



Universidad Nacional Autónoma de México

Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería en
Energía

Nuevos modelos de solubilidad de cuarzo y sílice amorfa basados en estudios de
geoquimiometría e interacción agua-roca

T E S I S

Que para optar por el grado de:

Maestro en Ingeniería en Energía

PRESENTA:

Leopoldo Maximiliano Hernández Díaz

Tutor Principal:

Dr. Edgar Rolando Santoyo Gutiérrez
Instituto de Energías Renovables, UNAM

Temixco Morelos, Junio 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

Agradecimientos

A mi madre y padre quienes me han apoyado desde el inicio, a mi hermano y hermana mayor, quienes han sido un pilar desde mi infancia, a mis hermanas menores por todas las risas y buenos momentos, a la/el cuñis por su incondicional apoyo, y a mi sobrina, el rayo de luz que ilumina a la familia.

A quienes estuvieron conmigo desde el comienzo y a aquellas personas quienes ya no lograron llegar hasta este momento.

A mis amigos o mejor dicho hermanos, quienes han estado en las buenas y malas.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por ser mi casa de estudios por 9 años. Al Instituto de Energías Renovables por haberme formado como ingeniero, y haberme brindado la formación como Maestro

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico brindado durante el transcurso de mis estudios de posgrado.

Al Dr. Edgar Rolando Santoyo, Mtra. Mirna Guevara García y Mtra. Esther Ofilia García Mandujano por su invaluable apoyo, orientación, confianza, paciencia y transmisión de conocimiento para la realización de este trabajo. Así mismo, agradezco a la Dra. Barragán Reyes Rosa María, Dr. Kailasa Pandarinath y Dr. Pérez Zárate Daniel, por sus comentarios y aportes al presente trabajo.

*Hay momentos para vivir e equivocarnos
Hay momentos para detenerse y recapacitar
¿Quiénes somos y a dónde vamos?
Hay momentos de sólo una oportunidad
Hasta que llega el momento de vivir de verdad*

...

Jurado Asignado

Presidente: Dra. Barragán Reyes Rosa María

Secretario: Dr. Kailasa Pandarinath

1er. Vocal: Dr. Santoyo Gutiérrez Edgar Rolando

2do. Vocal: M.C. Guevara García Mirna

3er. Vocal: Dr. Pérez Zárate Daniel

Lugar donde se realizó la tesis

Instituto de Energías Renovables, UNAM.
Temixco Morelos

Tutor de Tesis:

Dr. Edgar Rolando Santoyo Gutierrez
Instituto de Energías Renovables, UNAM.

Índice general

| | |
|---|-----------|
| Índice general | I |
| Índice de figuras | III |
| Índice de tablas | V |
| 1. Introducción | 1 |
| 1.1. Generalidades de la energía geotérmica y estado actual de desarrollo | 1 |
| 1.1.1. Clasificación de sistemas geotérmicos | 2 |
| 1.1.2. Escenario actual de explotación en el Mundo | 5 |
| 1.1.3. Escenario actual de explotación en México | 5 |
| 1.2. La precipitación de minerales y sus implicaciones en la generación geotermoeléctrica | 7 |
| 1.2.1. Solubilidad de sílice en el proceso de precipitación | 8 |
| 1.3. Justificación y alcance del proyecto de tesis de maestría | 9 |
| 1.4. Objetivo general y objetivos específicos | 10 |
| 1.5. Estructura de la tesis | 10 |
| 2. Generalidades del proceso de precipitación en plantas geotermoeléctricas | 12 |
| 2.1. Problemas de precipitación de minerales | 12 |
| 2.2. Composición química de fluidos geotérmicos | 13 |
| 2.3. Cinética química de precipitación e incrustación de minerales de sílice | 15 |
| 2.4. Métodos de control de la cinética de precipitación de minerales de sílice | 16 |
| 2.4.1. Métodos físicos | 17 |
| 2.4.2. Métodos químicos | 17 |
| 3. Fundamentos básicos de la precipitación de sílice | 19 |
| 3.1. Propiedades fisicoquímicas de la sílice | 19 |
| 3.2. Composición química de sílice en fluidos geotérmicos | 21 |
| 3.3. Cinética de precipitación de sílice | 21 |
| 3.3.1. Solubilidad de Sílice | 22 |
| 3.3.2. Polimerización | 24 |
| 3.3.3. Deposición molecular | 24 |
| 3.4. Importancia del estudio de solubilidad de sílice | 25 |
| 4. Metodología del trabajo de investigación | 26 |
| 4.1. Análisis bibliométrico sobre el estudio de la solubilidad de sílice | 27 |
| 4.1.1. Selección de la base de datos | 28 |
| 4.1.2. Definición de los temas | 29 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 4.1.3. | Consultas | 30 |
| 4.1.4. | Creación de la base de datos geoquimiométrica de solubilidad de sílice | 31 |
| 4.1.5. | Análisis de la literatura recopilada | 32 |
| 4.2. | Metodología geoquimiométrica para la obtención de nuevas correlaciones numéricas | 32 |
| 4.2.1. | Desarrollo de las nuevas correlaciones numéricas | 33 |
| 4.2.2. | Análisis estadístico comparativo | 38 |
| 4.3. | Evaluación de errores estadísticos | 42 |
| 4.3.1. | Teoría de propagación de errores | 42 |
| 4.3.2. | Simulación Monte Carlo | 43 |
| 5. | Resultados y Discusión | 48 |
| 5.1. | Recopilación de publicaciones científicas sobre el estudio de la solubilidad de sílice . | 48 |
| 5.1.1. | Metodología de búsqueda | 49 |
| 5.1.2. | Creación de la base de datos geoquimiométrica de solubilidad de sílice | 52 |
| 5.1.3. | Análisis Bibliométrico | 52 |
| 5.2. | Creación de las nuevas correlaciones numéricas para la descripción de la solubilidad de cuarzo y sílice amorfa | 59 |
| 5.2.1. | Datos experimentales y correlaciones numéricas para la descripción de solubilidad de cuarzo y sílice amorfa | 59 |
| 5.2.2. | Desarrollo de las nuevas correlaciones numéricas | 62 |
| 5.2.3. | Análisis estadístico comparativo entre las nuevas correlaciones y las existentes | 68 |
| 5.3. | Evaluación del error de las correlaciones numéricas | 77 |
| 5.3.1. | Errores asociados a las correlaciones numéricas de solubilidad de cuarzo . . . | 77 |
| 5.3.2. | Errores asociados a las correlaciones numéricas de solubilidad de sílice amorfa | 79 |
| 6. | Conclusiones | 82 |
| | Bibliografía | 84 |

Índice de figuras

| | |
|--|----|
| 1.1. Modelo conceptual de un Sistema Geotérmico ideal (modificado de Dickson & Fanelli, 2004). | 2 |
| 1.2. Capacidad global de generación de energía geotérmica (Richter, 2021). | 5 |
| 1.3. Descripción del proceso de precipitación de sílice. | 8 |
| 2.1. Fotografía de la precipitación de sílice típica en una tubería de reinyección del sistema geotérmico de Dieng en Indonesia (Pambudi, et al, 2015) | 13 |
| 2.2. Métodos de caracterización utilizados para el análisis de la composición química en incrustaciones de minerales a condiciones geotérmicas (Thorhallsson, 2005). | 15 |
| 3.1. Espacio tetraedro de silicio-oxígeno (Breck et al., 1974). | 19 |
| 3.2. (A) Solubilidad de sílice en función de la temperatura (modificada por Gunnarsson Arnórs- son, 2000); y (B) en función de pH a 25°C (reportado por Iler, 1979, y Van den Heuvel, 2016) | 23 |
| 3.3. Procesos de nucleación homogénea y heterogénea (Fuente original: Van den Heuvel et al., 2018) – ponga este texto en todas las figuras copiadas directamente | 24 |
| 4.1. Metodología base para el desarrollo de modelos numéricos para la descripción de solubilidad de sílice en condiciones geotérmicas. | 26 |
| 4.2. Metodología utilizada para la búsqueda de información en el desarrollo del análisis bibliométrico. | 28 |
| 4.3. Metodología empleada y variables recopiladas para el desarrollo de la base de datos geoquímica. | 31 |
| 4.4. Metodología empleada para el uso del método de MCDA. | 38 |
| 4.5. Metodología empleada para la evaluación de los errores asociados a la descripción de solubilidad de sílice de acuerdo con las correlaciones numéricas generadas. | 45 |
| 4.6. Interfaz de la Máquina de incertidumbre de NIST, aplicado al análisis del Modelo 1 de solubilidad de cuarzo. Donde Ce representa el respectivo coeficiente asociado a la función de solubilidad del Modelo 1. | 46 |
| 5.1. Publicaciones de trabajos de solubilidad de sílice por países. | 53 |
| 5.2. Mapa de trabajos publicados por país. | 53 |
| 5.3. Publicaciones por instituciones. | 54 |
| 5.4. Autores con mayor número de publicaciones. | 55 |
| 5.5. Cantidad de publicaciones que han reportado el uso de diferentes soluciones. | 56 |
| 5.6. Publicaciones por soluciones de H_2O y NaCl para el estudio de solubilidad de sílice de acuerdo con los polimorfos de sílice (cuarzo y sílice amorfa). | 57 |
| 5.7. Condiciones utilizadas para la obtención de nuevos set de datos y correlaciones numéricas para la descripción de solubilidad de cuarzo y sílice amorfa. | 60 |

| | |
|--|----|
| 5.8. Gráfica de probabilidad de solubilidad de cuarzo en escala logarítmica utilizada para generar el Modelo 2. | 62 |
| 5.9. Gráfica de probabilidad de solubilidad de sílice amorfa en escala logarítmica utilizada para generar el Modelo 2 | 64 |
| 5.10. Puntos de inflexión de solubilidad de sílice con el set de datos experimentales (n=117) | 65 |
| 5.11. Punto de inflexión utilizado en la creación del Modelo 4. | 66 |
| (a). Intervalo de Temperatura de 0-200°C | 69 |
| (b). Intervalo de Temperatura de 100-300°C | 69 |
| (c). Intervalo de Temperatura de 0-250°C | 69 |
| (d). 100-350°C | 69 |
| (e). Intervalo de Temperatura de 0-300°C | 69 |
| (f). Intervalo de Temperatura de 125-350°C | 69 |
| 5.12. Comparación de las correlaciones numéricas de solubilidad de cuarzo de acuerdo con los casos propuestos por el método de MCDA en este trabajo con respecto a otros autores. | 70 |
| (g). 0-350°C | 70 |
| 5.13. Comparación de las correlaciones numéricas propuestas en este trabajo de tesis con los modelos recopilados de la literatura con menor error en la descripción de solubilidad de cuarzo. | 72 |
| 5.14. Comparación de las correlaciones numéricas generadas que menor error presentaron en la descripción de solubilidad de cuarzo. | 72 |
| 5.15. Comparación de las correlaciones numéricas de solubilidad de sílice amorfa de acuerdo con los casos propuestos por el método de MCDA. | 74 |
| (a). Intervalo de Temperatura de 0-250°C | 74 |
| (b). Intervalo de Temperatura de 25-105°C | 74 |
| (c). Intervalo de Temperatura de 0-300°C | 74 |
| (d). Intervalo de Temperatura de 100-310°C | 74 |
| (e). Intervalo de Temperatura de 0-350°C | 74 |
| 5.16. Comparación de las correlaciones numéricas propuestas en este trabajo de tesis con los modelos recopilados de la literatura con menor error en la descripción de solubilidad de sílice amorfa. | 76 |
| 5.17. Comparación de las correlaciones numéricas generadas que menor error presentaron en la descripción de solubilidad de sílice amorfa. | 77 |
| 5.18. Errores asociados a los Modelos 1 y 3 para la descripción solubilidad de cuarzo, en un rango de temperatura de 0-350°C en intervalos de 25°C. | 78 |
| (a). Modelo 1 | 78 |
| (b). Modelo 3 | 78 |
| 5.19. Errores asociados a los Modelos 1, 3 y 5 para la descripción solubilidad de sílice amorfa, en un intervalo de temperatura de 0-350°C en intervalos de 25°C. | 80 |
| (a). Modelo 1 | 80 |
| (b). Modelo 3 | 80 |
| (c). Modelo 5 | 80 |

Índice de tablas

| | |
|---|----|
| 1.1. Clasificación por temperaturas del recurso geotérmico (Pátzay et al., 1945) | 3 |
| 3.1. Índice de saturación. | 23 |
| 4.1. Temas seleccionados en una primera etapa para la búsqueda de información. | 29 |
| 4.2. Palabras clave (key words) utilizadas para la búsqueda de información. | 30 |
| 4.3. Sub-temas empleados en la búsqueda de Tesis utilizando Google. | 30 |
| 4.4. Condiciones utilizadas para la generación de nuevas correlaciones numéricas de solubilidad de sílice. | 33 |
| 4.5. Prueba de Dixon de acuerdo con el tamaño de los datos. | 36 |
| 4.6. Ecuaciones empleadas para la prueba de Dixon. | 36 |
| 4.7. Casos relacionados a rangos de temperaturas utilizados en el análisis comparativo de los modelos descriptivos de solubilidad de cuarzo. | 39 |
| 4.8. Casos relacionados a rangos de temperaturas utilizados en el análisis comparativo de los modelos descriptivos de solubilidad de sílice amorfa. | 40 |
| 5.1. Refinamiento por áreas de investigación. | 49 |
| 5.2. Refinamiento por palabras clave no deseadas. | 49 |
| 5.3. Artículos de conferencia copilados. | 50 |
| 5.4. Total de artículos de conferencia después del refinamiento. | 50 |
| 5.5. Artículos de conferencia depurado manualmente. | 51 |
| 5.6. Trabajos de tesis recopilados. | 51 |
| 5.7. Artículos recopilados. | 51 |
| 5.8. Variables que intervienen en la descripción de solubilidad. | 52 |
| 5.10. Instituciones con una publicación. | 54 |
| 5.11. Análisis de citas de los artículos analizados sobre la descripción de solubilidad de sílice. | 55 |
| 5.12. Cantidad de publicaciones que han reportado el uso de soluciones en específico. | 56 |
| 5.13. Datos y artículos de acuerdo con las soluciones de H_2O y NaCl, considerando los polimorfos de sílice (cuarzo y sílice amorfa). | 57 |
| 5.14. Principales trabajos publicados sobre el estudio de solubilidad de cuarzo en soluciones de NaCl. | 57 |
| 5.15. Principales trabajos publicados sobre el estudio de solubilidad de sílice amorfa en soluciones de NaCl. | 58 |
| 5.16. Principales trabajos publicados sobre el estudio de solubilidad de cuarzo en agua pura. | 58 |
| 5.17. Principales trabajos publicados sobre el estudio de solubilidad de sílice amorfa en agua pura. | 58 |
| 5.18. Autores de correlaciones numéricas para el cálculo de la solubilidad de cuarzo y sílice amorfa. | 60 |

| | |
|--|----|
| 5.19. Correlaciones numéricas para la descripción de Solubilidad de Sílice amorfa. | 61 |
| 5.20. Correlaciones numéricas para la descripción de Solubilidad de Cuarzo. | 61 |
| 5.21. Intervalos de temperatura de los grupos identificados por el método de Sinclair para solubilidad de cuarzo en el Modelo 2. | 63 |
| 5.22. Intervalos de temperatura asociados a dos grupos de datos identificados por el método de Sinclair para el Modelo 2 de solubilidad de sílice amorfa. | 64 |
| 5.23. Intervalos de temperatura asociados a dos grupos de datos propuestos por el método de Sinclair que conforman el Modelo 4 de solubilidad de sílice amorfa | 66 |
| 5.24. Correlaciones numéricas para la descripción de solubilidad de sílice amorfa. | 67 |
| 5.25. Correlaciones numéricas para la descripción de solubilidad de cuarzo. | 67 |
| 5.26. Resultados obtenidos por el método de MCDA para cada caso de análisis propuesto de solubilidad de cuarzo. | 68 |
| 5.27. Resultados obtenidos por el método de MCDA para cada caso de análisis propuesto de solubilidad de sílice amorfa. | 73 |
| 5.28. Error estándar e incertidumbre de los coeficientes asociados a los Modelos 1 y 3 de solubilidad de cuarzo. | 78 |
| 5.29. Valores límite izquierdo y derecho utilizados en la distribución rectangular para la evaluación de los errores de solubilidad de cuarzo asociados a los Modelos 1 y 3. . . | 78 |
| 5.30. Error estándar e incertidumbre de los coeficientes asociados a los Modelos 1, 3 y 5 de solubilidad de sílice amorfa. | 79 |
| 5.31. Valores límite izquierdo y derecho utilizados en la distribución rectangular para la evaluación de los errores de solubilidad de sílice amorfa asociados a los Modelos 1, 3 y 5. | 79 |

Capítulo 1

Introducción

1.1. Generalidades de la energía geotérmica y estado actual de desarrollo

La energía geotérmica proviene de la energía térmica producida y almacenada en el interior de nuestro planeta, siendo el núcleo y procesos de desintegración radiactiva, las principales fuentes de calor. Se trata de una fuente de calor generada desde la formación de la Tierra hace 4 mil 500 millones de años, misma que almacena aproximadamente 12.6 billones de exajoules (12.6×10^{12} EJ).

La energía generada en el núcleo se manifiesta como energía térmica para transferirse naturalmente hacia la superficie terrestre fundamentalmente por conducción, con una tasa promedio de 65 ($\frac{mW}{m^2}$) en los continentes, y de 101 ($\frac{mW}{m^2}$) en el fondo de los océanos (Dickson & Fanelli, 1995). La energía térmica, es transferida a través de roca fundida (magma), que se encuentra a profundidades entre los 5 y 10 Km. Esta fuente de energía calienta grandes volúmenes de roca en el subsuelo, con y sin presencia de agua, dando origen a la energía térmica que se almacena en los sistemas geotérmicos.

Los sistemas geotérmicos se pueden describir de múltiples maneras, por ser sistemas generados por una gran variedad de factores. Entre ellos, su origen se puede asociar a fallas, arcos magmáticos, movimientos de placas tectónicas que corresponden a zonas de debilidad caracterizadas por intensa sismicidad, la presencia de volcanes y por su elevado flujo calórico terrestre por el ascenso de materia caliente a la superficie (Dickson & Fanelli, 2004).

Con la finalidad de profundizar en el conocimiento de los elementos que componen un sistema geotérmico, se utiliza como base el modelo conceptual de un sistema geotérmico propuesto por Dickson & Fanelli (2004); ver Fig. 1.1. Escencialmente éste se describe mediante 3 elementos principales, una fuente de calor, un reservorio o cuerpo de roca encargado del almacenamiento de calor, y un fluido como medio de transporte de energía. El medio de transporte puede ser agua o salmuera confinada en la corteza superior de la Tierra, que será el medio para transferir calor desde el reservorio hasta la superficie (Dickson & Fanelli, 2004).

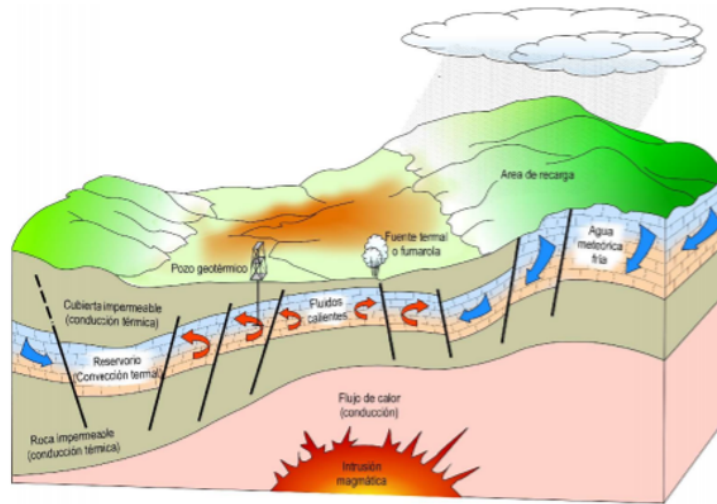


Figura 1.1: Modelo conceptual de un Sistema Geotérmico ideal (modificado de Dickson & Fanelli, 2004).

La fuente de calor se localiza en la parte inferior como una intrusión magmática, a temperaturas mayores a 600°C y a una distancia de entre 5 a 10 Km de profundidad. El magmatismo es la forma más eficiente de transferencia de calor dentro de la corteza poco profunda; es por esta razón que la mayoría de las áreas geotérmicas de alta temperatura se encuentran ubicadas en zonas volcánicas (Jolie et al., 2021). La transferencia de calor por conducción y convección, hace que la energía térmica sea eficientemente suministrada a la roca circundante y al reservorio, en donde el fluido confinado adquirirá condiciones de alta presión y temperatura que podrán aprovecharse para su transporte final hacia la superficie. Los sistemas geotérmicos pueden ser localizados por la identificación visual de indicadores naturales, tales como geiser, manifestaciones superficiales geotérmicas activas y pozos de lodo a elevada temperatura, entre otras. Este tipo de indicadores de actividad geotérmica propicia iniciar estudios de prospección en sistemas geotérmicos (Jolie et al., 2021).

A pesar de la existencia de indicadores de sistemas geotérmicos en la superficie, es necesario definir el tamaño (extensión), forma y estructura del sistema. Se requiere conocer las condiciones específicas del fluido, temperatura y composición química para determinar su potencial geoenergético. Para adquirir esta información es necesario realizar trabajos de exploración por técnicas, geológicas, geoquímicas y geofísicas. Una vez concluidos estos estudios, se obtiene como resultado final el conocimiento detallado de las características fisicoquímicas y geológicas del sistema y de los fluidos confinados, información que permite clasificarlo de acuerdo con su temperatura y estimar los recursos para proceder al aprovechamiento.

1.1.1. Clasificación de sistemas geotérmicos

El aprovechamiento del recurso geotérmico incluye múltiples usos que dependen principalmente de la temperatura del yacimiento geotérmico. En la Tabla 1.1, se presenta un panorama general sobre la aplicación o posible aprovechamiento del recurso geotérmico en función de su temperatura..

Tabla 1.1: Clasificación por temperaturas del recurso geotérmico (Pátzay et al., 1945)

| Energía Geotérmica | Temperatura | Uso (Ej.) |
|----------------------|----------------|---|
| Alta Temperatura | $T > 150$ [°C] | Producción de energía eléctrica |
| Media Temperatura | 90 - 150 [°C] | Producción de energía eléctrica mediante el uso de plantas de ciclo binario. |
| Baja Temperatura | 25 - 90 [°C] | Uso directo del calor: calefacción, procesos industriales o usos agrícolas |
| Muy Baja Temperatura | $T < 25$ [°C] | Agua caliente sanitaria y aire acondicionado con el empleo de bombas de calor |

Estos métodos de aprovechamiento de energía pueden ser clasificados de acuerdo con rangos específicos de temperatura. Los yacimientos de bajas temperaturas, menores a 100°C, se utilizan para usos directos, tales como: la calefacción y refrigeración de edificios u hogares, suministro de agua caliente/fría, para productos agrícolas en invernaderos y para su uso en balneología. A una temperatura superior de 100°C, se encuentran los sistemas geotérmicos de media y alta temperatura, responsables de la generación de energía eléctrica (Pátzay et al., 1945).

Los yacimientos geotérmicos de temperatura intermedia/alta, se pueden encontrar en una variedad de entornos volcano-tectónicos, incluidos arcos magmáticos, puntos calientes, fisuras continentales magmáticas y cuencas de separación transtensional. Presentándose como las características necesarias para definir el recurso geotérmico convencional, el calor elevado, estructuras permeables y fluidos circulantes (Jolie et al., 2021).

Es importante mencionar que las definiciones alternativas de los sistemas geotérmicos, pueden basarse en otros factores importantes como la entalpía, la exergía o la fracción de vapor del yacimiento (Jolie et al., 2021). Por lo tanto, los sistemas geotérmicos, no sólo se clasifican de acuerdo con las temperaturas del yacimiento, sino también, de acuerdo con sus características y presencia o ausencia del fluido geotérmico. A continuación, se describen las diferentes clasificaciones (Santoyo Gutiérrez & Torres Alvarado, 2010):

- **Sistemas Hidrotermales**

Estos sistemas geotérmicos (Fig. 1.1), se caracterizan por estar constituidos por agua o vapor de agua, calentada mediante convección por una fuente de calor magmática, con las condiciones de presión y temperatura óptimas para un aprovechamiento geotérmico. Existiendo diversos tipos de estos sistemas, dependiendo de la temperatura y estado termodinámico del fluido:

- a) **Yacimientos de líquido dominante de baja entalpía**

Con la característica de presentar temperaturas entre 100-200°C, siendo unos de los más comunes. Presentando manifestaciones superficiales como fumarolas, manantiales hirvientes con alto contenido de sales.

- b) **Yacimientos de líquido dominante de alta entalpía**

Se encuentra fluido geotérmico a temperaturas muy elevadas, en el intervalo de 200-300°C, como una mezcla de fases (vapor/agua) en el fluido geotérmico.

- c) **Yacimientos de vapor dominante**

Son sistemas de muy elevada temperatura, caracterizados por contener fluidos geotérmicos en un estado bifásico con un mayor porcentaje de vapor, con la característica de ser un reservorio de baja densidad por su bajo porcentaje de masa. En estos sistemas, se presentan fumarolas a muy elevadas temperaturas como manifestaciones naturales.

- **Sistemas de roca seca caliente**

Conocidos también por siglas de inglés HDR (“Hot Dry Rock”), constituyen un recurso que se encuentra disponible a grandes profundidades, similares a los sistemas geotérmicos hidrotermales. Diferenciándose por ser yacimientos que no contienen fluido geotérmico, con una fuente de calor magmático similar al de los sistemas hidrotermales.

Estos sistemas se pueden emplear en la generación eléctrica a través de técnicas utilizadas frecuentemente en la industria petrolera, y entre las cuales destacan el fracturamiento hidráulico. A partir de esta técnica suele crearse un yacimiento artificial con una zona de carga y descarga de un fluido geotérmico inyectado a presiones elevadas, y forzando el contacto del fluido la formación fracturada. Al ser calentado, el fluido se extrae en forma de vapor, utilizándolo en la generación de energía eléctrica. Por la infraestructura de ingeniería requerida, estos sistemas también son conocidos como sistemas geotérmicos mejorados (“Enhanced Geothermal Systems”, EGS).

- **Sistemas geopresurizados**

Estos sistemas son de mediana entalpía que contienen agua y metano disuelto a presión elevada, cercana a los 700 bar. Siendo de utilidad para la obtención de recursos térmicos por el fluido a medianas temperaturas. Adicionalmente, pueden ser utilizados para la obtención de metano, e igualmente aprovechar la energía mecánica debida a sus elevadas presiones.

- **Sistemas marinos**

Su funcionamiento es similar a los sistemas hidrotermales y se presentan a través de manifestaciones termales como chimeneas, fumarolas o descargas hidrotermales submarinas. De acuerdo con la literatura, pueden alcanzar temperaturas de hasta 350°C, convirtiéndolos en sistemas de alta entalpía con presiones que pueden llegar a las 300 atm (Jolie et al., 2021).

- **Sistemas magmáticos**

Son sistemas de roca fundida proveniente de cuerpos magmáticos, existentes en sistemas volcánicos activos en zonas de debilidad cortical. Son considerados como sistemas de muy elevada entalpía, alcanzando temperaturas de hasta 800°C, teniendo un gran potencial geotérmico. A diferencia de los sistemas anteriormente mencionados, en la actualidad no existen tecnologías para la perforación de estos sistemas, y por tal motivo, no pueden ser aprovechados.

- **Sistemas geotérmicos conductivos sedimentarios**

Son sistemas de baja y mediana entalpía, en un rango de temperaturas entre 20-150°C, con un flujo de calor a baja conductividad térmica y con gradientes geotérmicos superiores a las normales ($30 \frac{^{\circ}C}{Km}$) (Lund et al., 2010).

- **Sistemas geotérmicos radiogénicos**

Son sistemas que se asocian a incrustaciones graníticas que, junto con el decaimiento radiactivo de isótopos de torio, potasio y uranio, proporcionan las condiciones para el calentamiento del agua subterránea. Estas condiciones propician el incremento de los gradientes geotérmicos por encima del promedio, hasta temperaturas de fluido similares a los sistemas geotérmicos de pozos profundos.

1.1.2. Escenario actual de explotación en el Mundo

De acuerdo con Jolie et al. (2021), los recursos geotérmicos son utilizados como una fuente confiable de calor y/o para la generación de energía eléctrica. Estos autores mencionan que a nivel mundial, la capacidad instalada actual para la generación de electricidad y usos directos de energía térmica, se encuentra entre 15.5 y 16 GWe (gigawatt eléctricos) y 107.7 GWth (gigawatt térmicos) respectivamente; con una producción anual total de energía eléctrica y térmica de aproximadamente 95.1 GWh (gigawatt hora) y 283.6 TWh (terawatt hora) respectivamente. De acuerdo con el trabajo realizado por Richter (2021) se reportó a finales del 2021 una capacidad global de generación de energía geotérmica de 15,854 MW.

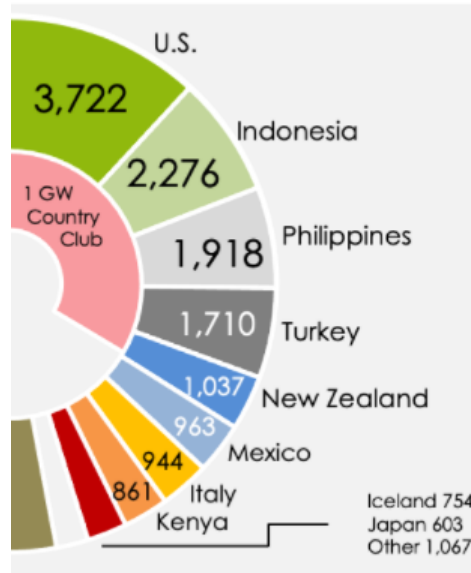


Figura 1.2: Capacidad global de generación de energía geotérmica (Richter, 2021).

En la Fig. 1.2, se muestran los 10 países principales generadores de energía eléctrica mediante la geotermia, incluyendo la capacidad en MWe instalada a finales del año de 2021. En esta figura se muestran los países líderes pertenecientes al “1 GW Country Club”, entre los cuales destacan los E.U.A. (con una capacidad instalada de 3,722 MWe), Indonesia (2,276 MWe), Filipinas (1,918 MWe), Turquía (1,710 MWe), Nueva Zelanda (1,037 MWe) y México (963 MW).

1.1.3. Escenario actual de explotación en México

Como anteriormente se presentó, México ocupa el sexto lugar como mayor productor de energía geotérmica a nivel mundial (Richter, 2021). Considerándose como uno de los países con mayor potencial en el mundo, que comparado con otros países, se encuentra en desventaja dado el casi nulo crecimiento mostrado en los últimos años en la producción de electricidad.

En México, la energía geotérmica es controlada por dos sectores. El principal es el sector público, mediante la Comisión Federal de Electricidad (CFE) a través de la Gerencia de Proyectos Geotermoeléctricos (GPG) que opera cuatro campos geotérmicos de tipo hidrotermal y el segundo sector privado, representado por el Grupo Dragón.

De acuerdo con estudios realizados por Gutiérrez-Negrín et al. (2020), en diciembre del 2019, la capacidad instalada en México fue de aprox. 1,006 MWe, lograda a través de la explotación de

cinco campos geotérmicos en operación: Cerro Prieto, Los Azufres, Los Humeros, Las Tres Vírgenes y Domo de San Pedro. Con una capacidad de operación de 947,8 MWe, debido a que varias unidades antiguas en tres de estos campos, se utilizan actualmente solo como respaldo para unidades de flasheo de condensación más modernas y eficientes.

Cerro Prieto en Baja California Norte, es un campo localizado en roca sedimentaria, con un yacimiento geotérmico hidrotermal de líquido dominante. Este campo está tiene 160 pozos productores y 17 reinyectores, con una capacidad instalada inicialmente de 720 MW, aunque en la actualidad, su capacidad de operación, sólo es de 545 MWe. Los campos geotérmicos de los Azufres y los Humeros, ubicados en Michoacán y Puebla respectivamente, se encuentran localizados en el Cinturón Mexicano Mexicano (CVM). Los Azufres tiene una capacidad instalada de 270.5 MWe, con 40 pozos productores y 6 reinyectares. Mientras el campo de los Humeros, tiene capacidad instalada de 119.8 MWe, con 23 pozos productores y 2 inyectores. El campo de Las Tres Vírgenes, localizado en Baja California del Sur, con una capacidad instalada de 10 MW, con 4 pozos de producción y 2 de reinyección. Finalmente se tiene el Domo de San Pedro, en el estado de Nayarit, el cual tiene una capacidad instalada de 25.5 MW (Gutiérrez-Negrín et al., 2020)..

Los cuatro primeros campos son operados por la CFE, representando la mayor cantidad de energía geotérmica producida en el país por el sector público. El último campo, Domo de San Pedro, es operado por el sector privado mexicano, a través de la compañía Grupo Dragón.

