compara con el valor crítico tabulado a un determinado nivel de confianza (99% para este trabajo). Se considera que un dato es desviado cuando el valor $\max |e_i|$ es mayor que el valor crítico. *OYNYL* aplica el algoritmo *DEVD* a muestras bivariadas $n \leq 100$ datos, debido a la limitación de no disponer valores críticos para muestras más grandes.

En la Fig. 2.3 se presenta un diagrama de flujo que muestra de manera general, la funcionalidad de *OYNYL*, con aplicación directa a la muestra estadística bivariada $\log(Na/K)$ e $invT_K$, como parte de la metodología geoquimiométrica aplicada a la *NBDGM*.

Inicialmente, el programa lee un archivo de entrada en formato de Excel y realiza una validación de los datos, la cual consiste en buscar errores, tales como: plantilla de datos incompleta, caracteres tipo cadena incluidos en valores numéricos, valores negativos de las incertidumbres (desviación estándar o desviación estándar relativa *DSR*) y valores de la *DSR* mayores a 100%. Si el archivo contiene alguno de estos errores, se muestran en un cuadro de diálogo y el usuario debe corregir los errores modificando el archivo de entrada.

En caso de que no haya errores en el archivo, se activan las opciones correspondientes para que el usuario elija el tipo de regresión que desea aplicar a sus datos. Se debe elegir una opción en el menú "*Regression Analysis*": (i) *RLO*; (ii) *RLP* "*York Method*" o "*New York Method*"; o, (iii) la opción predeterminada "*Default process*". Esta última opción aplica *RLO*, *RLP* o ambas, dependiendo de los datos en el archivo de entrada; es decir, si el archivo contiene las incertidumbres de las variables dependiente e independiente aplicará *RLP*, de lo contrario aplicará solo *RLO*.

Cuando la muestra bivariada es menor o igual a 100 datos ($n \leq 100$), se aplica en forma iterativa el algoritmo *DEVD*. Este algoritmo identifica, y en su caso, elimina un solo valor discordante por cada iteración. El proceso iterativo se detiene cuando el valor $\max|e_i|$ (ver Ec. 2.2) es menor o igual que el valor crítico (Barnett and Lewis, 1994); es decir, cuando ya no hay valores desviados.

Los parámetros de regresión calculados (antes y después de la detección de valores desviados) se presentan en la pantalla al igual que la(s) gráfica(s) correspondiente(s).

Si la muestra bivariada es de mayor tamaño ($n > 100$), como es el caso de este trabajo de tesis, no podemos aplicar el algoritmo *DEVD* a la *NBDGM*, debido a la falta de disponibilidad de valores críticos (Quinto, 2004). Es por ello, que se propuso emplear por primera vez, una metodología estadísticamente válida para depurar la *NBDGM* de datos desviados, la cual consiste en calcular los *RS* (Ec. 2.2), a partir del ajuste lineal obtenido de las variables dependiente e independiente. A continuación se explica a detalle esta metodología.

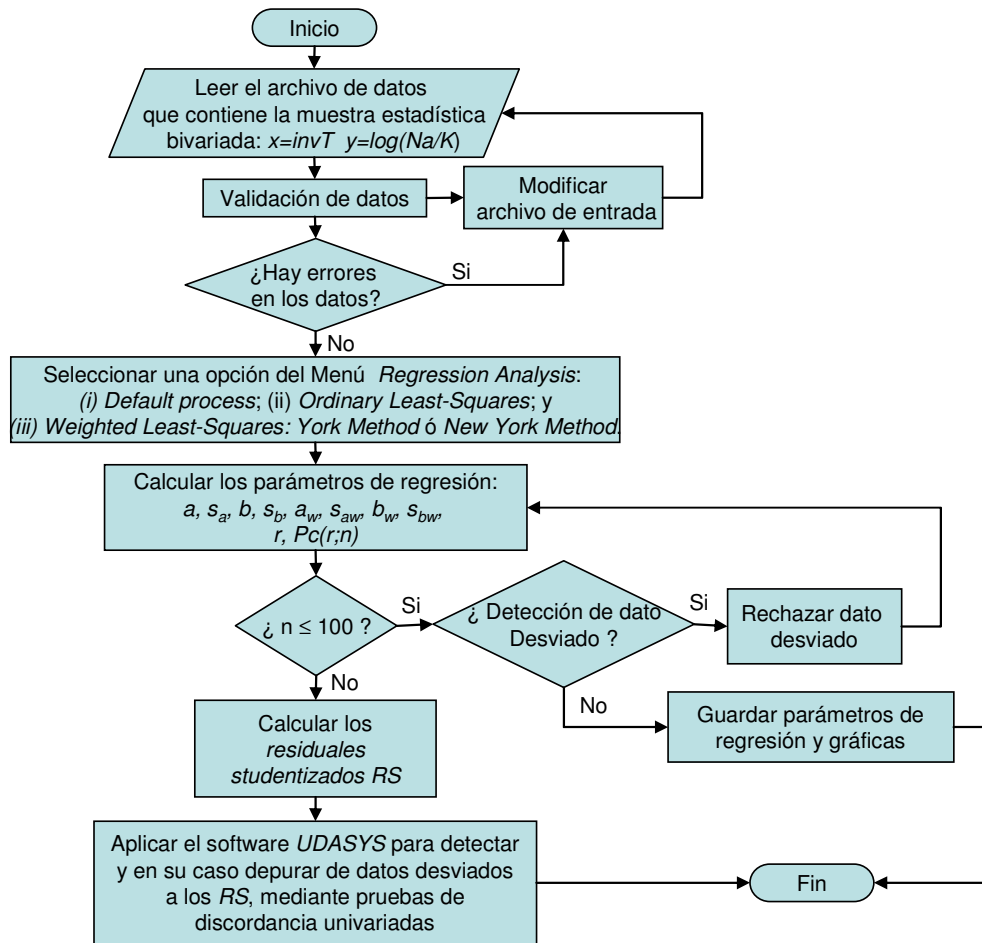


Fig. 2.3. Diagrama de flujo general del funcionamiento del programa computacional OYNYL, con aplicación directa en el procesamiento de la nueva base de datos geoquímicos.

La detección de valores desviados en muestras univariadas considera la aplicación de 33 variantes de pruebas de discordancia, debido a que se dispone de valores críticos suficientes para procesar muestras de hasta 1000 datos (Verma *et al.*, 2008b). Recientemente, se han generado valores críticos para $n \leq 30,000$ (Verma y Quiroz-Ruiz, 2008). Con la finalidad de aplicar esta metodología estadística en esta investigación, se desarrolló un nuevo programa computacional, para procesar muestras univariadas de $n \leq 1000$, en este caso derivadas de cálculos de *RS* de la *NBDGM*. Este programa será brevemente descrito a continuación.

2.3.2. UDASYS (Univariate Data Analysis System)

UDASYS es un software especializado desarrollado para la identificación, y en su caso la depuración, de datos desviados en muestras estadísticas univariadas, mediante la aplicación de pruebas de discordancia. Un dato desviado (“*outlier*”) se define como una observación dentro de un conjunto de observaciones que “parece inconsistente”, con

respecto al resto del grupo y que debería rechazarse por no pertenecer a la población, antes de calcular las medidas de tendencia central y de dispersión (Verma, 2005).

UDASYS al igual que el software OYNYL, lee un archivo de datos en formato de Excel y de la misma forma, valida el tipo de datos contenidos en este archivo. Si existen errores en los datos, se presentan en un cuadro de diálogo y el usuario debe corregirlos modificando el archivo de entrada. En caso de que el archivo no presente errores se activa el menú “*Statistical analysis*” y el usuario puede elegir una de las siguientes opciones: (i) “*Default process*”, esta opción se encarga de aplicar todas las pruebas de discordancia (n=33 variantes); (ii) “*Single-outlier tests*”, esta opción aplica las pruebas de discordancia (n=13 variantes) que evalúan un solo dato en una iteración; y, (iii) “*Multiple-outlier tests*”, esta opción permite aplicar las pruebas de discordancia (n=20 variantes) que evalúan dos o más valores discordantes por iteración. Cabe señalar, que la aplicabilidad de una prueba de discordancia depende de dos factores: (i) que la muestra estadística univariada cumpla con el número mínimo de datos que requiere la prueba; y, (ii) que se disponga de valores críticos para el tamaño de la muestra (ver Tabla 2.1).

Una vez procesado el archivo de datos, se generan dos tipos de reportes: “*Report Data Summary*” y “*Report Test Summary*”. El primero contiene el nombre de la muestra univariada, tamaño inicial de la muestra, media aritmética inicial, desviación estándar inicial, número de datos desviados identificados y el porcentaje de datos desviados. Con respecto a la muestra depurada, se reporta el número de datos final, valor mínimo y máximo, la media, la desviación estándar, los límites de confianza y la desviación estándar relativa. Mientras que el segundo reporte, además del nombre de la muestra univariada, grupo y número de datos inicial, contiene información sobre la eficiencia de la metodología estadística, esto es, el número de pruebas de discordancia aplicadas y el nombre de las pruebas que fueron eficientes en la detección de datos desviados.

Se asume que $x_{(1)}, x_{(2)}, x_{(3)}, \dots, x_{(n-2)}, x_{(n-1)}, x_{(n)}$ es un arreglo ordenado de los datos experimentales de la muestra estadística univariada; en donde, n es el número de observaciones, $x_{(1)}$ es la observación más pequeña y $x_{(n)}$ la más grande. Las pruebas de discordancia nos permiten evaluar estadísticamente si los valores extremos, tales como: $x_{(1)}, x_{(n)}, x_{(2)}, x_{(n-1)}$ o una combinación de éstos, son identificados como datos desviados.

En el contexto del desarrollo del nuevo geotermómetro, se considera que los RS constituyen una muestra univariada que podría presentar datos desviados. Estos deben ser identificados y rechazados mediante la aplicación de las pruebas de discordancia, con el propósito de obtener una distribución Gaussiana o “normal” (es decir, una distribución simétrica tipo campana). En la Tabla 2.1 se presentan las 33 variantes de las pruebas de discordancia que se programaron en este software UDASYS.

Tabla 2.1. Quince pruebas de discordancia con 33 variantes para muestras normales univariadas (modificada de Verma *et al*, 2008b).

Clave de la prueba *	Valor(es) probado(s)	Estadístico de la prueba	Significado de la prueba	Condiciones de la aplicabilidad de la prueba		
				$n_{\min} - n_{\max}$		
				Verma <i>et al.</i> (2008b)	Verma y Quiroz-Ruíz (2008)	
N1	Más alto	$x_{(n)}$	$TN1_{(u)} = (x_{(n)} - \bar{x}) / s$	Mayor que	3 – 1000	3 – 30 000
	Más bajo	$x_{(1)}$	$TN1_{(l)} = (\bar{x} - x_{(1)}) / s$	Mayor que	3 – 1000	3 – 30 000
N2 (dos colas)	Extremo	$x_{(n)}$ o $x_{(1)}$	$TN2 = \text{Max} : \{ (x_{(n)} - \bar{x}) / s, (\bar{x} - x_{(1)}) / s \}$	Mayor que	3 – 1000	3 – 30 000
	k=2 Más alto	$x_{(n)}, x_{(n-1)}$	$TN3_{(2u)} = (x_{(n)} + x_{(n-1)} - 2\bar{x}) / s$	Mayor que	5 – 1000	5 – 30 000
N3	k=3 Más alto	$x_{(n)}, x_{(n-1)}, x_{(n-2)}$	$TN3_{(3u)} = (x_{(n)} + x_{(n-1)} + x_{(n-2)} - 3\bar{x}) / s$	Mayor que	7 – 1000	7 – 30 000
	k=4 Más alto	$x_{(n)}, x_{(n-1)}, x_{(n-2)}, x_{(n-3)}, x_{(n-3)}$	$TN3_{(4u)} = (x_{(n)} + x_{(n-1)} + x_{(n-2)} + x_{(n-3)} - 4\bar{x}) / s$	Mayor que	9 – 1000	9 – 30 000
	k=2 Más bajo	$x_{(1)}, x_{(2)}$	$TN3_{(2l)} = (2\bar{x} - x_{(1)} - x_{(2)}) / s$	Mayor que	5 – 1000	5 – 30 000
	k=3 Más bajo	$x_{(1)}, x_{(2)}, x_{(3)}$	$TN3_{(3l)} = (3\bar{x} - x_{(1)} - x_{(2)} - x_{(3)}) / s$	Mayor que	7 – 1000	7 – 30 000
	k=4 Más bajo	$x_{(1)}, x_{(2)}, x_{(3)}, x_{(4)}$	$TN3_{(4l)} = (4\bar{x} - x_{(1)} - x_{(2)} - x_{(3)} - x_{(4)}) / s$	Mayor que	9 – 1000	9 – 30 000
	k=1 Más alto	$x_{(n)}$	$TN4_{(1u)} = S_{(n)}^2 / S^2$	Menor que	3 – 1000	3 – 30 000
N4	k=2 Más alto	$x_{(n)}, x_{(n-1)}$	$TN4_{(2u)} = S_{(n),(n-1)}^2 / S^2$	Menor que	4 – 1000	4 – 30 000
	k=3 Más alto	$x_{(n)}, x_{(n-1)}, x_{(n-2)}$	$TN4_{(3u)} = S_{(n),(n-1),(n-2)}^2 / S^2$	Menor que	6 – 1000	6 – 30 000
	k=4 Más alto	$x_{(n)}, x_{(n-1)}, x_{(n-2)}, x_{(n-3)}$	$TN4_{(4u)} = S_{(n),(n-1),(n-2),(n-3)}^2 / S^2$	Menor que	8 – 1000	8 – 30 000

Tabla 2.1. (continuación) Quince pruebas de discordancia con 33 variantes para muestras normales univariadas (modificada de Verma *et al*, 2008b).