De los campos geotérmicos mencionados, el de Cerro Prieto sigue siendo el campo más grande de México y el segundo a nivel mundial. De acuerdo con datos reportados en el 2018, la generación eléctrica total producida en esos cinco campos, fue de 5.375 GWh, representando el 1.7% de la producción eléctrica nacional (Gutiérrez-Negrín et al., 2020).

En lo referente a usos directos de la geotermia, México utiliza 156.1 MW de energía térmica instalada en: piscinas calientes y spas, incluyendo algunas pequeñas bombas de calor geotérmicas instaladas en 2018 como parte de los proyectos de demostración del CeMIEGeo sobre usos directos (Gutiérrez-Negrín et al., 2020).

De acuerdo con el mapa de ruta geotérmica publicado por la Secretaria de Energía (SENER, 2018) basado en las opiniones y expectativas de los expertos en geotermia representados por la academia, la industria y el gobierno. Se considera que habrá 1,670 MW eléctricos de energía geotérmica para 2030, a partir de recursos hidrotermales convencionales, de los cuales, el 63% procede de usos en cascada en campos geotérmicos (Gutiérrez-Negrín et al., 2020). En lo referente a usos directos, se estiman 3,800 MW térmicos en operación para 2030, de los cuales, 2,400 MW serían utilizados en aplicaciones en cascada, 1,000 MW en aplicaciones instaladas fuera de los campos geotérmicos y 400 MW en bombas de calor geotérmicas (GHP) (Gutiérrez-Negrín et al., 2020) y Jolie et al., 2021).

Es importante tener en cuenta que los escenarios futuros de energía geotérmica demandarán la solución de una amplia variedad de problemas y desafíos científicos, tecnológicos y/o técnicos, que deben ser enfrentados por la prospección y explotación geotérmica (IEA 2011; Soltani et al. 2021). Consecuentemente, la Agencia Internacional de Energía (IEA 2011) y la Comisión Europea (ETIP-DG 2019), han incluido en los mapas de ruta actualizados para la energía geotérmica, algunas de las prioridades técnicas y científicas a resolver. Entre los retos y prioridades más importantes, destaca la caracterización y solución a los problemas de incrustaciones y corrosión en: pozos, equipos de superficie e instalaciones (D. Yáñez-Dávila, E. Santoyo, G. et al., 2021).

En este contexto y atendiendo las necesidades más apremiantes de la industria geotérmica, se planteó el presente trabajo de investigación con el objetivo de estudiar la solubilidad de sílice y sus implicaciones en los procesos de precipitación. Siendo este último proceso, el responsable de los problemas de incrustaciones en las instalaciones de las centrales geotermoeléctricas, situación que impacta el buen funcionamiento de las mismas.

Dentro de este último contexto y atendiendo las necesidades de la industria geotérmica y la comunidad geocientífica mundial, se planteó el presente trabajo de investigación para estudiar la solubilidad de sílice y sus implicaciones en el proceso de precipitación y de otros procesos geoquímicos de interacción roca-fluido.

1.2. La precipitación de minerales y sus implicaciones en la generación geotermoeléctrica

La producción de energía eléctrica mediante energía geotérmica, al igual que el resto de las energías renovables, puede presentar diversos problemas técnicos de índole multidisciplinaria, desde las etapas de exploración, hasta la producción de electricidad. Uno de los principales problemas, que aún prevalece en la industria geotérmica, es la incrustación de minerales, proceso que afecta técnica y económicamente a las instalaciones geotérmicas, separadores de fase, tuberías de conducción, torre de enfriamiento, y en algunos casos extremos, los sistemas de turbogeneración.

Gunnarsson & Arnórsson (2000) reportan que la explotación del calor geotérmico mediante el enfriamiento del agua geotérmica de un sistema de alta temperatura, se ve comprometida por la formación de incrustaciones de sílice amorfa. La incrustación de minerales en las centrales geotérmicas puede iniciar durante la etapa de extracción del fluido. Durante la extracción de fluido, las condiciones termodinámicas iniciales del reservorio (T y P) son modificadas, ocasionando una afectación en la solubilidad de algunos minerales (p.ej., la sílice o calcita), que propician procesos de sobresaturación, asociados con el cambio de estado del fluido del estado líquido a vapor. Producto de estos cambios químicos y termodinámicos en las propiedades del fluido, inician los problemas de precipitación de minerales en el sistema geotérmico. Como parte de este proceso de precipitación se producen partículas de minerales con el tamaño suficiente cuyo crecimiento descontrolado propicia la formación de incrustaciones en las superficies de las diferentes secciones de las tuberías o equipos de superficie por las que circula el fluido geotérmico.

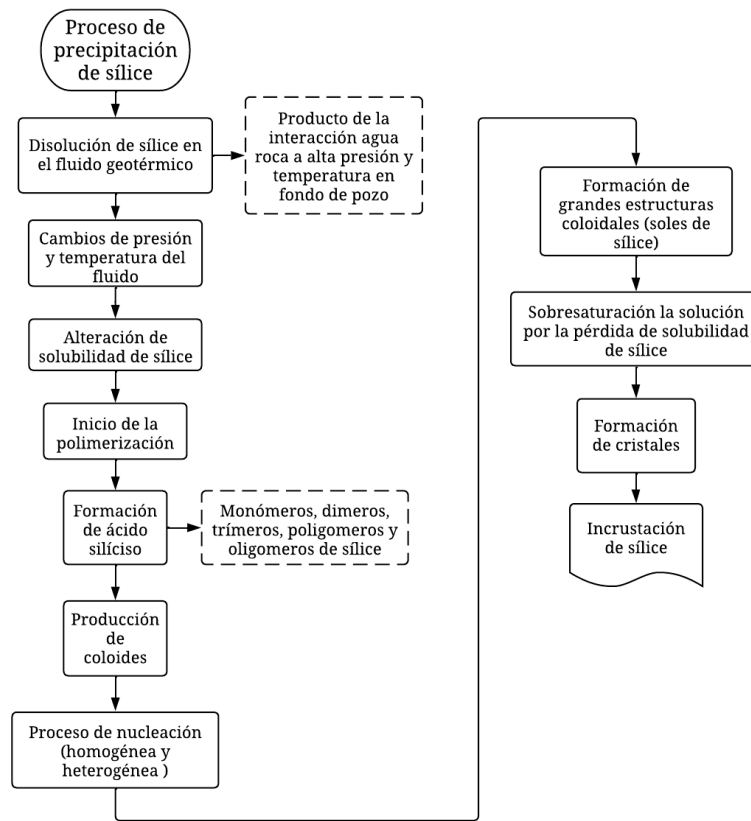


Figura 1.3: Descripción del proceso de precipitación de sílice.

Existen diversos métodos que ayudan a controlar la precipitación e incrustación de minerales en los sistemas geotérmicos. Estos pueden ser métodos químicos o físicos de inhibición (p.ej., la modificación de la acidez del fluido, inyección de agua a alta presión, cambios en la temperatura o presión del fluido y reinyección de gases incondensables), entre otros. La presencia de incrustaciones en las tuberías, puede llegar a casos extremos como la obstrucción de las mismas, siendo necesario su remplazo. Estos problemas pueden causar una interrupción en la producción de energía eléctrica por semanas, reflejándose en pérdidas económicas por parte de las centrales geotérmicas.

El fenómeno de precipitación, es ocasionado por altas concentraciones de componentes iónicos presentes en el fluido geotérmico, como: silicatos, carbonatos y sulfatos. Destacando entre estos minerales, los silicatos, por ser el grupo con mayor presencia en la corteza terrestre, y a su vez, en los yacimientos geotérmicos en todos los minerales con sílice y oxígeno en su estructura. Mostrando esquemáticamente el proceso cinético de precipitación de la sílice en la Fig. 1.3.

1.2.1. Solubilidad de sílice en el proceso de precipitación

A la fecha se han realizado un gran número de estudios sobre la solubilidad de la sílice, los más antiguos se reportaron en 1945, aunque siguen publicándose hasta la fecha. Pátzay et al. en 1945, reportan el primer trabajo relacionado con el estudio de la precipitación de minerales, en sistemas de alta entalpía. En este trabajo, se estudió la solubilidad de minerales en un fluido geotérmico mediante un programa de cómputo GEOPROF, en donde se reportan la incrustación de minerales en tuberías de los pozos geotérmicos.

Friedman (1948) realizó el primer estudio experimental sobre la solubilidad de cuarzo en condiciones geotérmicas de alta temperatura, usando soluciones de carbonato de sodio para representar las características fisicoquímicas del fluido geotérmico. Kennedy (1950) realizó experimentación y describió numéricamente por primera vez, la ecuación de solubilidad de sílice mediante el polimorfo de cuarzo, utilizando como solvente soluciones de agua pura (H_2O).

Adicionalmente Fournier & Rowe, 1977; Marshall, 1980; Fournier & Potter 1982; Chen & Marshall, 1982; Fournier & Marshall, 1983 y Chan, 1989; reportaron algunos estudios sobre la solubilidad de sílice, como uno de los principales factores que intervienen en el proceso de precipitación de minerales.

El estudio de precipitación de sílice, hasta la fecha, ha evolucionado a través del tiempo con diferentes enfoques. Entre las publicaciones de las últimas dos décadas pueden mencionarse a Rodgers et al. (2004); Gerya et al. (2005); Naren et al. (2011); Davis et al. (2011); Hunt Manning (2012); Ngothai et al. (2012); Tobler Benning (2013); Zhang et al. (2015); Kokhanenko et al. (2016); Nizami (2016); Crundwell (2017); Zuo et al. (2018); Alekseyev et al. (2018); Vielma Salminem (2018); Jamero et al. (2018); Dixit et al. (2019); Chauhan et al. (2020); Tyl et al. (2020) y Drüppel et al. (2020).

Destacando los trabajos generados por: Siever, 1962; Crerar & Anderson, 1971; Volosov et al., 1972; Fournier & Rowe, 1977; Fleming, 1986; Fournier, 1989; Gallup, 1989; Rimstidt, 1997; Gunnarsson & Arnórsson, 2000; Verma, 2000; Bladyga et al., 2001; Plyasunov, 2012; Tobler & Benning, 2013; Verma, 2013 y 2015; Bai et al., 2016 Cejas et al., 2017; Mori et al., 2019; Tamura et al., 2019. Los cuales generaron estudios dedicados a la generación de modelos numéricos y teóricos, relacionados con la determinación de la solubilidad de sílice en diferentes soluciones con agua pura y una gran variedad de soluciones salinas, bajo diferentes condiciones termodinámicas y químicas. Condiciones utilizadas para simular un fluido de tipo geotérmico.

1.3. Justificación y alcance del proyecto de tesis de maestría

El proceso de precipitación, responsable de la incrustación de minerales, es una problemática importante, que aún no ha podido ser eliminada de la producción geotermoeléctrica. Debido que, en las instalaciones de las centrales geotérmicas por las que circula el fluido geotérmico, se propician las condiciones necesarias para que se suscite el proceso de precipitación.

La problemática ocasionada por la precipitación de minerales, radica en la disminución del diámetro de las tuberías, debido a la deposición y el crecimiento de los minerales. Que si no se toman las medidas de control adecuadas, se continuará experimentando el taponamiento de los ductos, restringiendo el flujo de vapor por la incrustación de sílice, resultando en la pérdida de la potencia de salida de la turbina, comprometiendo la producción de energía eléctrica junto con pérdidas económicas, sin mencionar los daños estructurales en las instalaciones de las centrales geotermoeléctricas. Como menciona Plyasunov (2012), a pesar del tratamiento de los fluidos geotérmicos de forma cuidadosa y costosa, la deposición de sílice permanece latente.

Por las razones antes mencionadas, en este trabajo de tesis, se seleccionó abordar el problema

desde la teoría de solubilidad, por ser ésta el factor determinante en el comienzo del proceso de precipitación. Estudiando en específico la sílice, por ser el mineral más abundante en la corteza terrestre, y a su vez, el de mayor presencia en los yacimientos geotérmicos. Siendo determinante el estudio del proceso de solubilidad de la sílice, para poder controlar el proceso de precipitación de este mineral en las centrales geotermoeléctricas.

Por los motivos anteriormente mencionados, en la presente Tesis, se realiza un estudio dedicado a la creación de nuevas correlaciones numéricas, para describir la solubilidad de sílice (cuarzo y sílice amorfa), con base en una metodología geoquimiométrica de datos experimentales relacionados con procesos geotérmicos de interacción agua-roca.

1.4. Objetivo general y objetivos específicos

Se propone como objetivo general de este estudio, la revisión y análisis exhaustivo de la literatura sobre los estudios teóricos y experimentales sobre la solubilidad de la sílice en soluciones acuosas, con la finalidad de conocer el estado del arte. Recopilando la información y conocimientos necesarios para proponer con la ayuda de herramientas geoquimiométricas, nuevas correlaciones numéricas que mejoren la descripción de solubilidad de sílice en condiciones geotérmicas, considerando sus errores estadísticos.

Se plantearon cinco objetivos específicos:

1. Realizar un estudio bibliométrico en el estado del arte, a través del tiempo, con la finalidad de obtener conocimiento integral respecto al tema de solubilidad de la sílice, en el proceso de precipitación y en un amplio intervalo de condiciones de temperatura, presión y pH.
2. Crear bases de datos geoquímicas mundiales, recopilando datos clave sobre la solubilidad de sílice reportados en cada uno de los trabajos obtenidos, con enfoque en estudios experimentales y numéricos.
3. Proponer nuevas correlaciones numéricas geoquimiométricas mejoradas para la predicción de solubilidad de la sílice en condiciones geotérmicas, y su comparación con las teorías y modelos numéricos existentes mediante el uso de herramientas estadísticas.
4. Evaluar los errores asociados a las correlaciones numéricas para la predicción de solubilidad de la sílice en condiciones geotérmicas.
5. Obtener conceptos fundamentales de los procesos cinéticos, parámetros y condiciones experimentales, para el diseño de nuevos trabajos experimentales de interacción agua-roca y el estudio de la solubilidad de la sílice en condiciones geotérmicas.

1.5. Estructura de la tesis

El trabajo de Tesis para obtener el grado de "Maestro en Ingeniería en Energía", se encuentra dividida en 6 capítulos. Comenzando por la **Introducción**, sección en la que se incluye una breve explicación del aprovechamiento del recurso geotérmico para la producción de energía eléctrica, junto con el escenario actual en el Mundo y en México. Se presenta la problemática a estudiar que

se centra en la solubilidad en el proceso de precipitación del mineral de sílice en centrales geotermoeléctricas. Se incluyen los antecedentes del presente estudio y se expone la justificación y el objetivo principal del presente trabajo de Tesis de Maestría.

En el segundo capítulo **Generalidades del proceso de precipitación de minerales en plantas geotermoeléctricas**, está dedicado a la explicación general del proceso de precipitación, así como a la explicación de los problemas que ocasiona en las instalaciones de las centrales geotermoeléctricas. Se presenta también una breve explicación de los métodos físicos y químicos para su control.

El capítulo tercero **Fundamentos básicos de la precipitación de sílice**, está dedicado a la comprensión del proceso de precipitación del mineral de sílice. Enfocado a la explicación de las etapas que intervienen en este proceso en condiciones geotérmicas, enfatizando la importancia del estudio de la solubilidad.

Continuando con el cuarto capítulo **Metodología del trabajo de investigación**, éste describe el desarrollo del Análisis Bibliométrico para la búsqueda de trabajos de investigación relacionados con el estudio de solubilidad de sílice y su implicación en el proceso de precipitación. Recolectando los datos numéricos y experimentales de solubilidad, provenientes de los trabajos recopilados, para la creación de una base de datos geoquimiométrica mundial. La base de datos tiene la finalidad de utilizar los datos experimentales recopilados para la creación de nuevas correlaciones numéricas para la descripción de solubilidad de sílice en condiciones geotérmicas, empleando métodos estadísticos. Este capítulo concluye, con la evaluación de los errores asociados a los valores de solubilidad obtenidos por las nuevas correlaciones numéricas desarrolladas.

El quinto capítulo corresponde a los **Resultados**, presentando un análisis detallado de los mismos incluyendo la metodología empleada. Se incluye el análisis bibliométrico, la base de datos geoquimiométrica mundial sobre solubilidad de sílice y las nuevas correlaciones numéricas para la descripción de solubilidad de cuarzo y sílice amorfa y sus errores asociados.

Este trabajo de tesis para la obtención del grado de maestro finaliza con el sexto capítulo **Conclusiones**. Se realiza un análisis general del presente estudio, de acuerdo con la metodología y resultados obtenidos, indicando el interés y necesidad del desarrollo de trabajos futuros.

Capítulo 2

Generalidades del proceso de precipitación en plantas geotermoeléctricas

2.1. Problemas de precipitación de minerales

La producción de energía eléctrica mediante el uso de geotermia es una de las fuentes renovables de generación energética con un gran potencial en el mundo, destacando México entre los países con mayor producción y potencial de generación energética, como se mencionó en el Capítulo 1. A diferencia de las otras fuentes renovables como la energía solar o eólica, la geotermia no presenta pérdidas energéticas por intermitencia. Sin embargo, similarmente a las otras fuentes de energía renovables, la energía geotérmica requiere de las condiciones y características adecuadas para un aprovechamiento óptimo del recurso.

Como cualquier sistema de generación de energía eléctrica, la geotermia puede presentar diversos problemas técnicos en su proceso de producción. En las centrales geotermoeléctricas, existen problemáticas que no han sido resueltas, entre las que destacan, las complicaciones ocasionadas por la composición química compleja del fluido geotérmico, específicamente debido a su contenido de sales. Estos componentes del fluido son responsables de los problemas de incrustación de minerales en las que afectan directamente la operación de las centrales geotérmicas y a su vez, la producción de energía eléctrica.

La corrosión secundaria, inducida por la acidificación del fluido para remediar los problemas de incrustación es ocasionada por la interacción constante entre la salmuera acidificada del reservorio y las instalaciones por las que circula el fluido (p. ej., tuberías de producción y reinyección de los pozos). El control o reducción de esta problemática puede hacerse anticipadamente desde el diseño de la planta, por ejemplo, mediante el uso de aleaciones de metales resistentes a elevadas temperaturas como: Ni-Cr-Mo (Friedman, 1948). Debe mencionarse que la corrosión no es la problemática más preocupante, sino lo es la incrustación de minerales sobre las secciones por las que circula el fluido geotérmico en las centrales geotérmicas hidrotermales, afectando significativamente las tuberías de producción y transporte, como lo son las tuberías de vapor condensado y de mezcla, intercambiadores de calor, evaporadores, torres de enfriamiento y sistemas de turbo generación.

La incrustación de minerales es una problema más crítica que suele afectar diversas instalaciones

de las centrales geotermoeléctricas, destacando las tuberías de los pozos de producción y reinyección o en equipos de separación. Las incrustaciones se presentan en condiciones próximas a la superficie o temperaturas menores a los 200°C (Pátzay, 1945). Los minerales se adhieren a las paredes de los ductos, incrementando de forma radial con el tiempo debido a la interacción con el fluido. Problema que paulatinamente presentará una disminución del diámetro de la tubería (Fig. 2.1), impidiendo la extracción de fluido geotérmico, y afectando directamente la eficiencia de la central debido a las rutinas de mantenimiento que requieren ser implementadas para evitar una afectación en la producción de electricidad.



Figura 2.1: Fotografía de la precipitación de sílice típica en una tubería de reinyección del sistema geotérmico de Dieng en Indonesia (Pambudi, et al, 2015)

Si el taponamiento de las tuberías no es controlado a tiempo se corre el riesgo que los depósitos de minerales se endurecen, dificultando su limpieza o control de su crecimiento. Si estos problemas persisten o no se controlan a tiempo, en los casos más graves se requerirá el remplazo de las tuberías afectadas. Estas operaciones de reemplazo de tubería podrían ocasionar la interrupción de la producción de energía eléctrica por algunos días o semanas, con un consecuente impacto económico en la generación de energía eléctrica.

La incrustación de minerales ocasionada por el proceso de precipitación, se inicia con la perturbación de las condiciones químicas y termodinámicas del fluido geotérmico inducidas por los cambios de presión y temperatura que exhibe el fluido producto principalmente de su extracción. La incrustación de instalaciones actualmente es concebido como un problema poco controlado y no resuelto debido a los niveles de concentración de las especies químicas y mineralógicas presentes en el fluido de acuerdo con las características de cada yacimiento geotérmico productor. Es por esta razón que, para comprender el proceso de precipitación de minerales en las centrales geotermoeléctricas, es necesario conocer la composición química de los fluidos geotérmicos.

2.2. Composición química de fluidos geotérmicos

La composición química y mineralógica de un fluido geotérmico varía, así como sus condiciones termodinámicas dependiendo del tipo y ubicación del yacimiento. El fluido geotérmico al presentar una elevada concentración de minerales producto de los procesos de interacción con la roca circundante, refleja un exceso de ciertos componentes químicos que provienen del fluido y su asociación con la huella geoquímica del sitio. De acuerdo con algunos estudios reportados en la literatura, los fluidos geotérmicos se caracterizan por contener concentraciones de elementos mayores y traza: Al,

Be, Ca, Cu, Cl, Fe, K, Li, Mg, Mn, N, Na, As, Br, F, B, Rb; y compuestos como: SiO_2 , NH_4 , SO_4 , HCO_3 y CO_3 , las cuales pueden variar dependiendo del yacimiento y la formación geológica en donde se encuentre (Rothbaum et al. (1979), Henley (1983), Gudmundsson & Einarsson (1989), Badruk & Matsunaga (2001), Ueda et al. (2003) y Aramaki et al. (2005)).

Es importante mencionar que la composición química y mineralógica del fluido geotérmico, se puede conocer también mediante el estudio de los minerales incrustados en las instalaciones de las centrales geotermoeléctricas. Por ejemplo, en Rotokawa, Nueva Zelanda, los fluidos geotérmicos presentan elevadas concentraciones de elementos traza, tales como, Au, Ag, Sb, Hg, Tl, Pb, Zn, W y As en los precipitados de sílice encontrados en fuentes termales y pozos de descarga (Sugama & Gawlik, 2002). En los sistemas de Rotokawa, Waimangu, Waiotapu y Ohaaki & Broadlands se han encontrado diferentes tipos de incrustación de minerales con composición de sinterizados silíceos (Weissberg, 1969; Goguel, 1977 y Rothbaum et al., 1979). En estos sitios diferentes tipos de precipitación, se identificaron compuestos de Al, Ca, Mg y Fe; junto con cantidades menores de algunos de los metales alcalinos, con la característica peculiar de contener cantidades significativas de cuarzo.

De acuerdo con Sugama & Gawlik (2002), en el campo geotérmico de Wairakei se recolectaron fluidos de descarga con concentraciones de SiO_2 , Na, K, Li, Rb, Cs, Ca, Cl, SO_4 , B, As, HCO_3 , Al, Fe, Mn, Mg y Be. La composición del fluido solo presentó pequeñas variaciones en un monitoreo de 15 años, a excepción de la concentración de sílice, que disminuyó debido a la incrustación de minerales. El monitoreo de la concentración de componentes químicos, constituye un método de caracterización para conocer la evolución de un mineral en los fluidos de los yacimientos geotérmicos. La incrustación de minerales se puede apreciar como una disminución de la concentración de sílice en el fluido geotérmico en el tiempo (Goeguel, 1977).

Para el análisis de la composición química de las incrustaciones de sílice, se utilizan diferentes métodos de caracterización como: fluorescencia de rayos X (XRF), espectroscopia infrarroja (IR), espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN), métodos de combustión y análisis de rayos X de dispersión de energía (EDXA) (Gallup, 1997; Badruk & Matsunaga, 2001; Kashpura & Potapov, 2001; Sugama & Gawlik, 2002; Ueda et al., 2003; Thorhallsson, 2005; Thompson et al., 2017).

En el trabajo presentado por Thorhallsson (2005), se propone el método de difracción de rayos X (XRD) para la identificación de sustancias cristalinas, y la microscopía de barrido electrónico (SEM), así como para el análisis cualitativo. Métodos analíticos de química de vía húmeda y de pruebas ópticas mediante microscopio óptico y métodos de petrografía microscópica son también usados.

El estudio realizado por Thorhallsson (2005) en pozos de Islandia proporciona un diagrama esquemático (Fig. 2.2) que indica los métodos más empleados para la caracterización química de las incrustaciones de minerales de sílice (SiO_2) y calcita ($CaCO_3$).

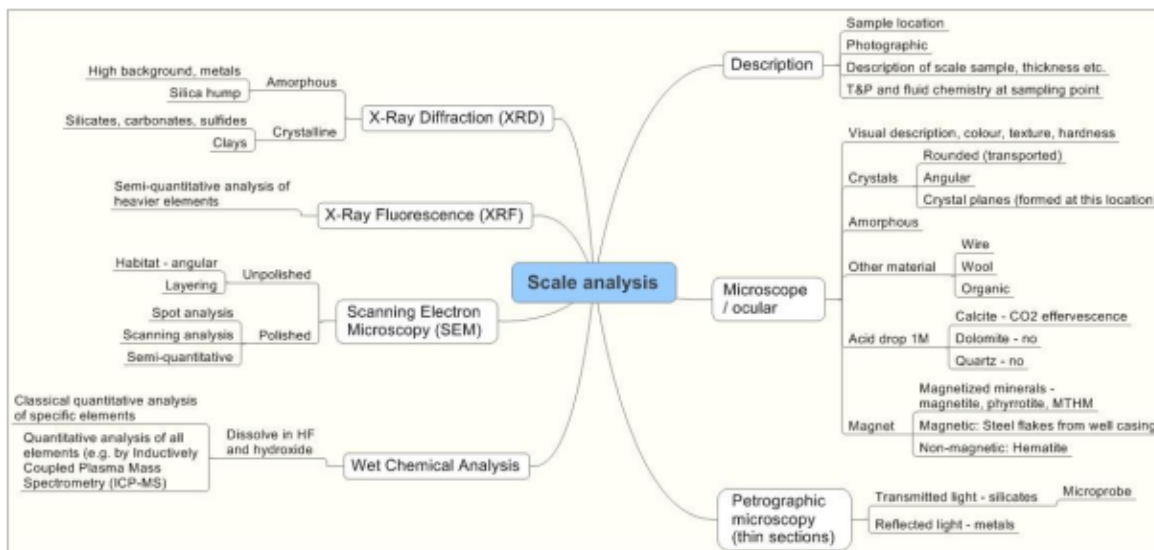


Figura 2.2: Métodos de caracterización utilizados para el análisis de la composición química en incrustaciones de minerales a condiciones geotérmicas (Thorhallsson, 2005).

2.3. Cinética química de precipitación e incrustación de minerales de sílice

De acuerdo con Potapov (2004), los fluidos geotérmicos en su mayoría, se encuentran saturados de sílice, y típicamente cerca de la saturación con calcita, sulfato de calcio, fluoruro de calcio, silicato de magnesio, silicatos de aluminio, sílice opalina, y silicatos de hierro-magnesio. Existen 3 grupos mineralógicos principales responsables del proceso de precipitación, y a su vez, de la incrustación de minerales en las centrales geotérmicas (Nishida et al., 2011; Yanaze et al., 2019; Mroczek et al., 2019 y Yanaze et al., 2019): (1) silicatos; (2) carbonatos y (3) sulfatos.

Los sulfatos o sulfuros de metales pesados se derivan del contacto con yesos y anhidritas en función de la temperatura del yacimiento. La solubilidad de los minerales sulfatados alcalinos (calcio, estroncio, bario, etc) en las soluciones hidrotermales, depende de la temperatura, presión y salinidad, en relación con la actividad de los minerales alcalinotérreos (Pátzay et al., 1945). En lo referente a los carbonatos, estos aniones tienen una fuerte relación con minerales de calcio y magnesio. Habitualmente este tipo de minerales se encuentran en los yacimientos geotérmicos como depósitos de calcita interaccionando con el fluido geotérmico.

Los carbonatos y silicatos son los minerales con una mayor presencia en los yacimientos, disueltos en los fluidos geotérmicos como resultado de la interacción de agua a elevada temperatura y presión con los depósitos de calcita y cuarzo respectivamente. Destacando los minerales de sílice, por su mayor presencia en la corteza terrestre, y a su vez, en los depósitos mineralógicos presentes en los yacimientos geotérmicos. Dada la importancia de la sílice en su participación en el proceso de precipitación e incrustación de minerales, diversos trabajos, incluyendo esta tesis, se han dedicado al estudio del proceso de precipitación del mineral de sílice en las centrales geotérmicas.

Los silicatos se presentan en forma soluble en los fluidos de yacimientos geotérmicos, comúnmente en forma de ácido silícico, y su concentración está predominantemente controlada por la

solubilidad del cuarzo o calcedonia (Arnórsson, 1975; Evans & Derry, 2002). La sílice disuelta es sensible a cambios en variables como el pH, la presión y la fuerza iónica, y en mayor medida a la temperatura del fluido geotérmico (Fournier & Rowe, 1966; Arnórsson, 1975).

De acuerdo con Fournier & Potter (1982), a temperaturas menores de 180°C, los fluidos geotérmicos se encuentran saturados con sílice en equilibrio con el cuarzo, conteniendo especies de sílice con estructura molecular simple (Fournier & Rowe 1966; Mahon, 1966). Se ha demostrado también que la solubilidad del cuarzo aumenta con la temperatura, excepto en la región próxima al punto crítico del agua, donde la densidad de la solución es menor (Pátzay et al., 1945).

2.4. Métodos de control de la cinética de precipitación de minerales de sílice

La incrustación de minerales, en específico de sílice, ocasiona que el proceso de acidificación usado para los pozos produzca problemas de corrosión, así como la interrupción de la circulación de la salmuera como portador de calor (Setiawan et al., 2019). La disminución en el diámetro de la tubería, impide el flujo del fluido de trabajo hacia la central geotérmica, produciendo una disminución gradual de la producción eléctrica, directamente relacionada con la reducción del área de la tubería.

A pesar del tiempo de estudio de esta problemática, hasta la fecha no se ha encontrado una solución definitiva para el control de la incrustación de minerales. Una de las razones por las que no se tiene una solución, se atribuye a la variación de las condiciones mineralógicas y termodinámicas del fluido geotérmico en cada sitio. El proceso de precipitación debe ser estudiado de forma específica, a través de las múltiples variables fisicoquímicas involucradas, por lo que encontrar una solución técnica es un problema complejo vigente en la industria geotérmica.

A la fecha se han realizado diversos estudios con la finalidad de encontrar métodos para el control del proceso de precipitación, y con ello buscar evitar la incrustación de minerales, en específico de sílice. De acuerdo con el trabajo realizado por Gallup et al. (2003), algunos de los métodos generales más comúnmente empleados para mitigar la precipitación e incrustaciones silíceas en centrales geotermoeléctricas se encuentran los siguientes:

- a) Reinyección de salmuera caliente (Henley, 1983).
- b) Ajuste del pH de la salmuera (Rothbaum et al., 1979 , Hibara et al., 1990),
- c) Añejamiento o retención de la salmuera en estanques para promover la polimerización y precipitación de la sílice (Yanagase et al., 1970),
- d) Cristalización, clarificación y sedimentación (Featherstone & Powell, 1981),
- e) Remoción de sílice por precipitación controlada con metales (Rothbaum & Anderton, 1975),
- f) Precipitación controlada de sílice por reactivos tensioactivos catiónicos (Ueda et al., 2000a),
- g) Dilución con agua dulce (Gallup & Featherstone, 1985),

- h) Estanques de evaporación / percolación (Mercado, 1975),
- i) Inhibidores / dispersantes orgánicos (Harrer et al., 1982 , Candelaria et al., 1996),
- j) Agentes reductores para silicatos de Fe (III) (Gallup, 1993),
- k) Agentes quelantes, ácidos orgánicos y fluoborato para silicatos de Al (Gallup, 1998).

Destacando entre estos métodos, dos grupos de inhibidores en específico, los métodos físicos y los métodos químicos que se describen a continuación.

2.4.1. Métodos físicos

Entre los métodos físicos, el método más comúnmente utilizado es el “hidroblasting”, que consiste en el uso de un chorro de agua a presiones altas entre 41-83 MPa (Gawlik y Kelley, 2000) que ayuda a destruir las incrustaciones acumuladas en la superficie de los sistemas afectados por este problema. Este método es el más utilizado en la industria geotérmica, con la desventaja de ser costoso, lento y complicado (Sugita et al., 2003; Kokhanenko et al., 2016).

La incrustación también puede ser controlada por la reinyección del fluido geotérmico a elevadas temperaturas, o mediante la reinyección de gases incondensables. En algunos campos geotérmicos se utiliza la dilución de la salmuera geotérmica sobresaturada de sílice con agua dulce, con lo cual se reduce la concentración de sílice por debajo del punto de saturación (Pátzay et al., 1945). Los autores Gunnarsson & Arnorsson (2005) proponen también como alternativa, diluir con vapor de agua condensada y retener la salmuera en una planta geotérmica para su posterior reinyección. Siendo un método que ha demostrado ser muy eficaz para prevenir la formación de incrustaciones de sílice.

2.4.2. Métodos químicos

El método químico más comúnmente utilizado para combatir la precipitación, es el ajuste del pH, que tiene como objetivo modificar la composición química de la salmuera geotérmica. Con este ajuste de pH, el proceso de precipitación de minerales en las instalaciones geotérmicas se busca retardar. Existen numerosos trabajos reportados sobre estos estudios, siendo los más importantes los de Brown & McDowell (1983); Henley (1983); Hirowatari (1996); Gallup (1997, 1998); Badruk & Matsunaga (2001); Kashpura & Potapov (2001); Gallup & Barcelon (2005); Karlsdottir (2012); Guerra et al. (2012); Jamero et al. (2018); Mori et al. (2019); Yanaze et al. (2019); Yanaze et al. (2019) y Spinthaki et al. (2021).

Los inhibidores más efectivamente utilizados son el ácido sulfuroso o sulfúrico (H_2SO_4), ácido clorhídrico (HCl), ácido fluorhídrico (HF) y ácido fluorhídrico (HF) (Brown & McDowell, 1983; Hirowatari, 1990, 1996; Gallup, 1996, 1997; Ueda et al., 2003a; Mroczek et al., 2017). Asimismo, se han utilizado también otros ácidos o productos de sosa cáustica, con la desventaja de ser altamente corrosivos para las tuberías y no permitir el control del pH del fluido de trabajo o salmuera (Pátzay et al., 1945). Entre otros inhibidores químicos usados están los orgánicos, siendo los más eficaces los fosfinocarboxilatos (Pátzay et al., 1945) y el ácido poliacrílico (Ikeda & Ueda, 2017). Estos últimos inhibidores constituyen un método sencillo y eficaz, en comparación con el uso de ácidos o bases, pero con el inconveniente de implicar un costo elevado (Gallup & Barcelon 2005).

De acuerdo con Gallup & Barcelon (2005) y Spinthaki & Demadis (2020), los inhibidores de ajuste de pH se pueden dividir en fosfonatos y polímeros. Siendo los inhibidores de tipo polimérico, los comúnmente utilizados, por poseer mayor estabilidad a temperaturas elevadas en depósitos geotérmicos (Haklidir & Haklidir, 2017). Es importante mencionar que, los inhibidores basados en el ajuste de pH, no son los únicos métodos existentes para controlar químicamente el proceso de precipitación, también se encuentra la adición de semillas de sílice en la salmuera geotérmica (Sugita et al., 1998a) y el método de electrocoagulación (Kashpura & Potapov., 2001; Potapov et al., 2002).

A pesar de que los métodos químicos son la alternativa más eficaz y ampliamente utilizados en instalaciones geotérmicas para el control de la precipitación de minerales, éstos presentan diversos inconvenientes como lo son sus costos elevados y la agresividad o carácter corrosivo con el material de las instalaciones. Adicionalmente, el control de la precipitación dependerá de la química del fluido geotérmico.

El proponer una metodología única, es complicado. Cada uno de los yacimientos geotérmicos tiene fluidos con diferencias en su composición química, y la existencia de una gran variedad de métodos de inhibición son el reflejo de la complejidad del problema. Este escenario complicado de selección adecuada de métodos y de costo, exhibe claramente la problemática de la precipitación de minerales en los sistemas geotérmicos como un problema técnico latente y sin resolver.

Capítulo 3

Fundamentos básicos de la precipitación de sílice

3.1. Propiedades fisicoquímicas de la sílice

El óxido de silicio (IV), dióxido de silicio (SiO_2) o sílice, es un compuesto formado por oxígeno y silicio. Siendo el silicio, el segundo elemento más abundante en la Tierra después del oxígeno, que en combinación con este elemento representa uno de los minerales más abundantes en la corteza terrestre. Con un contenido variable en las rocas entre 45–75 %, expresado en peso de silicio (Axiang & Jiantang, 2018).

Los silicatos son minerales estables a una elevada presión y temperatura. Formándose cuando cada tetraedro de SiO_4 , comparte uno o varios de sus átomos de oxígeno con un tetraedro vecino, formando una estructura de silicio-oxígeno (Fig. 3.1). A partir de este proceso resulta en una cadena, lámina o red de sílice, al compartir dos, tres o cuatro átomos de oxígeno por tetraedro respectivamente (Brigitte van den Heuvel, 2016).

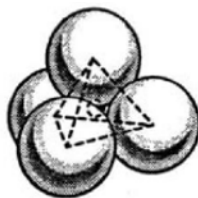


Figura 3.1: Espacio tetraedro de silicio-oxígeno (Breck et al., 1974).

La sílice se presenta en diversas formas cristalinas y no cristalinas (alótropos), siendo fuentes potenciales de la sílice disuelta en el fluido geotérmico producto de procesos intensos de interacción roca-fluido (Wray & Sauro, 2017).

- **Estado cristalino**

Son estructuras sólidas de sílice, que se producen como resultado de átomos ordenados y dispuestos en forma regular, originado por redes cristalinas covalentes. Con la capacidad de existir en diferentes estructuras cristalinas, entre los más representativos: cuarzo y coesita (estable por debajo de 870°C y 700°C respectivamente), tridimita (estable por debajo de 1470°C) y cristobalita, (estable por debajo de 1710°C) (Santoyo Gutiérrez 1983; Conrad et al., 2007)

■ Estado Amorfo

A diferencia del estado cristalino, la sílice amorfa es un estado sólido de la materia en el que las partículas que conforman el sólido no poseen una estructura ordenada. La sílice amorfa o sílice amorfa hidratada, es obtenida por el aumento de concentración del mineral de sílice, la nucleación y la cristalización, seguido por el rápido enfriamiento del fluido, generando la sobresaturación del mineral. Existen diferentes estados de sílice amorfa, entre los cuales, se puede mencionar:

- Sílice coloidal o sol de sílice
Son partículas de sílice dispersa en el agua, con un tamaño de 10^{-3} y 10^{-6} mm, responsables de la formación de estructuras 3D a través de procesos de deposición molecular, responsables de la formación de de opalina amorfa.
- Sílice opalina amorfa
Es un estado de la sílice con un contenido de 3 a 18 % en peso de agua. Conformadas por moléculas de H_2O atrapadas dentro de la red de sílice, como agua intersticial y grupos silanol (internos y superficiales) (Segnit et al., 1965; Langer & Flörke, 1974).

Existen dos tipos de sílice opalina amorfa (Flörke et al., 1991; Graetsch, 2018): AN opal (amorfo, en forma de red) y AG opal (amorfo, en forma de gel). Opal AN presenta una estructura vítrea hidratada, formada por el enfriamiento rápido de vapor y/o agua con un elevado contenido en sílice en campos volcánicos (Flörke et al., 1973). Opal AG se describe como un agregado similar a un gel de partículas de sílice esféricas con diámetros de 150 a 400 nm (Sanders, 1964).

- Gel de sílice
El gel de sílice es una sílice amorfa rígida con un contenido entre 20-30 % de agua, causada por la acidificación de las soluciones de silicato de sodio y eliminación de sales inorgánicas.
- Sílice vítrea
La cual es obtenida como el resultado del subenfriamiento de sílice fundida.

La producción de coloides (partículas de sílice dispersa en el agua en tamaño de 10^{-3} y 10^{-6} mm) concluye con la formación de estructuras 3D a través de procesos de deposición molecular. Originando fases de sílice opalina amorfa, con un contenido de 3 a 18 % en peso de agua. Conformadas por moléculas de H_2O atrapadas dentro de la red de sílice, como agua intersticial y grupos silanol (internos y superficiales) (Segnit et al., 1965; Langer & Flörke, 1974).

Existen dos tipos de sílice opalina amorfa (Flörke et al., 1991; Graetsch, 2018): AN opal (amorfo, en forma de red) y AG opal (amorfo, en forma de gel). Opal AN presenta una estructura vítrea hidratada, formada por el enfriamiento rápido de vapor y/o agua con un elevado contenido en sílice en campos volcánicos (Flörke et al., 1973). Opal AG se describe como un agregado similar a un gel de partículas de sílice esféricas con diámetros de 150 a 400 nm (Sanders, 1964). El gel de sílice es una sílice amorfa rígida con un contenido entre 20-30 % de agua, causada por la acidificación de las soluciones de silicato de sodio y eliminación de

sales inorgánicas.

3.2. Composición química de sílice en fluidos geotérmicos

De acuerdo con Davis et al. (2012), los fluidos geotérmicos sobresaturados de sílice amorfa presentan como especie dominante, la sílice disuelta o sílice monomérica (H_4SiO_4). También conocida como tetraedro silicio-oxígeno ($[SiO_4]^{4-}$) o ácido ortosilícico o ácido silícico. Como resultado de la alteración en la composición del fluido por sus cambios de presión y temperatura, y su proceso de extracción del subsuelo, la sílice presenta diversas modificaciones en su estructura.

La propiedad fisicoquímica y el mineral encargado de determinar la concentración de sílice presente en el fluido geotérmico es la solubilidad del cuarzo, dependiendo de la temperatura del yacimiento ($>185^\circ\text{C}$), (Mahon, 1966; Fournier & Rowe, 1977). La solubilidad de sílice también puede ser controlada mediante la calcedonia polimorfa, por tener una mayor solubilidad que el cuarzo (si la temperatura del yacimiento es $<185^\circ\text{C}$), con lo cual se incrementa la cantidad de sílice disuelta, en comparación con el cuarzo (Haklidir & Haklidir, 2017). El cuarzo y calcedonia son los polimorfos de sílice más predominantes en el fluido geotérmico. Aunque también es posible encontrar la presencia de otras fases cristalinas, tales como la α -cristobalita, ópalo y sílice amorfa (Brown, 2011).

3.3. Cinética de precipitación de sílice

El proceso de extracción del fluido geotérmico para la producción de energía eléctrica, es la responsable de ocasionar alteraciones de la química y termodinámica inicial del fluido. Como ya se mencionó, el proceso de solubilidad de las sales y minerales disueltos en él, son precursores geoquímicos iniciales del proceso de precipitación, y posteriormente de la deposición de minerales en las instalaciones de las centrales geotermoeléctricas.

De acuerdo con el trabajo realizado por Von Hirtz (2016) y Weres et al. (1982), se reporta la descripción del proceso de precipitación a través de 6 etapas principales:

1. Formación de polímeros de sílice de tamaño inferior al núcleo
2. Nucleación de una fase de sílice amorfa en forma de partículas coloidales.
3. Crecimiento de las partículas coloidales de sílice.
4. Coagulación o floculación de partículas coloidales para su precipitación en un material semi sólido.
5. Cementación de partículas mediante enlaces químicos y su posterior deposición molecular de sílice.
6. Crecimiento de una fase secundaria en los intersticios entre las partículas de sílice amorfa (ocurriendo raramente).

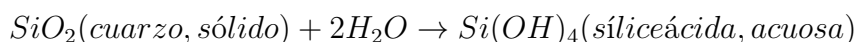
A partir de este conocimiento, Tobler & Benning (2009) y Von Hirtz (2016) describen de manera más concisa el proceso de precipitación de sílice a través de las siguientes etapas:

- a) **Polimerización y nucleación de sílice:** Conduciendo a la formación de nanopartículas de sílice (núcleos estables de un tamaño crítico).
- b) **Crecimiento y maduración de nanopartículas:** Crecimiento de partículas supercríticas por deposición molecular adicional de ácido silícico en superficies.
- c) **Agregación (coagulación / floculación):** Cementación de partículas coloidales (deposición de gel de sílice en la superficie de la instalación geotérmica).

Teniendo como base esta descripción, a continuación, se describirá el proceso de la cinética de precipitación de sílice. Comenzando por la explicación del concepto termodinámico de la solubilidad de sílice y enfatizando su importancia en el proceso de precipitación.

3.3.1. Solubilidad de Sílice

El cuarzo y calcedonia son los minerales polimorfos cristalinos presentes con mayor frecuencia en los reservorios geotérmicos que debido a su interacción constante con un fluido de alta temperatura, promueve la disolución de sílice en estos. El cuarzo es el polimorfo de sílice más abundante en la corteza terrestre, después de los feldespatos, y que está presente en rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias. Esta característica hace que el cuarzo sea el polimorfo con mayor presencia en los depósitos mineralógicos que conforman los yacimientos geotérmicos de alta entalpía, y consecuentemente, uno de los principales componentes responsables del control de la solubilidad de la sílice disuelta en el fluido geotérmico (Brown, 2011).



Por otro lado, de acuerdo con Gallup (1989), la sílice amorfa presente en el fluido geotérmico es un componente también de suma importancia en el estudio de las incrustaciones generadas por la precipitación de sílice. La sílice amorfa, debido a sus condiciones termodinámicas y a su estructura no cristalina, es también de utilidad para la descripción la solubilidad de sílice, otorgando una mejor descripción de la solubilidad que el cuarzo (Brown 2011).

A altas temperaturas, el cuarzo es de mayor utilidad en la descripción de la solubilidad de sílice. Pero al presentar una disminución de temperatura debido a la extracción del fluido, el equilibrio de la solubilidad de sílice amorfa es la indicada para la descripción del proceso de precipitación (Brown, 2011).

En el proceso de precipitación, la solubilidad de la sílice y la temperatura del fluido geotérmico, se encuentran altamente correlacionadas, aunque algunas variables como la presión, fuerza iónica, pH y la presencia de otras especies químicas, son también de importancia. Gunnarsson & Arnórsson (2000), describieron el efecto de la temperatura sobre la solubilidad de la sílice a través de un aumento no lineal, a partir del cual señalan algunas diferencias con respecto a las solubilidades de cuarzo y sílice amorfa. Estos autores demostraron que la solubilidad de la sílice amorfa es mejor descrita, al encontrarse en un estado más soluble en el fluido a menor temperatura, lo cual es inducido por el estado no cristalino de la sílice amorfa Fig.3.2. De acuerdo con los trabajos reportados por Willey (1974), Fournier & Rowe (1977) y Fournier (1985), reportan la importancia de la presión en el proceso de precipitación, demostrando una solubilidad ligeramente mayor con el aumento de esta variable. Por el contrario, al aumentar la fuerza iónica, Weres et al. (1981),

Chen & Marshall (1982) y Fournier & Marshall (1983) reportaron una disminución de la solubilidad de sílice. Gunnarsson & Arnórsson (2000) realizaron estudios sobre la solubilidad de sílice y su relación con el pH, concluyendo que a un pH básico existe un aumento de la sílice disuelta debido a la formación del ion silicato H_3SiO_4 que fueron validados también por Van den Heuvel, 2016.

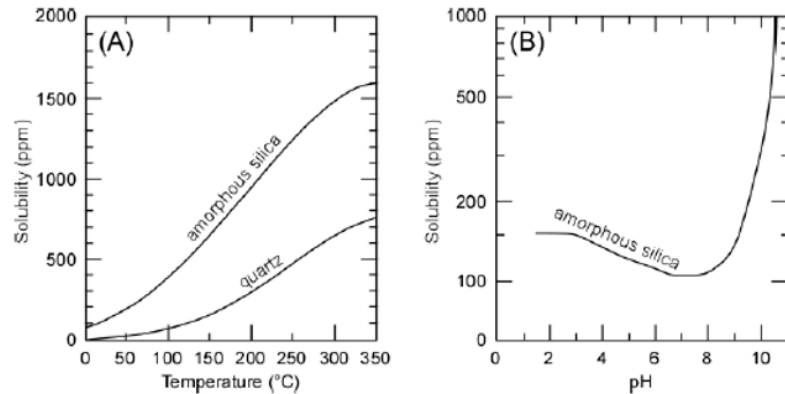


Figura 3.2: (A) Solubilidad de sílice en función de la temperatura (modificada por Gunnarsson Arnórsson, 2000); y (B) en función de pH a 25°C (reportado por Iler, 1979, y Van den Heuvel, 2016)

La solubilidad es la variable que acompaña y determina el inicio de la precipitación de los minerales debido a la disminución de las condiciones termodinámicas del fluido, siendo ésta el indicador responsable del comienzo de la saturación del mineral de sílice.

En los estudios realizados por Zarrouk (2014) y Safari & Jamialahmadi (2014) reportaron que la saturación del mineral de sílice es ocasionada por la disminución de las condiciones como presión y temperatura del fluido. El equilibrio en la solubilidad de la sílice amorfa se alcanza entre 100°C y 200°C (Gunnarsson & Arnórsson, 2005). Apoyando la anterior teoría, en los estudios generados por Kent & Kastner (1985) y Spinhaki et al. (2018) reportaron que los principales factores que controlan el grado de saturación son la temperatura de ebullición y pH.

La saturación de un fluido se obtiene mediante el método de correlación “IS” (índice de saturación) sugerido por Odde y Tomson (1994) (Tabla 3.1). Este método tiene como finalidad, determinar la concentración de un mineral disuelto en un fluido con las siguientes interpretaciones de los valores que puede adoptar:

Tabla 3.1: Índice de saturación.

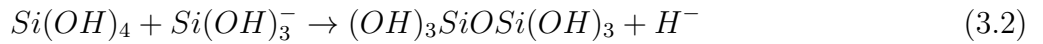
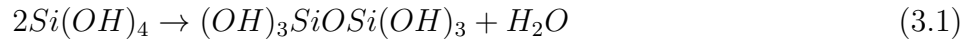
| | |
|----------|------------------------------|
| $IS = 0$ | Equilibrio de saturación |
| $IS > 0$ | Condición de sobresaturación |
| $IS < 0$ | Condición de subsaturación |

Cuando la temperatura del fluido geotérmico comienza a disminuir, la solubilidad de sílice disminuye, ocasionando la saturación del mineral, generando el comienzo de la conglomeración de nano partículas mediante procesos cinéticos como la polimerización, nucleación y deposición molecular.

3.3.2. Polimerización

Alcanzada la saturación respecto a la sílice, de acuerdo con Tobler & Benning (2013), se produce la polimerización de la sílice a través de la transformación de monómeros, dímeros y trímeros en oligómeros cíclicos, formando nanopartículas 3D condensadas.

De acuerdo con los resultados obtenidos en el estudio reportado por Thompson et al. (2017), la polimerización de sílice inicia con los grupos de silanol que reaccionan para formar dímeros. En condiciones neutras o ácidas ($\text{pH} < 7.5$), el ácido silícico se dimeriza según la reacción de condensación (Ec. 3.1). Pero a condiciones alcalinas ($\text{pH} > 7.5$), la sílice se dimeriza con ión silicato (Ec. 3.2) : Iler 1979; Makrides et al., 1980.



La polimerización de sílice en el fluido geotérmico, es ocasionada principalmente por la disminución de las condiciones de temperatura y presión. En este proceso, la sílice como ácido silícico alcanza la sobresaturación, formando cadenas poliméricas. Convirtiendo dímeros de ácido monosilícico, en un ácido polisilícico cíclico debido a la polimerización de los dímeros de sílice con oligómeros formados. Estos productos incrementan su tamaño en forma de partículas tridimensionales o esféricas, en soluciones salinas débiles o fuertes (Iler, 1979; Tobler & Benning 2013), y promoviendo procesos de nucleación (homogénea y heterogénea) debido a la generación y conglomeración de coloides o geles de sílice (Kley et al., 2017; Thompson et al., 2017; Mori et al., 2019).

3.3.3. Deposición molecular

Al proceso de deposición de sílice le anteceden dos procesos principales de nucleación heterogénea y homogénea (Brown, 2011). En la nucleación heterogénea, las especies de silicato en solución se adhieren directamente a una superficie, mientras que en la nucleación homogénea, la sílice disuelta forma largas cadenas poliméricas que floculan para formar incrustaciones de sílice de baja densidad, como se puede observar en la Fig. 3.3 (Zarrouk et al., 2014). Según Henley (1983), estos procesos de nucleación son mecanismos responsables de la incrustación de minerales, y que generalmente son ocasionados por soluciones altamente sobresaturadas.

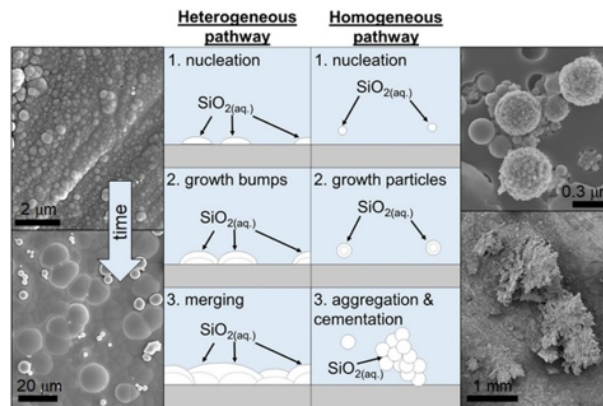


Figura 3.3: Procesos de nucleación homogénea y heterogénea (Fuente original: Van den Heuvel et al., 2018) – ponga este texto en todas las figuras copiadas directamente

De acuerdo con Van den Heuvel et al. (2018), en la nucleación heterogénea se obtienen semiesferas que, mediante la adición de sílice monomérica de la solución, crecen en una capa de sílice en la superficie de las tuberías de los pozos. En la nucleación homogénea, las nano y micropartículas en el fluido, crecen y se depositan en las capas botrioidales preexistentes, conduciendo a estructuras en forma de abanico y cresta 3D.

La formación de partículas coloidales o también denominada nucleación homogénea, es el proceso dominante en el comienzo de la sobresaturación que promueve la polimerización rápida de la sílice amorfa, formando partículas coloidales suspendidas en fase líquida (Hurtado, 1990; Von Hirtz, 2016). Incrementando las partículas nucleadas de acuerdo con un mecanismo de adición de ácido silícico monomérico y oligomérico (Kley et al., 2017). Debido al agotamiento de la sílice disuelta por debajo de la concentración crítica y disminución de la temperatura, la velocidad de la nucleación homogénea es incrementada debido al aumento del pH y la fuerza iónica de la solución (Santoyo, 1982; Hurtado, 1990).

En la nucleación comienza la formación de soles de sílice, agregándose mediante la coagulación y floculación mediante la deposición molecular, generando la formación de partículas cristalinas que posteriormente serán incrustadas. La incrustación se forma mediante la asociación de partículas coloidales (o geles) en las paredes superficiales de las tuberías, en donde crean una capa de sílice (Dixit et al., 2016). A su vez, las partículas suspendidas en la disolución incrementan su tamaño mediante la “Maduración de Ostwald”, depositándose en partículas o cristales más grandes, incrementando las partículas coloidales en las paredes superficiales de las tuberías. Siendo este proceso en conjunto, controlado por la solubilidad de la materia a granel (Wagner C. 1961), la concentración total de sílice, el contenido de monómero de sílice, temperatura e hidrodinámica (Bai et al., 2017).

3.4. Importancia del estudio de solubilidad de sílice

En las instalaciones geotermoeléctricas, la incrustación de minerales de sílice genera una problemática latente y aún sin resolver en la industria. Es por esta razón que el presente capítulo, se concentró en el estudio de las variables implícitas en el proceso de precipitación, destacando entre éstas, el estudio de la solubilidad de sílice.

Con estos propósitos y atendiendo la importancia esta problemática, en el presente trabajo de investigación se estudió la solubilidad de sílice, considerando los polimorfos de cuarzo y sílice amorfa y sujeto a las condiciones termodinámicas dominantes en sistemas geotérmicos. Dentro de este contexto, el objetivo central de la tesis es desarrollar nuevas correlaciones numéricas que permitan calcular la solubilidad de sílice utilizando herramientas geoquimiométricas para posteriormente poder evaluar las incertidumbres de estos cálculos.

Capítulo 4

Metodología del trabajo de investigación

En este capítulo se presenta un análisis bibliométrico realizado sobre trabajos publicados en el tema de solubilidad de sílice bajo condiciones geotérmicas. La información obtenida fue usada para proponer nuevas correlaciones numéricas, basadas en metodologías geoquimiométricas, para la estimación confiable de las solubilidades de cuarzo y sílice amorfa en fluidos geotérmicos. La metodología se representa en la Fig. 4.1.

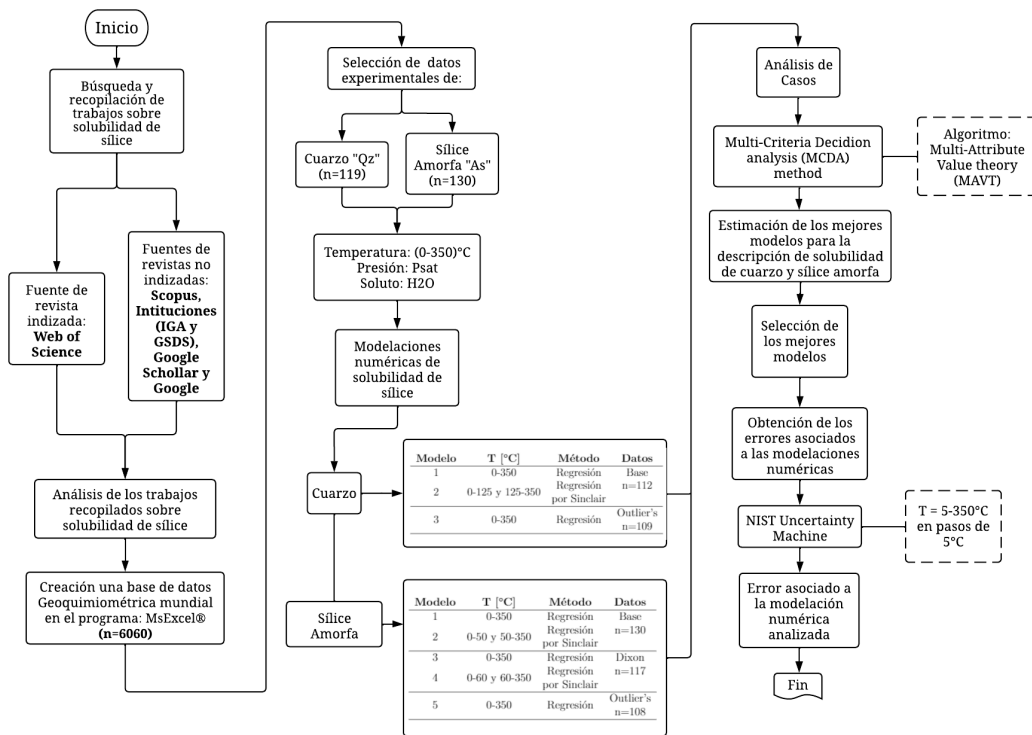


Figura 4.1: Metodología base para el desarrollo de modelos numéricos para la descripción de solubilidad de sílice en condiciones geotérmicas.

La metodología propone el desarrollo de un análisis bibliométrico a través de una revisión de la literatura enfocada al estudio de la solubilidad de sílice y sus implicaciones con el proceso de precipitación. Con estos propósitos se realizó una compilación histórica de los principales trabajos publicados en revistas, conferencias y tesis. El trabajo bibliométrico incluyó un análisis de autores, instituciones, países y el impacto de los trabajos compilados a través del número de citas.

Para la recopilación de esta información, se consideraron trabajos relacionados con el desarrollo de metodologías experimentales y correlaciones numéricas para la determinación de la solubilidad de sílice (cuarzo y sílice amorfa) en rangos de presión y temperatura de interés geotérmico. Con estos propósitos, se logró crear una base de datos geoquimiométrica mundial sobre estudios teóricos y experimentales en el periodo de 1945 a 2021.

A partir de esta información, se dio énfasis a la recolección de datos termodinámicos para proponer nuevas correlaciones numéricas más confiables para la determinación de la solubilidad de sílice, incluyendo sus incertidumbres asociadas. Dadas las condiciones y múltiples variables asociadas con el cálculo de la solubilidad, se realizó una evaluación geoquimiométrica de la calidad de predicción de las nuevas correlaciones mediante la aplicación de técnicas estadísticas paramétricas y de análisis de decisión multi-criterio (MCDA, por sus siglas en inglés: Multi-Criteria Decision Analysis). A partir de estos estudios, se seleccionaron las mejores correlaciones numéricas para determinar la solubilidad de sílice (cuarzo y sílice morfa). Finalmente, se evaluaron las incertidumbres asociadas en el cálculo de la solubilidad de sílice mediante una aplicación exitosa de la teoría de propagación de errores y el método Montecarlo (<https://uncertainty.nist.gov/>).

A continuación, se describe con mayor detalle la metodología utilizada para la obtención de las nuevas correlaciones numéricas.

4.1. Análisis bibliométrico sobre el estudio de la solubilidad de sílice

La bibliometría o análisis bibliométrico, es una metodología usada para la medición de la actividad científica con un enfoque específico en un tema, incluyendo el impacto de ésta. Permite evaluar la generación del conocimiento, incluyendo el análisis de las áreas de estudio, autores más productivos, líneas de investigación, citas, entre otras variables (Sanz-Valero et al., 2014).

Tomando en consideración estas capacidades y ventajas de la metodología, se utilizaron herramientas bibliométricas para la compilación y análisis sistemático de los trabajos publicados en revistas, conferencias y trabajos de tesis sobre el estudio de la solubilidad de sílice en sistemas geotérmicos.

El desarrollo del análisis bibliométrico es pertinente para conocer la evolución en el tiempo de los estudios sobre la solubilidad de sílice, para lo cual, la investigación se enfocó básicamente en tres temas principales: **i)** El estudio de las condiciones y variables involucradas en los procesos de solubilidad de la sílice; **ii)** Estudios sobre los mecanismos cinéticos de nucleación que intervienen en el proceso de precipitación de minerales; y **iii)** Estudios fisicoquímicos orientados a la inhibición del proceso de incrustación de sílice en instalaciones geotérmicas.

El estudio de esta problemática es una investigación de tipo multidisciplinario, que comprende diversas áreas, entre las que destacan: geoquímica, ingeniería, geología, fuentes renovables, termodinámica, estadística, y otras. Por esta razón, se requiere la inclusión de una gran cantidad de tópicos o palabras clave para realizar la búsqueda de los trabajos o artículos relacionados con el tema central de este trabajo de tesis.

El desarrollo del análisis bibliométrico requirió la selección de palabras clave para realizar la búsqueda de los diferentes trabajos sobre el estudio de la solubilidad y la precipitación de sílice. Una vez establecidas las palabras clave, se utilizaron diferentes herramientas, maquinas de búsqueda o bases de datos mundiales, entre los cuales destacaron: Google Scholar, Scopus, Web of Science (WoS), Science Direct (Elsevier), entre otras. En la búsqueda se consideraron diferentes tipos de fuentes de información (p. ej., artículos publicados en revistas internacionales, conferencias o trabajos de tesis). Los resultados obtenidos en el análisis bibliométrico se representan mediante gráficas y tablas correspondientes.

A continuación, en la Fig. 4.2 se presenta de manera resumida, el diagrama de flujo que describe la metodología empleada en la búsqueda de información y sus criterios de selección.

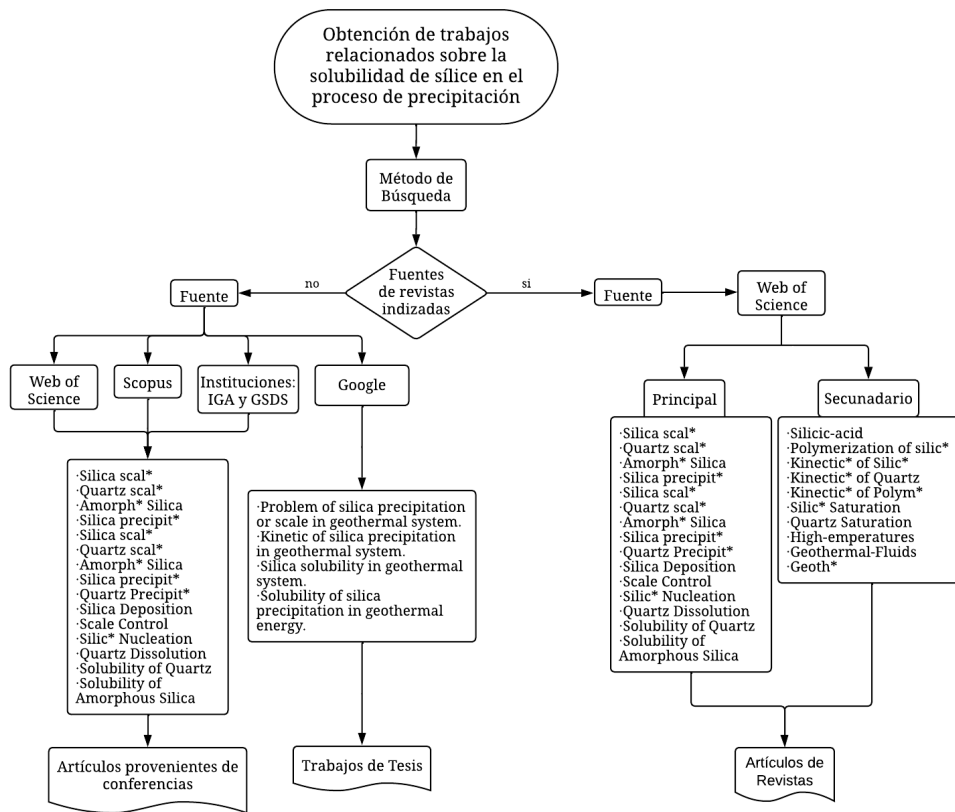


Figura 4.2: Metodología utilizada para la búsqueda de información en el desarrollo del análisis bibliométrico.