Clave de la prueba *	Valor(es) probado(s)	Estadístico de la prueba	Significado de la prueba	Condiciones de la aplicabilidad de la prueba		
				$n_{\min} - n_{\max}$	Verma y Quiroz-Ruiz (2008)	
N4 (cont.)	k=1 Más bajo	$x_{(1)}$	$TN4_{(1)} = S_{(1)}^2 / S^2$	Menor que	3 – 1000	3 – 30 000
	k=2 Más bajo	$x_{(1)}, x_{(2)}$	$TN4_{(2)} = S_{(1),(2)}^2 / S^2$	Menor que	4 – 1000	3 – 30 000
	k=3 Más bajo	$x_{(1)}, x_{(2)}, x_{(3)}$	$TN4_{(3)} = S_{(1),(2),(3)}^2 / S^2$	Menor que	6 – 1000	3 – 30 000
	k=4 Más bajo	$x_{(1)}, x_{(2)}, x_{(3)}, x_{(4)}$	$TN4_{(4)} = S_{(1),(2),(3),(4)}^2 / S^2$	Menor que	8 – 1000	3 – 30 000
N5	k=2 Más alto– Más bajo	$x_{(n)}, x_{(1)}$	$TN5_{(ul)} = S_{(n),(1)}^2 / S^2$	Menor que	4 – 1000	3 – 30 000
N6	k=2 Más alto– Más bajo	$x_{(n)}, x_{(1)}$	$TN6_{(ul)} = (x_{(n)} - x_{(1)}) / s$	Mayor que	3 – 1000	3 – 30 000
N7 (r_{10})	Más alto	$x_{(n)}$	$TN7 = (x_{(n)} - x_{(n-1)}) / (x_{(n)} - x_{(1)})$	Mayor que	3 – 1000	3 – 30 000
N8 (dos colas)	Extremo	$x_{(n)}$ o $x_{(1)}$	$TN8 = Max:$	Mayor que	4 – 1000	3 – 30 000
			$\{(x_{(n)} - x_{(n-1)}) / (x_{(n)} - x_{(1)}), (x_{(2)} - x_{(1)}) / (x_{(n)} - x_{(1)})\}$			
N9 (r_{11})	Más alto	$x_{(n)}$	$TN9_{(u)} = (x_{(n)} - x_{(n-1)}) / (x_{(n)} - x_{(2)})$	Mayor que	4 – 1000	3 – 30 000
	Más bajo	$x_{(1)}$	$TN9_{(l)} = (x_{(2)} - x_{(1)}) / (x_{(n-1)} - x_{(1)})$	Mayor que	4 – 1000	3 – 30 000
N10 (r_{12})	Más alto	$x_{(n)}$	$TN10_u = (x_{(n)} - x_{(n-1)}) / (x_{(n)} - x_{(3)})$	Mayor que	5 – 1000	3 – 30 000
	Más bajo	$x_{(1)}$	$TN10_l = (x_{(2)} - x_{(1)}) / (x_{(n-2)} - x_{(1)})$	Mayor que	5 – 1000	3 – 30 000
N11 (r_{20})	Par más alto	$x_{(n)}, x_{(n-1)}$	$TN11_{up} = (x_{(n)} - x_{(n-2)}) / (x_{(n)} - x_{(1)})$	Mayor que	4 – 1000	3 – 30 000
	Par más bajo	$x_{(1)}, x_{(2)}$	$TN11_{lp} = (x_{(3)} - x_{(1)}) / (x_{(n)} - x_{(1)})$	Mayor que	4 – 1000	3 – 30 000

Tabla 2.1. (continuación) Quince pruebas de discordancia con 33 variantes para muestras normales univariadas (modificada de Verma *et al.*, 2008b).

Clave de la prueba *	Valor(es) probado(s)	Estadístico de la prueba	Significado de la prueba	Condiciones de la aplicabilidad de la prueba		
				$n_{\min} - n_{\max}$ Verma <i>et al.</i> (2008b)	Verma y Quiroz-Ruiz (2008)	
N12 (r_{21})	Par más alto	$x_{(n)}, x_{(n-1)}$	$TN12_{up} = (x_{(n)} - x_{(n-2)}) / (x_{(n)} - x_{(2)})$	Mayor que	5 – 1000	3 – 30 000
	Par más bajo	$x_{(1)}, x_{(2)}$	$TN12_{lp} = (x_{(3)} - x_{(1)}) / (x_{(n-1)} - x_{(1)})$	Mayor que	5 – 1000	3 – 30 000
N13 (r_{22})	Par más alto	$x_{(n)}, x_{(n-1)}$	$TN13_{up} = (x_{(n)} - x_{(n-2)}) / (x_{(n)} - x_{(3)})$	Mayor que	6 – 1000	3 – 30 000
	Par más bajo	$x_{(1)}, x_{(2)}$	$TN13_{lp} = (x_{(3)} - x_{(1)}) / (x_{(n-2)} - x_{(1)})$	Mayor que	6 – 1000	3 – 30 000
N14	Extremo	$x_{(n)}$ o $x_{(1)}$	$TN14 = \left[\frac{n^{1/2} \left\{ \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^3 \right\}}{\left\{ \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \right\}^{3/2}} \right]$	Mayor que	5 – 1000	3 – 30 000
N15	Extremo	$x_{(n)}$ o $x_{(1)}$	$TN15 = \left[\frac{n \left\{ \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^4 \right\}}{\left\{ \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \right\}^2} \right]$	Mayor que	5 – 1000	3 – 30 000

* Las claves de las pruebas series N están dadas según Barnett y Lewis (1994). Mientras que las claves de las pruebas series r de las pruebas Dixon están dadas según Dixon (1951). Las pruebas N14 y N15 son pruebas de *skewness* (coeficiente de asimetría, sesgo de la muestra o tercer momento) y *kurtosis* (medida del exceso, curtosis de la muestra o cuarto momento), respectivamente. Los símbolos para las pruebas estadísticas $TN1_{(u)}$, $TN1_{(l)}$, $TN2$, etc. han sido propuestas por Verma (2005) y usadas por Verma y Quiroz-Ruiz (2006a, b),

Verma *et al.* (2008b) y, Verma y Quiroz-Ruiz (2008). Los subíndices (u) , (l) , $(2u)$ y $(2l)$ corresponden a la observación más alta (*upper*), la observación más baja, al par de observaciones más altas y al par de observaciones más bajas, respectivamente.

** Aunque los cálculos de la mayoría de los estadísticos de las prueba son fáciles de entender, los estadísticos de tipo "reduced sum of squares"/"total sum of squares", como, $S_{(n)}^2 / S^2$ para la prueba N4-k=1, propuesta por Grubbs (1950, 1969), requieren una explicación. Para un arreglo ordenado $x_{(1)}, x_{(2)}, x_{(3)}, \dots, x_{(n-2)}, x_{(n-1)}, x_{(n)}$, el término S^2 se calcula con todos los datos, como $S^2 = \sum_{i=1}^n (x_{(i)} - \bar{x})^2$, donde \bar{x} es la media aritmética ($\bar{x} = \sum_{i=1}^n x_{(i)} / n$), mientras que $S_{(n)}^2$ con los (n-1) datos restantes $x_{(1)}, x_{(2)}, x_{(3)}, \dots, x_{(n-2)}, x_{(n-1)}$, eliminando el valor bajo prueba $x_{(n)}$ (ver el subíndice (n) en la simbología $S_{(n)}^2$), se calcula como: $S_{(n)}^2 = \sum_{i=1}^{n-1} (x_{(i)} - \bar{x}_n)^2$ donde $\bar{x}_n = \sum_{i=1}^{n-1} x_{(i)} / (n-1)$. Los otros estadísticos tipo $S_{(n)}^2 / S^2$ como, por ejemplo $S_{(1)}^2 / S^2$ o $S_{(n),(n-1)}^2 / S^2$ se calculan de manera similar. Para más detalles consultar Verma (2005).

En el trabajo de Verma *et al.* (2008b), desarrollado como subproducto de esta investigación, se reportaron nuevos valores críticos que permitieron extender la

aplicabilidad (hasta $n = 1000$) en todas las pruebas de discordancia. Los valores críticos se simularon para n_{\min} (1)100(5)200(10)500(20)1000, esto es: (i) para $n \leq 100$ se simularon en forma consecutiva; (ii) para el intervalo $100 < n \leq 200$ se simularon de 5 en 5; (iii) para los valores $200 < n \leq 500$ se generaron de 10 en 10; y, (iv) para el intervalo $500 < n \leq 1000$ se simularon los valores críticos de 20 en 20. Por tanto, se desarrollaron 140 ecuaciones de interpolación aplicando redes neuronales artificiales para los niveles de significancia $\alpha = 0.30, 0.20, 0.10, 0.05, 0.02, 0.01$ y 0.005 (Tablas A42-A60; suplementos electrónicos disponibles en <http://satori.geociencias.unam.mx>). Con base en estos resultados fue posible la aplicación de las pruebas de discordancia a la *NBDGM* ($n=380$), dado que estos valores críticos y las ecuaciones de interpolación fueron integrados al software *UDASYS*.

Finalmente, la validación y aplicación de *UDASYS* se realizó mediante el procesamiento de una extensa base de datos geoquímicos (26,050 filas por 100 columnas), de 34 materiales de referencia geológica (*MRG*), para la calibración de métodos cualitativos y cuantitativos químicos de *MRG* (González-Ramírez, 2008). Los resultados de este proceso de validación y aplicación de *UDASYS* permitieron la evaluación de la eficiencia relativa de 9 pruebas de discordancia sencillas con 13 variantes, aplicando la metodología estadística sugerida por Verma (1997) y Velasco *et al.* (2000). Este análisis estadístico muestra que la eficiencia relativa de las pruebas de discordancia sencillas, obedecen el siguiente orden decreciente: $N15 > N4 \approx N1 > N14 > N10 > N9 \approx N2 > N8 > N7$ (Verma *et al.*, 2008c).

2.4. Depuración geoquímica de la *NBDGM* a través del Balance de Cargas Iónico (*BCI*)

La calidad de los datos químicos compilados en la *NBDGM* fue parcialmente evaluada mediante el cálculo del parámetro *BCI* (Nicholson, 1993). Sin embargo, se reconoce que este parámetro debe tomarse con precaución ya que una mejor evaluación de la calidad de estos datos, debería de obtenerse mediante la determinación de los errores individuales en los análisis químicos (Verma, 2002, 2005), rutina que desafortunadamente no ha sido aún adoptada por la comunidad geotérmica mundial. Dada esta situación, el cálculo del *BCI* nos permite evaluar de manera semi-cuantitativa la calidad de los datos experimentales, empleando la siguiente ecuación:

$$BCI = \left| \frac{\left(\sum \text{aniones} - \sum \text{cationes} \right)}{\left(\sum \text{aniones} + \sum \text{cationes} \right)} \right| * 100 \quad (2.3)$$

en donde los valores de $\sum \text{aniones}$ y $\sum \text{cationes}$ están dados en unidades Meq/L. El parámetro geoquímico *BCI* fue calculado únicamente en 568 series de datos de la *NBDGM*, debido a que en muchos trabajos no se reportó la composición química

completa del fluido (aniones y cationes). En la Fig. 2.4 y Fig. 2.5 se presentan dos gráficas con las 568 series de datos, la primera corresponde al $\log(\text{Na}/\text{K})$ versus $\text{inv}T_K$ y la segunda corresponde a la T_m °C versus el $\log(\text{Na}/\text{K})$.

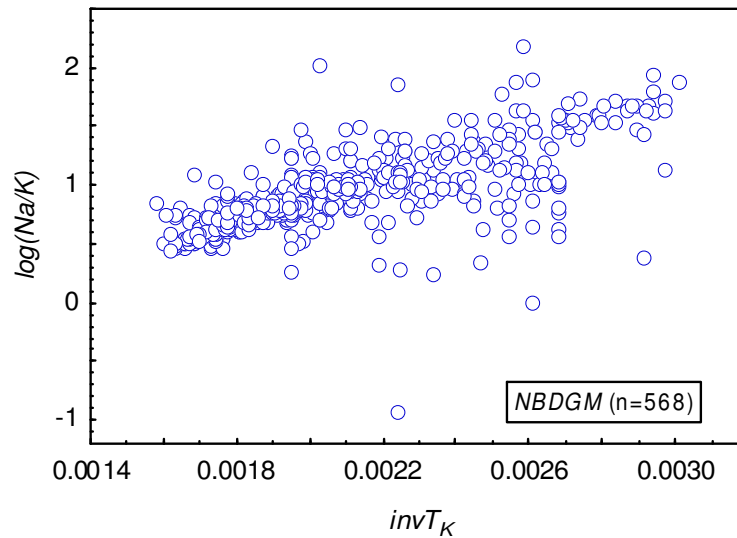


Fig. 2.4. Comportamiento gráfico del $\log(\text{Na}/\text{K})$ y el inverso de la temperatura absoluta de las muestras (n=568) compiladas con su composición completa (aniones y cationes) en las que fue posible calcular el balance de cargas iónico

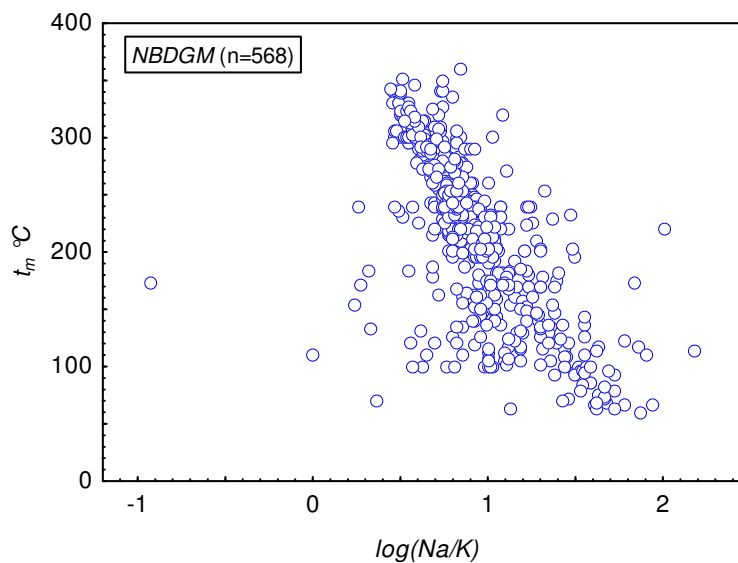


Fig. 2.5. Comportamiento gráfico de la temperatura t_m °C y el $\log(\text{Na}/\text{K})$ de las muestras (n=568) compiladas con su composición completa (aniones y cationes) requerida para el cálculo del balance de cargas iónico.

En la Fig. 2.6 se muestra un histograma de la muestra estadística univariada conformada por los valores del balance de cargas iónico calculado a las 568 series de datos de *NBDGM*, compilados con una composición completa de iones.

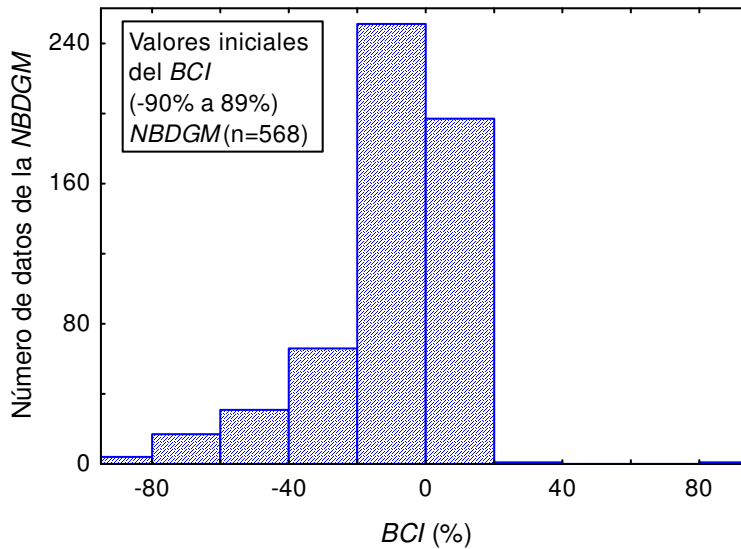


Fig. 2.6. Histograma de los valores del balance de cargas iónico calculado a la base de datos (n=568) y distribuidos en el intervalo -90% a 89%.