4.1.1. Selección de la base de datos

Las bases de datos bibliométricas son la principal fuente de información utilizada en los estudios bibliométricos (Granda-Orive et al., 2013). En el caso de la literatura revisada por pares, existen diferentes bases de datos para publicaciones científicas, tales como: Scopus, Google Scholar y el WoS, entre otras.

Para la selección de los motores de búsqueda, se consideró la multidisciplinariedad del tema de interés; por tal motivo, y con la finalidad de recopilar la mayor cantidad de trabajos posible, se utilizaron tres diferentes fuentes de trabajos científicos.

1. Artículos publicados en revistas internacionales indizadas.
2. Artículos publicados en memorias de congresos o conferencias.
3. Trabajos de tesis publicados en la literatura, con énfasis a trabajos de doctorado.

Para recopilar información de los artículos publicados en revistas indizadas, se utilizó la base de datos del WoS. Esta base de datos (con información a partir del año 1900) proporciona herramientas de análisis que permiten valorar la calidad científica de las publicaciones que indiza. La plataforma del WoS tiene una interfaz que permite realizar búsquedas específicas de información, además de filtrar o refinar los resultados de acuerdo con criterios como: tema, área, autores, región, año, publicaciones, organizaciones, más citados, etc.

Para la búsqueda de trabajos publicados en memorias de congresos/conferencias se utilizó también WoS, pero se incluyeron las búsquedas realizadas en Scopus (<https://www.scopus.com/search/form.uri?display=basic#basic>). Scopus es la mayor base de datos de resúmenes y citas de literatura (revistas científicas, libros y actas de congresos) revisada por pares (<https://service.elsevier.com>). Algunas de las desventajas de Scopus, es que considera artículos de revistas que no están indizadas, además que proporciona información a partir de 1960. Por tal motivo se complementó la búsqueda consultando sitios de instituciones como: IGA (International Geothermal Association <https://www.geothermaldata.org/>) y GSDS (Geothermal Science Data Solutions <https://www.gsds.co.nz/company/>).

Finalmente, la búsqueda para encontrar trabajos de tesis se realizó directamente en el buscador Google, debido a que las anteriores bases de datos no incluyen resultados respecto a este tipo de trabajos.

4.1.2. Definición de los temas

Con el objeto de realizar la búsqueda y selección de artículos representativos con el estudio de la solubilidad de sílice y la precipitación, se definieron los temas indicados en la Tabla 4.1. Debido a que la búsqueda de información relacionada con el estudio de solubilidad de sílice fue extensa, se limitó únicamente a los temas de la Tabla 4.1. Entre estos temas destacan los siguientes: **i)** Manifestaciones de minerales de sílices presentes en fluidos geotérmicos (cuarzo y sílice amorfa); **ii)** Mecanismos presentes en el proceso de polimerización (nucleación); **iii)** Mecanismos presentes en el proceso de incrustación de sílice (deposición molecular); y **iv)** Métodos de inhibición para el estudio de la incrustación de sílice en centrales geotermoeléctricas.

Tabla 4.1: Temas seleccionados en una primera etapa para la búsqueda de información.

| Tema |
|--|
| Precipitación de sílice amorfa o cuarzo. |
| Incrustación de sílice amorfa o cuarzo. |
| Nucleación de sílice amorfa o cuarzo. |
| Solubilidad de sílice amorfa o cuarzo. |
| Disolución de sílice amorfa o cuarzo. |
| Polimerización de sílice amorfa o cuarzo. |
| Saturación o sobresaturación de sílice y cuarzo. |
| Sílice amorfa |
| Control de la precipitación de sílice |

Con base en los temas, se definieron las palabras claves. para la búsqueda de los trabajos; esas palabras clave se buscan en los artículos, específicamente en las secciones de: título, resumen (abstract) y palabras clave.

4.1.3. Consultas

Para la búsqueda de artículos en la base de datos de WoS, se utilizaron las palabras claves de la Tabla 4.2. La búsqueda avanzada de WoS permite utilizar tres o más diferentes categorías de palabras clave, obteniendo una mayor calidad de búsqueda. Con estos propósitos se definieron palabras clave necesarias o **Principales** para la búsqueda de los artículos requeridos. Después se definieron las palabras clave **Secundarias** que complementan la primera búsqueda. Finalmente, se definió la categoría de **No usado**, para evitar considerar cualquier trabajo relacionado con esta categoría.

En la obtención de artículos provenientes de memorias de congresos, se utilizaron las bases de datos de WoS, Scopus y sitios de instituciones como IGA y GSDS. En la búsqueda de trabajos utilizando WoS, se utilizó la misma metodología empleada para la obtención de artículos. Para las consultas realizadas en Scopus y sitios de instituciones como IGA y GSDS, se utilizaron las palabras clave **Principales** y **Secundarias**, presentes en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2: Palabras clave (key words) utilizadas para la búsqueda de información.

| Principal | Secundario | No Usado |
|--------------------------------|--------------------------|----------|
| Silica scal* | Silicic-acid | Membrane |
| Quartz scal* | Polymerization of silic* | |
| Amorph* Silica | Kinectic* of Silic* | |
| Silica precipit* | Kinectic* of Quartz | |
| Silica scal* | Kinectic* of Polym* | |
| Quartz scal* | Silic* Saturation | |
| Amorph* Silica | Quartz Saturation | |
| Silica precipit* | High-emperatures | |
| Quartz Precipit* | Geothermal-Fluids | |
| Silica Deposition | Geoth* | |
| Scale Control | | |
| Silic* Nucleation | | |
| Quartz Dissolution | | |
| Solubility of Quartz | | |
| Solubility of Amorphous Silica | | |

Las bases de datos mundiales utilizadas generalmente no reportan información de trabajos de tesis publicados; por esta razón, se realizó la búsqueda de este tipo de documentos usando el buscador de Google. Con estos propósitos, se utilizaron los temas de la Tabla 4.1, para definir los siguientes subtemas (Tabla 4.3)

Tabla 4.3: Sub-temas empleados en la búsqueda de Tesis utilizando Google.

| Subtemas |
|---|
| Problem of silica precipitation or scale in geothermal system |
| Kinetic of silica precipitation in geothermal system |
| Silica solubility in geothermal system |
| Solubility of silica precipitation in geothermal energy |

Consulta Complementaria

Los trabajos recopilados mediante la metodología anteriormente propuesta fueron utilizados para la creación de una base de datos geoquimiométrica de solubilidad de sílice.

Sin embargo, al analizar los trabajos recopilados y comenzar a desarrollar la base de datos, se consideró realizar una nueva búsqueda usando Google Académico para incrementar la cantidad de artículos relacionados con la descripción de solubilidad de sílice en condiciones geotérmicas. Esta nueva búsqueda consistió en el análisis de citas y referencias de los trabajos recopilados anteriormente para la selección de nuevos artículos.

4.1.4. Creación de la base de datos geoquimiométrica de solubilidad de sílice

Con la finalidad de crear la base de datos geoquimiométrica numérica mundial en el intervalo de tiempo de 1945 a 2021, se utilizaron los artículos recopilados anteriormente. También se analizaron otros trabajos relacionados con el tema de solubilidad sílice en diversos solventes bajo condiciones de presión, temperatura y salinidad de interés geotérmico. Se hizo énfasis en los datos provenientes de experimentos y modelaciones numéricas planteadas por diferentes autores, para la descripción de solubilidad de sílice en un amplio intervalo de temperatura y presión.

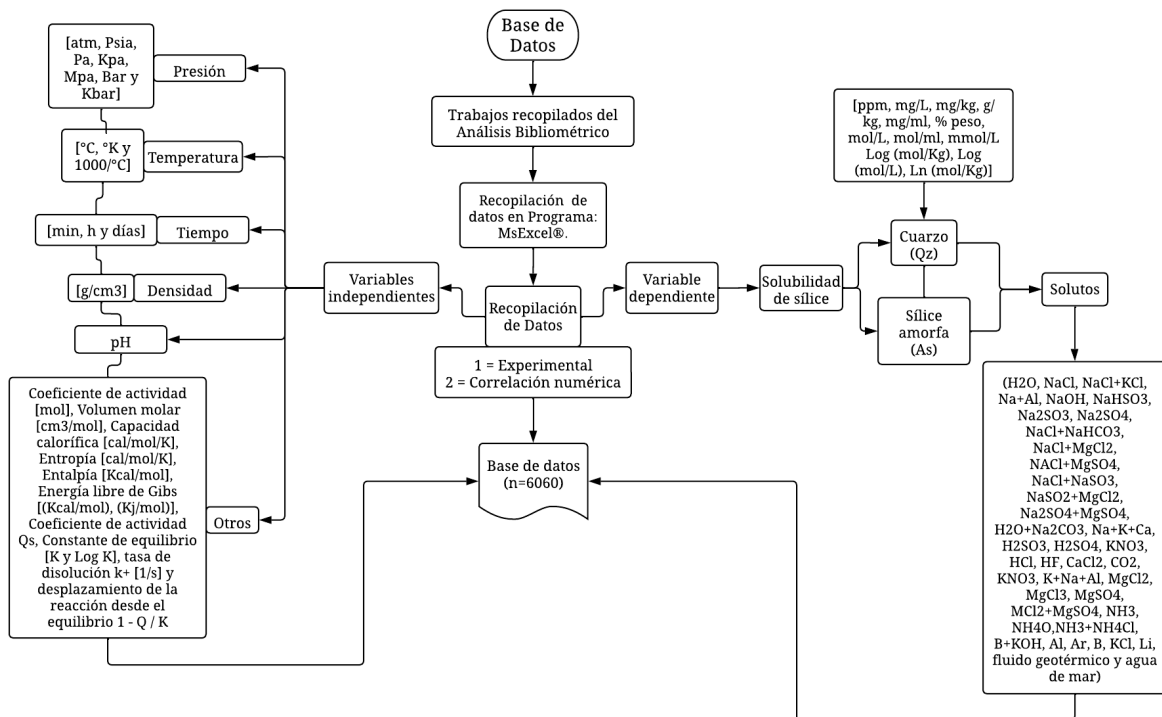


Figura 4.3: Metodología empleada y variables recopiladas para el desarrollo de la base de datos geoquimiométrica.

Los trabajos se compilaron en una hoja de MsExcel®, generando una base de datos geoquimiométrica mundial (Fig. 4.3). Se incluyeron los datos cuantitativos de solubilidad de sílice, de acuerdo con los polimorfos de: cuarzo, sílice amorfa, cristobalita, ópalo; en soluciones de: H2O, agua marina,

NaCl, NaCl-KCl, Na+Al, NaOH, $NaHSO_3$, Na_2SO_3 , $NaCl + NaHCO_3$, $NaNO_3$, $NaCl + MgCl_2$, $NaCl + MgSO_4$, $NaCl + NaSO_3$, $NaSO_2 + MgCl_2$, $H_2O + Na_2CO_3$, Na+K+Ca, H_2SO_3 , H_2SO_4 , HNO_3 , HCL, HF, CaCl, CO_2 , KNO_3 , K+Na+Al, $MgCl_2$, $MgCl_3$, $MgSO_3$, $MCl_2 + MgSO_3$, NH_3 , $NH_3 + NH_4Cl$, B+KOH, Al, Ar, B, Li, KCl y fluidos geotérmicos.

4.1.5. Análisis de la literatura recopilada

Después de crear la base de datos geoquimiométrica, se realizó un análisis bibliométrico considerando el factor de impacto de las revistas y las citas de los artículos. Como resultado, se obtuvo información respecto al año de publicación, país de procedencia, nombre de la revista, tipo de documento (artículo, conferencia, etc), autores, instituciones, etc.

La información adquirida mediante este análisis permitió obtener el estado del arte en estos estudios para alcanzar un mayor conocimiento respecto al tema de solubilidad de sílice, y su implicación en el proceso de precipitación en condiciones geotérmicas. Esta información fue de suma utilidad para proponer nuevas correlaciones numéricas que describan la solubilidad de cuarzo y sílice amorfa en condiciones geotérmicas.

4.2. Metodología geoquimiométrica para la obtención de nuevas correlaciones numéricas

Con la finalidad de generar nuevas correlaciones numéricas que describan la solubilidad de cuarzo y sílice amorfa, se utilizaron herramientas geoquimiométricas para el tratamiento de datos experimentales recopilados de solubilidad de cuarzo y sílice amorfa, a través del desarrollo de nuevas correlaciones numéricas empleando regresiones polinomiales y el método de Sinclair reportado en 1974. Se utilizaron herramientas de detección de valores atípicos (*outliers*) univariados mediante el método de **Dixon**, proceso del cual se separaron valores discordantes de los datos de solubilidad de sílice. Asimismo, se aplicaron metodologías de detección de valores atípicos (*outliers*) bivariados mediante el método de **Distancia de Mahalanobis** y **Residuales Estándar**.

Posteriormente se empleó el método de análisis de decisión multi-criterio (**Multi Criteria Decision Analysis, MCDA**), para realizar el análisis comparativo de las correlaciones numéricas generadas y las recopiladas de la literatura para la descripción de cuarzo y sílice amorfa respectivamente. Se organizaron los resultados obtenidos mediante una clasificación, la cual indica el error asociado a la comparación de los valores experimentales recopilados de solubilidad propuestos por diferentes autores, y los valores de solubilidad obtenidos por las correlaciones numéricas generadas. Se seleccionaron las correlaciones numéricas que menor error presentaban en la descripción de solubilidad de sílice (cuarzo y sílice amorfa) y a su vez, las correlaciones que presentan un mayor desempeño en la descripción de solubilidad.

Finalmente, se aplicó el método **Montecarlo**, empleando la máquina de incertidumbre del National Institute of Standards and Technology (NIST, <https://uncertainty.nist.gov/>), para evaluar los errores asociados a las correlaciones numéricas generadas, que tuvieron un mejor desempeño en la descripción de solubilidad de sílice, de acuerdo con el método de MCDA.

4.2.1. Desarrollo de las nuevas correlaciones numéricas

La metodología empleada para la creación de nuevas correlaciones numéricas utilizados para la descripción de solubilidad de cuarzo y sílice amorfa, comenzó con la revisión exhaustiva de la base de datos geoquímica de solubilidad de sílice, específicamente del soluto de agua (H_2O). Esto se realizó con la finalidad de generar dos nuevas bases de datos experimentales de solubilidad de cuarzo y sílice amorfa. Se continuó con una segunda revisión exhaustiva de la base de datos generada, para recopilar correlaciones numéricas que describan la solubilidad de cuarzo y sílice amorfa. Se utilizaron específicamente estos polimorfos, debido a que presentan las condiciones y características termodinámicas, físicas y químicas necesarias para la descripción de sílice en condiciones geotermias.

Como resultado de esta segunda revisión, se encontraron datos experimentales y correlaciones numéricas que describen la solubilidad de cuarzo y sílice amorfa en condiciones específicas (Tabla 4.4). Se utilizaron los datos de solubilidad en solutos de agua (H_2O) a una presión de saturación porque son las características ideales para la descripción de solubilidad de sílice en condiciones geotérmicas. Se definió el intervalo de temperatura de 0-350°C, de acuerdo con la literatura, y también, debido a la escasez de datos experimentales a una temperatura superior de 350°C.

Tabla 4.4: Condiciones utilizadas para la generación de nuevas correlaciones numéricas de solubilidad de sílice.

| Variables | Símbolo |
|-------------|------------------|
| Soluto | H ₂ O |
| Presión | Psat |
| Temperatura | 0–350 °C |

Utilizando las condiciones definidas (Tabla 4.4), se generaron dos sub-bases de datos experimentales obtenidos de la literatura relacionados con valores de solubilidad de cuarzo y sílice amorfa. Se utilizaron posteriormente para generar regresiones polinomiales y emplear métodos estadísticos, como regresiones polinómicas y el método de Sinclair (1974).

Regresión polinomial

Se utilizaron las nuevas sub-bases de datos de solubilidad de cuarzo y sílice amorfa para realizar diversas regresiones polinomiales de primer hasta sexto grado, utilizando como variable dependiente e independiente la solubilidad y la temperatura, respectivamente. Se seleccionó para cada modelo propuesto, la regresión polinomial óptima para la descripción de solubilidad de sílice en un rango específico de temperatura de acuerdo con los siguientes procesos:

- Selección del grado de regresión polinomial que mejor describa el proceso de solubilidad de sílice siendo semejante a la descripción propuesta por los diferentes autores consultados en la literatura.
- Comparación de los datos experimentales y los datos obtenidos por las regresiones polinomiales mediante 3 métricas de residuales estadísticos: RMSE, MAPE y MAE. Se seleccionó la regresión o conjunto de regresiones asociadas a cada modelo que, en promedio del resultado final de las métricas de comparación estadísticas, obtuviera el menor valor. Esto ayudó a seleccionar la regresión polinomial con menor error estadístico, resultante de la comparación de las regresiones polinomiales de diferente grado propuestas.

Siguiendo la anterior metodología, se propusieron los primeros modelos para la descripción de solubilidad de sílice mediante regresiones polinomiales de cuarzo y sílice amorfa. Posteriormente se plantearon nuevos modelos numéricos utilizando el método de Sinclair, con la finalidad de realizar un nuevo análisis desde un diferente enfoque. Para este análisis se seccionaron los sets de datos de sílice de acuerdo con grupos poblacionales específicos.

Método Sinclair

El método de Sinclair (Sinclair, 1974) se propuso como un procedimiento estadístico de selección de umbrales entre muestras de datos geoquímicos, basado en la partición de una gráfica de probabilidad acumulativa. Se estiman las diferentes muestras estadísticas provenientes de la combinación de dos o más distribuciones de densidad. Esto se realiza mediante la selección de puntos de inflexión de la gráfica resultante de frecuencias acumulativas porcentuales contra los intervalos de clase de datos normalizados de base logarítmica (Sinclair, 1974, 1976; Stanley Sinclair, 1987; Halil, 1988). Este método presenta la desventaja de que el procedimiento de selección de umbrales para seccionar las muestras de datos muestreados a través del punto de inflexión es considerado como arbitrario. Sin embargo, a pesar de esto, se proporciona una aproximación con base estadística, para la selección de diferentes grupos de muestras presentes en los sets de datos de sílice

En este trabajo se utiliza el método de Sinclair debido a que las correlaciones preexistentes de solubilidad de sílice recopiladas de la literatura reportan una preferencia por utilizar intervalos de temperatura más cortos o cerrados. Es decir, se discriminarán estadísticamente en los sets de datos experimentales de solubilidad de cuarzo y sílice amorfa, las diferentes muestras relacionadas con intervalos de temperatura específicos. Se utilizan para obtener nuevas correlaciones numéricas en intervalos de temperatura más cortos.

Se implementó el método de Sinclair después de modificar los valores de solubilidad a escala logarítmica de base 10 con el fin de utilizarlos en la obtención del número de clases para el análisis de frecuencia acumulada, utilizando la regla de Sturges (Ec. 4.1), cuando n representa la cantidad de datos totales de acuerdo con el set de datos analizado. Se usaron las ecuaciones de rango R (Ec. 4.2) y amplitud A (Ec. 4.3), para obtener los valores de las ordenadas, (Ec. 4.4), cuando $i=1$.

$$K = 1 + (3.32 \dot{L}og_{10}(n)) \quad (4.1)$$

$$R = n_{max} - n_{min} \quad (4.2)$$

$$A = \frac{R}{K} \quad (4.3)$$

$$Ordenada_0 = n_{min} + A, Ordenada_{i-1} + A... \quad (4.4)$$

$$F_{acumulada} = F_{absoluta,i} + F_{absoluta,i+1} \quad (4.5)$$

De acuerdo con el número de clases, se obtuvo la frecuencia absoluta, que consiste, en el número de valores del rango de la Ordenada $i-1$ y Ordenada i , para posteriormente obtener la frecuencia acumulada mediante la Ec. 4.5 cuando $i=1$.

Como resultado de la unión de los valores de frecuencia acumulada y los valores de solubilidad en escala logarítmica base 10 [ppm], se obtuvo la gráfica de valores de probabilidad [%]. De acuerdo con la gráfica resultante, se detectaron los puntos de inflexión; es decir, la coordenada donde la gráfica cambia su concavidad lo que permite conocer los diferentes grupos de muestras de acuerdo con un rango específico de temperaturas presentes en los sets de datos de solubilidad de sílice.

De acuerdo con la cantidad de puntos de inflexión elegidos, se determinaron los grupos de muestras presentes en los datos experimentales de solubilidad de sílice, utilizando las ecuaciones 4.6 y 4.7 para dos poblaciones. Se determinaron diferentes muestras o conjuntos de datos experimentales específicos, relacionadas con diferentes rangos de temperatura.

$$P(A + B) = fAPA + fBPB \quad (4.6)$$

$$P(A + B + C) = fAPA + fBPB + fCPC \quad (4.7)$$

Se utilizó la Ec. 4.7, para la obtención de las Ec. 4.8, 4.9 y 4.10, con la finalidad de conocer las delimitaciones de los tres grupos de datos de solubilidad de sílice, de acuerdo con rangos específicos de temperaturas. Esto se realizó para obtener los valores de frecuencia acumulada y tres grupos de datos.

$$\text{Abscisa población } A = (F_{\text{acumulada}} \%A) \times 100 \quad (4.8)$$

$$\text{Abscisa población } B = 100 - [(100 - F_{\text{acumulada}}) \%B] \times 100 \quad (4.9)$$

$$\text{Abscisa población } C = 100 - [(100 - F_{\text{acumulada}}) \%C] \times 100 \quad (4.10)$$

Detección de valores outliers

De acuerdo con los modelos numéricos obtenidos con la metodología de Sinclair, para la descripción de solubilidad de cuarzo y sílice amorfa, se observó que estos modelos propuestos, presentaban discrepancias en la descripción de solubilidad de sílice, ocasionada por los valores discordantes presentes en los datos experimentales. Por esta razón, se decidió utilizar metodologías específicas dedicadas a la detección de valores discordantes, para optimizar la descripción de solubilidad de cuarzo y sílice amorfa.

Se utilizó la prueba de Dixon para detectar los valores discordantes univariados, presentes en los datos de solubilidad a temperaturas constantes. Este método se aplicó únicamente en los datos experimentales de solubilidad de sílice amorfa, debido al comportamiento repetitivo y disperso de solubilidad de sílice a temperaturas constantes; este comportamiento no está presente de manera significativa en el set de datos de cuarzo. Para la detección de valores discordantes bivariados presentes en los sets de datos de solubilidad de cuarzo y sílice amorfa, se emplearon las metodologías de la Distancia de Mahalanobis y Residuales Estadísticos. Se aplicaron estas metodologías con la finalidad de refinar y mejorar la calidad los datos, y a su vez, la calidad de las correlaciones numéricas utilizadas para la descripción de solubilidad de cuarzo y sílice amorfa. De esta manera, se generaron para cada nuevo set de datos, nuevas correlaciones numéricas.

- Prueba de Dixon

Para aplicar la prueba de Dixon “two-sided”, se utilizó la teoría y ecuaciones implementadas por Rorabacher (1991) y Taylor & Cihon (2004) (ver Tablas 4.5 y 4.6). Esto debido a que se presentaban valores discordantes en los extremos máximos y mínimos de solubilidad de sílice a una temperatura constante, empleando un intervalo de confianza de 90 %.

Tabla 4.5: Prueba de Dixon de acuerdo con el tamaño de los datos.

| Número de datos | Relación a calcular |
|-----------------|---------------------|
| n = 3 a 7 | r_{10} |
| n = 8 a 10 | r_{11} |
| n = 11 a 13 | r_{21} |
| n = 14 a 24 | r_{22} |

Tabla 4.6: Ecuaciones empleadas para la para prueba de Dixon.

| R | Si x_n es sospechoso | Si x_1 es sospechoso |
|----------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| r_{10} | $\frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}$ | $\frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1}$ |
| r_{11} | $\frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_2}$ | $\frac{x_2 - x_1}{x_{n-1} - x_1}$ |
| r_{21} | $\frac{x_n - x_{n-2}}{x_n - x_2}$ | $\frac{x_3 - x_1}{x_{n-1} - x_1}$ |
| r_{22} | $\frac{x_n - x_{n-2}}{x_n - x_3}$ | $\frac{x_3 - x_1}{x_{n-2} - x_1}$ |

Utilizando la prueba de Dixon se generó un nuevo set de datos experimentales de solubilidad de sílice amorfa que se utilizó para la creación de nuevas correlaciones numéricas, que describen la solubilidad de sílice amorfa, de acuerdo con la metodología anteriormente planteada.

A pesar de aplicar la prueba de Dixon, aún persistían valores discordantes en las muestras de datos experimentales de solubilidad de cuarzo y sílice a morfa. Por esta razón, se utilizaron nuevos métodos dedicados a la detección de valores discordantes (bivariados). Se emplearon metodologías como: Isolation Forest Outlier Detection, Local outlier factor, DBScan y Elliptic envelope; programados en Python, y se aplicó el método de Distancias de Cook mediante el programa de Statistica. Sin embargo, aun cuando son metodologías que se utilizan para la detección de valores discordantes para datos multivariados, no fueron de utilidad para este caso de estudio. Por lo tanto, se utilizaron los métodos de **Distancia de Mahalanobis** y **Residuales Estándar**, mediante el programa de Statistica.

- Mahalanobis

El método de Distancia de Mahalanobis es planteado por Mahalanobis en 1936, con la finalidad de detectar valores discordantes en muestras de datos. Consiste en crear un centroide de acuerdo con la distribución de los datos; se genera una elipse que engloba los valores con menor distancia al centroide, considerándolos como pertenecientes a un grupo específico. Los valores alejados de este grupo definido por la elipse, presentan un mayor valor de distancia calculada respecto al centroide, considerándose como un valor anómalo o discordante.

La Distancia de Mahalanobis determina la similitud entre variables aleatorias multidimensionales proporcionando un método para conocer si un determinado grupo de datos pertenece o

no a una misma muestra. La distancia de Mahalanobis se basa en la media, la varianza de las variables predictoras y en la matriz de covarianza de todas las variables (Jenness, 2008). Se diferencia de la Distancia Euclidiana porque considera la correlación del conjunto de datos en escala invariante, sin depender de una escala única de medidas (Data Mining, 2008).

En este caso de estudio, se implementó el método de Mahalanobis mediante el programa Statistica, utilizando un intervalo de confianza de 90 %; se graficaron los valores de temperatura y solubilidad de sílice como variable dependiente e independiente respectivamente. Con estos datos se generó un punto que representa las medias de todas las variables independientes, denominado centroide. Después se calculó la Distancia de Mahalanobis de acuerdo con cada una de las variables correlacionadas, respecto al valor del centroide estimado, con la finalidad de conocer si una observación es un valor atípico con respecto a los valores de la variable independiente. Se seleccionaron los valores estimados mediante la Distancia de Mahalanobis > 2 , como valores discordantes.

Es importante mencionar que, este método presenta desventajas para nuestro caso de estudio, debido a que considera como valores discordantes los datos extremos de solubilidad de cuarzo y sílice amorfa. Por esta razón, se utilizó el método de Residuales Estándar, para complementar la detección de valores discordantes en los datos experimentales de solubilidad de cuarzo y sílice amorfa.

- Residuales estándar

Este método es propuesto por el programa Statistica para la detección de valores discordantes, Consiste en estimar los valores residuales obtenidos por una regresión creada en el programa y su comparación con los datos analizados, en este caso, los sets de datos de solubilidad de cuarzo y sílice amorfa. Se estiman los residuales estándar de valores absolutos, seleccionando como datos discordantes los valores mayores a $2 \cdot \sigma$, cuando σ es el límite de confianza, y el valor utilizado es de 90 %. Los valores seleccionados se utilizaron con la finalidad de generar nuevos sets de datos refinados de solubilidad de cuarzo y sílice amorfa, para proponer nuevas correlaciones numéricas para la descripción de solubilidad.

En la detección de valores discordantes por los métodos de la Distancia de Mahalanobis y de Residuales Estándar, se realizaron dos importantes consideraciones:

- a) Las metodologías utilizadas para la detección de valores discordantes se aplicaron para los datos experimentales de solubilidad de cuarzo y sílice amorfa. El método de Mahalanobis no se aplicó en el set de datos de solubilidad de cuarzo debido a que por su análisis no es útil para la detección de valores discordantes.
- b) Debido a que se conoce la distribución de los datos, se optó por no eliminar los valores extremos de solubilidad a 0°C y 350°C, a pesar de que estos fueran detectados como valores discordantes por los métodos empleados.

4.2.2. Análisis estadístico comparativo

Una vez generadas las nuevas correlaciones numéricas para la descripción de solubilidad de cuarzo y sílice amorfa, se implementó el uso del método de análisis de decisión multi-criterio (MCDA).

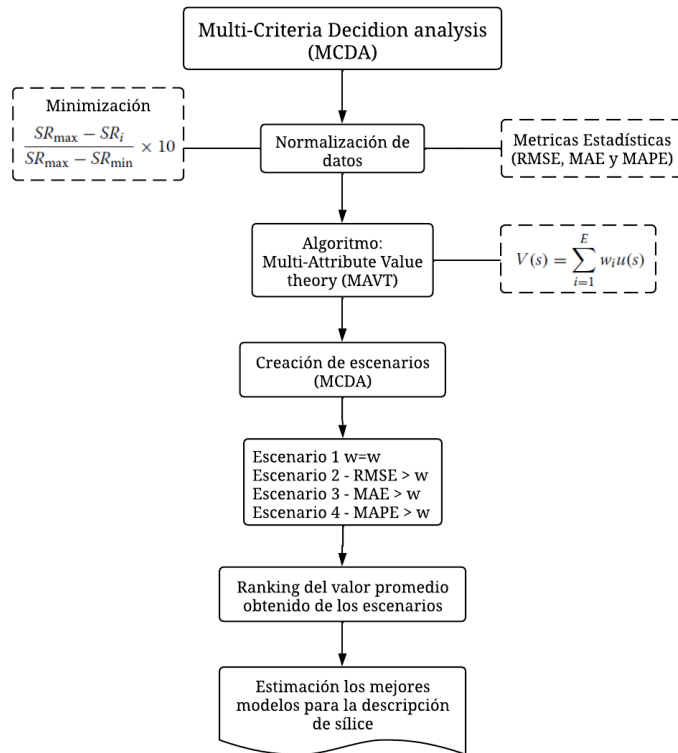


Figura 4.4: Metodología empleada para el uso del método de MCDA.

En el diagrama de la Fig. 4.4, se presenta la metodología empleada en la aplicación del método de MCDA. Se realizó un análisis estadístico comparativo entre los resultados de solubilidad obtenidos por las diferentes correlaciones numéricas (generadas en este trabajo de tesis y por diferentes autores) y los datos experimentales recopilados de la literatura para seleccionar, bajo un argumento sólido, las correlaciones numéricas que mayor desempeño y menor error presenten en la descripción de solubilidad de sílice.

Método de Multi Criteria Decision Analysis (MCDA)

De acuerdo con Santoyo-Castelazo et al., (2011) y Acevedo-Anicasio et al. (2021), el MCDA es considerado como un método optimizado para la evaluación integral de diversas métricas estadísticas entre modelos predictores. Utilizando diferentes escenarios para lograr una función u objetivos en específico. Por esta razón, en el presente trabajo de tesis, se utiliza el método de MCDA para someter a una comparación estadística, las correlaciones numéricas propuestas por diferentes autores recopilados de la literatura, y los propuestos en este trabajo de tesis.