Como se puede observar en la Fig. 2.6, los valores de *BCI* se encuentran distribuidos en el intervalo -90% a 89%. Atendiendo a estos valores, se determinó en forma arbitraria eliminar las muestras con *BCI* entre -10% y +10%. Después de la aplicación de este criterio quedaron 380 muestras en la *NBDGM*, las cuales se presentan en un histograma en la Fig. 2.7.

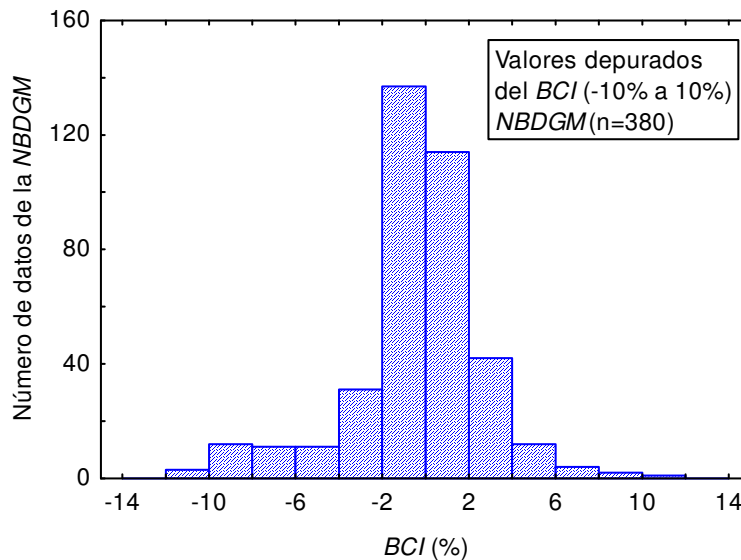


Fig. 2.7. Histograma con los valores del balance de cargas iónico distribuidos en el intervalo -10% a 10% de la base de datos (n=380)

Esta nueva versión de la *NBDGM* ($n=380$) fue evaluada aplicando una nueva metodología estadística, basada en el algoritmo detección de datos desviados *NDEVD*.

2.5. Evaluación estadística de la *NBDGM* mediante el algoritmo detección de datos desviados *NDEVD*

En esta tesis se propone y se aplica una nueva metodología estadísticamente válida para detectar y en su caso depurar de datos desviados a una muestra estadística bivariada $n \geq 100$, que tenga una alta probabilidad de correlación. Tal es el caso del geotermómetro de Na/K, en donde participan las *variables dependiente* y_i (logaritmo base 10 de la relación Na/K) e *independiente* x_i (inverso de la temperatura absoluta). A continuación en la Fig. 2.8 se presenta un diagrama de flujo que describe en forma general, la aplicación de esta nueva metodología estadística a la *NBDGM* ($n=380$). Los resultados obtenidos en este proceso serán presentados en el siguiente capítulo.

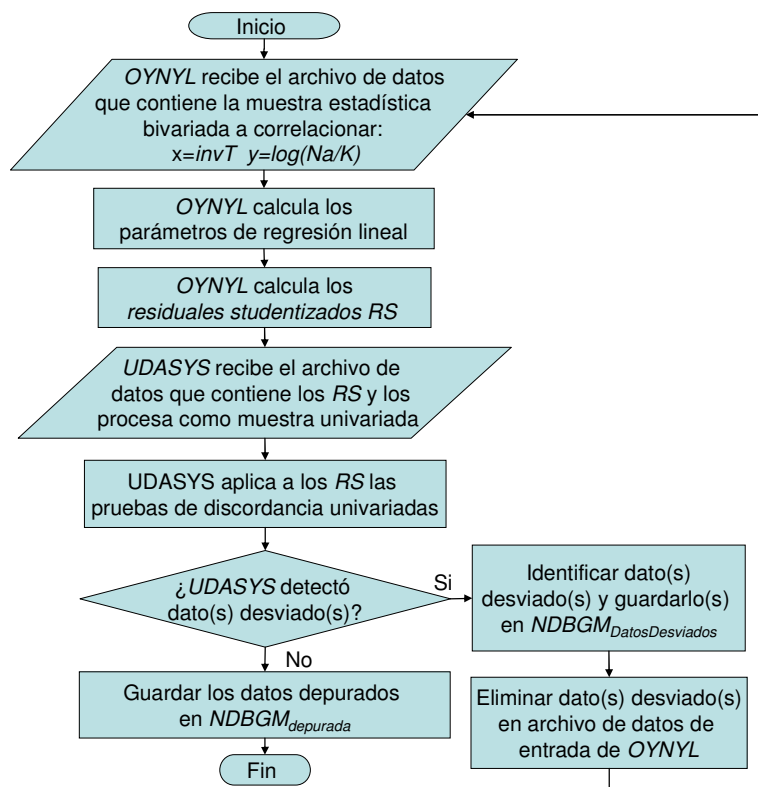


Fig. 2.8. Diagrama de flujo de la metodología estadística aplicada a la base de datos ($n=380$) combinando los programas computacionales: *OYNYL* y *UDASYS*.

Capítulo 3

Resultados de la aplicación de la metodología estadística a la *NBDGM*

Introducción

En este capítulo se presentan los resultados del análisis estadístico de la *NBDGM*. Esta nueva metodología estadística se fundamenta en el algoritmo de detección y rechazo de valores desviados *NDEVD*, usando pruebas de discordancia univariadas. Este análisis es un proceso recurrente, basado en la combinación de las herramientas computacionales *OYNYL* y *UDASYS*, desarrolladas en esta tesis doctoral con el propósito de procesar la *NBDGM* para la recalibración del geotermómetro de Na/K. La *NBDGM* (n=380) requirió aplicar tres veces la metodología estadística para ser depurada completamente. En adelante, se usará la palabra “etapa” para referir a cada una de estas tres aplicaciones recurrentes de la metodología a la *NBDGM*.

3.1. Correlación lineal aplicando el programa computacional *OYNYL*

De acuerdo a la Fig. 2.8, el primer paso de la metodología estadística consistió en correlacionar linealmente la muestra bivariada: $x = \ln T$, $y = \log(Na/K)$, usando el software *OYNYL*. En las imágenes (a-c) de la Fig. 3.1 se presentan los resultados del análisis de regresión, de las tres etapas de la metodología estadística aplicada a la *NBDGM*.

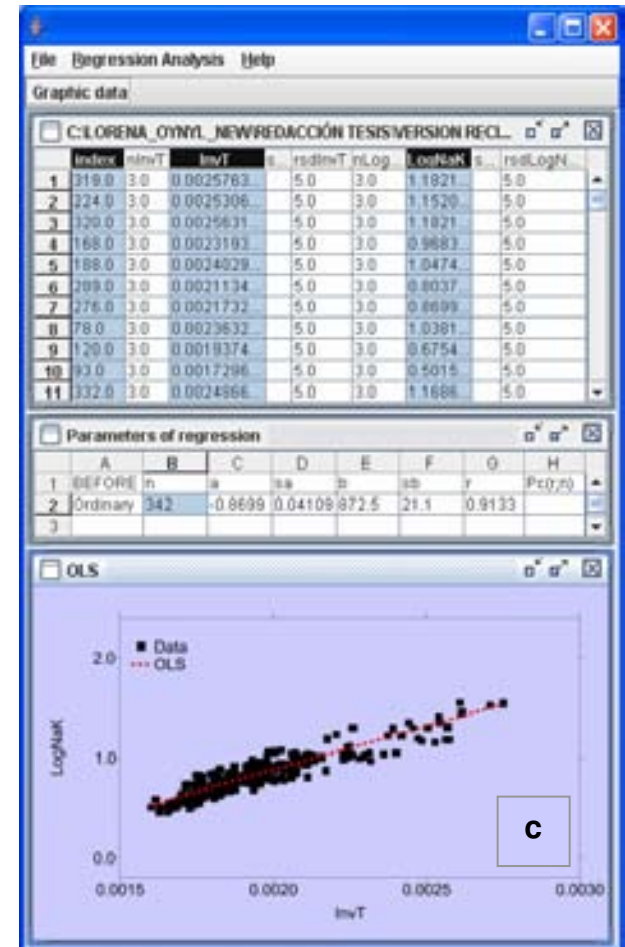
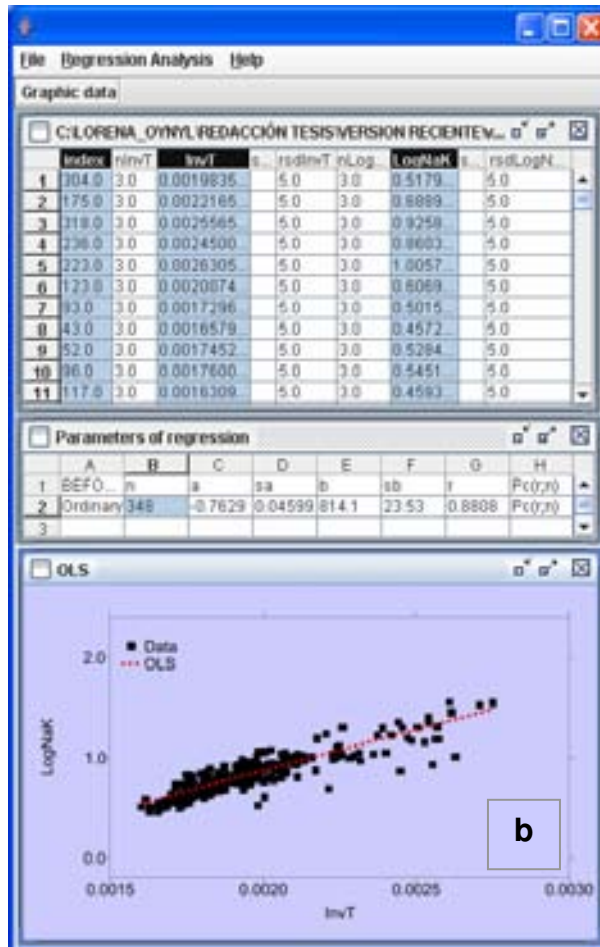
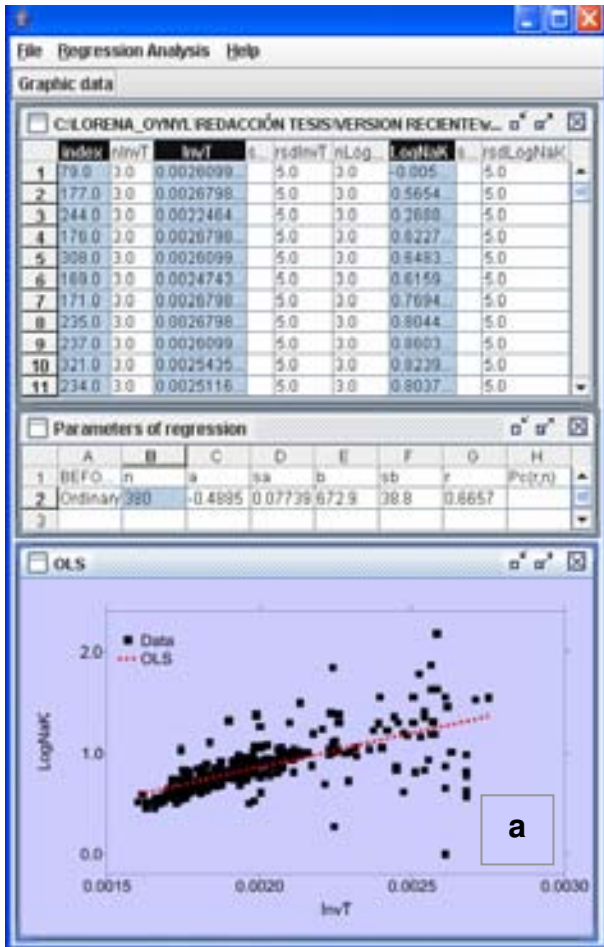


Fig. 3.1. Resultados obtenidos por el programa computacional OYNYL en las tres etapas de la metodología estadística aplicada a la base de datos.

En la Fig. 3.1 se presentan tres pantallas (a-c), cada una de ellas se divide en tres módulos de salida principales. El primer módulo corresponde al archivo de datos de entrada, el cual consta de 9 columnas: (1) el identificador de cada fila; (2) el número de mediciones de la variable x ; (3) los datos de la variable $x = invT$; (4) el error de la variable x ; (5) la desviación estándar relativa de la variable x , en caso de que se desconozca el error; (6) el número de mediciones de la variable y ; (7) los datos de la variable $y = \log NaK$; (8) el error de la variable y ; (9) la desviación estándar relativa de la variable y . El segundo módulo de salida corresponde al reporte de parámetros de regresión calculados por *OYNYL*, tales como: el número de datos (n) de la regresión, el intercepto (a), el error del intercepto (s_a), la pendiente (b), el error de la pendiente (s_b), el coeficiente de correlación lineal (r) y la probabilidad de no correlación $P_c(r;n)$ cuando la muestra bivariada es $n \leq 100$ (Bevington y Robinson, 2003). Finalmente, en el tercer módulo de salida se presenta la gráfica obtenida por *OYNYL* al correlacionar los datos $\log(Na/K)$ e $invT$.

Cada una de las pantallas presentadas en las imágenes (a-c) de la Fig. 3.1 corresponde a los resultados del análisis de regresión, de cada una de las tres etapas de la metodología estadística aplicada a la *NBDGM*. En la etapa 1 (Fig. 3.1a), se presenta la *NBDGM* con 380 datos, en donde se puede observar una correlación lineal muy baja ($r = 0.6657$) en los datos del $invT_k$ y el $\log(Na/K)$. En la etapa 2, la *NBDGM* ($n=348$) presenta una mejor correlación lineal (Fig. 3.1b). Finalmente, en la etapa 3 (Fig. 3.1c) se muestra la versión final de la *NBDGM* ($n=342$), en donde se observa un coeficiente de correlación lineal mayor ($r = 0.9133$).

3.2. Aplicación de pruebas de discordancia usando el programa computacional *UDASYS*

De acuerdo a la Fig. 2.8, los resultados de regresión lineal de la primera etapa se usaron para calcular los residuales *studentizados RS*. Estos fueron a su vez procesados como una muestra univariada por el software *UDASYS*, aplicando pruebas de discordancia, con la finalidad de detectar y en su caso rechazar datos desviados en la *NBDGM*. El procedimiento se repite en cada una de las etapas de la metodología estadística, en un proceso recurrente. En general, la Fig. 3.1 refleja el resultado de toda la metodología estadística aplicada a la *NBDGM*, debido que permite observar el comportamiento gráfico de la *BDGM* inicial y final.

En las gráficas (a-e) de la Fig. 3.2 se presentan los histogramas de los *RS*, calculados a partir de los parámetros de regresión lineal generados por *OYNYL*, en las tres etapas de la metodología estadística aplicada a la *NBDGM*. Las Figs. 3.2a-b corresponden a la primera etapa, mientras que las Figs. 3.2c-d presentan los *RS* de la segunda etapa.

Finalmente, en la Fig. 3.2e se muestra la distribución final de la *NBDGM* ($n=342$) depurada.

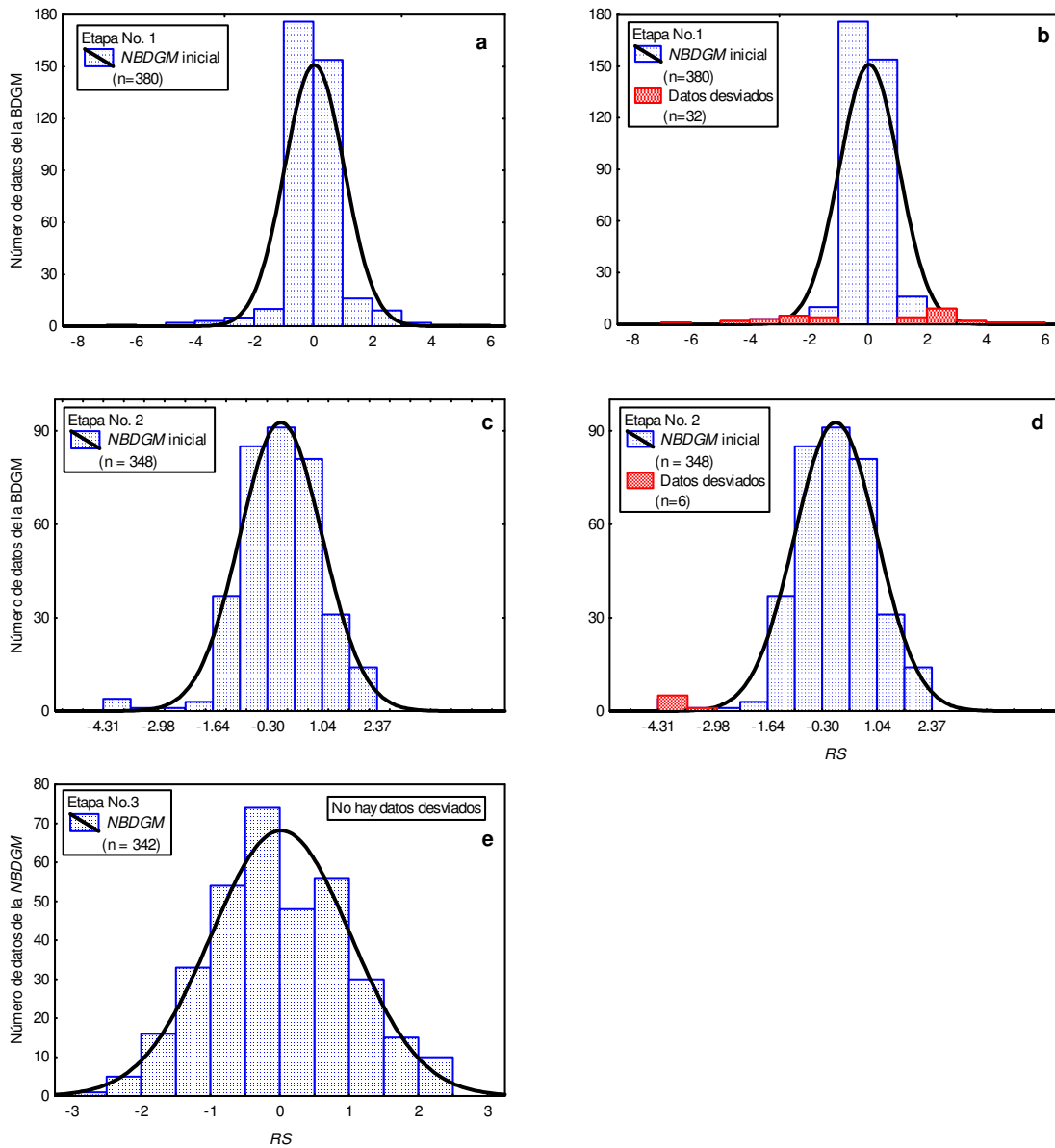


Fig. 3.2. Histogramas de los residuales “*studentizados*” (studentized) calculados a partir de los parámetros de regresión lineal obtenidos por el programa OYNYL, en el procesamiento de la base de datos.

Los valores de *RS* mostrados en la Fig. 3.2, fueron procesados como una muestra univariada con el software *UDASYS*, mediante las 33 variantes de pruebas de discordancia a un nivel de confianza del 99%. Cada prueba se aplicó de manera iterativa a la distribución inicial de los *RS* ($n=380$).

Los reportes generados por *UDASYS* indicaron que 26 variantes de pruebas de discordancia fueron eficientes en la detección de datos desviados, en los *RS* calculados

en la primera etapa (Fig. 3.2a) de esta metodología estadística. En la Tabla 3.1A se presentan los detalles de este análisis estadístico, señalando las 26 pruebas de discordancia que resultaron eficientes, el número de iteraciones que realizó cada prueba y los valores detectados como datos desviados por cada una de las pruebas en la primera etapa de la metodología.

Una vez identificados los datos desviados, el criterio de eliminación fue rechazar o eliminar cualquier dato discordante que hubiera sido detectado al menos por una prueba. Aplicando este criterio, en la primera etapa de la metodología estadística se detectaron 32 datos desviados (Tabla 3.1A). En la Fig. 3.2b se presenta un histograma con la distribución inicial de los RS ($n=380$) y los valores detectados como datos desviados ($n=32$). En esta figura se observa que los valores desviados se ubican en los extremos de la distribución. Estos datos discordantes fueron rechazados de la $NBDGM$, de acuerdo a la metodología representada en la Fig. 2.8.

La muestra bivariada $\log(Na/K)$ e $invT$ depurada de 32 datos desviados, fue reprocesada nuevamente por el software $OYNYL$ (Fig. 3.1b), obteniendo en este análisis nuevos parámetros de regresión lineal y con ello, nuevos valores de RS . En el histograma (c) de la Fig. 3.2 se presentan los valores de RS de la segunda etapa. $UDASYS$ procesó estos RS como una muestra estadística univariada. Los resultados de este análisis indicaron que solo 10 variantes de pruebas de discordancia fueron eficientes detectando 6 datos desviados. Los detalles de este análisis se presentan en la Tabla 3.1B, en donde se muestran las pruebas de discordancia que resultaron eficientes y los datos detectados como valores discordantes en la segunda etapa. En el histograma (d) de la Fig. 3.2 se puede apreciar que estos datos desviados se encuentran ubicados en el límite inferior de la distribución de RS ($n=348$).

Una vez identificados y eliminados los datos discordantes de la muestra bivariada, ésta nuevamente fue procesada por el software $OYNYL$ para calcular nuevos parámetros de regresión lineal. En la Fig. 3.1c se presentan los resultados del análisis de regresión lineal obtenidos por $OYNYL$ en esta tercera etapa de la metodología. Con estos parámetros de regresión, se calcularon nuevos valores de RS , los cuales se presentan en el histograma (e) de la Fig. 3.2. $UDASYS$ procesó la muestra univariada de RS mediante las pruebas de discordancia y finalmente en esta etapa, ya no se detectaron datos desviados. De esta manera, se terminó el proceso recurrente de la metodología estadística basada en el algoritmo $NDEVD$ aplicada a la $NBDGM$ (Fig. 2.8).

La $NBDGM$ inicial ($n=380$) requirió de la aplicación de tres etapas de la metodología estadística. En total se detectaron 38 datos desviados, obteniéndose así una versión depurada de la $NBDGM$ con 342 datos. En la Tabla 3.1 se presentan detalles de este análisis.

Tabla 3.1. Resultados del software UDASYS en el procesamiento de los residuales *studentizados* mediante las pruebas de discordancia univariadas.

A) Etapa 1 de la metodología estadística			
No.	Prueba de discordancia	Iteraciones que realizó cada prueba	Dato(s) desviado(s) detectado(s)
1	N1U	2	5.02, 4.41
2	N1L	4	-6.88, -4.06, -4.05, -3.75
3	N2	8	-6.88, 5.02, 4.41, -4.06, -4.05, -3.75, -3.35, 3.39
4	N3U2	1	5.02, 4.41
5	N3U3	1	5.02, 4.41, 3.39
6	N3U4	1	5.02, 4.41, 3.39, 3.06
7	N3L2	3	-6.88, -4.06, -4.05, -3.75, -3.35, -3.02
8	N3L3	2	-6.88, -4.06, -4.05, -3.75, -3.35, -3.02
9	N3L4	2	-6.88, -4.06, -4.05, -3.75, -3.35, -3.02, -2.95, -2.76
10	N4U1	2	5.02, 4.41
11	N4U2	1	5.02, 4.41
12	N4U3	1	5.02, 4.41, 3.39
13	N4U4	1	5.02, 4.41, 3.39, 3.06
14	N4L1	4	-6.88, -4.06, -4.05, -3.75
15	N4L2	3	-6.88, -4.06, -4.05, -3.75, -3.35, -3.02
16	N4L3	2	-6.88, -4.06, -4.05, -3.75, -3.35, -3.02
17	N4L4	2	-6.88, -4.06, -4.05, -3.75, -3.35, -3.02, -2.95, -2.76
18	N5UL	8	-6.88, 5.02, -4.06, 4.41, -4.05, 3.39, -3.75, 3.06, -3.35, 2.90, -3.02, 2.84, -2.95, 2.78, -2.76, 2.29
19	N6UL	8	-6.88, 5.02, -4.06, 4.41, -4.05, 3.39, -3.75, 3.06, -3.35, 2.90, -3.02, 2.84, -2.95, 2.78, -2.76, 2.29
20	N8	1	-6.88
21	N9L	1	-6.88
22	N10L	1	-6.88
23	N11L2	1	-6.88, -4.06
24	N12L2	1	-6.88, -4.06
25	N13L2	1	-6.88, -4.06
26	N15	32	-6.88, 5.02, 4.41, -4.06, -4.05, -3.75, -3.35, 3.39, -3.02, 3.06, -2.95, 2.90, 2.84, -2.76, 2.78, 2.29, -2.20, -2.15, -2.14, 2.14, 2.12, 2.03, 2.02, 2.00, 1.90, 1.89, 1.86, 1.85, -1.86, -1.82, -1.81, -1.78
B) Etapa 2 de la metodología estadística			
No.	Prueba de discordancia	Iteraciones que realizó cada prueba	Dato(s) desviado(s) detectado(s)
1	N1L	5	-4.31, -4.11, -4.06, -3.84, -3.62
2	N2	4	-4.31, -4.11, -4.06, -3.84
3	N3L2	3	-4.31, -4.11, -4.06, -3.84, -3.62, -2.87
4	N3L3	2	-4.31, -4.11, -4.06, -3.84, -3.62, -2.87
5	N3L4	1	-4.31, -4.11, -4.06, -3.84
6	N4L1	5	-4.31, -4.11, -4.06, -3.84, -3.62
7	N4L2	3	-4.31, -4.11, -4.06, -3.84, -3.62, -2.87
8	N4L3	2	-4.31, -4.11, -4.06, -3.84, -3.62, -2.87
9	N4L4	1	-4.31, -4.11, -4.06, -3.84
10	N15	4	-4.31, -4.11, -4.06, -3.84

3.3. Resumen de la aplicación de la metodología estadística a la *NBDGM*

En la Tabla 3.2 se presentan los resultados de las tres etapas de la metodología estadística. En la primera y segunda etapa de la metodología, el valor de la desviación estándar de la muestra inicial es menor que el calculado con la muestra final o depurada, lo cual indica que la dispersión de los *RS* disminuye con la detección y rechazo de datos desviados. Por ejemplo, en la primera etapa de la metodología estadística, se observa que los *RS* presentaron una desviación estándar $s_1 = 1.0037$. Mientras que, después de la detección y rechazo de 32 datos desviados, la desviación estándar disminuyó a $s_1 = 0.5327$.

Tabla 3.2. Resumen de las tres etapas de la metodología estadística aplicada a la base de datos.

Etapa	Antes del análisis estadístico *					Datos desviados**					Después de la depuración***		Límites de confianza 99.0%
	n_i	\bar{x}_i	s_i	Ot	$\%Ot$	n_d	Min_d	Max_d	\bar{x}_d	s_d			
1	380	-0.00048	1.0037	32	10	348	-1.76	2.84	-0.01089	0.5327	-0.086 - 0.064		
2	348	-0.00053	1.0019	6	2	342	-1.71	2.37	0.06619	0.8710	-0.056 - 0.188		
3	342	-0.00050	1.0007	0	0								

Etapas de la metodología estadística: es el número de veces que se aplicó la metodología estadística. * Se muestran tres parámetros estadísticos calculados antes del análisis de datos desviados: n_i el número de datos, \bar{x}_i la media y s_i la desviación estándar. ** Ot y $\%Ot$, es el número de datos desviados detectados y el porcentaje de datos desviados con respecto a la muestra inicial, respectivamente. *** Se calcularon algunos parámetros estadísticos con la muestra univariada depurada, tales como: n_d el número de datos, Min_d el valor mínimo, Max_d el valor máximo, \bar{x}_d la media, s_d la desviación estándar y los límites de confianza al 99%.

En resumen, la *NBDGM* inicial compuesta por 645 muestras de composición química de fluidos y temperaturas de fondo medidas en pozos geotérmicos, fue depurada geoquímica (balance de cargas iónico) y estadísticamente (pruebas de discordancia). De esta manera se obtuvo una *NBDGM* depurada con 342 muestras de datos geoquímicos, la cual fue empleada para generar y validar la nueva ecuación geotermométrica.

Por último, es conveniente mencionar que la metodología estadística desarrollada en este trabajo, es aplicable a otras áreas de estudio. Asimismo, hacemos énfasis en que los programas computacionales *OYNYL* y *UDASYS* desarrollados en este trabajo, pertenecen a la comunidad de software libre y están disponibles a todo tipo de usuarios.

Capítulo 4

Nueva calibración del geotermómetro de Na/K

Introducción

En este capítulo se presentan los resultados de la metodología aplicada para generar la nueva ecuación del geotermómetro de Na/K. La nueva ecuación geotermométrica se generó aplicando un tratamiento de regresión lineal a las 239 muestras de datos (70%) seleccionadas aleatoriamente de la *NBDGM* depurada. Mientras que, las 103 muestras restantes fueron empleadas para la validación y comparación de este nuevo geotermómetro de Na/K. En este capítulo presentaremos la ecuación geotermométrica obtenida.

4.1. Selección aleatoria de datos

La selección de los datos para la nueva calibración del geotermómetro de Na/K se realizó con un programa de cómputo diseñado previamente para formar aleatoriamente dos grupos de datos a partir de la *NBDGM* depurada. Estos dos conjuntos se componen de 239 (70%) y 103 (30%) datos, los cuales se usaron para generar y validar la ecuación geotermométrica, respectivamente. Este proceso se repitió al menos 15 veces, a fin de encontrar la mejor correlación de los datos.