Tabla 4.7: Casos relacionados a rangos de temperaturas utilizados en el análisis comparativo de los modelos descriptivos de solubilidad de cuarzo.

| 0-200 | | | 100-300 | | |
|------------------|------|--------|----------------------------------|------|---------|
| Autor | Año | T [°C] | Autor | Año | T [°C] |
| Siever, R. | 1962 | 0-200 | Rimstidt, J. D | 1997 | 0-300 |
| Fournier, R. O. | 1989 | 0-250 | Verma, M. P. | 2000 | 0-374 |
| Rimstidt, J. D | 1997 | 0-300 | Davis, M. C., et al., | 2011 | 100-300 |
| Verma, M. P. | 2000 | 0-374 | Plyasunov, A. V. | 2012 | 0-376 |
| Plyasunov, A. V. | 2012 | 0-376 | Verma, M. P. | 2013 | 0-373 |
| Verma, M. P. | 2013 | 0-373 | Modelo - n | 2021 | 0-350 |
| Modelo - n | 2021 | 0-350 | . | . | . |
| . | . | . | . | . | . |
| . | . | . | Moddelo - n | 2021 | 0-350 |
| Moddelo - n | 2021 | 0-350 | e) | | |
| 0-250 | | | 100-350 | | |
| Autor | Año | T [°C] | Autor | Año | T [°C] |
| Fournier, R. O. | 1989 | 0-250 | Gunnarsson, I., & Arnórsson, S. | 2000 | 100-350 |
| Rimstidt, J. D | 1997 | 0-300 | Verma, M. P. | 2000 | 0-374 |
| Verma, M. P. | 2000 | 0-374 | Plyasunov, A. V. | 2012 | 0-376 |
| Plyasunov, A. V. | 2012 | 0-376 | Verma, M. P. | 2013 | 0-373 |
| Verma, M. P. | 2013 | 0-373 | Modelo - n | 2021 | 0-350 |
| Modelo - n | 2021 | 0-350 | . | . | . |
| . | . | . | . | . | . |
| . | . | . | Moddelo - n | 2021 | 0-350 |
| Moddelo - n | 2021 | 0-350 | f) | | |
| 0-300 | | | 125-350 | | |
| Autor | Año | T [°C] | Autor | Año | T [°C] |
| Rimstidt, J. D | 1997 | 0-300 | Crerar, D. A., & Anderson, G. M. | 1971 | 125-350 |
| Verma, M. P. | 2000 | 0-374 | Verma, M. P. | 2000 | 0-374 |
| Plyasunov, A. V. | 2012 | 0-376 | Plyasunov, A. V. | 2012 | 0-376 |
| Verma, M. P. | 2013 | 0-373 | Verma, M. P. | 2013 | 0-373 |
| Modelo - n | 2021 | 0-350 | Modelo - n | 2021 | 0-350 |
| . | . | . | . | . | . |
| . | . | . | . | . | . |
| . | . | . | Moddelo - n | 2021 | 0-350 |
| Moddelo - n | 2021 | 0-350 | g) | | |
| 0-350 | | | 0-350 | | |
| Autor | Año | T [°C] | Autor | Año | T [°C] |
| Verma, M. P. | 2000 | 0-350 | Verma, M. P. | 2000 | 0-350 |
| Plyasunov, A. V. | 2012 | 0-350 | Plyasunov, A. V. | 2012 | 0-350 |
| Verma, M. P. | 2013 | 0-350 | Verma, M. P. | 2013 | 0-350 |
| Modelo - n | 2021 | 0-350 | Modelo - n | 2021 | 0-350 |
| . | . | . | . | . | . |
| . | . | . | . | . | . |
| . | . | . | Moddelo - n | 2021 | 0-350 |
| Moddelo - n | 2021 | 0-350 | d) | | |

Tabla 4.8: Casos relacionados a rangos de temperaturas utilizados en el análisis comparativo de los modelos descriptivos de solubilidad de sílice amorfa.

| 0-250 | | | 25-105 | | |
|--------------------------------|------|--------|---------------------------------|------|---------|
| Autor | Año | T [°C] | Autor | Año | T [°C] |
| Volosov, A. G., et al., | 1972 | 0-300 | Volosov, A. G., et al., | 1972 | 0-300 |
| Fournier, R. O., & Rowe, J. J. | 1977 | 0-250 | Fournier, R. O., & Rowe, J. J. | 1977 | 0-250 |
| Gallup, D. L. | 1989 | 0-300 | Fleming, B. A. | 1986 | 25-105 |
| Plyasunov, A. V. | 2012 | 0-373 | Gallup, D. L. | 1989 | 0-300 |
| Verma, M. P. | 2015 | 0-350 | Plyasunov, A. V. | 2012 | 0-373 |
| Modelo-1 | 2021 | 0-350 | Verma, M. P. | 2015 | 0-350 |
| - | - | - | Modelo-1 | 2021 | 0-350 |
| - | - | - | - | - | - |
| - | - | - | - | - | - |
| Modelo-n | 2021 | 0-350 | - | - | - |
| a) | | | Modelo-n | 2021 | 0-350 |
| 0-300 | | | d) | | |
| Modelo Num. | Año | T [°C] | 100-310 | | |
| Volosov, A. G., et al., | 1972 | 0-300 | Autor | Año | T [°C] |
| Gallup, D. L. | 1989 | 0-300 | Gunnarsson, I., & Arnórsson, S. | 2000 | 100-310 |
| Plyasunov, A. V. | 2012 | 0-373 | Plyasunov, A. V. | 2012 | 0-373 |
| Verma, M. P. | 2015 | 0-350 | Verma, M. P. | 2015 | 0-350 |
| Modelo-1 | 2021 | 0-350 | Modelo-1 | 2021 | 0-350 |
| - | - | - | - | - | - |
| - | - | - | - | - | - |
| - | - | - | - | - | - |
| Modelo-n | 2021 | 0-350 | Modelo-n | 2021 | 0-350 |
| b) | | | b) | | |
| 0-350 | | | 0-350 | | |
| Autor | Año | T [°C] | | | |
| Plyasunov, A. V. | 2012 | 0-373 | | | |
| Verma, M. P. | 2015 | 0-350 | | | |
| Modelo-1 | 2021 | 0-350 | | | |
| - | - | - | | | |
| - | - | - | | | |
| - | - | - | | | |
| Modelo-n | 2021 | 0-350 | | | |
| c) | | | | | |

Inicialmente, para el análisis por el método de MCDA de las correlaciones de solubilidad de sílice amorfa y cuarzo, se propusieron diferentes casos de análisis, de acuerdo con las Tablas 4.7 y 4.8, respectivamente, como casos relacionados con los diferentes rangos de temperatura de aplicabilidad de las correlaciones. Estos se crearon con la finalidad de realizar una comparación apropiada y equitativa de los modelos numéricos generados y los provenientes de la literatura, evitando sesgos ocasionados por los diferentes intervalos de temperatura de aplicabilidad de las correlaciones numéricas analizadas.

Para aplicar el método de MCDA se utilizaron como métricas estadísticas comparativas tres diferentes metodologías que se utilizan para la obtención de errores estadísticos: 1) la desviación de la raíz cuadrática media o el error cuadrático medio (RMSE) (Ec. 4.11), 2) el error porcentual absoluto medio (MAPE) (Ec. 4.12), y 3) el error absoluto medio (MAE) (Ec. 4.13). En estos casos p es el valor obtenido por modelaciones numéricas y a representa los datos experimentales recopilados de la literatura.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n p_i - a_i}{n}} \quad (4.11)$$

$$MAPE = \frac{1}{n} \cdot \frac{\sum_{i=1}^n |a_i - p_i|}{a_i} \cdot 100 \quad (4.12)$$

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |p_i - a_i| \quad (4.13)$$

Se evaluaron los errores estadísticos (RMSE, MAPE y MAE) de cada una de las correlaciones numéricas utilizando los valores de solubilidad obtenidos por las correlaciones numéricas (generadas en este trabajo y las propuestas por diferentes autores) y los sets de datos experimentales recopilados de la literatura, para la descripción de solubilidad de cuarzo y sílice amorfa.

Para cada caso propuesto se generaron tablas que incluyen los resultados obtenidos de las métricas estadísticas de cada una de las correlaciones numéricas analizadas, después se normalizaron y sometieron a una comparación mediante el método de MCDA de acuerdo con los escenarios propuestos. En el trabajo desarrollado por Acevedo-Anicasio et al., (2021), se propone normalizar los datos provenientes de métricas similares a las propuestas en este trabajo de tesis, mediante la minimización o maximización utilizando la metodología empleada por Dincer & Acar (2015).

Debido a los datos con valores de solubilidad crecientes con la temperatura, se realizó una normalización por minimización de los valores obtenidos de las métricas de residuales estadísticos RMSE, MAPE y MAE, como se propuso en Acevedo-Anicasio, et al., (2021). Se utilizó la Ec. 4.14, donde SR representa el valor del residual estadístico o valor resultante de la métrica empleada, para cada caso de análisis.

$$Datosnormalizados_{min} = \frac{SR_{max} - SR_i}{SR_{max} - SR_{min}} \times 10 \quad (4.14)$$

Una vez normalizados los datos, se aplicó el método de MCDA. Existen diferentes metodologías para la aplicación del método de MCDA; en este caso se utilizó el método Multiattribute Value Theory (MAVT) por ser un método útil y práctico en comparación de otras metodologías utilizadas para la aplicación del método de MCDA (Willmott et al., (2009) Santoyo-Castelazo (2011), Santoyo-Castelazo et al. (2011), Santoyo-Castelazo Azapagic (2014), Estévez et al., (2018) y Acevedo-Anicasio et al., (2021).

Al implementar la metodología planteada por el método de MVAT, se propusieron diferentes factores de ponderación de acuerdo con las métricas RMSE, MAPE y MAE, proponiendo diferentes escenarios para el análisis comparativo de las correlaciones numéricas:

- **Escenario 1.** Se otorga el mismo peso a cada una de las métricas estadísticas ($w_1 = w_n$).
- **Escenario 2.** Se otorga un mayor peso de importancia a la métrica de RMSE ($w > RMSE$).
- **Escenario 3.** Se otorga un mayor peso de importancia a la métrica de MAE ($w > MAE$).
- **Escenario 4.** Se otorga un mayor peso de importancia a la métrica de MAPE ($w > MAPE$).

Posteriormente se obtuvo la función del valor global $V(\mathbf{s})$ utilizando la Ec. 4.15 (Azapagic Perdan, 2005b; Løken, 2007) de los escenarios propuestos para cada una de las correlaciones numéricas presentes en cada caso de análisis. Este valor resultó de la multiplicación de los datos normalizados obtenidos por las diversas métricas implementadas en la evaluación de los diferentes modelos $u(\mathbf{s})$, y por el factor de ponderación $w(\mathbf{i})$. El factor de ponderación consiste en otorgar pesos de importancia a cada métrica, modificándose de acuerdo con cada escenario propuesto, que de acuerdo con Santoyo-Castelazo & Azapagic (2014), se utilizó el valor de 10 como el peso base para el análisis de cada escenario.

$$V(s) = \sum_{i=1}^I w_i \cdot u(s) \quad (4.15)$$

Una vez obtenidos los valores globales $V(\mathbf{s})$ de los escenarios propuestos para cada una de las correlaciones numéricas, de acuerdo con cada caso de análisis se calculó un valor promedio de estos escenarios, generando una lista que representa los valores globales promedio de cada una de las correlaciones numéricas presentes en cada caso de análisis de solubilidad de cuarzo y sílice amorfa.

En cada caso de análisis, se seleccionaron las correlaciones numéricas que presentaron menor error en la descripción de solubilidad de cuarzo y sílice amorfa utilizando una escala del 0-10, donde las correlaciones con un valor igual o próximo a 10 fueron seleccionados y analizados para su posterior evaluación de errores.

4.3. Evaluación de errores estadísticos

Después de utilizar el método de Multiple Criteria Decision Analysis (MCDA), se determinaron las correlaciones numéricas con mejor desempeño para la descripción de solubilidad de cuarzo y sílice amorfa. Se utilizó la teoría de propagación de errores para evaluar estadísticamente, de acuerdo con las correlaciones numéricas seleccionadas y generadas en este trabajo, los errores asociados a la descripción de solubilidad. Para esto, se utilizó el método de Montecarlo aplicando la Máquina de Incertidumbre del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST, <https://uncertainty.nist.gov/?lang=Spanish>).

4.3.1. Teoría de propagación de errores

La propagación del error (propagación de la incertidumbre) de acuerdo con Jarred Caldwell & Alex Vahidsafa, 2020, se define como los efectos sobre una función por la incertidumbre de una variable. Es un cálculo estadístico que considera las incertidumbres de múltiples variables, con la finalidad de proporcionar una medición precisa de la incertidumbre o error, representándose como la desviación estándar (σ_x) de una medida.

Para determinar la incertidumbre de una medición se debe considerar la naturaleza de los diferentes errores que pueden ocurrir en un experimento de acuerdo (Scuro, 2004), englobándose en dos categorías en específicos: errores aleatorios o errores sistemáticos.

- Errores aleatorios

Se obtienen como el resultado de errores humanos involucrados en errores de cálculo en el análisis de datos, la lectura incorrecta de un instrumento o un sesgo personal al asumir que lecturas particulares son más confiables que otras. Se incluyen errores accidentales, generados por el cambio de las condiciones experimentales que están fuera del control del experimentador

(vibraciones en el equipo, cambios en la humedad, temperaturas fluctuantes, etc.).

Los errores aleatorios no se pueden cuantificar con exactitud debido a que la magnitud de estos y su efecto sobre los valores experimentales, es diferente para cada repetición del experimento. Por tanto, se suelen utilizar métodos estadísticos para obtener una estimación de los errores aleatorios del experimento.

- Errores sistemáticos

Es el error experimental que ocurre consistentemente en una sola dirección cada vez que se realice el experimento; es decir, el valor de la medición siempre será mayor (o menor) que el valor real. Surgen con mayor frecuencia de defectos en la instrumentación o del uso de técnicas de medición inadecuadas (por ejemplo, usar instrumentos mal calibrados o ignorar la resistencia del aire y la fricción, etc.). La predicción de estos errores es complicada, por esta razón, se recomienda cuantificar su efecto.

Como se mencionó anteriormente, los datos obtenidos experimental o numéricamente por correlaciones numéricas siempre presentan errores de medición causados por múltiples motivos. Por esta razón es pertinente la evaluación de los errores asociados a los valores de solubilidad de sílice obtenidos por las correlaciones numéricas seleccionadas mediante el método de MCDA. Para realizar esta evaluación se aplicará el método de Montecarlo, utilizando la Máquina de Incertidumbre del NIST.

4.3.2. Simulación Monte Carlo

Con la finalidad de determinar los errores presentes en las correlaciones numéricas seleccionadas mediante el método de MCDA, se utilizó como herramienta la Máquina de Incertidumbre del NIST. Esta herramienta producida por el "National Institute of Standards and Technology" utilizada para la evaluación de la incertidumbre de medición asociada a un valor de salida escalar o vectorial. Esta herramienta permite disponer de estimaciones y evaluaciones de incertidumbre de medición, basada en el método de Monte Carlo, utilizando en el lenguaje de programación R (Lafarge & Possolo, 2015).

De acuerdo con Lafarge & Possolo (2015), la Máquina de Incertidumbre del NIST, consiste en evaluar la incertidumbre de medición asociada con una cantidad de salida definida por una función. Esta función debe especificarse completa como una fórmula o algoritmo que, dados los vectores de valores de las entradas (todos de la misma longitud), produzca un vector de valores de salida con valores de entrada modelados como variables aleatorias con una distribución de probabilidad conjunta.

Lafarge & Possolo (2015) indican que la máquina de incertidumbre NIST se describe como una herramienta que implementa el cálculo de la incertidumbre basado íntegramente en el método de Monte Carlo. Por su parte, tanto Bell (1999) como Hall & White (2018), proporcionan introducciones sucintas y muy accesibles a los conceptos y técnicas básicas para la evaluación de la incertidumbre de la medición.

De acuerdo con el manual de usuario de esta herramienta (Lafarge & Possolo, 2015), se indica que esta máquina evalúa la incertidumbre de la medición mediante la aplicación de dos métodos diferentes:

- El método introducido por Gauss (1823) y popularizado por Kline & McClintock (1953), particularmente entre las comunidades de ingeniería y física. Este método es descrito sucintamente por Taylor & Kuyatt (1994), y más detalladamente en la “Guía para la evaluación de la incertidumbre”. (GUM) [Comité Conjunto de Guías en Metrología, (2008a)]
- El método de Monte Carlo descrito por Morgan & Henrion [1992] en el contexto de la ciencia de la medición, que se especifica en los Suplementos 1 (GUM-S1) y 2 (GUM-S2) de la GUM (Comité Conjunto de Guías en Metrología, 2008b, 2011) y Possolo et al. (2009).

En este caso de análisis se utilizó el método de Monte Carlo mediante la máquina de incertidumbre NIST. La aplicación de este método produce una muestra arbitrariamente grande mediante números aleatorios, a partir de la distribución de probabilidad de la cantidad de salida. Es necesario que la distribución de probabilidad conjunta de las variables aleatorias que modelan las cantidades de entrada se especifique completamente. Este método es útil para:

- Calcular la incertidumbre estándar asociada con la cantidad de salida
- Calcular e interpretar los intervalos de cobertura de manera probabilística
- Estimar las proporciones de la incertidumbre al cuadrado u^2 de la función, que son atribuibles a las fuentes de incertidumbre correspondientes a las diferentes magnitudes de entrada, utilizando la técnica descrita por Lafarge & Possolo [2015].

En la máquina de incertidumbre del NIST, inicialmente se definió la cantidad de valores de entrada asociados a la variable dependiente, en este caso la temperatura, y como variables independientes, los coeficientes pertenecientes a la función de la respectiva correlación numérica analizada, seguido por la selección de la distribución de probabilidad. La máquina de incertidumbre del NIST se encuentra equipada con un amplio número de distribuciones para el análisis, que pueden seleccionarse y asignarse a cantidades de entrada para caracterizar la incertidumbre asociada con ellas. En el análisis de las correlaciones numéricas para la descripción de solubilidad de cuarzo y sílice amorfa, se utilizaron dos análisis de distribuciones en específico, el Gaussiano para la variable de temperatura y el Rectangular para los coeficientes de la función analizada.

Se utilizaron como valores de entrada para la distribución Gaussiana, la variable de la temperatura como el valor de la media. Para cada una de las temperaturas analizadas (de 5°C a 350°C en intervalos de 5°C), se usó el valor de 0.75 % como desviación estándar, asociado al error que se puede presentar en mediciones experimentales de temperatura utilizando termopares. En el caso de los coeficientes de la función, se utilizó la distribución rectangular, utilizando como valores de entrada los límites de izquierda y derecha (*left end point* y *right end point*). Con la finalidad de obtener los valores de entrada para la distribución Rectangular, se implementó la siguiente metodología:

En la Fig. 4.5, se presenta el diagrama de la metodología empleada para la evaluación de los errores asociados a las correlaciones numéricas, para la descripción de la solubilidad de cuarzo y sílice amorfa.

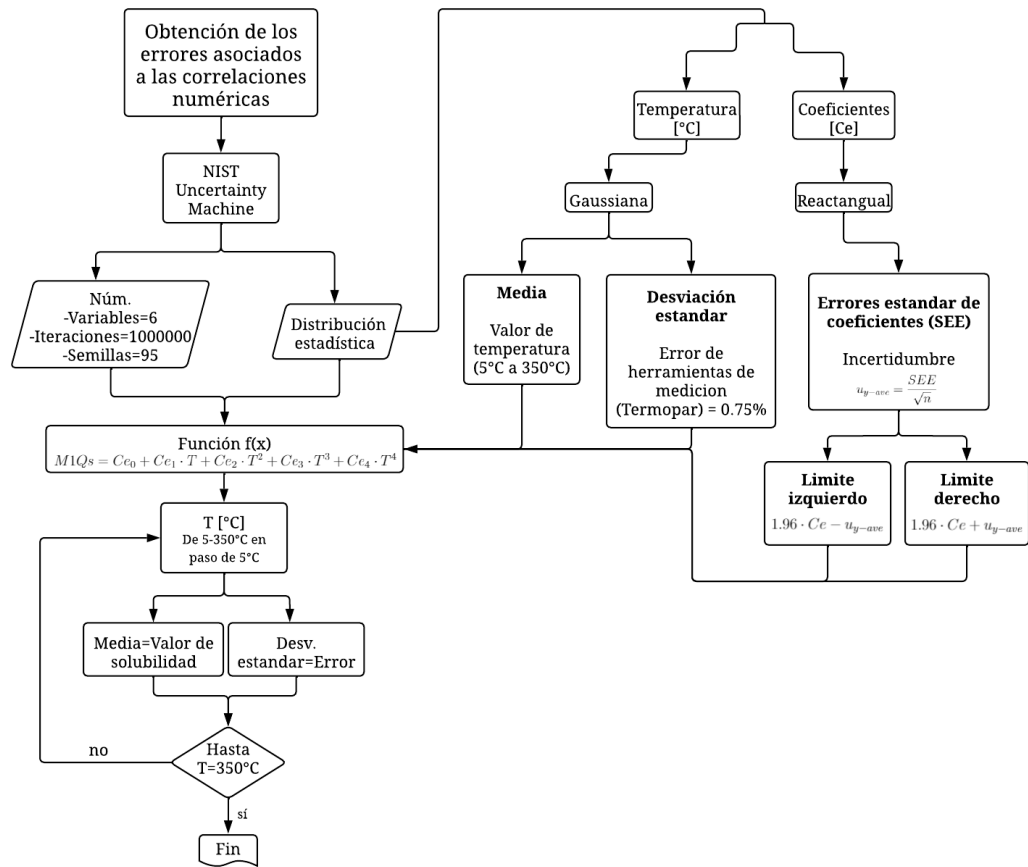


Figura 4.5: Metodología empleada para la evaluación de los errores asociados a la descripción de solubilidad de sílice de acuerdo con las correlaciones numéricas generadas.

- Se utilizó el programa Statistica para obtener los errores estándar (SEE) de los coeficientes pertenecientes a las correlaciones numéricas utilizadas para el análisis.
- Se calculó el valor de incertidumbre, de acuerdo con la metodología planteada por Jeter (2003), utilizando la Ec. 4.16.

$$u_{y-ave} = \frac{SEE}{\sqrt{n}} \quad (4.16)$$

- Se obtuvo el valor de la incertidumbre de cada uno de los coeficientes pertenecientes a la función analizada, se sumó y restó este valor a cada uno de los coeficientes. Mediante la suma, se obtuvo el límite derecho (Ec. 4.17), y mediante el límite izquierdo (Ec. 4.18). Es importante mencionar que estos valores se multiplicaron por 1.96, asociado al error estándar, evaluando con un intervalo de confianza del 95.5% cuando u_{y-ave} es la incertidumbre de un coeficiente y C_e representa al respectivo coeficiente.

$$Limite\ derecho = 1.96 \cdot C_e + u_{y-ave} \quad (4.17)$$

$$Limite\ izquierdo = 1.96 \cdot C_e - u_{y-ave} \quad (4.18)$$

Posteriormente se definió el número de iteraciones utilizadas para obtener la distribución de probabilidad, con un valor de 10^6 para la generación de números aleatorios, seleccionando el valor de 95 como el valor de semillas generadoras de números aleatorios. Es importante mencionar que el valor de la semilla no debe ser mayor que 100, y usualmente se encuentra determinado por la Máquina de incertidumbre del NIST.

The screenshot shows the NIST Uncertainty Machine interface with the following settings:

- 1. Select Inputs & Choose Distributions:**
 - Number of input quantities: 6
 - Names of input quantities: T, Ce0, Ce1, Ce2, Ce3, Ce4
 - T: Gaussian (Mean, StdDev) with mean 5 and std dev 0.0375
 - Ce0: Rectangular (Left Endpoint, Right Endpoint) with values -2.07E+01 and -9.18
 - Ce1: Rectangular (Left Endpoint, Right Endpoint) with values 1.23 and 1.61
 - Ce2: Rectangular (Left Endpoint, Right Endpoint) with values -2.20E-02 and -1.81E-02
 - Ce3: Rectangular (Left Endpoint, Right Endpoint) with values 1.43E-04 and 1.59E-04
 - Ce4: Rectangular (Left Endpoint, Right Endpoint) with values -2.64E-07 and -2.43E-07
 - Correlations: Off
- 2. Choose Options:**
 - Number of realizations of the output quantity: 1000000
 - Random number generator seed: 95
 - Symmetrical coverage intervals: Off
- 3. Write the Definition of Output Quantity:**
 - Definition of output quantity (R expression): $M1Qs=Ce0+(Ce1*T)+(Ce2*(T)^2)+(Ce3*(T)^3)+(Ce4*(T)^4)$

A green button at the bottom right says "Run the computation".

Figura 4.6: Interfaz de la Máquina de incertidumbre de NIST, aplicado al análisis del Modelo 1 de solubilidad de cuarzo. Donde Ce representa el respectivo coeficiente asociado a la función de solubilidad del Modelo 1.

La Fig. 4.6 muestra la interfaz de la máquina de incertidumbre del NIST con los valores que se introdujeron para obtener los errores asociados con el Modelo 1. En la última casilla se escribió la función relacionada a la correlación numérica analizada, ingresando expresiones validas de acuerdo con el lenguaje de programación R.

Una vez definidos todos los campos requeridos por la Máquina de incertidumbre NIST, se obtuvo el valor de solubilidad de sílice de acuerdo con cada modelo analizado, junto con su análisis estadístico y el valor de desviación estándar. También se indicaron los errores asociados con el modelo analizado para la descripción de solubilidad de sílice. Es importante mencionar que, esta metodología se aplicó a cada modelo seleccionado, en un rango de temperatura de 0°C a 350°C , en pasos de 5°C para conocer los errores presentes en las correlaciones numéricas utilizadas en la descripción de solubilidad de sílice, seleccionadas previamente por el método de MCDA. Como resultado, se representaron en diagramas de *box-plot* los errores asociados con las correlaciones numéricas obtenidos

por la Máquina de incertidumbre de NIST.

La metodología de este trabajo concluye con la obtención de las correlaciones numéricas para la descripción de cuarzo y sílice amorfa, junto con sus errores estadísticos. En el siguiente capítulo se presentarán los resultados y análisis obtenidos del presente trabajo, de acuerdo con la metodología descrita anteriormente.

Capítulo 5

Resultados y Discusión

En este capítulo se reporta el análisis del procesamiento de datos de acuerdo con la metodología anteriormente propuesta y los resultados obtenidos. El estudio comenzó con la búsqueda y recopilación de las publicaciones científicas sobre el tema de interés, y de acuerdo con su posterior análisis se seleccionaron los documentos utilizados en la creación de una nueva base de datos geoquimiométrica mundial, teniendo como tema principal la solubilidad de sílice. De forma paralela, se llevó a cabo el análisis bibliométrico de los todos los documentos seleccionados, esta herramienta es muy eficaz para analizar la actividad científica desarrollada sobre el tema, se da prioridad a un grupo de palabras clave, autores, países, etc, como elementos bibliográficos. Posterior al análisis de los trabajos y base de datos generada, se seleccionaron los datos experimentales y correlaciones numéricas relacionadas con la solubilidad de sílice, de acuerdo con las condiciones especificadas en la Tabla 4.4. A partir del estudio de la información contenida en esta base de datos, se dividió en dos grupos; (1) solubilidad de cuarzo y (2) solubilidad de sílice amorfa. Estos grupos se procesaron para proponer nuevas correlaciones numéricas, empleando una metodología geoquimiométrica para la descripción de la solubilidad de sílice en condiciones geotérmicas.

Una vez generadas las nuevas correlaciones numéricas, se presentan los resultados obtenidos de la comparación estadística de las nuevas correlaciones numéricas generadas junto con las desarrolladas por diversos autores, utilizando el método de Análisis de Decisión Multicriterio (MCDA). Este método se utilizó con la finalidad de seleccionar entre las correlaciones numéricas generadas, aquellas que mejor desempeño estadístico presentaron en la descripción de la solubilidad de cuarzo y sílice amorfa. Finalmente, de acuerdo con las correlaciones numéricas generadas y seleccionadas por el método de MCDA, este análisis de resultados concluye con la evaluación de los errores asociados en las nuevas correlaciones numéricas utilizando el método de Montecarlo.

5.1. Recopilación de publicaciones científicas sobre el estudio de la solubilidad de sílice

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en la búsqueda de publicaciones en revistas indizadas, memorias de congresos y trabajos de tesis, relacionados con el tema de la solubilidad de sílice. Asimismo, se realizó un análisis exhaustivo de los documentos seleccionados con la finalidad de obtener la información necesaria para llevar a cabo la creación de la base de datos geoquimiométrica sobre solubilidad de sílice. A continuación se presenta la metodología utilizada para la selección de los diferentes tipos de publicaciones útiles para el desarrollo del presente trabajo.

5.1.1. Metodología de búsqueda

- **Artículos provenientes de revistas indizadas**

En la búsqueda de trabajos mediante el motor de búsqueda del Web of Science (WoS), se detectaron 1,844 artículos científicos publicados en revistas indizadas, utilizando una selección de palabras clave presentes en la metodología previamente descrita (Tabla 4.2).

De acuerdo con las 1,844 publicaciones encontradas, se decidió utilizar técnicas de búsqueda Booleanas para refinar la información y descartar aquellos que no eran de interés. Con este propósito, se utilizaron 3 diferentes criterios para el refinamiento de la búsqueda de los documentos utilizando WoS. **(i)** El primer refinamiento consistió en la elección de las publicaciones con un énfasis en las áreas de investigación presentes en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1: Refinamiento por áreas de investigación.

| Refinamiento | Áreas de investigación | Num. Artículos |
|-------------------|--------------------------|----------------|
| 1er. Refinamiento | Química | 1098 |
| | Geología | |
| | Geoquímica y Geofísica | |
| | Combustibles energéticos | |
| | Recursos hídricos | |
| | Termodinámica | |

El resultado final arrojó una reducción de trabajos hasta un total de 1,098 artículos. No obstante, fue necesario realizar un segundo refinamiento, debido a la persistencia de artículos con temas que no tenían relación con el presente trabajo. **(ii)** El segundo criterio de búsqueda aplicado fue utilizar las palabras clave que no son de interés para el presente estudio. En la Tabla 5.1 se muestran las palabras elegidas para descartar publicaciones no relevantes.

Tabla 5.2: Refinamiento por palabras clave no deseadas.

| Refinamiento | Palabras clave | Resultados |
|-------------------|--|------------|
| 2do. Refinamiento | Membranas | 994 |
| | Bajas temperaturas | |
| | Electrolitos | |
| | Otros minerales | |
| | No enfocado en geotermia | |
| | Arcilla | |
| | Vidrio de sílice | |
| | Inclusión en Fluidos | |
| | No relacionado con precipitación de sílice | |
| | Lagos | |
| | Bacterias | |
| Sílice biogénica | | |

Como resultado del segundo refinamiento, se descartaron algunos trabajos y el total disminuyó a 994 artículos. A pesar de la reducción, los métodos automáticos empleados para los refinamientos por el WoS no resultaron ser óptimos, debido a que aún se encontraban artículos

no deseados. Por tal motivo, se decidió realizar un tercer y último refinamiento. **(iii)** Se llevó a cabo una revisión manual basada en la experiencia en el tema de investigación en cada uno de los 994 artículos, eliminando aquellos que no eran de interés para el presente trabajo. El resultado de este escrutinio permitió seleccionar únicamente 413 artículos que si contienen información y datos útiles para el desarrollo del presente estudio.

- **Artículos provenientes de memorias de congresos**

Para la búsqueda de artículos presentados en conferencias, se utilizaron las bases de datos de WoS y Scopus, complementando con las bases de datos provenientes de organizaciones como IGA y GSDS. En la Tabla 5.3, se detalla la cantidad de artículos recopilados por las diferentes fuentes antes mencionadas. Se lograron reunir 532 trabajos presentados en conferencias internacionales.

Tabla 5.3: Artículos de conferencia copilados.

| Fuente | Registros |
|----------------|------------------|
| Web of Science | 95 |
| Scopus | 255 |
| IGA | 75 |
| GSDS | 107 |
| Total | 532 |

Como resultado del análisis de los artículos recopilados, se detectó la existencia de artículos con temas que difieren con el de interés para este trabajo de tesis. Por esta razón, se replicó la metodología para filtración realizada en la sección anterior. En la Tabla 5.4, se presentan los resultados de los trabajos obtenidos posterior al primer refinamiento. Los trabajos identificados por WoS y Scopus, presentaron un refinamiento automático con ayuda de las herramientas presentes en los respectivos motores de búsqueda, y se realizó un refinamiento manual de los trabajos obtenidos por instituciones (IGA y GSDS).

Tabla 5.4: Total de artículos de conferencia después del refinamiento.

| Fuente | Registros | |
|---------------|------------------|--------------|
| | Inicial | Final |
| WoS | 95 | 41 |
| Scopus | 225 | 112 |
| IGA y GSDS | 182 | 163 |
| Total | 532 | 316 |

En los artículos recopilados, aún después del refinamiento, existía trabajos repetidos, debido al uso de las mismas palabras clave en los diferentes motores de búsqueda. Por esta razón, se optó por realizar nuevamente un refinamiento manual, resultando en total de 207 artículos depurados, provenientes de diferentes fuentes de información (Tabla 5.5).

Tabla 5.5: Artículos de conferencia depurado manualmente.

| Fuente | Registros | |
|--------------|------------|------------|
| | Inicial | Final |
| WoS | 41 | 40 |
| Scopus | 112 | 58 |
| IGA y GSDS | 163 | 109 |
| Total | 316 | 207 |

■ **Tesis**

Para complementar la búsqueda de trabajos relacionados con el estudio de solubilidad y su implicación en el proceso de precipitación, en condiciones geotérmicas, se realizó la búsqueda de trabajos publicados en trabajos de tesis. Utilizando el motor de búsqueda de Google y los subtemas propuestos en la Tabla 4.3.