4.2. Generación de la nueva ecuación geotermométrica de Na/K

La ecuación geotermométrica se generó aplicando la técnica estadística de regresión lineal ordinaria *RLO* a las 239 muestras seleccionadas aleatoriamente de la *NBDGM*

depurada. Se aplicó esta técnica de regresión lineal, considerando los fundamentos termodinámicos del geotermómetro de Na/K, ampliamente reportados en la literatura (ver Capítulo 1). Estos principios teóricos demuestran el comportamiento lineal del $\log Na/K$ versus el inverso de la temperatura absoluta ($invT_K$).

La *RLO* fue calculada mediante el software OYNYL desarrollado en este trabajo. Este programa computacional cuenta con la capacidad numérica de realizar regresiones lineales de tipo ordinaria y ponderada (*RLP*). Sin embargo, no fue posible aplicar la *RLP*, debido a que no se disponen de los errores individuales de las variables: $x = invT_K$, $y = \log(Na/K)$, tal como lo sugiere Verma y Santoyo (1997).

Los resultados de este tratamiento estadístico son presentados en la Fig. 3.1: (i) en la parte superior de esta figura podemos ver una porción del archivo de entrada conformado por la muestra bivariada: $\log(Na/K)$ e $invT_K$; (ii) en la parte intermedia del gráfico se presentan los parámetros de regresión lineal calculados, tales como: intercepto $a = -0.8775$, error del intercepto $s_a = 0.0508$, pendiente $b = 876.277$, error de la pendiente $s_b = 26.264$ y coeficiente de regresión lineal $r = 0.908$; y, (iii) en la parte inferior de la figura se muestra la correlación gráfica de la muestra bivariada.

Los coeficientes obtenidos en la regresión lineal permiten establecer la nueva ecuación geotermométrica de Na/K a través de la siguiente expresión:

$$t = \frac{876.3(\pm 26.3)}{\log\left(\frac{Na}{K}\right) + 0.877(\pm 0.051)} - 273.15 \quad (4.1)$$

en donde las concentraciones de Na y K están dadas en ppm. Los valores entre paréntesis representan a los errores de los coeficientes del geotermómetro.

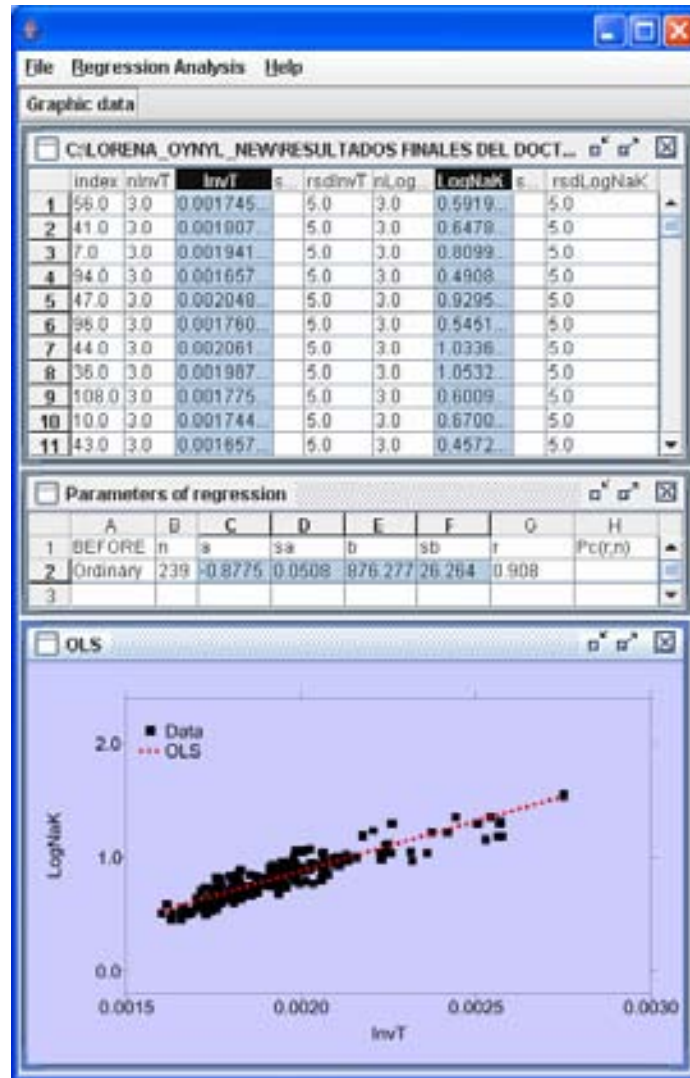


Fig. 4.1 Resultados del software OYNYL al realizar el tratamiento estadístico de *RLO* a las 239 muestras de datos, correspondientes al 70% de la *NBDGM*.

La nueva ecuación geotermométrica de Na/K será referida como TNKDS08 para propósitos de validación y comparación con otros geotermómetros (capítulo siguiente). Esta nueva ecuación geotermométrica de Na/K fue obtenida aplicando un tratamiento estadístico basado en *RLO* con el 70% de los datos de la *NBDGM* depurada. El 30% de los datos restante fue empleado para aplicar y validar el nuevo geotermómetro, evitando así incurrir en un sesgo estadístico.

Capítulo 5

Aplicación y análisis comparativo

Introducción

En este capítulo presentamos los resultados del proceso de validación y aplicación del nuevo geotermómetro de Na/K, para lo cual se realizó un estudio comparativo entre las temperaturas de fondo estimadas por TNKDS08 y los geotermómetros de Na/K más comúnmente usados en la industria geotérmica. Este estudio requirió el uso de 103 muestras de datos geoquímicos (30%) seleccionados aleatoriamente de la *NBDGM* (n=342) depurada geoquímica y estadísticamente.

5.1. Aplicación del nuevo geotermómetro de Na/K

TNKDS08 fue aplicado en la estimación de las temperaturas de fondo a partir de la composición química de 103 muestras de fluidos geotérmicos de pozos productores, en los cuales también se disponen las temperaturas de fondo. En este proceso de aplicación se empleó el programa computacional *SolGeo*, recientemente desarrollado por Verma *et al.* (2008a). Este software ha sido diseñado para aplicar en forma correcta cada uno de los geotermómetros de solutos reportados en la literatura, en donde se incluyen a los geotermómetros de Na/K. Esta herramienta computacional considera las condiciones de aplicabilidad especificadas por los autores originales de estas ecuaciones geotermométricas, lo cual no siempre es respetado por los usuarios de estas herramientas. En la Tabla 5.1 se presenta en forma resumida el 30% de las muestras (n=103) de la *NBDGM* empleadas en el proceso de validación.

Tabla 5.1. Resumen de las 103 muestras (30%) seleccionadas en forma aleatoria de la base de datos, para validar y aplicar el nuevo geotermómetro de Na/K (TNKDS08).

No.	País	Pozo geotérmico	t _m (°C)	Temperaturas geotermométricas calculadas tg (°C)														
				[1]	[2]	[3]	[4]	[5]	[6]	[7]	[8]	[9]	[10]	[11]	[12]	[13]	[14]	[15]
1	Islandia	Well-3	109	103	88	n.c.	142	100	109		161	147	128	135	140	101	109	103
2	Islandia	Well-1	96	91	76	n.c.	131	88	97		151	137	119	123	132	89	97	92
3	Islandia	Well-8	244	246	241	234	257	250	244	252	269	258	244	270	246	240	245	244
4	Islandia	79-139	240	256	252	244	265	261		259	277	265	253	280	255	250	253	255
5	Islandia	79-08	240	246	242	235	258	251	244	253	270	258	245	271	247	241	245	245
6	Islandia	79-09	267	246	241	234	257	250	244	252	269	258	244	270	246	240	245	245
7	Islandia	Bakki-1	134	130	116	121	165	128	134		183	170	150	161	158	127	137	130
8	Japón	SA-1	300	307	310	n.c.	302	317	n.c.	293	310	301	294	327	295	300	293	306
9	Japón	Fu-7	300	339	347	n.c.	324	352	n.c.	312	330	321	319	355	319	331	316	337
10	Japón	Fu-9	290	288	288	n.c.	288	296	n.c.	280	298	287	279	309	280	281	279	286
11	Japón	Fu-10	280	307	310	n.c.	302	316	n.c.	292	310	300	294	326	295	300	293	305
12	Japón	Fu-11	250	256	253	245	265	262	n.c.	260	277	266	253	280	255	251	254	255
13	Japón	Fu-17	330	366	378	n.c.	343	381	n.c.	329	346	338	340	379	339	357	334	363
14	Japón	KT-42	315	311	314	n.c.	305	320	n.c.	295	313	303	297	330	298	303	296	309
15	Japón	T-46	310	273	272	261	278	280	n.c.	271	288	277	267	296	268	267	267	272
16	Japón	TT-7	217	227	220	216	243	230	226	n.c.	256	244	229	253	231	222	229	226
17	Japón	T-10	169	130	116	121	165	128	134	n.c.	183	170	150	161	158	127	137	130
18	Japón	TT-2	205	195	185	184	218	196	196	n.c.	233	221	202	223	206	191	200	194
19	Japón	TT-7	217	227	220	216	243	230	226	n.c.	256	244	229	253	231	222	229	226
20	Japón	TT-13	246	268	266	256	274	274	n.c.	267	285	274	263	291	264	262	263	267
21	El Salvador	Ah-1	232	253	249	241	262	258	n.c.	257	274	263	250	277	252	247	250	251
22	El Salvador	TR-4	298	241	236	230	254	245	240	n.c.	266	255	240	266	243	236	241	240
23	El Salvador	Well TE	110	88	72	n.c.	128	84	94	n.c.	148	134	116	119	130	86	93	88
24	Turquía	KD15	205	193	183	183	217	194	194	n.c.	232	219	201	221	205	189	198	192

(Continúa)

No.	País	Pozo geotérmico	t _m (°C)	Temperaturas geotermométricas calculadas tg (°C)														
				[1]	[2]	[3]	[4]	[5]	[6]	[7]	[8]	[9]	[10]	[11]	[12]	[13]	[14]	[15]
25	Turquía	Citgöl_8	162	189	179	179	214	190	191	n.c.	229	217	198	218	202	185	195	189
26	Turquía	BD-4	131	150	138	141	182	149	154	n.c.	199	186	166	181	172	147	158	150
27	Turquía	88-04	145	130	116	121	165	128	135	n.c.	183	170	150	161	158	128	137	130
28	Turquía	T-1	174	189	179	178	213	190	190	n.c.	229	216	198	217	201	185	194	188
29	Turquía	KD15	205	197	187	186	220	198	198	n.c.	235	222	204	225	208	193	202	196
30	Turquía	TH-2	171	190	180	180	214	191	192	n.c.	230	217	199	219	202	186	196	190
31	Chile	Well 11	240	257	254	245	266	263	n.c.	260	277	266	254	281	256	252	254	256
32	Chile	Well 10	236	256	252	244	265	261	n.c.	259	277	265	253	280	255	250	253	255
33	Nueva Zelanda	WK-66	240	235	230	224	250	239	234	n.c.	262	251	236	261	238	230	236	234
34	Nueva Zelanda	NG-8	209	183	173	173	209	184	185	n.c.	225	212	193	212	197	179	189	183
35	Nueva Zelanda	Well 1	278	235	230	224	250	239	234	n.c.	262	251	236	261	238	230	236	234
36	Nueva Zelanda	Well 5	244	198	189	188	221	200	199	n.c.	236	223	205	226	209	194	203	198
37	Nueva Zelanda	Well 6	143	182	172	172	208	183	184	n.c.	224	211	192	211	196	178	188	182
38	Nueva Zelanda	Well 18	290	293	294	n.c.	292	301	n.c.	283	301	291	283	314	284	286	282	291
39	Nueva Zelanda	Well 19	272	295	297	n.c.	294	304	n.c.	285	303	292	285	316	286	289	284	294
40	Nueva Zelanda	Well 2	260	288	288	n.c.	288	295	n.c.	280	298	287	278	309	280	281	278	286
41	Nueva Zelanda	Well 17	256	261	258	249	269	267	n.c.	263	280	269	257	285	259	256	257	260
42	Nueva Zelanda	Well 1	225	263	260	251	270	269	n.c.	264	281	270	258	286	260	257	259	262
43	Nueva Zelanda	Well 7	238	208	200	197	228	210	209	n.c.	243	231	213	236	217	204	212	207
44	Nueva Zelanda	Well 20	245	258	255	246	267	264	n.c.	261	278	267	254	282	257	253	255	257
45	Nueva Zelanda	TH3	272	276	274	263	279	282	n.c.	272	290	279	269	298	270	269	269	274
46	Nueva Zelanda	TH1	252	263	260	251	270	269	n.c.	264	281	270	258	286	260	257	259	261
47	Nueva Zelanda	Well 27	247	256	253	244	265	261	n.c.	259	277	265	253	280	255	251	253	255
48	Nueva Zelanda	Well 43	222	208	199	197	228	210	208	n.c.	243	230	213	235	216	204	212	207
49	Nueva Zelanda	WK-620	129	155	143	145	186	154	158	n.c.	203	190	170	185	176	152	162	155
50	Nueva Zelanda	Hole 10	280	248	243	236	259	252	246	254	271	259	246	272	248	242	246	246
51	Guatemala	ZQ-3	295	317	322	n.c.	309	328	n.c.	299	317	307	302	336	303	310	301	315
52	Guatemala	TCB1-90-7	240	210	201	199	230	212	210	n.c.	244	232	215	237	218	205	213	209

(Continúa)

No.	País	Pozo geotérmico	t _m (°C)	Temperaturas geotermométricas calculadas tg (°C)														
				[1]	[2]	[3]	[4]	[5]	[6]	[7]	[8]	[9]	[10]	[11]	[12]	[13]	[14]	[15]
53	Guatemala	TCB1-90-6	240	205	197	195	226	207	206		241	229	211	233	214	201	209	205
54	México	A-13	300	332	338	n.c.	319	343	n.c.	308	326	316	313	348	314	324	311	329
55	México	A-16AD	280	296	297	n.c.	294	304	n.c.	285	303	293	285	316	286	289	285	294
56	México	A-16AD	280	290	290	n.c.	290	298	n.c.	282	299	289	280	311	282	283	280	288
57	México	A-16AD	280	298	299	n.c.	295	306	n.c.	287	304	294	286	318	288	291	286	296
58	México	A-18	280	319	323	n.c.	310	329	n.c.	300	318	308	303	337	304	311	301	317
59	México	A-18	280	319	324	n.c.	311	330	n.c.	300	318	308	304	337	304	312	302	317
60	México	AZ-5	300	326	331	n.c.	315	337	n.c.	304	322	313	309	343	309	318	307	324
61	México	AZ-5	303	317	321	n.c.	309	327	n.c.	299	316	307	302	335	302	309	300	315
62	México	AZ-13	274	298	299	n.c.	296	307	n.c.	287	304	294	287	318	288	291	286	296
63	México	M8+46	290	296	297	n.c.	294	304	n.c.	285	303	293	285	316	286	289	285	294
64	México	M-27	293	294	295	n.c.	293	302	n.c.	284	302	291	283	314	285	287	283	292
65	México	M-29	271	264	261	252	271	270	n.c.	264	282	271	259	287	261	258	259	262
66	México	M-35	302	307	310	n.c.	302	316	n.c.	292	310	300	294	326	295	300	293	305
67	México	M-51	324	338	345	n.c.	324	350	n.c.	312	330	321	318	354	319	330	315	336
68	México	M-84	340	362	373	n.c.	340	376	n.c.	326	344	335	337	375	336	353	331	359
69	México	M-105	318	329	335	n.c.	318	341	n.c.	306	324	315	312	346	312	321	309	327
70	México	LV1	212	249	244	237	260	253	247	254	272	260	247	273	249	243	247	248
71	México	LV5	200	248	244	236	259	253	246	254	271	260	246	273	248	243	247	247
72	México	LV5	220	248	244	236	259	253	246	254	271	260	246	273	248	243	247	247
73	EU	11b	300	333	340	n.c.	320	345	n.c.	309	327	317	315	350	315	325	312	331
74	EU	14-2-4	268	272	270	260	277	279	n.c.	270	287	277	266	295	268	266	266	271
75	EU	BA-5	297	267	264	255	273	273	n.c.	266	284	273	261	290	263	261	262	265
76	EU	BA-1	278	254	251	243	264	260	n.c.	258	275	264	251	279	253	249	252	253
77	EU	BA-7	267	258	255	246	267	264	n.c.	261	278	267	254	282	257	253	255	257
78	EU	BA-3	260	217	209	206	235	220	217	n.c.	249	237	221	244	224	213	220	216
79	EU	BA-6	261	221	214	210	238	224	221	n.c.	252	240	224	248	227	216	223	220
80	EU	52-21	204	208	199	197	228	210	208	n.c.	243	231	213	235	216	204	212	207

(Continúa)

No.	País	Pozo geotérmico	t _m (°C)	Temperaturas geotermométricas calculadas tg (°C)														
				[1]	[2]	[3]	[4]	[5]	[6]	[7]	[8]	[9]	[10]	[11]	[12]	[13]	[14]	[15]
81	Francia	KP350	165	194	185	184	218	196	196	n.c.	233	220	202	223	206	190	200	194
82	Italia	L2	209	236	230	224	250	239	234	n.c.	262	251	236	261	238	231	236	235
83	Italia	G2	187	228	222	217	244	232	228	n.c.	257	246	230	254	233	223	230	227
84	Italia	EQ3/6 (11)	200	186	176	176	211	187	188	n.c.	227	214	195	215	199	182	192	186
85	Italia	MF-1	240	217	209	206	235	219	217	n.c.	249	237	221	244	223	212	220	216
86	Italia	MF-2	315	306	309	n.c.	301	316	n.c.	292	310	300	293	326	294	299	292	304
87	Tailandia	GTE	120	112	97	103	149	109	117	n.c.	168	155	135	143	146	110	118	112
88	Grecia	Aghi_7/2002	210	207	198	196	227	209	207	n.c.	242	230	212	234	215	202	211	206
89	Portugal	CL1-R143/93e	249	240	235	229	253	244	239	n.c.	266	254	240	265	242	235	240	239
90	Portugal	CL1-R146/93w	230	233	227	222	248	237	232	n.c.	261	249	234	259	237	229	234	233
91	Costa Rica	PGM-01	244	220	213	209	238	223	220	n.c.	252	240	223	247	226	216	223	219
92	Costa Rica	PGM-01	248	221	214	210	239	224	221	n.c.	252	241	224	248	227	217	224	221
93	Costa Rica	PGM-03	239	214	206	203	233	217	214	n.c.	247	235	218	241	221	210	217	213
94	Costa Rica	PGM-03	235	219	211	208	237	222	219	n.c.	251	239	222	246	225	214	222	218
95	Costa Rica	PGM-05	238	218	210	207	236	220	218	n.c.	250	238	221	244	224	213	220	217
96	Costa Rica	PGM-05	242	219	212	208	237	222	219	n.c.	251	239	222	246	225	214	222	218
97	Costa Rica	PGM-10	237	221	214	210	238	224	221	n.c.	252	240	224	248	227	216	224	220
98	Costa Rica	PGM-11	246	211	203	200	231	213	211	n.c.	245	233	216	238	219	207	215	210
99	Costa Rica	PGM-17	235	221	214	210	239	224	221	n.c.	252	240	224	248	227	217	224	221
100	Costa Rica	PGM-17	240	212	204	201	231	214	212	n.c.	246	233	216	239	220	207	215	211
101	Costa Rica	PGM-45	239	224	217	212	240	227	223	n.c.	254	242	226	250	229	219	226	223
102	Costa Rica	PGM-45	241	222	214	211	239	225	221	n.c.	253	241	225	248	227	217	224	221
103	Costa Rica	PGM-46	235	222	214	211	239	225	221	n.c.	253	241	225	248	227	217	224	221

[1] TNKDS08 (este trabajo de tesis) ; [2] TNKFT73: Fournier y Truesdell, 1973; [3] TNKT76: Truesdell, 1976; [4] TNKF79: Fournier, 1979; [5] TNKT80: Tonani, 1980; [6] TNK1A83: Arnórsson *et al.*, 1983; TNK1A83: Arnórsson *et al.*, 1983; [8] TNKG88: Giggensbach, 1988; [9] TNKVS97: Verma y Santoyo, 1997; [10] TNKA00: Arnórsson, 2000b; [11] TNKB01: Bayram, 2001; [12] TNKC02: Can, 2002; [13] TNK1DSR08 (Díaz-González *et al.*, 2008); [14] TNK2DSR08 (Díaz-González *et al.*, 2008); [15] TNK3DSR08 (Díaz-González *et al.*, 2008); n.c. – dato no calculado; t_m es la temperatura medida a fondo de pozo.

TNK1DSR08, TNK2DSR08 y TNK3DSR08:

Una vez obtenidas las temperaturas estimadas por los geotermómetros de Na/K reportados en la literatura, se compararon con las temperaturas estimadas por el geotermómetro obtenido en este trabajo TNKDS08, usando como punto de referencia a las temperaturas de fondo medidas. El propósito de este análisis fue evaluar la capacidad predictiva y aplicabilidad de TNKDS08 para calcular las temperaturas de fondo en pozos geotérmicos.

5.2. Análisis comparativo basado en correlaciones lineales

Se realizó un análisis de regresión lineal entre los valores de temperatura estimados por los geotermómetros (t_g) y datos de temperatura medida (t_m) con dispositivos de medición. En este tipo de análisis, la ordenada en el origen (a y su error s_a) y la pendiente (b y su error s_b) se emplearon como un criterio estadístico de concordancia. Teóricamente si la recta ajustada por regresión lineal, se traslapa con una línea recta con intercepto y pendiente igual a 0 y 1, respectivamente, significaría que la temperatura de fondo estimada por la herramienta geotermométrica es exactamente la misma que predomina en el yacimiento geotérmico. De esta manera, cuanto más se acerquen los valores de la ordenada y la pendiente a los valores de 0 y 1, respectivamente, mayor será la capacidad predictiva de un geotermómetro de Na/K. En la Fig. 5.1 se muestran los valores de la ordenada y pendiente obtenidos de la correlación lineal, entre la temperatura calculada t_g por los geotermómetros de Na/K: TNKDS08, TNKFT73, TNKT76, TNKF79, TNKT80, TNK1A83, TNK2A83, TNKG88, TNKVS97, TNKA00, TNKB01 y TNKC02, y la temperatura medida t_m . En las gráficas (a) y (b) de la Fig. 5.1 se presentan los valores de la ordenada en el origen y la pendiente. Los resultados de este análisis estadístico indican que las temperaturas calculadas por el geotermómetro TNKDS08 concuerdan más con las temperaturas medidas, que las estimadas por los geotermómetros previamente desarrollados.

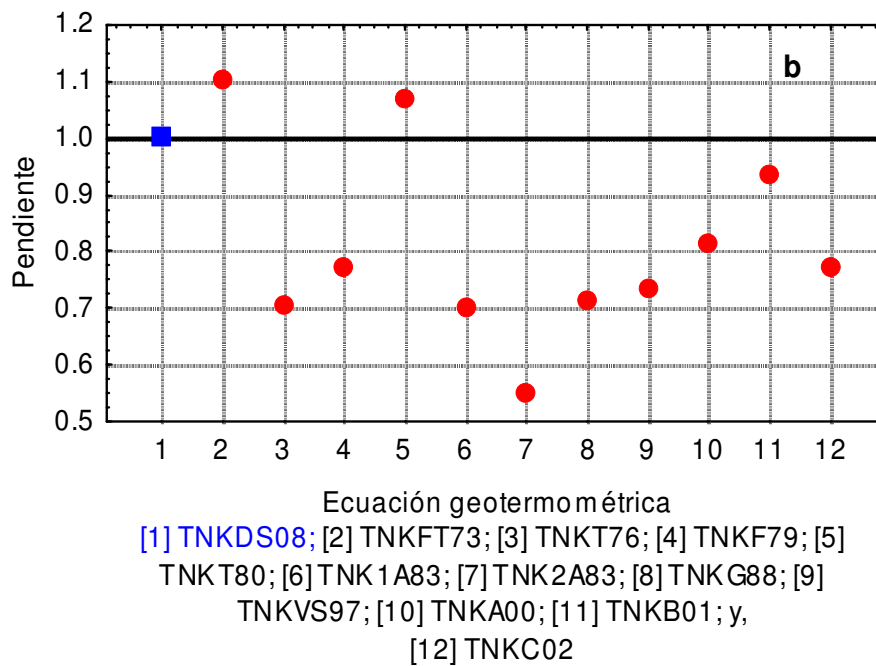
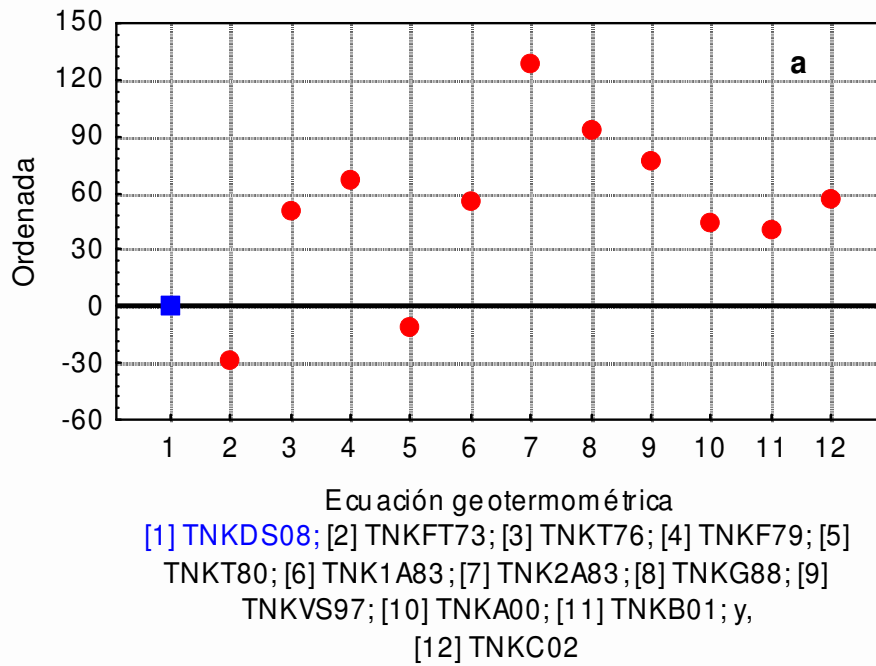


Fig. 5.1 Valores de la ordenada y la pendiente obtenidos mediante el análisis de regresión lineal ordinaria aplicado a las temperaturas calculadas por las ecuaciones geotermométricas y las temperaturas medidas.

Los resultados de este análisis comparativo basado en correlaciones lineales se pueden comprobar matemática y estadísticamente, al revisar y comparar en la Tabla 5.2, los valores de los coeficientes que determinan la línea de regresión de los geotermómetros sujetos a evaluación, tales como: la ordenada, el error de la ordenada, la pendiente, el error de la pendiente y los límites de confianza de la pendiente al 99%.

El geotermómetro TNKDS08 presenta el valor de intercepto más cercano a 0 ($a = -0.005$) y la pendiente más cercana a 1 ($b = 1.003$). Mientras que el resto de los geotermómetros (TNKFT73, TNKT76, TNKF79, TNKT80, TNK1A83, TNK2A83, TNKG88, TNKVS97, TNKA00, TNKB01, TNKC02, TNK1DSR08, TNK2DSR08 y TNK3DSR08) mostraron valores más alejados de la condición $a = 0$ (-28.199, 50.950, 67.101, -11.276, 55.521, 128.366, 93.622, 77.130, 44.531, 41.046, 57.183, 1.105, 29.279 y 1.566, respectivamente). En relación a los valores de la pendiente, también se encontraron más alejados de la condición $b = 1$ (1.102, 0.704, 0.771, 1.069, 0.701, 0.549, 0.712, 0.733, 0.814, 0.934, 0.774, 0.976, 0.869 y 0.992, respectivamente).

En las gráficas (a-n) de la Fig. 5.2 se presentan los resultados en forma individual, de la regresión lineal entre la temperatura calculada y la temperatura medida en los pozos geotérmicos. En el eje de las abscisas, se muestran las temperaturas medidas (t_m), y en las ordenadas, las temperaturas geotermométricas (t_g). En cada una de las quince gráficas se presentan los valores del intercepto y la pendiente que ajustan la línea de regresión, del geotermómetro TNKDS08 desarrollado en este trabajo, así como del geotermómetro de Na/K sujeto a evaluación.

Tabla 5.2. Valores de la ordenada en el origen y la pendiente calculados en el ajuste de regresión lineal aplicado a las temperaturas estimadas por los geotermómetros y las temperaturas medidas en los pozos geotérmicos.