Como resultado de esta búsqueda, se seleccionaron 29 trabajos de tesis en total, incluyendo tesis de licenciatura y de posgrado como se detalla en la Tabla 5.6).

Tabla 5.6: Trabajos de tesis recopilados.

| Trabajos de tesis | Cantidad |
|-------------------|----------|
| Doctorado | 15 |
| Maestría | 12 |
| Licenciatura | 2 |

Búsqueda Complementaria

Se obtuvo una cantidad final de 650 trabajos en total, relacionados con el estudio de la solubilidad de sílice y su implicación en el proceso de precipitación. En la Tabla 5.7 se observa que, 413 trabajos son provenientes de artículos de revistas indizadas, 207 provenientes de artículos publicados en memorias de congresos y 30 provenientes de trabajos de tesis.

Tabla 5.7: Artículos recopilados.

| | Artículos de revistas indizadas | Artículos de Conferencias | Trabajos de Tesis | Total |
|-----------------------------|---------------------------------|---------------------------|-------------------|-------|
| Cantidad de Trabajos | 413 | 207 | 30 | 650 |

Después de revisar los artículos seleccionados, solo 45 trabajos contenían información relevante sobre resultados experimentales o provenientes de correlaciones numéricas sobre solubilidad de sílice. Esta cifra representa menos del 10% de los trabajos recopilados. Por esta razón, se decidió llevar a cabo una búsqueda complementaria utilizando el motor de búsqueda de Google Scholar (GS), utilizando la información presente en las de las citas y referencias de los trabajos recopilados previamente.

Al realizar esta búsqueda complementaria se obtuvieron 119 nuevos trabajos. En conjunto con la primera estrategia de búsqueda se aumentó de 650 a 769 trabajos como base de datos primaria

(BDP). A partir de esta BDP y después de seleccionar sólo aquellos trabajos con datos experimentales o numéricos, se logró reunir un total de 78 trabajos útiles para la creación de una base de datos geoquimiométrica (BDG). Estos trabajos incluyeron 63 trabajos de revistas indizadas, 10 trabajos de revistas no indizadas respectivamente y 5 de artículos provenientes de memorias de congresos.

Los trabajos recopilados por los motores de búsqueda de WoS y Scopus, se descargaron en formato de MsExcel®. Este formato permitió analizar la información de los artículos de acuerdo con: año, autor, citas, ciudades, revistas y título del trabajo. Los trabajos obtenidos por instituciones (IGA y GSDS) y GS, se obtuvieron de manera individual de forma manual. Se creó una hoja de cálculo en formato de MsExcel® con la misma información presente en el formato obtenido por WoS y Scopus.

5.1.2. Creación de la base de datos geoquimiométrica de solubilidad de sílice

Posteriormente a la recopilación de los 78 trabajos anteriormente mencionados, se creó una base de datos geoquimiométrica mundial sobre el estudio de solubilidad de sílice en condiciones geotérmicas. Se utilizó una hoja de cálculo de MsExcel® y se diseñó una plantilla con todas las variables que intervienen en la descripción de solubilidad de sílice en condiciones geotérmicas.

Tabla 5.8: Variables que intervienen en la descripción de solubilidad.

| Variables | Unidades |
|---------------------------|-----------------------|
| Coefficiente de Actividad | [mol] |
| Volumen molar | [cm ³ /mo] |
| Capacidad Calorífica | [cal/mol/K] |
| Entropía | [cal/mol/K] |
| Entalpía | [Kcal/mol] |
| Energía libre de Gibbs | [Kcal/mol] |
| Constante de Equilibrio | [K] |
| Tasa de disolución | [1/s] |

En el archivo se incluyen las variables que intervienen en la descripción de solubilidad (Tabla 5.8) Incluyendo también, diferentes soluciones como: H_2O , NaCl, NaCl+KCl, Na+Al, NaOH, NaHSO₃, Na₂SO₃, Na₂SO₄, NaCl+NaHCO₃, NaCl+MgCl₂, NaCl+MgSO₄, NaCl+NaSO₃, NaSO₂+MgCl₂, Na₂SO₄+MgSO₄, H_2O +Na₂CO₃, Na+K+Ca, H₂SO₃, H₂SO₄, KNO₃, HCl, HF, CaCl₂, CO₂, KNO₃, K+Na+Al, MgCl₂, MgCl₃, MgSO₄, MCl₂+MgSO₄, NH₃, NH₄O, NH₃+NH₄Cl, B+KOH, Al, Ar, B, KCl, Li, fluido geotérmico (GW) y agua de mar. Destacando las variables de la Tabla ??, y aún más importante, la recopilación de los datos de solubilidad de sílice amorfa y cuarzo en diferentes unidades (ppm, mg/L, mg/kg, g/ kg, mg/ml, % peso, mol/L, mol/ml, mmol/L Log (mol/Kg), Log (mol/L), Ln [mol/Kg]).

5.1.3. Análisis Bibliométrico

La búsqueda bibliográfica original arrojó un total de 650 trabajos relacionados con el estudio de la solubilidad de sílice (BDP): 413 artículos de revistas indizadas, 207 artículos publicados en memorias de congresos y 30 trabajos de tesis. Dada la importancia del estudio de solubilidad de

sílice en condiciones geotérmicas se centra en trabajos experimentales y teóricos, se seleccionaron sólo 78 artículos que fueron utilizados para el desarrollo del presente análisis bibliométrico.

De acuerdo con los 78 trabajos recopilados, en la Fig. 5.2 se presenta la cantidad de trabajos de acuerdo a los países en los que se han enfocado en el estudio de la solubilidad de sílice en condiciones geotérmicas. En la Fig. 5.1, se observan las publicaciones realizadas por cada uno de estos países, presentando en la sección de otros, los países con sólo una publicación realizada (Taiwán, Turquía, Ucrania, Islandia, Irán, Italia, Republica Checa, Inglaterra, Francia y Australia).

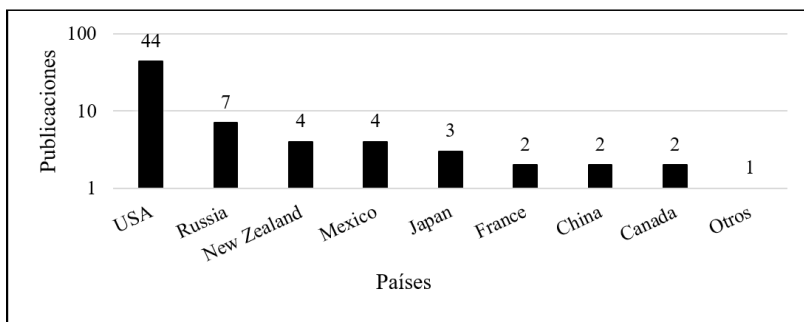


Figura 5.1: Publicaciones de trabajos de solubilidad de sílice por países.

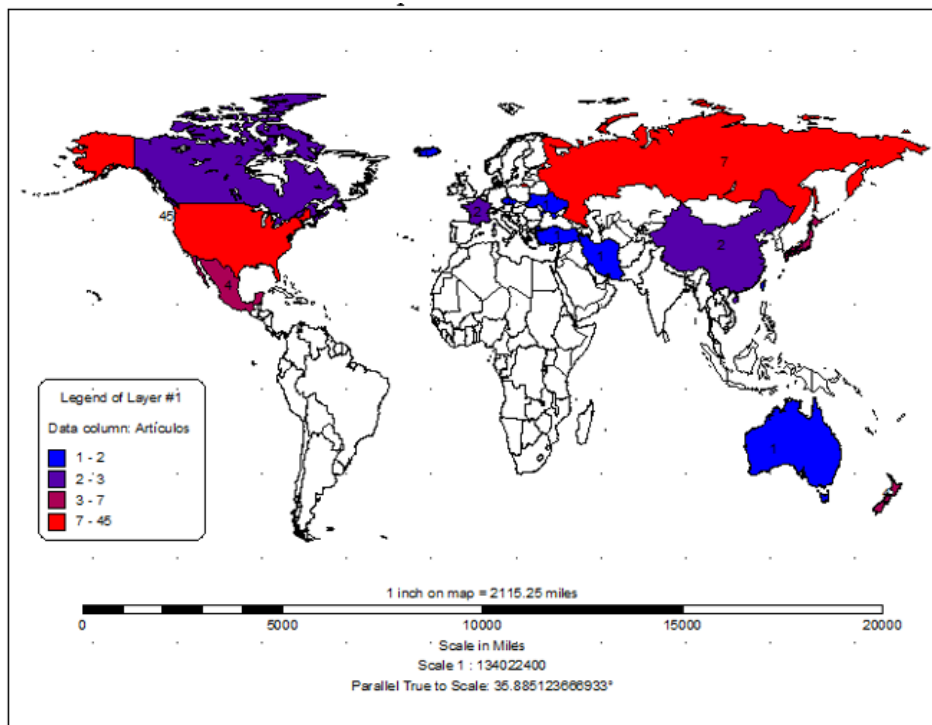


Figura 5.2: Mapa de trabajos publicados por país.

En la Fig. 5.3, se presentan las publicaciones realizadas por institución, y en la Tabla 5.9 las instituciones que realizaron sólo una publicación. La institución con mayor número de publicaciones realizadas es: United States Geological Survey con 7, seguido por United States Department of Energy (DOE) y The University of California con 5 publicaciones, provenientes de EUA. Con un

total de 4 publicaciones se encuentran el Instituto de Investigaciones Electricas, Russian Academy of Sciences y Princeton University provenientes del país de México, Rusia y E.U.A. respectivamente. Encontrándose también las instituciones de (CNRS) Universite de Toulouse Universite Toulouse III, y la Universidad de Toronto, provenientes de Francia y Canadá respectivamente, con 2 publicaciones.

Observando que, el país con mayor número de publicaciones dedicadas a la descripción de solubilidad de sílice en condiciones geotérmicas es E.U.A., con una cantidad total de 45 publicaciones, seguido por Rusia con 7, Nueva Zelanda y México con 4 y Japón con 3 publicaciones.

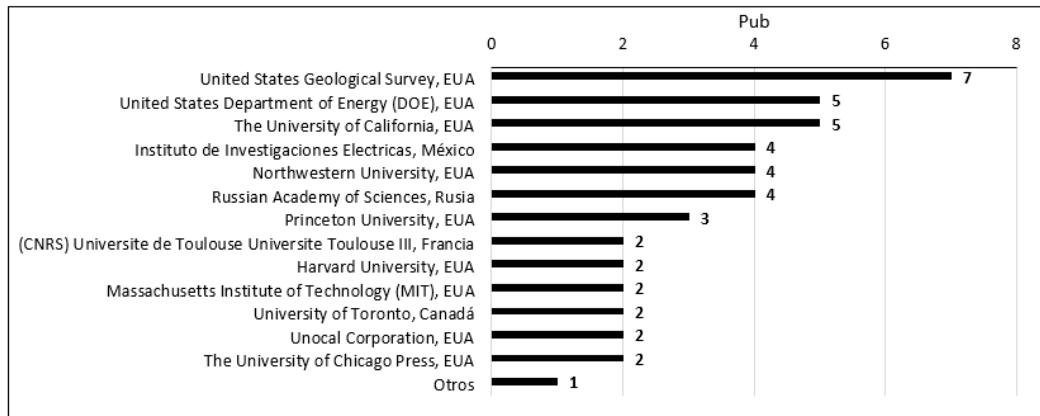


Figura 5.3: Publicaciones por instituciones.

Tabla 5.10: Instituciones con una publicación.

| Otros |
|---|
| American Geological Institute |
| Bureau de Recherches Geologiques et Minières Bur Rech Geol & Minières |
| Central South University |
| Charles University |
| Chinese Academy of Geological Sciences |
| Curtin University |
| Yale University |
| Department of Scientific and Industrial Research |
| Edward Orton Jr Ceramic Foundation |
| GEOKEM |
| Hyogo University of Teacher Education |
| Institute of Experimental Mineralogy |
| Institute of Geochemistry and Physics of Minerals, Academy of Sciences of the Ukrainian SSR |
| Institute of Geological and Nuclear Sciences |
| Islamic Azad University |
| Istituto di Geoscienze e Georisorse |
| Kamchatskenergo Joint Stock Co, Petropavlovsk Kamchatski |
| Kyoto University Research Information Repository |
| Middle East Technical University |
| National Taiwan Ocean University |
| Pennsylvania Commonwealth System of Higher Education (PCSHE) |
| Pennsylvania State University |
| Seton Hall University |
| Stanford University |
| The Department of Scientific and Industrial Research (DSIR) |
| Tohoku University |
| University of Hawaii at Mānoa |
| University of Iceland |
| University of Leeds Univ Leeds |
| University of Minnesota System |
| University of North Carolina University |
| Virginia Polytechnic Institute & State University |

Posteriormente se analizaron los trabajos con mayor factor de impacto, y con un número mayor de 150 citas (Tabla 5.11). Destacando en este análisis, el artículo publicado por Rimstidt & Barnes (1980), con un total de 1,474 citas, dedicado al estudio de la solubilidad y precipitación de sílice en condiciones geotérmicas. El segundo y tercer artículos más citados son los trabajos de Kennedy (1950) y Siever (1962) con un total de 660 y 570 citas respectivamente.

Destacan también los artículos publicados por Fournier & Potter II (1982) y Manning (1994), con 468 y 459 citas respectivamente. Estos estudios se centran en la solubilidad de sílice en un amplio intervalo de temperatura y presión, y proponen correlaciones numéricas para la descripción de solubilidad de sílice.

Tabla 5.11: Análisis de citas de los artículos analizados sobre la descripción de solubilidad de sílice.

| Autor | Revista | Año | Citas | País |
|---|--------------------------------------|------|-------|----------|
| Rimstidt, J. D., & Barnes, H. L. | Geochimica et Cosmochimica Acta | 1980 | 1474 | USA |
| Kennedy, G. C. | Society of Economic Geologists (SEG) | 1950 | 660 | USA |
| Siever, R. | The Journal of Geology | 1962 | 570 | USA |
| Dove, P. M., & Crerar, D. A. | Geochimica et Cosmochimica Acta | 1990 | 543 | USA |
| Walther, J. V., & Helgeson, H. C. | American Journal of Science | 1977 | 520 | USA |
| Fournier, R. O., & Potter II, R. W. | Geochimica et Cosmochimica Acta | 1982 | 468 | USA |
| Hemley, J. J., Montoya, J. W., et al., | Economic Geology | 1980 | 464 | USA |
| Manning, C.E | Geochimica et Cosmochimica Acta | 1994 | 459 | USA |
| Gunnarsson, I., & Arnórsson, S | Geochimica et Cosmochimica Acta | 2000 | 404 | Islandia |
| Rimstidt, J. D. | Geochimica et Cosmochimica Acta | 1997 | 337 | USA |
| Morey, G. W., Fournier, R. O., & Rowe, J. J | Geochimica et Cosmochimica Acta | 1962 | 332 | USA |
| Fournier, R. O., & Rowe, J. J | American Mineralogist , Volume 62 | 1977 | 313 | USA |
| Tester, J. W., Worley, W. G., et al., | Geochimica et Cosmochimica Acta | 1994 | 307 | USA |
| White, De; Brannocll, Ww; Murata, kJ. | Geochimica et Cosmochimica Acta | 1956 | 281 | USA |
| George W. Morey and James M. HesselGesser. | Society of Economic Geologists (SEG) | 1951 | 225 | USA |

Cabe mencionar que el trabajo realizado por Gunnarsson & Arnórsson (2000), con un total de 404 citas, la importancia del trabajo radica en la generación de correlaciones numéricas para la descripción de la solubilidad de cuarzo y sílice amorfa, comparándolas con datos provenientes de diversos estudios.

El artículo de Hemley et al. (1980) con 464 citas, fue uno de los primeros estudios en demostrar la importante relación que tienen los metales (en específico el aluminio) con el estudio de solubilidad de sílice y su proceso de precipitación. Finalmente, el trabajo de Dolejs & Manning (2010) con 128 citas, es uno de los estudios recientes que han generado un modelo matemático que ayuda a describir la solubilidad de Apatita-F, calcita, corindón, fluorita, portlandita, cuarzo y rutilo en agua bajo condiciones de temperatura y presión elevadas.

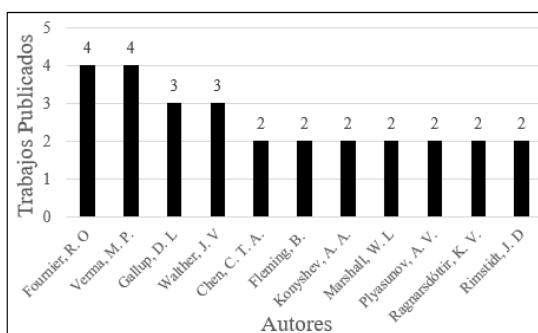


Figura 5.4: Autores con mayor número de publicaciones.

Analizando también, la cantidad de trabajos Analizando también la cantidad de trabajos publicados por diferentes autores sobre el estudio de solubilidad, en la Fig. 5.4 se presentan los autores con mayor número de publicaciones. Destacando Fournier y Verma con un número de 4 publicaciones.

Profundizando en el análisis de los 78 trabajos publicados sobre el estudio de la solubilidad de sílice en condiciones geotérmicas, se realizó una discretización de los datos de solubilidad de cuarzo y sílice amorfa, debido a que son los polimorfos más utilizados en el estudio de la solubilidad de sílice en las centrales geotérmicas. De acuerdo con las soluciones utilizadas por los diferentes trabajos experimentales dedicados al estudio de solubilidad que utilizaban: H_2O , agua de mar, soluciones de mar, NaCl, NaCl-KCl, Na+Al, NaOH, NaHSO₃, Na₂SO₄, Na₂SO₃, NaCl+NaHCO₃, NaNO₃, NaCl+MgCl₂, NaCl+MgSO₄, NaCl+NaSO₃, NaSO₂+MgCl₂, Na₂SO₄+MgSO₄, H_2O +Na₂CO₃, Na+K+Ca, H₂SO₃, H₂SO₄, HNO₃, HCL, HF, CaCl, CO₂, KNO₃, K+Na+Al, MgCl₂, MgCl₃, MgSO₄, MCl₂+MgSO₄, NH₃, NH₃+NH₄Cl, B+KOH, Al, Ar, B, Li, KCl y fluidos geotérmicos (GW).

En la Fig. 5.5 y Tabla 5.12, se presentan las cantidades de los trabajos experimentales dedicados al estudio de solubilidad de sílice en las soluciones anteriormente mencionados. Destacando el agua (H_2O) y cloruro de sodio (NaCl), con una cantidad de 56 y 14 trabajos respectivamente. Seguidos por una cantidad de 5 trabajos que utilizan la salmuera como solvente. Es importante mencionar que, para el estudio de a solubilidad de sílice, también son utilizados soluciones como: NaHSO₃, Na₂SO₃, NaCl+NaHCO₃, NaCl+MgCl₂, NaCl+MgSO₄, NaCl+NaSO₃, NaSO₂+MgCl₂, Na₂SO₄+MgSO₄, H_2O +Na₂CO₃, Na+K+Ca, H₂SO₃, H₂SO₄, KNO₃, K+Na+Al, MgCl₃, MgSO₄, MCl₂+MgSO₄, NH₃, NH₃+NH₄Cl, B+KOH, B y Li; pero estos al ser utilizados en un cantidad menor a 2 artículos, se incluyeron en el apartado de “otros” en la Fig. 5.5.

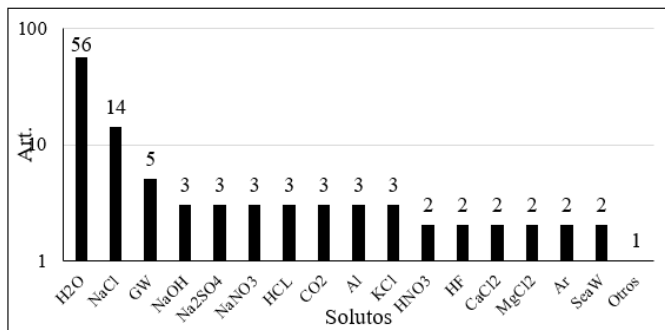


Figura 5.5: Cantidad de publicaciones que han reportado el uso de diferentes soluciones.

Tabla 5.12: Cantidad de publicaciones que han reportado el uso de soluciones en específico.

| Solvente | H ₂ O | NaCl | Salmuera | NaOH | Na ₂ SO ₄ | NANO ₃ | HCL | CO ₂ | Al | KCl | HNO ₃ | HF | CaCl ₂ | MgCl ₂ | Ar | Agua de mar |
|----------|------------------|------|----------|------|---------------------------------|-------------------|-----|-----------------|-----|-----|------------------|----|-------------------|-------------------|----|-------------|
| Trabajos | 56 | 14 | 5 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Datos | 5033 | 442 | 55 | 65 | 6 | 66 | 17 | 72 | 124 | 31 | 91 | 94 | 8 | 68 | 59 | 21 |

El uso de H_2O como solvente, otorga una de las mejores aproximaciones para el estudio de solubilidad de sílice, por ser un caso de estudio ideal. Pero es importante mencionar que, en condiciones reales, el fluido geotérmico está compuesto por diversas sales y minerales. Por esta razón, algunos trabajos optan por utilizar diferentes solutos como los ya mencionados, destacando el NaCl, por ser una de las sales con mayor abundancia en el fluido geotérmico, y de esta manera, obtener una mayor aproximación al estudio de la solubilidad de sílice en condiciones geotérmicas reales.

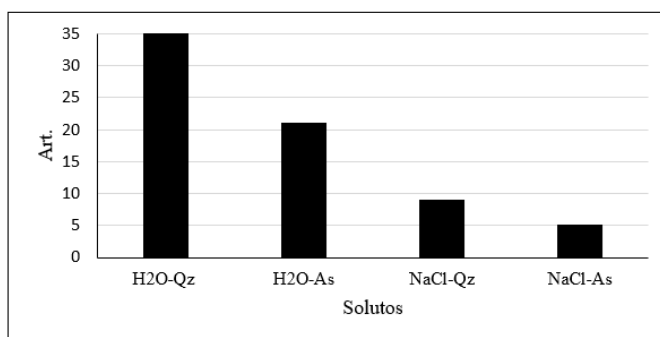


Figura 5.6: Publicaciones por soluciones de H_2O y NaCl para el estudio de solubilidad de sílice de acuerdo con los polimorfos de sílice (cuarzo y sílice amorfa).

Tabla 5.13: Datos y artículos de acuerdo con las soluciones de H_2O y NaCl, considerando los polimorfos de sílice (cuarzo y sílice amorfa).

| Solvente | Cuarzo | | Sílice Amorfa | |
|-----------|--------|------|---------------|------|
| | H_2O | NaCl | H_2O | NaCl |
| Artículos | 35 | 9 | 21 | 5 |
| Datos | 4501 | 351 | 532 | 91 |

Destacando la importancia de el uso de H_2O y NaCl como solutos, para el estudio de la solubilidad de cuarzo y sílice amorfa. Presentando en la Fig. 5.6 y Tabla 5.13, la cantidad de datos de solubilidad de sílice que fueron recopilados, junto con la cantidad de artículos en los que se pueden encontrar estos datos, H_2O (56 artículos y 5033 datos) NaCl (14 artículos y 442 datos). Obteniendo como resultado que, la mayor cantidad de trabajos dedicados al estudio de la solubilidad, son respecto al polimorfo de cuarzo, en comparación con la sílice amorfa. Debido a que el cuarzo, presenta las condiciones necesarias de fondo de pozo, que facilitan la descripción de solubilidad, en comparación con la solubilidad de sílice amorfa, el cual ayuda en la descripción de solubilidad a una menor temperatura en comparación con el cuarzo.

De acuerdo con los resultados obtenidos anteriormente, se decidió analizar el año de publicación y el número de las citas de los trabajos dedicados a el estudio de solubilidad de cuarzo y sílice amorfa, en los solutos de H_2O y NaCl (Tabla 5.16, 5.17, 5.14, 5.15).

Tabla 5.14: Principales trabajos publicados sobre el estudio de solubilidad de cuarzo en soluciones de NaCl.

| Revista | Año | Autor | Cita | País |
|---------------------------------|------|---|------|---------|
| Geochemica et Cosmochimica Acta | 1990 | Dove, P. M., & Crerar, D. A. | 543 | USA |
| Economic Geology | 1980 | Hemley, J. J., Montoya, J. W., et al., | 464 | USA |
| American Journal of Science | 2000 | Newton, R. C., & Manning, C. E. | 218 | USA |
| Chemical Geology | 1983 | Fournier, R.O. | 211 | USA |
| Geochemica et Cosmochimica Acta | 2007 | Salvi, S., Pokrovski, G. S., & Schott, J. | 79 | Francia |

Tabla 5.15: Principales trabajos publicados sobre el estudio de solubilidad de sílice amorfa en soluciones de NaCl.

| Revista | Año | Autor | Cita | País |
|---|------|-----------------------------------|------|------|
| Journal of Colloid and Interface Science | 1986 | Fleming, B. A | 214 | USA |
| Geochemica et Cosmochimica Acta | 1982 | Chen, C. T. A., & Marshall, W. L. | 141 | USA |
| Geochemica et Cosmochimica Acta | 1980 | Marshall, W. L. | 90 | USA |
| Transactions-Geothermal Resources Council | 1997 | Gallup, D. L. | 24 | USA |
| Geothermics | 1989 | Gallup, D. L. | 6 | USA |

Tabla 5.16: Principales trabajos publicados sobre el estudio de solubilidad de cuarzo en agua pura.

| Revista | Año | Autor (es) | Citas | País |
|--------------------------------------|------|-----------------------------------|-------|------|
| Geochemica et Cosmochimica Acta | 1980 | Rimstidt, J. D., & Barnes, H. L. | 1475 | USA |
| Society of Economic Geologists (SEG) | 1950 | Kennedy, G. C. | 660 | USA |
| The Journal of Geology | 1962 | Siever, R. | 570 | USA |
| Geochemica et Cosmochimica Acta | 1990 | Dove, P. M., & Crerar, D. A. | 543 | USA |
| American Journal of Science | 1977 | Walther, J. V., & Helgeson, H. C. | 520 | USA |

Tabla 5.17: Principales trabajos publicados sobre el estudio de solubilidad de sílice amorfa en agua pura.

| Revista | Año | Autor | Cita | País |
|-----------------------------------|------|-----------------------------------|------|----------|
| Geochemica et Cosmochimica Acta | 1980 | Rimstidt, J. D., & Barnes, H. L. | 1475 | USA |
| The Journal of Geology | 1962 | Siever, R. | 570 | USA |
| American Journal of Science | 1977 | Walther, J. V., & Helgeson, H. C. | 520 | USA |
| Geochemica et Cosmochimica Acta | 2000 | Gunnarsson, I., & Arnórsson, S | 404 | Islandia |
| American Mineralogist , Volume 62 | 1977 | Fournier, R. O., & Rowe, J. J | 313 | USA |

En las Tablas 5.14 y 5.15, se presentan los estudios que utilizaron NaCl como soluto. Destacando los artículos publicados por Dove & Crerar (1990) y Fleming (1986) con 543 y 214 citas respectivamente. Para el estudio de solubilidad de cuarzo y sílice amorfa respectivamente. En el análisis de los trabajos que utilizan H_2O como solvente (Tablas 5.16 y 5.17) se observa una relación entre los artículos que estudiaron la solubilidad de cuarzo y sílice amorfa en conjunto, como: Rimstidt & Barnes (1980), Siever (196), Walther & Helgeson (1977); con un número de citas de 1475, 570 y 520, respectivamente. Incluyendo también el artículo realizado por Gunnarsson & Arnórsson (2000), con 404 citas, a pesar de no ser considerado en la Tabla 5.16, se encuentra en el análisis de citas de solubilidad de cuarzo en H_2O .

A manera de conclusión de este análisis bibliométrico, EUA es uno de los países con mayor cantidad de artículos publicados sobre el estudio de la solubilidad de sílice en condiciones geotérmicas. Destaca también que, la revista internacional de Geochimica et Cosmochimica Acta, ha publicado una mayor cantidad de artículos generados sobre el estudio de solubilidad de cuarzo y sílice amorfa en los solutos de NaCl y H_2O . Analizando estos resultados, se concluye también la existencia de un mayor interés en el estudio de la solubilidad de cuarzo, por la gran cantidad de artículos, datos y citas generadas por este tema. Destacando que, entre los trabajos más citados, se encuentra el generado por Rimstid & Barnes, el cual estudia la solubilidad de cuarzo y sílice amorfa por igual.

El anterior análisis, brinda un amplio conocimiento sobre los estudios realizados sobre la descripción de solubilidad de sílice, conociendo principalmente el interés por el que se han decantado los autores a través de los años. Ayudando a esclarecer el camino por el que se debe o no optar, en el estudio y creación de las nuevas correlaciones numéricas para la descripción de solubilidad de sílice en condiciones geotérmicas.

5.2. Creación de las nuevas correlaciones numéricas para la descripción de la solubilidad de cuarzo y sílice amorfa

Posterior al desarrollo de la base de datos geoquimiométrica mundial de solubilidad de sílice y el análisis bibliométrico, se prosiguió a la obtención de nuevas correlaciones numéricas. Con la finalidad de cumplir este objetivo, se analizaron los datos recopilados en la base de datos generada, incluyendo el análisis exhaustivo de los trabajos recopilados de la literatura. Se identificaron las correlaciones numéricas para la descripción de solubilidad de cuarzo y sílice amorfa propuestas por diferentes autores. Con los datos experimentales de la base de datos generada y las correlaciones numéricas recopiladas, se procedió a la creación de nuevas correlaciones numéricas para la descripción de solubilidad de cuarzo y sílice amorfa, empleando herramientas geoquimiométricas en condiciones geotérmicas que se describirán más adelante.

5.2.1. Datos experimentales y correlaciones numéricas para la descripción de solubilidad de cuarzo y sílice amorfa

El desarrollo de las correlaciones numéricas comenzó por la creación de dos nuevos sets de datos de solubilidad de cuarzo y sílice amorfa, seleccionando como solvente el agua H₂O, en un intervalo de temperatura de 0-350°C y presión de saturación. Se incluyó también la recopilación de correlaciones numéricas propuestas por diferentes autores para la descripción de solubilidad de sílice en las condiciones anteriormente mencionadas, toda la metodología se detalla en la Fig. 5.7.

Con estos propósitos, se compilaron 112 y 130 datos experimentales sobre las solubilidades de cuarzo y sílice amorfa, respectivamente; y se consideraron además 7 y 8 correlaciones numéricas propuestas en la literatura para el cálculo de la solubilidad de cuarzo y sílice amorfa en agua, respectivamente, las cuales son incluidas en la Tablas 5.18 y 5.19.

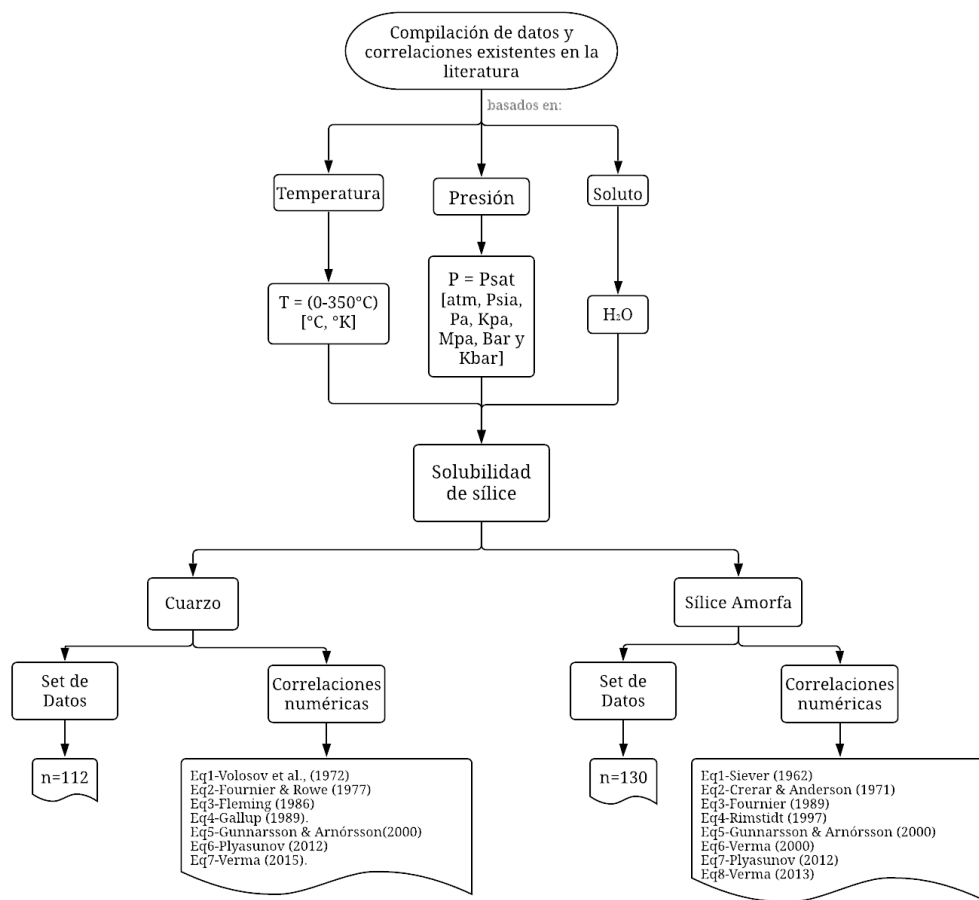


Figura 5.7: Condiciones utilizadas para la obtención de nuevos set de datos y correlaciones numéricas para la descripción de solubilidad de cuarzo y sílice amorfa.

Tabla 5.18: Autores de correlaciones numéricas para el cálculo de la solubilidad de cuarzo y sílice amorfa.

| | Autor | Año |
|----------------------|----------------------------------|------------|
| Cuarzo | Siever, R. | 1962 |
| | Crerar, D. A., & Anderson, G. M. | 1971 |
| | Fournier, R. O. | 1989 |
| | Gunnarsson, I., & Arnórsson, S. | 2000 |
| | Verma, M. P. | 2000 |
| | Davis, M. C., et al., | 2011 |
| | Plyasunov, A. V. | 2012 |
| | Verma, M. P. | 2013 |
| Sílice Amorfa | Volosov, A. G., et al., | 1972 |
| | Fournier, R. O., & Rowe, J. J. | 1977 |
| | Fleming, B. A. | 1986 |
| | Gallup, D. L. | 1989 |
| | Gunnarsson, I., & Arnórsson, S. | 200 |
| | Plyasunov, A. V. | 2012 |
| Verma, M. P. | 2015 | |

Tabla 5.19: Correlaciones numéricas para la descripción de Solubilidad de Sílice amorfa.

| No. Eq. | Autor | Ecuación |
|---------|-------------------------------|--|
| 1 | Volosov et al., (1972) | $SiO_2 = (15.1 \times 10^3) \cdot e^{(-1354/T)}$ (5.1) |
| 2 | Fournier & Rowe (1977) | $\log_{10}(Sio2) = -\frac{731}{T} + 4.52$ (5.2) |
| 3 | Fleming (1986) | $\log_n(SiO_2) = 9.74 - \frac{2630}{T \cdot 1.9872}$ (5.3) |
| 4 | Gallup (1989) | $\log_{10}(m) = -0.1185 - \frac{1.126 \times 10^3}{T}$ (5.4) $+ \frac{2.3305 \times 10^5}{T^2} - \frac{3.6784 \times 10^7}{T^3}$ |
| 5 | Gunnarsson & Arnórsson (2000) | $\log(m) = -34.188 + \frac{197.47}{T} - \frac{T^2}{5.851 \times 10^6} + 12.245 \cdot \log_{10}(T)$ (5.5) |
| 6 | Plyasunov (2012) | $\log_{10}(m) = -2.09 \cdot (1 - 0.86681 \cdot \tau^{1/3})$ (5.6) $+ 1.5094 \cdot \tau + 0.75636 \cdot \tau^3 + 15.23 \cdot \tau^9$ |
| 7 | Verma (2015) | $\log(Sio2) = 3.7983 - \frac{225.1}{T} - 0.1815 \cdot P$ (5.7) $-\frac{8.6689 \times 10^4}{T^2} + \frac{92.943 \cdot P}{T} + \frac{P^2}{3.874 \times 10^3}$ |

Tabla 5.20: Correlaciones numéricas para la descripción de Solubilidad de Cuarzo.

| No. Eq | Autor | Ecuación |
|--------|-------------------------------|--|
| 1 | Siever (1962) | $\log(c) = 4.829 - \frac{1.132 * 10^3}{T}$ (5.8) |
| 2 | Crerar & Anderson (1971) | $\log(c) = 3.3105 + 0.25293 \cdot T - 0.32168 \cdot T^2$ (5.9) |
| 3 | Fournier (1989) | $\log_{10}(c) = 5.19 - \frac{1309}{T}$ (5.10) |
| 4 | Rimstidt (1997) | $\log_{10}(m) = \frac{-1107.12}{T} - 0.0254$ (5.11) |
| 5 | Gunnarsson & Arnórsson (2000) | $\log(m) = -8.476 - \frac{485.24}{T} - \frac{T^2}{2.268 \times 10^6}$ (5.12) $+ 3.068 \cdot \log_{10}(T)$ |
| 6 | Verma (2000) | $\log_{10}(c) = \frac{-1175.7}{T} + 4.88$ (5.13) |
| 7 | Davis et al., (2011) | $\log(m) = -34.188 + \frac{197.47}{T} - \frac{T^2}{5.851 \times 10^6}$ (5.14) $+ 12.245 \cdot \log_{10}(T) + 0.038$ |
| 8 | Plyasunov (2012) | $\log_{10}(m) = -2.416 \cdot (1 - 0.75759 \cdot \tau^{1/3})$ (5.15) $+ 1.6057 \cdot \tau + 1.5143 \cdot \tau^3 + 16.497 \cdot \tau^9$ |
| 9 | Verma (2013) | $\log(c) = 4.697 - \frac{1080.13}{T} + (0.06808 \cdot P)$ (5.16) $-\frac{3295.02}{T^2} - \frac{27.44 \cdot P}{T} - \frac{P^2}{2.2 \times 10^3}$ |

5.2.2. Desarrollo de las nuevas correlaciones numéricas

A continuación, se describirá con detalle el desarrollo de cada una de las correlaciones numéricas o modelos propuestos para la descripción de solubilidad cuarzo (Q_s - quartz solubility) y sílice amorfa (Ass - Amorphous silica solubility). Utilizando los set's de datos generados de solubilidad de cuarzo y sílice amorfa, en condiciones de presión de saturación, en un intervalo de temperatura de 0-350°C y utilizando H_2O como soluto.

Solubilidad de Cuarzo

Modelo 1

Con la finalidad de seleccionar la regresión que mejor describiera los datos de solubilidad de cuarzo en las condiciones pre-establecidas, se graficaron los 112 datos experimentales de solubilidad de cuarzo recopilados de la literatura, y se obtuvieron las regresiones polinomiales de diferente grado para posteriormente ser comparadas. La regresión polinomial de cuarto grado se seleccionó como la que mejor ajusta los datos de solubilidad de cuarzo en el intervalo de temperatura de 0-350°C. A este ajuste se le denominó Modelo 1 (Ec. 5.17).

$$M1Q_s = -2.54 \times 10^{-7} \cdot T^4 + 1.51 \times 10^{-4} \cdot T^3 - 2.01 \times 10^{-2} \cdot T^2 + 1.42 \cdot T - 14.93 \quad (5.17)$$

Modelo 2

Dado el comportamiento de los datos en el intervalo muy amplio de temperatura, con el objeto de reducir los datos de la regresión, se determinaron los mejores límites de temperatura para obtener las mejores correlaciones. Con este propósito se aplicó la metodología propuesta por Sinclair (1974).

De esta forma para el Modelo 2 se graficaron los datos de frecuencia acumulada relacionados con los valores de solubilidad de sílice en escala logarítmica. Se seleccionó el valor próximo a 2 [ppm] de solubilidad de cuarzo en escala logarítmica, como el punto de inflexión para la división de los diferentes grupos de muestras.

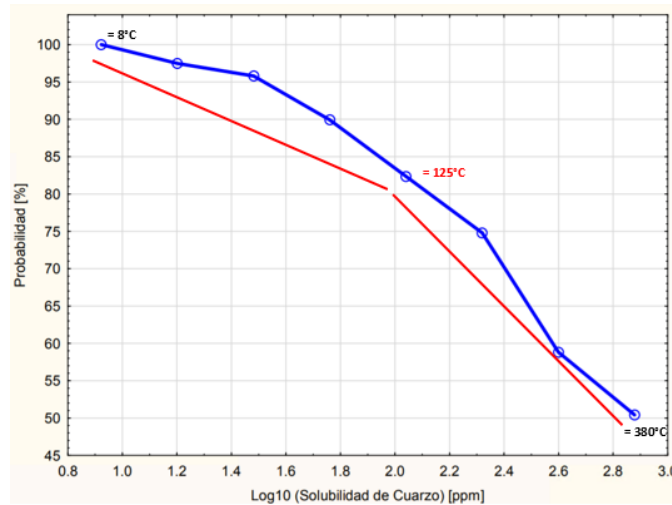


Figura 5.8: Gráfica de probabilidad de solubilidad de cuarzo en escala logarítmica utilizada para generar el Modelo 2.

Tabla 5.21: Intervalos de temperatura de los grupos identificados por el método de Sinclair para solubilidad de cuarzo en el Modelo 2.

| Modelos 2 | Temperatura °C |
|-----------|----------------|
| Grupo 1 | 0-125 |
| Grupo 2 | 125-350 |

Como resultado de aplicar el método de Sinclair a los datos experimentales de solubilidad de cuarzo, se detectaron dos diferentes grupos de datos correspondientes a dos intervalos de temperatura, como se puede observar en la gráfica de probabilidad acumulada (Tabla 5.21). Estos intervalos se utilizaron para proponer el Modelo 2.

Una vez obtenidos los intervalos de temperatura, se desarrollaron las diferentes regresiones polinomiales de primero a sexto orden, para la descripción de solubilidad de sílice en cada intervalo de temperaturas. Siguiendo la metodología propuesta para el Modelo 1.

A partir de estos criterios geoquimiométricos, se obtuvieron 2 correlaciones numéricas para el Modelo 2 usando los intervalos de temperaturas de 0-125°C y 125-350°C, las cuales estuvieron mejor representadas o ajustadas dadas por las regresiones polinomiales de quinto (Ec. 5.18) y tercer grado (Ec. 5.19) respectivamente.

$$M2Q_s = 2.00 \times 10^{-8} \cdot T^5 - 1.03 \times 10^{-5} \cdot T^4 + 1.93 \times 10^{-3} \cdot T^3 - 1.55 \times 10^{-1} \cdot T^2 + 5.76 \cdot T - 62.22 \quad (5.18)$$

$$M2Q_s = 5.45 \times 10^{-5} \cdot T^3 - 57 \times 10^{-2} \cdot T^2 + 21.58 \cdot T - 22.00 \quad (5.19)$$

Modelo 3

Por último, se obtuvo el Modelo 3 como el resultado de separar valores discordantes (outliers) presentes en las muestras de datos experimentales de solubilidad de cuarzo, para lo cual se aplicó el método de Residuales estándar. Se detectaron únicamente 3 valores discordantes en el set de datos, mismos que fueron separados. Con este rechazo estadístico, el número final de datos experimentales de solubilidad de cuarzo se redujo a 109 datos.

A partir de esta nueva serie de datos, se aplicó la metodología anteriormente descrita, y se obtuvo un polinomio de cuarto grado como la mejor correlación para el cálculo de la solubilidad de sílice (cuarzo), al cual se le denominó Modelo 3 (Ec. 5.20).

$$M3Q_s = -2.18 \cdot 10^{-7} T^4 + 1.24 \cdot 10^{-4} T^3 - 1.41 \cdot 10^{-2} T^2 + 9.94 \cdot 10^{-1} T - 7.48 \quad (5.20)$$

Solubilidad de Sílice amorfa

Modelo 1

Siguiendo la metodología del Modelo 1 de solubilidad de cuarzo, se graficaron los 130 datos experimentales recopilados de solubilidad de sílice amorfa, y se generaron las correspondientes regresiones polinomiales. Se obtuvo la Ec. 5.21, un polinomio de cuarto orden que describe la solubilidad de sílice amorfa en el intervalo de temperatura de 0-350°C.

$$M1AS_s = -4.99 \times 10^{-7} \cdot T^4 + 3.19 \times 10^{-4} \cdot T^3 - 5.94 \times 10^{-2} \cdot T^2 + 7.80 \cdot T - 25.11 \quad (5.21)$$

Para la generación de los siguientes modelos, utiliza la misma metodología empleada en el Modelo 1, con la variante utilizada con el método de Sinclair en el Modelo 2.

Modelo 2

En la obtención de los siguientes modelos, se mantiene la misma metodología empleada en el Modelo 1, con la diferencia de ser propuestos por el método de Sinclair, resultando el Modelo 2.

Para el Modelo 2 propuesto para la descripción de solubilidad de cuarzo, se obtuvo una gráfica de probabilidad utilizando datos de frecuencia acumulada con datos experimentales de solubilidad de sílice amorfa en escala logarítmica (Fig. 5.9). Se identificó el punto de inflexión para dos diferentes grupos de datos dentro del intervalo de temperatura de 0°C a 350°C. El punto de inflexión se estableció en el valor de solubilidad de sílice amorfa en escala logarítmica de 2.4 [ppm]. Utilizando este valor, los datos de solubilidad se particionan en dos grupos con los intervalos de temperatura mostrados en la Tabla 5.22).

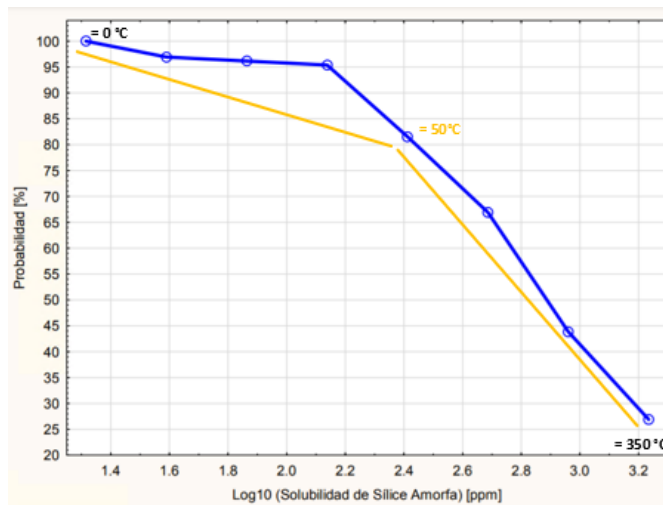


Figura 5.9: Gráfica de probabilidad de solubilidad de sílice amorfa en escala logarítmica utilizada para generar el Modelo 2

Tabla 5.22: Intervalos de temperatura asociados a dos grupos de datos identificados por el método de Sinclair para el Modelo 2 de solubilidad de sílice amorfa.

| Modelo 2 | Temperatura °C |
|----------|----------------|
| Grupo 1 | 0-50 |
| Grupo 2 | 50-350 |

Esta división de grupos de acuerdo con intervalos de temperatura para los datos de solubilidad de sílice amorfa, son utilizados para la creación de dos regresiones polinomiales. Se proponen dos regresiones polinomiales, de sexto y cuarto grado correspondientes a los intervalos de temperatura de 0-50°C y 50- 350°C respectivamente. Una regresión polinomial de sexto grado (Ec. 5.22) para el intervalo de temperatura de 0-50°C y una regresión de cuarto grado (Ec. 5.23) para el intervalo de de 50-350 °C, ambas regresiones constituyen el Modelo 2.

$$M2ASs_a = 6.14 \times 10^{-9} \cdot T^6 - 1.07 \times 10^{-6} \cdot T^5 + 3.96 \times 10^{-5} \cdot T^4 + 3.61 \times 10^{-4} \cdot T^3 \quad (5.22)$$

$$+ 5.60 \times 10^{-2} \cdot T^2 - 2.48 \times 10^{-2} \cdot T + 74.27$$

$$M2ASs_b = -4.55 \times 10^{-7} \cdot T^4 + 3.31 \times 10^{-4} \cdot T^3 - 8.69 \times 10^{-2} \cdot T^2 + 16.10 \cdot T - 73.55 \quad (5.23)$$

Modelo 3

Analizando el Modelo 2 propuesto mediante la metodología de Sinclair, se observaron comportamientos anormales en la descripción de solubilidad. Se procedió a verificar los datos y se detectaron valores discordantes en los datos experimentales de solubilidad de sílice amorfa a temperaturas constantes. Se atribuyen a posible contaminación de las muestras, errores en los cálculos o en el desarrollo de la experimentación. Se decidió aplicar la prueba de Dixon.

Posterior a la separación de los datos discordantes o outliers identificados por la prueba de Dixon, resultaron n=117 datos experimentales de solubilidad de sílice amorfa. Estos datos fueron utilizados, para generar una regresión polinomial de cuarto grado (Ec. 5.24) asociada el Modelo 3.

$$M3ASs = -5.37 \times 10^{-7} \cdot T^4 + 3.33 \times 10^{-4} \cdot T^3 - 5.94 \times 10^{-2} \cdot T^2 + 7.57 \cdot T - 7.60 \quad (5.24)$$

Modelo 4

Posteriormente, para la obtención del Modelo 4, se utilizaron los 117 datos para aplicar el método propuesto por Sinclair (Fig. 5.10), con la finalidad de identificar grupos de muestras en los datos de solubilidad de sílice amorfa. El presente análisis no incluye valores discordantes de solubilidad de sílice a temperaturas constantes y se generó la gráfica que se presenta en la Fig. 5.10.

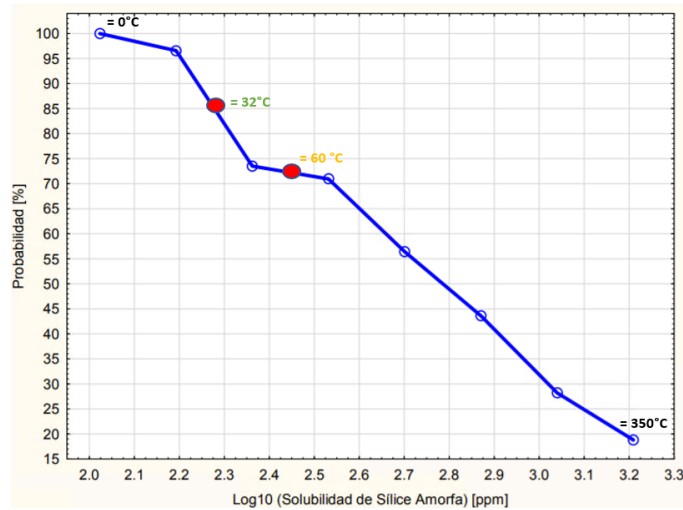


Figura 5.10: Puntos de inflexión de solubilidad de sílice con el set de datos experimentales (n=117)

En la Fig. 5.10, se observan los puntos de inflexión asociados a 2.28 [ppm] y 2.4 [ppm] de solubilidad de sílice amorfa en escala logarítmica. Siguiendo la metodología propuesta por Sinclair, los resultados obtenidos indican la existencia de 3 grupos de muestras en los datos de solubilidad de sílice amorfa, relacionados con intervalos específicos de temperatura. De acuerdo con la metodología propuesta, estos resultados indican la existencia de tres diferentes regresiones polinomiales, mismas que se han utilizado en conjunto para la creación del Modelo 4.

Debido a que el punto seleccionado en 2.28 [ppm] significa generar correlaciones numéricas en rangos muy cortos de temperatura y debido a la escases de datos en este intervalo de temperatura (0-35°C), se optó por únicamente considerar como punto de inflexión el valor de solubilidad de 2.4 [ppm], asociado a un intervalo de temperatura de 0-60°C y 60-350°C Fig. 5.11 y Tabla 5.23.

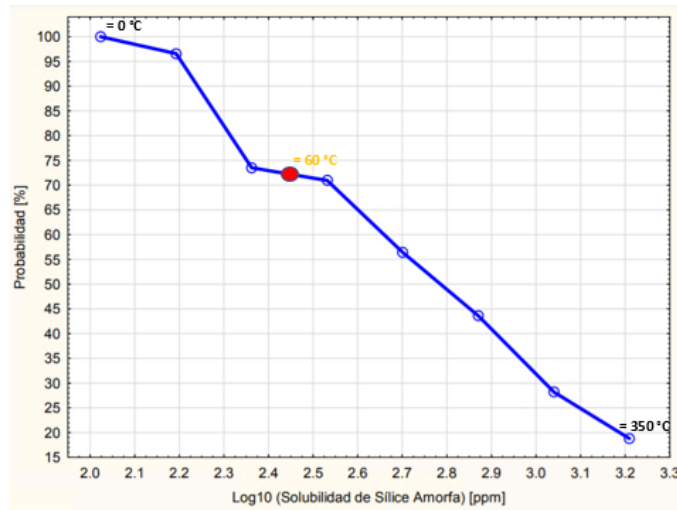


Figura 5.11: Punto de inflexión utilizado en la creación del Modelo 4.

Tabla 5.23: Intervalos de temperatura asociados a dos grupos de datos propuestos por el método de Sinclair que conforman el Modelo 4 de solubilidad de sílice amorfa

| Modelos 4 | Temperatura °C |
|-----------|----------------|
| Grupo 1 | 0-60 |
| Grupo 2 | 60-350 |

Se generaron dos diferentes regresiones polinomiales, de cuarto y sexto grado, de acuerdo con los intervalos de temperatura de 0-60°C (Ec. 5.25) a 60-350°C (Ec. 5.26), respectivamente.

$$M4AS_{s_a} = -1.65 \times 10^{-5} \cdot T^4 + 1.41 \times 10^{-4} \cdot T^3 + 1.23 \times 10^{-1} \cdot T^2 - 4.17 \times 10^{-1} \cdot T + 73.72 \quad (5.25)$$

$$M4AS_{s_b} = -1.58 \times 10^{-11} \cdot T^6 + 2.25 \times 10^{-8} \cdot T^5 - 1.30 \times 10^{-5} \cdot T^4 + 3.71 \times 10^{-3} \cdot T^3 - 5.29 \times 10^{-1} \cdot T^2 + 38.81 \cdot T - 77.8 \quad (5.26)$$

Modelo 5

Después de aplicar la prueba de Dixon, persistían valores discordantes en los 117 datos experimentales de solubilidad de sílice amorfa. Por esta razón se decidió utilizar metodologías de detección de valores outliers en datos bivariados, aplicando los métodos de detección de Mahalanobis y Residuales estadísticos, mediante el software comercial Statistica®. Se separaron 9 datos como valores desviados y el nuevo set quedó constituido por 108 datos experimentales de solubilidad de cuarzo. Utilizando la metodología de los modelos anteriores, se obtuvo el Modelo 5 (Ec. 5.27).

$$M4AS_s = -4.95 \times 10^{-7} \cdot T^4 + 3.03 \times 10^{-4} \cdot T^3 - 5.27 \times 10^{-2} \cdot T^2 + 7.06 \cdot T - 1.68 \quad (5.27)$$

En las Tablas 5.24 y 5.25 se presenta el resumen de las correlaciones numéricas generadas en este trabajo para la descripción de solubilidad de sílice amorfa y cuarzo respectivamente, junto con

los diferentes intervalos de temperatura de aplicabilidad. Una vez generadas todas las correlaciones numéricas, se prosiguió a realizar el análisis estadístico comparativo mediante el método de Análisis de Decisión Multicriterio (MCDA, Multicriteria Decision Analysis).

Tabla 5.24: Correlaciones numéricas para la descripción de solubilidad de sílice amorfa.

| Modelo | T [°C] | Método | Set de datos | Correlación numérica |
|--------|--------|-----------|--|--|
| 1 | 0-350 | Regresión | Base n=130 | $M1ASs = -4.99 \times 10^{-7} \cdot T^4 + 3.19 \times 10^{-4} \cdot T^3 - 5.94 \times 10^{-2} \cdot T^2 + 7.80 \cdot T - 25.11$ (5.28) |
| 2 | 0-50 | Sinclair | Base n=130 | $M2aASs = 6.14 \times 10^{-9} \cdot T^6 - 1.07 \times 10^{-6} \cdot T^5 + 3.96 \times 10^{-5} \cdot T^4 + 3.61 \times 10^{-4} \cdot T^3 + 5.60 \times 10^{-2} \cdot T^2 - 2.48 \times 10^{-2} \cdot T + 74.27$ (5.29) |
| | 50-350 | | $M2bASs = -4.54 \times 10^{-7} \cdot T^4 + 3.31 \times 10^{-4} \cdot T^3 - 8.69 \times 10^{-2} \cdot T^2 + 16.10 \cdot T - 73.55$ (5.30) | |
| 3 | 0-350 | Regresión | Dixon n=117 | $M3ASs = -5.37 \times 10^{-7} \cdot T^4 + 3.33 \times 10^{-4} \cdot T^3 - 5.94 \times 10^{-2} \cdot T^2 + 7.57 \cdot T - 7.60$ (5.31) |
| 4 | 0-60 | Sinclair | Dixon n=117 | $M4aASs = -1.65 \times 10^{-5} \cdot T^4 + 1.41 \times 10^{-4} \cdot T^3 + 1.23 \times 10^{-1} \cdot T^2 - 4.17 \times 10^{-1} \cdot T + 73.72$ (5.32) |
| | 60-350 | | $M4bAs = -1.58 \times 10^{-11} \cdot T^6 + 2.25 \times 10^{-8} \cdot T^5 - 1.30 \times 10^{-5} \cdot T^4 + 3.71 \times 10^{-3} \cdot T^3 - 5.29 \times 10^{-1} \cdot T^2 + 38.81 \cdot T - 77.8$ (5.33) | |
| 5 | 0-350 | Regresión | Mahalanobis Res. std. n=108 | $M5ASs = -4.95 \times 10^{-7} \cdot T^4 + 3.03 \times 10^{-4} \cdot T^3 - 5.27 \times 10^{-2} \cdot T^2 + 7.06 \cdot T - 1.68$ (5.34) |

Tabla 5.25: Correlaciones numéricas para la descripción de solubilidad de cuarzo.

| Modelo | T [°C] | Método | Set de datos | Correlación numérica |
|--------|---------|-----------|---|---|
| 1 | 0-350 | Regresión | Base n=112 | $M1Qs = -2.5359 \times 10^{-7} \cdot T^4 + 1.5081 \times 10^{-4} \cdot T^3 - 2.007 \times 10^{-2} \cdot T^2 + 1.4219 \cdot T - 14.928$ (5.35) |
| 2 | 0-125 | Sinclair | Base n=112 | $M2aQs = -2.5359 \times 10^{-7} \cdot T^4 + 1.5081 \times 10^{-4} \cdot T^3 - 2.007 \times 10^{-2} \cdot T^2 + 1.4219 \cdot T - 14.928$ (5.36) |
| | 125-350 | | $M2bQs = 5.45 \times 10^{-5} \cdot T^3 - 5.66 \times 10^{-2} \cdot T^2 + 21.58 \cdot T - 22.39$ (5.37) | |
| 3 | 0-350 | Regresión | Outliers n=109 | $M3Qs = -2.18 \cdot 10^{-7} T^4 + 1.24 \cdot 10^{-4} T^3 - 1.41 \cdot 10^{-2} T^2 + 9.94 \cdot 10^{-1} T - 7.48$ (5.38) |

5.2.3. Análisis estadístico comparativo entre las nuevas correlaciones y las existentes

En el presente apartado, se presentan los resultados obtenidos por el método de MCDA (Multi-criteria Decision Analysis), para el análisis estadístico comparativo de solubilidad de cuarzo y sílice amorfa, para cada uno de los casos propuestos.

Solubilidad de Cuarzo

Como resultado de la aplicación del método de MCDA, se obtuvo como resultado final la Tabla 5.26 y gráficas comparativas presentadas en las Fig. 5.12, 5.13 y 5.14). Con la finalidad de seleccionar la correlación numérica con menor error y mejor desempeño en la descripción de solubilidad de cuarzo, se realizó una comparación de cada una de las correlaciones numéricas de solubilidad de cuarzo propuestos en este trabajo de tesis mediante los Modelos 1, 2 y 3 y los recopilados de la literatura, considerando los diferentes intervalos de temperatura de aplicabilidad de las correlaciones.

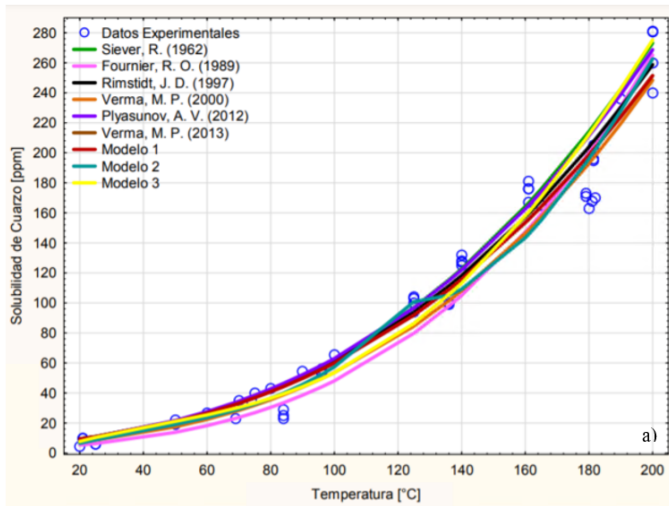
Tabla 5.26: Resultados obtenidos por el método de MCDA para cada caso de análisis propuesto de solubilidad de cuarzo.

| a) Modelos numéricos en el rango de 0-200 °C | | | | b) Modelos numéricos en el rango de 100-300 °C | | | |
|--|------|--------|----------|--|------|---------|----------|
| Correlación Numérica | Año | T [°C] | Promedio | Correlación Numérica | Año | T [°C] | Promedio |
| Verma, M. P. | 2013 | 0-373 | 9.52 | Plyasunov, A. V. | 2012 | 0-376 | 9.43 |
| Rimstidt, J. D. | 1997 | 0-300 | 8.97 | Modelo-3 | 2022 | 0-351 | 8.96 |
| Verma, M. P. | 2000 | 0-374 | 6.83 | Modelo-1 | 2021 | 0-350 | 8.92 |
| Plyasunov, A. V. | 2012 | 0-376 | 6.00 | Modelo-2 | 2021 | 0-350 | 8.75 |
| Siever, R. | 1962 | 0-200 | 4.66 | Rimstidt, J. D. | 1997 | 0-300 | 8.64 |
| Modelo-1 | 2021 | 0-350 | 4.42 | Verma, M. P. | 2000 | 0-374 | 6.98 |
| Modelo-3 | 2022 | 0-351 | 4.31 | Verma, M. P. | 2013 | 0-373 | 6.13 |
| Fournier, R. O. | 1989 | 0-250 | 3.72 | Davis, M. C., et al., | 2011 | 100-300 | 0.00 |
| Modelo-2 | 2021 | 0-350 | 3.55 | | | | |

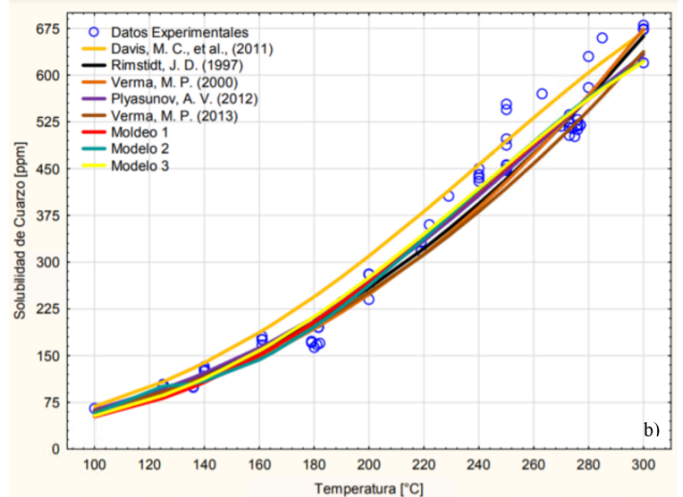
| c) Modelos numéricos en el rango de 0-250 °C | | | | d) Modelos numéricos en el rango de 100-350 °C | | | |
|--|------|--------|----------|--|------|---------|----------|
| Correlación Numérica | Año | T [°C] | Promedio | Correlación Numérica | Año | T [°C] | Promedio |
| Fournier, R. O. | 1989 | 0-250 | 9.41 | Modelo-2 | 2021 | 0-350 | 9.88 |
| Modelo-3 | 2022 | 0-351 | 8.46 | Modelo-3 | 2021 | 0-350 | 9.88 |
| Modelo-1 | 2021 | 0-350 | 8.20 | Modelo-1 | 2021 | 0-350 | 9.24 |
| Plyasunov, A. V. | 2012 | 0-376 | 7.80 | Gunnarsson, I., & Arnórsson, S. | 2000 | 100-350 | 8.94 |
| Rimstidt, J. D. | 1997 | 0-300 | 5.99 | Plyasunov, A. V. | 2012 | 0-376 | 8.75 |
| Modelo-2 | 2021 | 0-350 | 4.46 | Verma, M. P. | 2013 | 0-373 | 3.84 |
| Verma, M. P. | 2000 | 0-374 | 4.26 | Verma, M. P. | 2000 | 0-374 | 0.00 |
| Verma, M. P. | 2013 | 0-373 | 2.76 | | | | |

| e) Modelos numéricos en el rango de 0-300 °C | | | | f) Modelos numéricos en el rango de 125-350 °C | | | |
|--|------|--------|----------|--|------|---------|----------|
| Correlación Numérica | Año | T [°C] | Promedio | Correlación Numérica | Año | T [°C] | Promedio |
| Plyasunov, A. V. | 2012 | 0-376 | 9.83 | Modelo-2 | 2021 | 0-350 | 9.87 |
| Modelo-3 | 2021 | 0-350 | 9.74 | Modelo-3 | 2022 | 0-351 | 9.53 |
| Modelo-1 | 2021 | 0-350 | 9.65 | Modelo-1 | 2021 | 0-350 | 9.46 |
| Rimstidt, J. D. | 1997 | 0-300 | 9.02 | Plyasunov, A. V. | 2012 | 0-376 | 9.10 |
| Verma, M. P. | 2000 | 0-374 | 7.35 | Crerar, D. A., & Anderson, G. M. | 1971 | 125-350 | 7.35 |
| Verma, M. P. | 2013 | 0-373 | 3.13 | Verma, M. P. | 2013 | 0-373 | 3.88 |
| Modelo-2 | 2021 | 0-350 | 2.58 | Verma, M. P. | 2000 | 0-374 | 0.00 |