Clave del geotermómetro	Referencia	a	s_a	b	s_b	Límites de confianza de b	
						Inferior	Superior
TNKDS08	Este trabajo	-0.005	11.178	1.003	0.045	0.884	1.122
TNKFT73	Fournier y Truesdell (1973)	-28.199	12.447	1.102	0.050	0.970	1.234
TNKT76	Truesdell (1976)	50.950	13.942	0.704	0.060	0.544	0.864
TNKF79	Fournier (1979)	67.101	8.390	0.771	0.034	0.682	0.860
TNKT80	Tonani (1980)	-11.276	12.000	1.069	0.049	0.942	1.197
TNK1A83	Arnórsson <i>et al.</i> (1983)	55.521	12.277	0.701	0.057	0.549	0.852
TNK2A83	Arnórsson <i>et al.</i> (1983)	128.366	14.859	0.549	0.054	0.405	0.693
TNKG88	Giggenbach (1988)	93.622	7.706	0.712	0.031	0.630	0.794
TNKVS97	Verma y Santoyo (1997)	77.130	7.953	0.733	0.032	0.649	0.818
TNKA00	Arnórsson (2000b)	44.531	9.055	0.814	0.037	0.718	0.911
TNKB01	Bayram (2001)	41.046	10.286	0.934	0.042	0.825	1.044
TNKC02	Can (2002)	57.183	8.729	0.774	0.035	0.681	0.866
TNK1DSR08	Díaz-González <i>et al.</i> (2008)	1.105	10.861	0.976	0.044	0.861	1.092
TNK2DSR08	Díaz-González <i>et al.</i> (2008)	29.279	9.339	0.869	0.038	0.770	0.968
TNK3DSR08	Díaz-González <i>et al.</i> (2008)	1.566	11.043	0.992	0.045	0.875	1.109

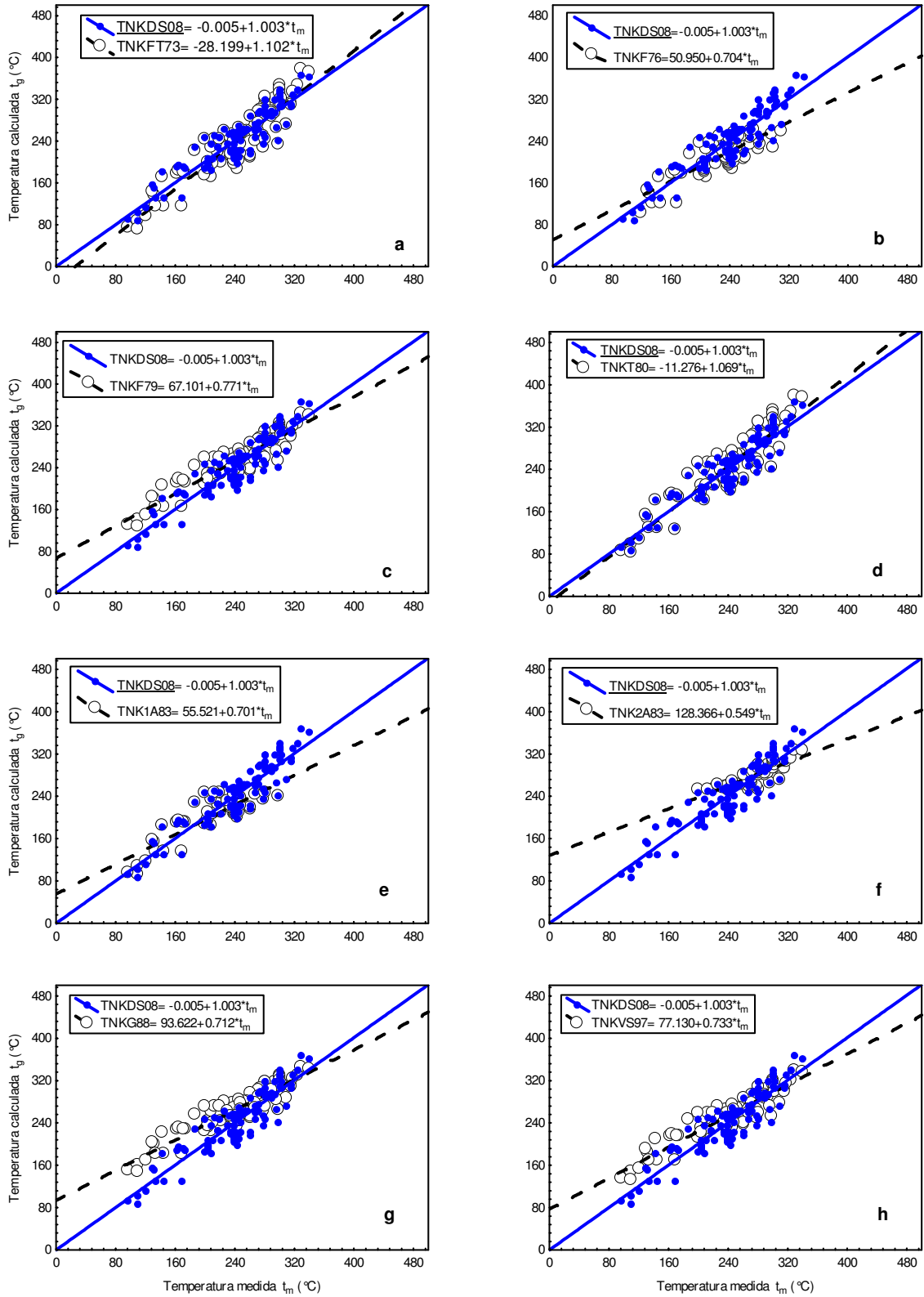


Fig. 5.2 Resultados del análisis de correlación entre la temperatura calculada por los geotermómetros: TNKFT73, TNKF76, TNKF79, TNKT80, TNK1A83, TNK2A83, TNKG88 y TNKVS97, y las temperaturas medidas en los pozos geotérmicos

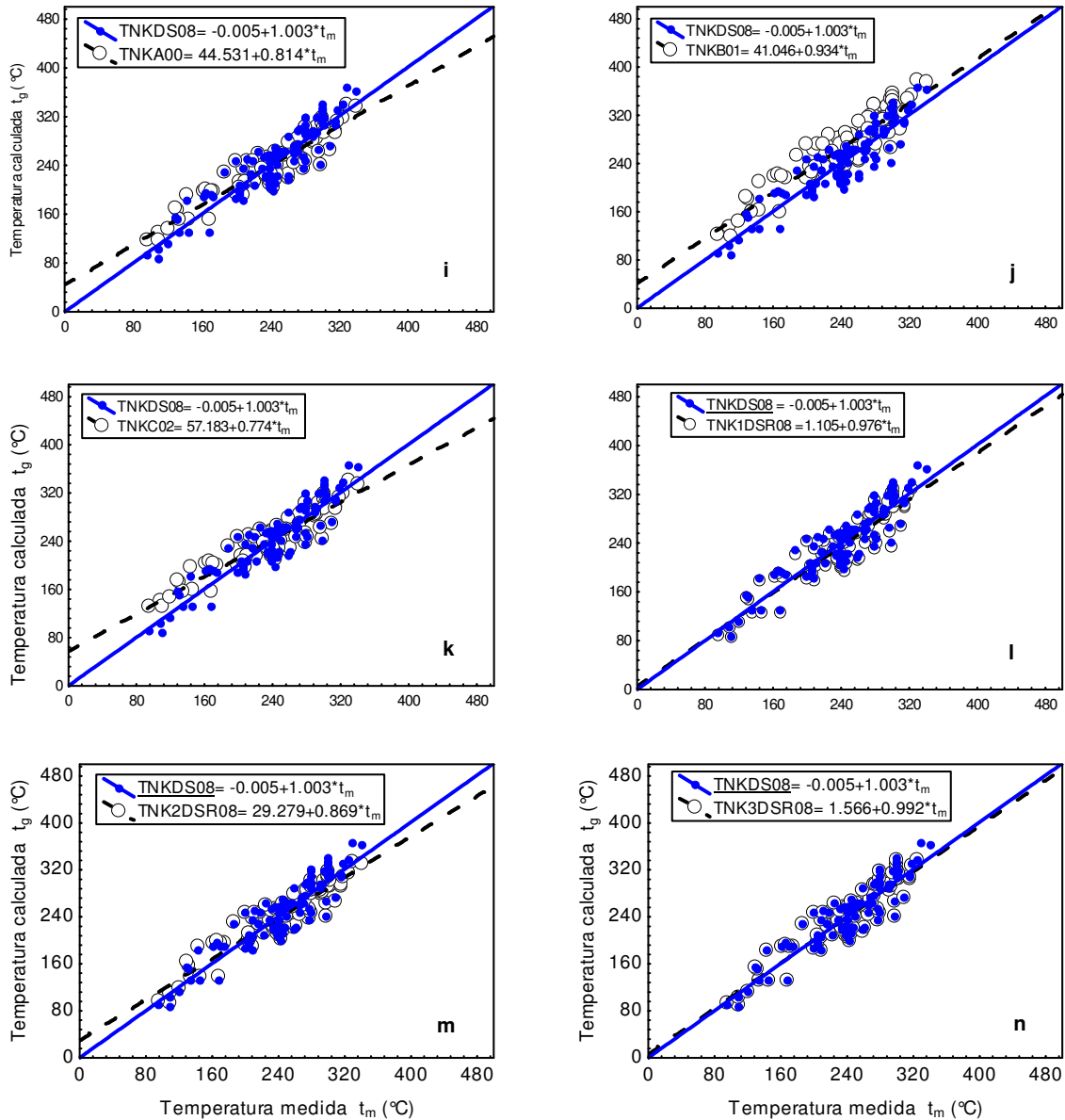


Fig. 5.2. (Continuación) Resultados del análisis de correlación entre la temperatura calculada por los geotermómetros TNKA00, TNKB01, TNKC02, TNK1DSR08, TNK2DSR08 y TNK3DSR08, y las temperaturas medidas.

El análisis estadístico basado en correlaciones lineales entre la temperatura geotermométrica y la temperatura medida permitió demostrar que el geotermómetro de Na/K TNKDS08, desarrollado en este trabajo, provee las estimaciones de temperaturas más cercanas a las temperaturas medidas, con una ordenada en el origen igual a -0.005 y una pendiente igual a 1.003.

El geotermómetro TNKDS08 fue calibrado usando una base de datos geoquímicos mundial, que incluye temperaturas de fondo en el intervalo de 80 a 350^o grados Celsius. Sin embargo, en este análisis de validación y aplicabilidad, se encontró que la mayoría de los geotermómetros de Na/K tienden a sobreestimar de manera sistemática las temperaturas de los sistemas geotérmicos de baja o mediana entalpía ($t < 160$ °C). Por lo tanto, la aplicabilidad del geotermómetro TNKDS08 en la estimación de temperaturas < 160 °C debe ser analizada con especial cuidado, situación que también ocurre con todas las versiones anteriores del geotermómetro de Na/K. Este problema se atribuye básicamente a la escasez de datos reportados en la literatura en el intervalo de baja y mediana temperatura.

La solución a este problema de disponibilidad de datos en este intervalo de temperatura, se resolverá realizando experimentos controlados de interacción roca-fluido a estas temperaturas, los cuales ya se encuentran en etapa de desarrollo (Pérez-Zárte, 2008).

Finalmente, con base en los resultados obtenidos en este estudio de aplicabilidad y análisis comparativo del geotermómetro TNKDS08, se recomienda ampliamente el uso de esta nueva herramienta geotermométrica para su aplicación en el intervalo de temperaturas de 160 °C a 350 °C, con la finalidad de garantizar una mayor confiabilidad en la predicción de temperaturas de fondo de sistemas geotérmicos, tanto para estudios de exploración como de explotación.

Conclusiones y trabajos futuros

En este proyecto doctoral, se compiló y actualizó una base de datos geoquímicos mundial *NBDGM* (n=805), la cual está compuesta por mediciones de composición química de fluidos geotérmicos y temperatura de fondo medida en pozos productores. Una vez compilada la *NBDGM*, fue inicialmente depurada de temperaturas de descarga medidas en el cabezal del pozo geotérmico, así como también, de temperaturas asociadas a cuencas sedimentarias. De esta forma, se obtuvo una primera versión depurada de la *NBDGM*, con 645 series de datos.

Posteriormente, la *NBDGM* fue nuevamente depurada usando el balance de cargas iónico *BCI*, como un parámetro semi-cuantitativo para evaluar la calidad de los análisis químicos de los fluidos geotérmicos, dado que en la industria geotérmica aún no se establece como rutina, reportar las incertidumbres de las concentraciones en los análisis químicos. Este parámetro fue posible calcularlo únicamente en 568 muestras, dado que en el resto de los datos no se disponía de la composición completa de aniones y cationes. Se determinó rechazar las muestras que presentaron un *BCI* mayor a 10%. Al concluir esta depuración geoquímica la *NBDGM* se encontraba constituida por 380 muestras.

Se desarrollaron los programas computacionales *OYNYL* y *UDASYS*, los cuales fueron usados para aplicar una nueva metodología estadística a la *NBDGM*. Esta metodología se basa en la aplicación de 33 variantes de pruebas de discordancia a una muestra univariada, constituida por residuales *studentizados*. Estos residuales fueron calculados a partir de los parámetros de regresión obtenidos de la correlación lineal de la muestra bivariada: $\log(\text{Na}/\text{K})$ versus $\text{inv}T_K$. La *NBDGM* (n=380) requirió de la aplicación de tres etapas de la metodología estadística para ser analizada completamente. Como resultado de este análisis estadístico, se detectaron 38 datos desviados o discordantes (“*outliers*”), obteniéndose así una versión depurada de la *NBDGM* con 342 datos.

Finalmente, una vez analizada y depurada la *NBDGM*, tanto geoquímica como estadísticamente, se generó una nueva ecuación del geotermómetro de Na/K recalibrada, usando el método estadístico de Regresión Lineal Ordinaria (*RLO*) y el 70% restante de los datos seleccionados aleatoriamente de esta base de datos.

El geotermómetro TNKDS08 fue exitosamente validado a través de un estudio comparativo con temperaturas medidas en 103 pozos geotérmicos de diferentes lugares del mundo, esto es, el 30% de la *NBDGM* depurada. En este análisis comparativo se empleó el programa computacional *Sol/Geo*, para aplicar en forma apropiada cada uno de los geotermómetros de Na/K reportados en la literatura, debido a que esta herramienta

computacional considera las condiciones de aplicabilidad especificadas por los autores originales de estas ecuaciones geotermométricas.

El proceso de validación se realizó con la finalidad de evaluar la capacidad predictiva y aplicabilidad de TNKDS08. En este estudio se compararon las temperaturas calculadas por esta nueva herramienta geotermométrica TNKDS08 y por los geotermómetros de Na/K reportados en la literatura (TNKFT73: Fournier y Truesdell, 1973; TNKT76: Truesdell, 1976; TNKF79: Fournier, 1979; TNKT80: Tonani, 1980; TNK1A83: Arnórsson *et al.*, 1983; TNK2A83: Arnórsson *et al.*, 1983; TNKNN87: Nieva y Nieva, 1987; TNKG88: Giggenbach, 1988; TNKVS97: Verma y Santoyo, 1997; TNKA00: Arnórsson, 2000b; TNKB01: Bayram, 2001; TNKC02: Can, 2002; TNK1DSR08, TNK2DSR08 y TNK3DSR08: Díaz-González *et al.*, 2008). Para ello, se realizó un análisis de regresión lineal entre los valores de temperatura estimados por los geotermómetros (t_g) y datos de temperatura medida (t_m). En este análisis, la ordenada en el origen y la pendiente, se emplearon como un criterio estadístico de concordancia.

Los resultados obtenidos en este proceso de validación, mostraron que la nueva ecuación geotermométrica TNKDS08 desarrollada en este trabajo, provee estimaciones de temperatura más confiables que las de los geotermómetros desarrollados a la fecha, con lo cual será beneficiada la industria geotérmica mundial.

No obstante, la aplicabilidad del geotermómetro TNKDS08 en la estimación de temperaturas <160 °C debe ser analizada con especial cuidado, debido a que la base de datos con la cual fue calibrado este geotermómetro presenta escasez de datos en el intervalo de baja y mediana temperatura, ya que en la literatura existen pocos trabajos que reportan temperaturas de fondo medidas en pozos geotérmicos en este intervalo de temperatura. Este problema, será probablemente resuelto una vez que se obtengan datos experimentales a partir de estudios controlados de interacción roca-fluido a temperaturas intermedias, los cuales ya se encuentran en etapa de desarrollo.

Referencias

- Arnórsson, S., 1985, The use of mixing models and chemical geothermometers for estimating underground temperatures in geothermal systems: *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 23(3-4), 299-335.
- Arnórsson, S., 2000a, *Isotopic and Chemical Techniques in Geothermal Exploration, Development and Use. Sampling Methods, Data Handling and Interpretation*: Vienna, International Atomic Energy Agency, 351 p.
- Arnórsson, S., 2000b, The quartz- and Na/K geothermometers: I. New thermodynamic calibration, in *Proceedings World Geothermal Congress: Kyushu-Tohoku, Japan*, 929-934.
- Arnórsson, S., Stefánsson, A., 1999, Assessment of feldspar solubility constants in water in the range 0-350 °C at vapor saturation pressures: *American Journal of Science*, 299(3), 173-209.
- Arnórsson, S., Gunnlaugsson, E., Svavarsson, H., 1983, The chemistry of geothermal waters in Iceland. III. Chemical geothermometry in geothermal investigations: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(3), 567-577.
- Arnórsson, S., Bjarnason, J.Ö., Giroud, N., Gunnarsson, I., Stefánsson, A., 2006, Sampling and analysis of geothermal fluids: *Geofluids*, 6(3), 203-216.
- Barnett, V., Lewis, T., 1994, *Outliers in Statistical Data*: Chichester, John Wiley, 584 p.
- Bayram, A.F., 2001, Application of an artificial neural network model to a Na-k geothermometer: *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 12(1-4), 75-81.
- Benjamin, T., Charles, R., Vidale, R., 1983, Thermodynamic parameters and experimental data for the Na-K-Ca geothermometer: *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 15(1-3), 167-186.
- Bevington, P.R., Robinson, D.K., *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*: McGraw Hill, New York, 2003.
- Bowers, T.S., Jackson, K.J., Helgeson, H.C., 1984, *Equilibrium Activity Diagrams for Coexisting Minerals and Aqueous Solutions at Pressures and Temperatures to 5 Kb and 600 °C*: Springer-Verlag, New York, 397 p.
- Brothersoft, 2008, JDataGrid: provides a data grid, a spreadsheet style table, version 1.3 free, <http://search.brothersoft.com/jdatagrid.com>
- Can, I., 2002, A new improved Na/K geothermometer by artificial neural networks: *Geothermics*, 31(6), 751-760.
- Chiodini, G., Cioni, R., Guidi, M., Marini, L., 1991, Chemical geothermometry and geobarometry in hydrothermal aqueous solutions: A theoretical investigation based on a mineral-solution equilibrium model: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(10), 2709-2727.
- Cichocki, A., Unbehauen, R., 1993, *Neural Networks for Optimization and Signal Processing*: John Wiley y Sons, pp. 39-47.
- D'Amore, F., Arnórsson, S., 2000, Geothermometry, in *Isotopic and Chemical Techniques in Geothermal Exploration, Development and Use* (S. Arnórsson, ed.): International Atomic Energy Agency (Editorial), Vienna, pp. 152-199.
- D'Amore, F., Fancelli, R., Caboi, R., 1987, Observations on the application of chemical geothermometers to some hydrothermal systems in Sardinia: *Geothermics*, 16(3), 271-282.
- Díaz-González, L., E. Santoyo., 2008, A new precise calibration of the Na/K geothermometer using a world database of geothermal fluids and improved geochemometric techniques. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 72 (12), A215. Abstract.
- Díaz-González, L., Santoyo, E., Reyes-Reyes, J., 2008. Tres nuevos geotermómetros mejorados de Na/K usando herramientas computacionales y geoquímicas: aplicación a la predicción de temperaturas de sistemas geotérmicos. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*. (in press).

- Dixon, W.J., 1951, Ratios involving extreme values. *Annals of Mathematical Statistics*, 22, 68-78.
- Fournier, R.O., 1979, A revised equation for the Na/K geothermometer: *Geothermal Resources Council, Transactions*, 3, 221-224.
- Fournier, R.O., 1991, Water geothermometers applied to geothermal energy, in *Applications of Geochemistry in Geothermal Reservoir Development* (F. D'Amore, ed.): UNITAR/UNDP Centre on Small Energy Resources (Ed.), Rome, pp. 37-69.
- Fournier, R.O., Truesdell, A.H., 1973, An empirical Na-K-Ca geothermometer for natural waters: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37(5), 1255-1275.
- Fournier, R.O. and Potter II, R.W., 1982, A revised and expanded silica (quartz) geothermometer: *Geothermal Resources Council, Transactions*, 11, 3-12.
- Elmer, F.E., 2004, JCKKit: A Chart Construction Kit for the Java™ platform), version V1.1, <http://jckkit.sourceforge.net>.
- Garrels, R.M., Christ, C.L., 1965, *Solutions, Minerals and Equilibria*: Harper y Row, New York, 450 p.
- Giggenbach, W.F., 1988, Geothermal solute equilibria, derivation Na-K-Mg-Ca geothermometers: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(12), 2749-2765.
- González-Ramírez, R., 2008, Estimación de Parámetros de tendencia central y de dispersión, calibración de un espectrómetro de fluorescencia de rayos-X y su aplicación en muestras hidrotermalmente alteradas del campo geotérmico de los Humeros, Puebla: Tesis de Doctorado, Posgrado en Ingeniería (Energía), Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). En preparación.
- Grigsby, C., Tester, J., Trujillo, P., Counce, D., 1989, Rock-water interactions in the Fenton Hill, New México, hot dry rock geothermal system I. Fluid Mixing and chemical geothermometry: *Geothermics*, 18(5-6), 629-659.
- Grubbs, F.E., 1950, Sample criteria for testing outlying observations. *Annals of Mathematical Statistics*, 21, 27-58.
- Grubbs, F.E., 1969, Procedures for detecting outlying observations in samples. *Technometrics*, 11, 1-21.
- Guidi, M., Marini, L., Scandiffio, G., Cioniti, R. 1990. Chemical geothermometry in hydrothermal aqueous solutions: the influence of ion complexing. *Geothermics* 19(5), 415-441.
- Haykin, S., 1999, *Neural Network, A Comprehensive Foundation*: McMillan, New York, 842 p.
- Hemley, J.J., 1967, Aqueous Na/K ratios in the system K₂O-Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O (Abstract): *Geological Society of America, Special Paper*, 115, 94.
- Instantiations, Inc., 2008, *WindowBuilder* (Java GUI designer based on Eclipse), version 6.6.0.200802180520, <http://www.instantiations.com>
- Mahon, K.L., 1996, The New "York" Regression: Application of an Improved Statistical Method to Geochemistry, *International Geology Review*, 38 (4), 293-303.
- Mariner, R.H., Presser, T.S., Evans, W.C., 1993, Geothermometry and water-rock interaction in selected thermal systems in the Cascade Range and Modoc Plateau, Western United States: *Geothermics*, 22(1), 1-15.
- MathWorks (2006) *SIMULINK: Dynamic System Simulation for Matlab v.7.3.0.267 (R2006b)*: The MathWorks, Inc. Natick, MA US., <http://www.mathworks.com/products/simulink>.
- 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*, 7(3), 243-258.
- Orville, P.M., 1963, Alkali ion exchange between vapor and feldspar phases: *American Journal of Science*, 261(3), 201-237.
- Pérez-Zárate, D., 2008, Diseño de experimentos de interacción fluido-roca bajo condiciones de un sistema geotérmico y la optimización de las variables de control en un reactor tipo batch: Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Posgrado en Ingeniería (Energía), Tesis de Maestría, ¿?65 p.

- Pope, L.A., Hajash, A., Popp, R.K., 1987, An experimental investigation of the quartz, Na-K, Na-K-Ca geothermometers and the effects of fluid composition: *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 31(1-2), 151-161.
- Potter, J., Dibble, W., Parks, G., Nur, A., 1982, Improvements in Geothermometry: Technical Report: DOE/ID/12147-T1-Rev, Geophysics Department, Stanford Univ., Web-site:http://www.osti.gov/energycitations/product.biblio.jsp?osti_id=5623416), 61p.
- Quinto, A., 2004, Desarrollo de geotermómetros químicos de Na/K mejorados para la determinación de temperaturas en sistemas geotérmicos: Tesis de Maestría, Posgrado en Ingeniería, UNAM, 80 p.
- Santoyo, E., Verma, S.P., 1993, Evaluación de errores en el uso de los geotermómetros de SiO₂ y Na/K para la determinación de temperaturas en sistemas geotérmicos: *Geofísica Internacional*, 32(2), 287-298.
- SourceForge, Inc., 2008, JexcelApi: is a java library which provides the ability to read, write, and modify Microsoft Excel spreadsheets. <http://sourceforge.net/projects/jexcelapi/>
- StatSoft, Inc., 2003, STATISTICA (data analysis software system), version 6.1: www.statsoft.com.
- Stefánsson, A., Arnórsson, S., 2000, Feldspar saturation state in natural waters: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(15), 2567-2584.
- The Apache Software Foundation, 2007, POI (Java API To Access Microsoft Format Files), version 3.0.2, <http://poi.apache.org>
- The Eclipse Foundation, 2008, Eclipse (an open development platform), version 3.2.2, <http://www.eclipse.org/platform>
- Tonani, F., 1980, Some remarks on the application of geochemical techniques in geothermal exploration, in *Proceedings of Advances in European Geothermal Research, 2nd Symposium: Strasbourg*, 428-443.
- Truesdell, A.H., 1976, Geochemical techniques in exploration (Summary of Section III), in *Proceedings of the 2nd United Nations Symposium on the Development and Use of Geothermal Resources: San Francisco, CA, USA*, 1, 53-79.
- Velasco, F., Verma, S.P., Guevara, M., 2000, Comparison of the performance of fourteen statistical tests for detection of outlying values in geochemical reference material databases: *Mathematical Geology*, 32, 439-464.
- Verma, M.P., 2000a, Chemical thermodynamics of silica: a critique on its geothermometer: *Geothermics*, 29(3), 323-346.
- Verma, M.P., 2000b, Revised quartz solubility temperature dependence equation along the water-vapor saturation curve, in *Proceedings World Geothermal Congress: Kyushu-Tohoku, Japan, 1927-1932*.
- Verma, M.P., Verma, S.P., Sanvicente, H., 1990, Temperature field simulation with stratification model of magma chamber under Los Humeros Caldera, Puebla, Mexico: *Geothermics*, 19(2), 187-197.
- Verma, S.P., 1985, On the magma chamber characteristics as inferred from surface geology and geochemistry: Examples from Mexican geothermal areas: *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 41(2-3), 207-214.
- Verma, S.P., 1997, Sixteen statistical tests for outlier detection and rejection in evaluation of International Geochemical Reference Materials: Example of microgabbro PM-S: *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 21(1): 59-75.
- Verma, S.P., 2002, Optimisation of the exploration and evaluation of geothermal resources, in *Geothermal Energy Resources for Developing Countries* (D. Chandrasekharam and J. Bundschuh, eds.): Balkema Publishers, Rotterdam, The Netherlands, 195-224.
- Verma, S.P., 2005, *Estadística Básica para el Manejo de Datos Experimentales: Aplicación en la Geoquímica (Geoquimiometría)*: Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F., 186 p.
- Verma, S.P., Andaverde, J., 1996, Temperature distribution from cooling of a magma chamber in Los Azufres geothermal field, Michoacán, Mexico: *Geofísica Internacional*, 35(2), 105-113.
- Verma, S.P., Andaverde, J., 2007, Coupling of thermal and chemical simulations in a 3-D integrated magma chamber-reservoir model: A new geothermal energy research frontier, in *Geothermal Energy Research Trends* (H.I. Ueckermann, ed.): Nova Science Publishers, New York, USA, Chapter 7, pp. 149-188.

- Verma, S.P., Quiroz-Ruiz, A., 2006a, Critical values for 22 discordancy test variants for outliers in normal samples up to sizes 100, and applications in science and engineering: *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 23(3), 302-319.
- Verma, S.P., Quiroz-Ruiz, A., 2006b, Critical values for six Dixon tests for outliers in normal samples up to sizes 100, and applications in science and engineering: *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 23 (2), 133-161.
- Verma, S.P., Quiroz-Ruiz, A., 2008, Critical values for 33 discordancy test variants for outliers in normal samples of very large sizes from 1,000 to 30,000 and evaluation of different regression models for the interpolation and extrapolation of critical values: *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* (in press).
- Verma, S.P., Rodríguez-González, U., 1997, Temperature field distribution from cooling of a magma chamber in La Primavera caldera, Jalisco, Mexico: *Geothermics*, 26(1): 25-42.
- Verma, S.P., Santoyo E., 1997, New improved equations for Na/K, Na/Li and SiO₂ geothermometers by outlier detection and rejection: *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 79(1-2), 9-24.
- Verma, S.P., Pandarinath, K., Santoyo, E., González-Partida, E., Torres-Alvarado, I.S., Tello-Hinojosa, E., 2006a, Fluid chemistry and temperature prior to exploitation at the Las Tres Vírgenes geothermal field, Mexico: *Geothermics*, 35 (2), 156-180.
- Verma, S.P., Díaz-González, L., Sánchez-Upton, P., Santoyo, E., 2006b, *OYNYL*: A new computer program for ordinary, York, and New York least-squares linear regressions: *WSEAS Transactions on Environment and Development*, 2(8), 997-1002.
- Verma, S.P., Pandarinath, K., Santoyo, E., 2008a, *SolGeo*: A new computer program for solute geothermometers and its application to Mexican geothermal fields: *Geothermics* (in press).
- Verma, S.P., Quiroz-Ruiz, A., Díaz-González, L., 2008b, Critical values for 33 discordancy tests variants for outliers in normal samples up to size 1000, and application in quality control in Earth Sciences: *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 25 (1), 82-96.
- Verma, S.P., Díaz-González, L., González-Ramírez, R., 2008c. Relative efficiency of single-outlier discordancy tests for processing geochemical data on reference materials and application to instrumental calibrations by a weighted least-squares linear regression model. *Geostand. Geoanal. Res.* (in press).
- York, D., 1969, Least-squares Fitting of a Straight Line with Correlated Errors, *Earth and Planetary Science Letters*, 44(10), 1079-1086.
- Zheng, X., Armannsson, H., Li, Y., Qui, H., 2002, Chemical equilibria of thermal waters for the application of geothermometers from the Guanzhong basin, China: *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 113 (1-2), 119-127.

Apéndices

En el presente apéndice se anexan los manuscritos y resúmenes escritos como productos de este proyecto doctoral. Este apéndice se integra de los siguientes trabajos: a) Dos trabajos presentados en congresos internacionales; b) Un manuscrito publicado en una revista arbitrada; c) Un manuscrito publicado en una revista incluida en el *Science Citation Index (SCI)*; y, d) Dos manuscritos aceptados en revistas incluidas en el *SCI*.