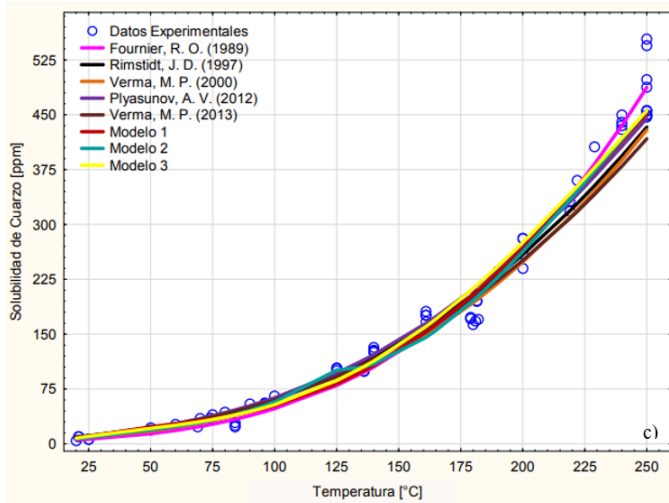
| g) Modelos numéricos en el rango de 0-350 °C | | | |
|--|------|--------|----------|
| Correlación Numérica | Año | T [°C] | Promedio |
| Modelo-3 | 2021 | 0-350 | 10 |
| Modelo-1 | 2021 | 0-350 | 9.91 |
| Plyasunov, A. V. | 2012 | 0-350 | 9.41 |
| Modelo-2 | 2021 | 0-350 | 5.59 |
| Verma, M. P. | 2013 | 0-350 | 5.03 |
| Verma, M. P. | 2000 | 0-350 | 2.36 |



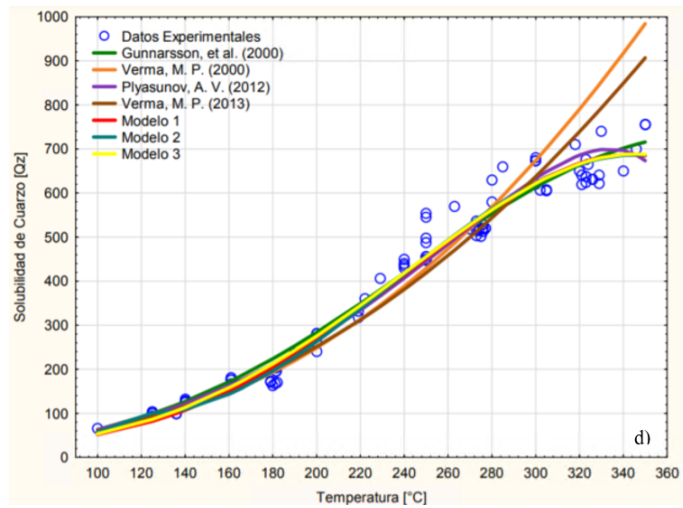
(a) Intervalo de Temperatura de 0-200°C



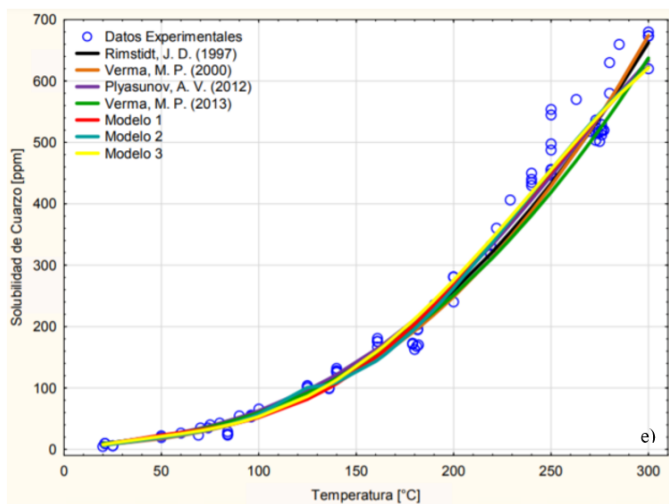
(b) Intervalo de Temperatura de 100-300°C



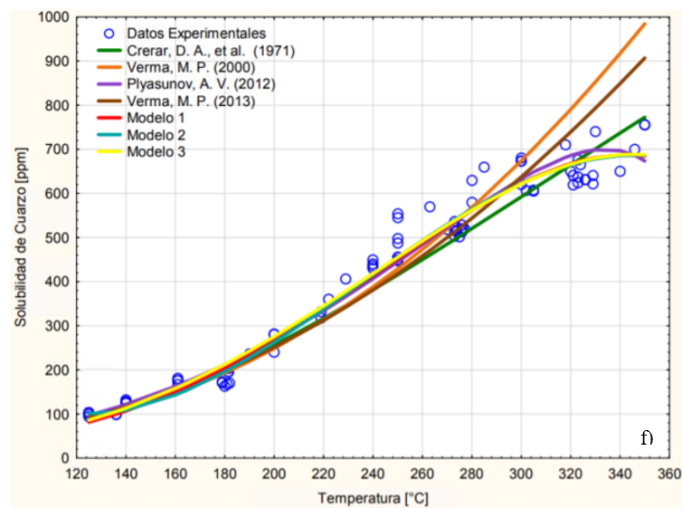
(c) Intervalo de Temperatura de 0-250°C



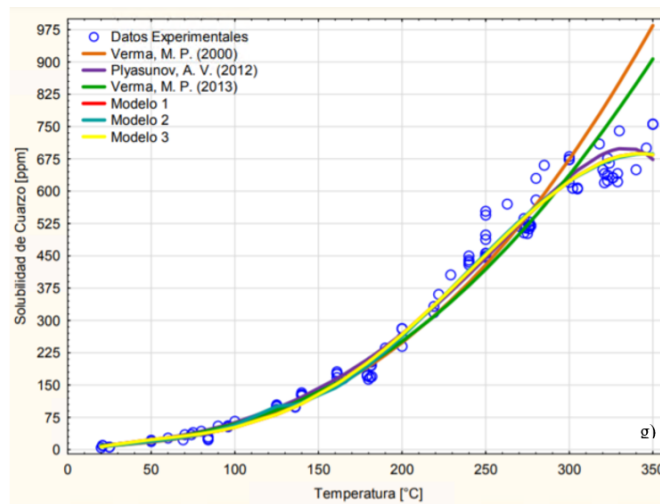
(d) 100-350°C



(e) Intervalo de Temperatura de 0-300°C



(f) Intervalo de Temperatura de 125-350°C



(g) 0-350°C

Figura 5.12: Comparación de las correlaciones numéricas de solubilidad de cuarzo de acuerdo con los casos propuestos por el método de MCDA en este trabajo con respecto a otros autores.

En la Tabla 5.26 se presentan los resultados de los valores promedio de los escenarios utilizados en el método de MCDA, para cada uno de los casos propuestos. En la Fig. 5.12, podemos visualizar la comparación gráfica conjunta de los modelos numéricos recopilados de la literatura y los propuestos en este trabajo de tesis, con respecto a los datos experimentales, de acuerdo con cada caso de análisis propuesto.

De acuerdo con el análisis de las correlaciones numéricas reportadas en la literatura, se observa en la Fig. 5.12 que las correlaciones propuestas por Verma (2000 y 2013) a partir de los 300°C, presentan un mayor error en la descripción de solubilidad de cuarzo. En el caso de Davis et al. (2011), se sobre estiman los valores de solubilidad de cuarzo a los 120°C (Fig. 5.12b), igual que con Fournier et al. (1980) a los 200°C (Fig. 5.12c) y Rimstidt (1997) a los 280°C (Fig. 5.12e). En el caso de Gunnarsson & Arnórsson (2000), de acuerdo con nuestros datos experimentales, existe una sobrestimación al aproximadamente a los 100°C, y una subestimación de los datos de solubilidad aproximadamente a los 270°C (Fig. 5.12d). Se observa que a partir de los 250°C, el modelo propuesto por Crerar et al. (1971) subestima los valores de solubilidad de cuarzo (Fig.5.12f). Sin embargo, las correlaciones propuestas por Plyasunov (2012) y Siever (1962) (ver Fig. 5.12a), presentan una descripción de solubilidad de sílice similar a los datos experimentales utilizados en el análisis, aunque este último, sólo sea aplicable en el intervalo de 0-250°C.

Con las evidencias presentadas en la Fig.5.12, se comprueba la veracidad de los resultados obtenidos mediante el método de MCDA (Tabla 5.26), siendo la mejor correlación numérica para la descripción de cuarzo, la propuesta por Plyasunov (2012). Esta correlación presenta un mayor intervalo de temperatura de aplicabilidad y un menor error en el ajuste de solubilidad de cuarzo.

En el análisis del intervalo de temperatura de 0-200°C (Tabla 5.12a), las correlaciones propuestas por Verma (2000 y 2013) y Rimstidt(1997) reportaron los mejores resultados para la solubilidad de cuarzo, seguido por el modelo propuesto por Plyasunov (2012). En este caso de análisis, los modelos propuestos en este trabajo por MCDA reportaron errores mayores en comparación con los datos

experimentales.

Es importante destacar que, del análisis en el intervalo de temperatura de 0-250°C (Fig. 5.12c), el comportamiento en los resultados cambia. Destacando en primer lugar, la correlación propuesta por Fournier (1989), seguido por el Modelo 3 y 1 y el propuesto por Plyasunov (2012). En el intervalo de temperatura de 0-300°C (Fig. 5.12e), la correlación propuesta por Plyasunov (2012) se encuentra en primer lugar, seguido por los Modelo 3 y 1 respectivamente. Se observó que a temperaturas menores de 200°C, las correlaciones propuestas por Verma (2000 y 2013), describen perfectamente la solubilidad de cuarzo, pero a temperaturas elevadas, los valores de solubilidad comienzan a discrepar con respecto a los datos experimentales utilizados en los análisis.

En contraste a este comportamiento, a una temperatura mayor de 200°C, el Modelo 3 y 1 comienzan a postularse entre las mejores correlaciones, mientras mayor es la temperatura de aplicabilidad. Destacando que, en intervalos de temperatura amplios, el Modelo 3 proporciona una mejor descripción de la solubilidad de cuarzo. En este análisis comparativo en el intervalo de temperatura de 0-350°C, el Modelo 3 es la mejor correlación descriptiva de solubilidad de cuarzo, seguido por el Modelo 1 y el propuesto por Plyasunov (2012).

En el análisis de los intervalos de temperatura de 100–300°C, 100-350°C, y 15-350°C, se observa que los Modelos 1, 2 y 3, son las mejores correlaciones de acuerdo con la clasificación realizada por el método de MCDA. Con estos modelos se obtuvo un menor error en la descripción de solubilidad de cuarzo, seguidos por Plyasunov (2012) y Gunnarsson & Arnórsson (2000). El Modelo 2 destaca debido a que se obtiene un menor error en la comparación de los datos experimentales con los recopilados de la literatura, postulándose como una de las mejores correlaciones para la descripción de solubilidad de cuarzo, al no considerar valores de temperaturas menores a 100°C.

También se puede observar en las Figuras 5.12g la comparación de los Modelos 1, 2 y 3. Apreciando un comportamiento muy similar, a excepción de los resultados de solubilidad obtenidos en el intervalo de temperatura de 85-130°C, alterando el comportamiento del Modelo 2, explicando su bajo desempeño en las comparaciones realizadas a temperaturas menores a 100°C. Como se explicó en la metodología, el Modelo 2 se encuentra compuesto por dos regresiones polinomiales, unidas justamente a la temperatura de 125°C. Temperatura en la que de acuerdo con el método de Sinclair, se agrupan diferentes muestras de datos experimentales de solubilidad de cuarzo. Siendo la razón del comportamiento anormal de este modelo, la unión de las dos regresiones polinomiales asociadas a dos diferentes grupos de muestras, de acuerdo con la metodología empleada por Sinclair.

Como resultado del análisis previo, a continuación, se presenta en la Fig. 5.13 la comparación de las correlaciones numéricas propuestas en este trabajo de tesis con los modelos recopilados de la literatura, se incluyen aquellos que presentan un mejor desempeño en la descripción de solubilidad de cuarzo, de acuerdoLa Fig. 5.13 nos permite analizar de una manera gráfica, cuál o cuáles son las descripciones numéricas de cada modelo propuesto, que más se asemeja a los datos experimentales recopilados de la literatura en el intervalo de temperatura de 0–350°C.

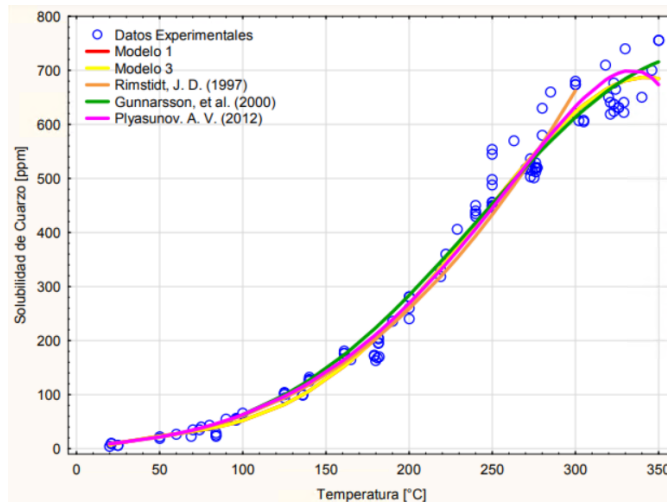


Figura 5.13: Comparación de las correlaciones numéricas propuestas en este trabajo de tesis con los modelos recopilados de la literatura con menor error en la descripción de solubilidad de cuarzo.

En la Fig 5.14 se presenta la comparación de las correlaciones numéricas propuestas en este trabajo, se incluyen los modelos 1 y 3 que presentan el menor error en la descripción de la solubilidad de cuarzo.

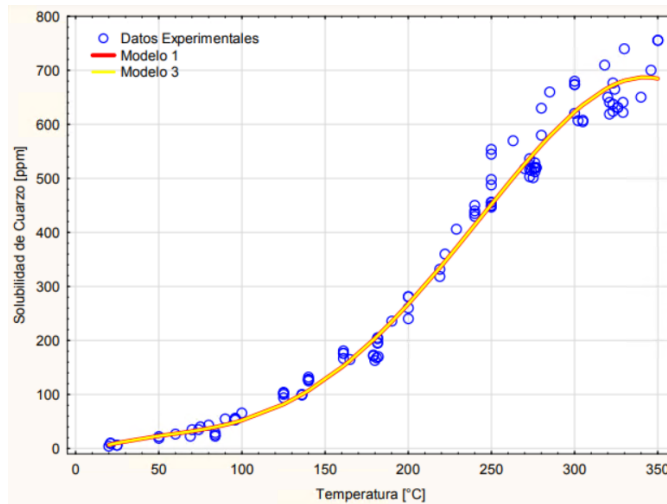


Figura 5.14: Comparación de las correlaciones numéricas generadas que menor error presentaron en la descripción de solubilidad de cuarzo.

Después del análisis realizado sobre los modelos recopilados de la literatura a una temperatura superior a 200°C, las correlaciones que mejor desempeño presentan en la descripción de solubilidad de cuarzo, son los propuestos por Plyasunov (2012), Rimstidt (1997) y Gunnarsson Arnórsson (2000). De acuerdo con las correlaciones numéricas generadas en este trabajo (Modelos 1, 2 y 3), a temperaturas superiores de 250°C, las correlaciones que destacan en la descripción de solubilidad de cuarzo, son los Modelos 1 y 3. Sin embargo, para un intervalo de temperatura superior a 100°C, el Modelo 2 proporciona la mejor descripción de solubilidad.

Los Modelos 1 y 3 presentan mayor error en la descripción de solubilidad de cuarzo a temperaturas menores de 150°C, y un menor error a temperaturas superiores. Destacando que, en el intervalo de temperatura de 100-350°C, el Modelo 2 obtienen menor error en la descripción de solubilidad. Se

concluye que de acuerdo con el análisis comparativo realizado por el método de MCDA, el Modelo 3 es la mejor propuesta, debido a que este presenta un menor error en la descripción de solubilidad de cuarzo, en el intervalo de temperatura de 0-350°C.

Solubilidad de Sílice Amorfa

En esta sección se presentarán los resultados obtenidos del análisis estadístico comparativo realizado mediante el uso del método de MCDA para solubilidad de sílice amorfa. Se presentan a continuación los resultados y el análisis obtenidos por el método de MCDA. Se realizó una comparación de las correlaciones numéricas de solubilidad de sílice amorfa propuestos en este trabajo de tesis (Modelos 1, 2, 3, 4 y 5), y los resultados recopilados de la literatura, de acuerdo con intervalos específicos de temperatura.

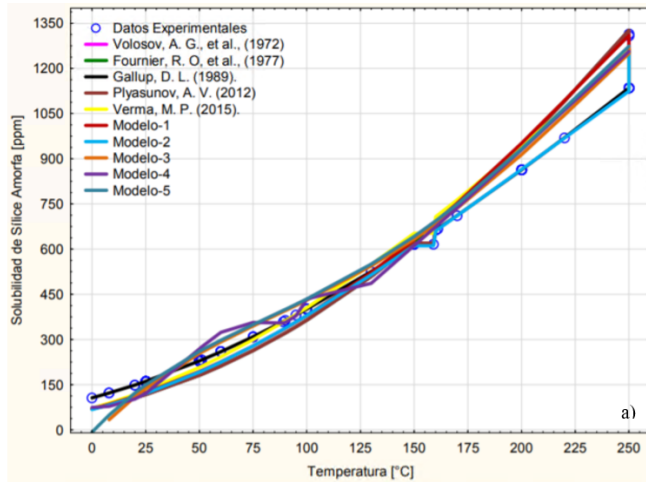
En las Tablas 5.27, se presentan los resultados obtenidos mediante el análisis estadístico comparativo realizado por el método de MCDA. Se incluye la clasificación (Ranqueo) del valor promedio de los resultados obtenidos para cada escenario propuesto, de acuerdo con los casos de análisis, los cuales se encuentran relacionados con intervalos específicos de temperatura. Para complementar el análisis de los resultados obtenidos por el método de MCDA, se graficaron las correlaciones numéricas propuestas en el presente estudio y se presentan en las figuras 5.15, 5.16 y 5.17. En estas gráficas podemos visualizar el comportamiento de los datos experimentales recopilados de la literatura y las correlaciones numéricas analizadas en intervalos de temperatura específicos.

Tabla 5.27: Resultados obtenidos por el método de MCDA para cada caso de análisis propuesto de solubilidad de sílice amorfa.

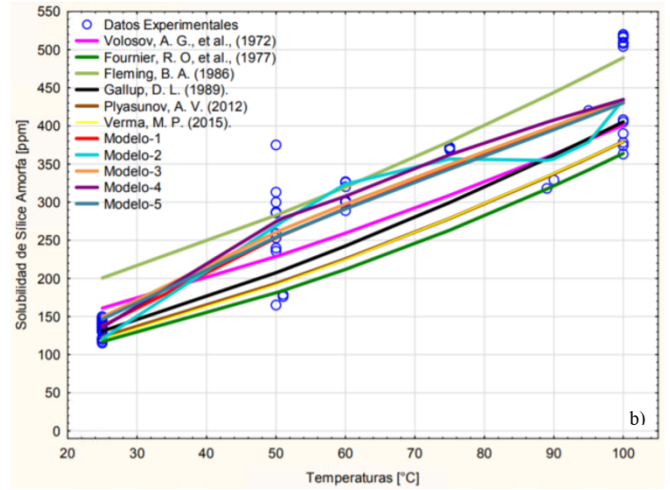
| a) Modelos numéricos en el rango de 0-250 °C | | | | b) Modelos numéricos en el rango de 25-105 °C | | | |
|--|------|--------|----------|---|------|--------|----------|
| Modelación Numérica | Año | T [°C] | Promedio | Modelación Numérica | Año | T [°C] | Promedio |
| Modelo-5 | 2021 | 0-350 | 9.76 | Modelo-1 | 2021 | 0-350 | 9.97 |
| Modelo-3 | 2021 | 0-350 | 9.38 | Modelo-5 | 2021 | 0-350 | 9.76 |
| Modelo-1 | 2021 | 0-350 | 9.30 | Modelo-2 | 2021 | 0-350 | 9.57 |
| Gallup, D. L. | 1989 | 0-300 | 8.47 | Modelo-3 | 2021 | 0-350 | 9.44 |
| Plyasunov, A. V. | 2012 | 0-373 | 6.52 | Gallup, D. L. | 1989 | 0-300 | 7.79 |
| Fournier, R. O., & Rowe, J. J. | 1977 | 0-250 | 4.10 | Volosov, A. G., et al., | 1972 | 0-300 | 6.99 |
| Verma, M. P. | 2021 | 0-350 | 1.50 | Plyasunov, A. V. | 2012 | 0-373 | 6.05 |
| Volosov, A. G., et al., | 2021 | 0-350 | 1.47 | Verma, M. P. | 2015 | 0-350 | 5.84 |
| Modelo-2 | 2015 | 0-350 | 1.28 | Fournier, R. O., & Rowe, J. J. | 1977 | 0-250 | 4.42 |
| Modelo-4 | 1972 | 0-300 | 0.91 | Fleming, B. A. | 1986 | 25-105 | 3.52 |
| | | | | Modelo-4 | 2021 | 0-350 | 1.02 |

| c) Modelos numéricos en el rango de 0-300 °C | | | | d) Modelos numéricos en el rango de 100-310 °C | | | |
|--|------|--------|----------|--|------|---------|----------|
| Modelación Numérica | Año | T [°C] | Promedio | Modelación Numérica | Año | T [°C] | Promedio |
| Modelo-5 | 2021 | 0-350 | 9.84 | Modelo-4 | 2021 | 0-350 | 10.00 |
| Modelo-1 | 2021 | 0-350 | 9.47 | Modelo-5 | 2021 | 0-35 | 9.16 |
| Modelo-3 | 2021 | 0-350 | 9.47 | Modelo-3 | 2021 | 0-350 | 8.29 |
| Gallup, D. L. | 1989 | 0-300 | 8.58 | Modelo-2 | 2021 | 0-350 | 8.10 |
| Plyasunov, A. V. | 2012 | 0-373 | 6.70 | Modelo-1 | 2021 | 0-350 | 7.68 |
| Modelo-2 | 2021 | 0-350 | 1.97 | Plyasunov, A. V. | 2012 | 0-373 | 7.15 |
| Modelo-4 | 2021 | 0-350 | 1.95 | Gunnarsson, I., & Arnórsson, S. | 2000 | 100-310 | 7.12 |
| Volosov, A. G., et al., | 1972 | 0-300 | 1.50 | Verma, M. P. | 2015 | 0-350 | 0.00 |
| Verma, M. P. | 2015 | 0-350 | 1.38 | | | | |

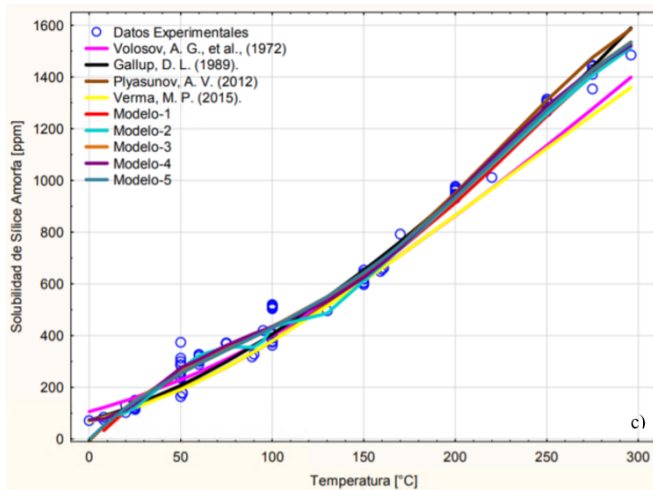
| e) Modelos numéricos en el rango de 0-350 °C | | | |
|--|------|--------|----------|
| Modelación Numérica | Año | T [°C] | Promedio |
| Modelo-5 | 2021 | 0-350 | 10.00 |
| Modelo-3 | 2021 | 0-350 | 9.58 |
| Modelo-1 | 2021 | 0-350 | 9.57 |
| Plyasunov, A. V. | 2012 | 0-373 | 6.51 |
| Modelo-4 | 2021 | 0-350 | 1.99 |
| Modelo-2 | 2021 | 0-350 | 1.70 |
| Verma, M. P. | 2015 | 0-350 | 1.47 |



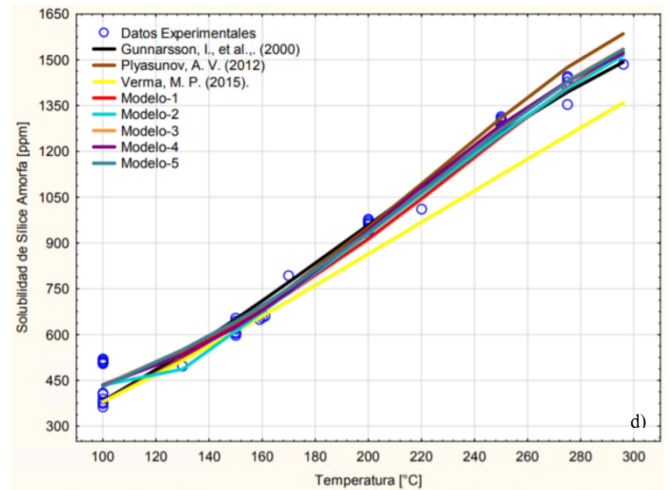
(a) Intervalo de Temperatura de 0-250°C



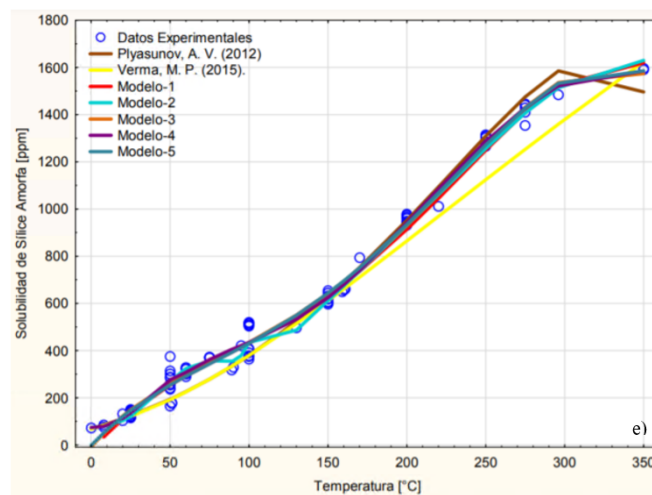
(b) Intervalo de Temperatura de 25-105°C



(c) Intervalo de Temperatura de 0-300°C



(d) Intervalo de Temperatura de 100-310°C



(e) Intervalo de Temperatura de 0-350°C

Figura 5.15: Comparación de las correlaciones numéricas de solubilidad de sílice amorfa de acuerdo con los casos propuestos por el método de MCDA.

Posteriormente se analizaron los resultados obtenidos del estudio estadístico comparativo propuesto mediante el método de MCDA. Con la finalidad de determinar cuales correlaciones obtuvieron menor error, de acuerdo con los datos experimentales recopilados.

De acuerdo con los resultados obtenidos en la comparación estadística por el método de MCDA, en los intervalos de temperatura de 0-250°C, 0-300°C y 0-350°C, las correlaciones que mejor descripción de solubilidad de sílice presentan, son los Modelos 5, 3 y 1 respectivamente. Como era de esperarse, el Modelo 5 propuesto mediante una metodología que cuyos datos se sometieron a un análisis de valores discordantes, presenta un menor error en comparación con los obtenidos por los Modelos 3 y 1.

En el análisis del intervalo de temperatura de 25-105°C, de acuerdo con la 5.27, se observa que las tres correlaciones que menor error presentan en la descripción de sílice amorfa, son los Modelos 1, 5 y 2. Analizando estos resultados, el Modelo 1 presenta menor error en comparación con el Modelo 5, resultados contrastantes con lo observado en el intervalo de temperatura de 0-350°C. Es importante mencionar que este análisis se realizó en un intervalo de temperatura corto (25-105°C), con una cantidad de n=66 datos, no representando resultados significativos que realmente indiquen el comportamiento de solubilidad de sílice en condiciones geotérmicas. Es importante mencionar que el Modelo 4, realizado con la misma metodología que el Modelo 2, es el que mayor error presenta en este escenario. Ocasionado por las diferentes regresiones polinomiales que componen el Modelo 4, que en su conjunto, no otorgan una correcta descripción de solubilidad de sílice amorfa.

En el intervalo de temperatura de 100-310°C (Tabla 5.27 d), se obtuvieron resultados similares al análisis realizado en el intervalo de temperatura de 0-350°C. Con la diferencia de que el Modelo 4, se encuentra en primera posición, indicando un error menor, respecto a los Modelos 5 y 3. La razón de este comportamiento se atribuye a que en este intervalo de temperatura el Modelo 4 únicamente utiliza una de las regresiones que lo componen, relacionada con el intervalo de temperatura de 60-350°C, presentando menor error en la descripción de solubilidad.

Como resultado del análisis, en la Fig. 5.16 se presenta la comparación de las correlaciones numéricas que obtuvieron un menor error en la descripción de solubilidad de sílice amorfa. Analizando los Modelo 1, 3 y 5 propuestos en este trabajo de tesis, y las propuestas por Plyasunov, Gallup y Gunnarsson.

Se observa en la Fig. 5.17 que los Modelos 5, 3 y 1 en el intervalo de temperatura de 0-100°C, presentan valores de solubilidad negativos, debido a que en esos valores de temperatura, los datos de solubilidad de sílice nos son relevantes para el estudio en condiciones geotérmicas. Visualizando también que a partir de los 100°C, el Modelo 1 subestima la descripción de sílice en comparación con los Modelo 5 y 3, comenzando una sobreestimación a los 300°C. Concluyendo de esta manera que, los Modelo 5 y 3, son las correlaciones que más se asemejan a la descripción de solubilidad de sílice amorfa, de acuerdo con los datos experimentales utilizados en este análisis.

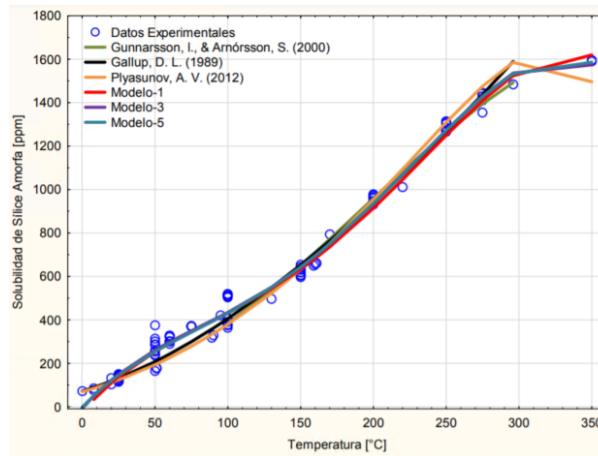


Figura 5.16: Comparación de las correlaciones numéricas propuestas en este trabajo de tesis con los modelos recopilados de la literatura con menor error en la descripción de solubilidad de sílice amorfa.

En la Fig. 5.16 se presenta la comparación de las 6 correlaciones numéricas, obteniendo un similar comportamiento en el intervalo de temperatura de 150–200°C, asociado con el proceso de saturación del mineral. En el intervalo de 0-150°C, los Modelos 5 y 3 sobre estiman los datos de solubilidad en comparación con las correlaciones propuestas por Plyasunov y Gallup. Observando también que, los Modelos 5 y 3 a una temperatura de 0°C, no representan correctamente la solubilidad de sílice, obteniendo valores negativos. Siendo errores poco representativos en la descripción de solubilidad, debido que las temperaturas utilizadas en las centrales geotérmicas son superiores a 0°C.

A partir de los 200°C, los Modelos 5 y 3 subestiman la solubilidad en comparación con las correlaciones propuestas por Plyasunov y Gallup. En el caso de Gallup, como se mencionó anteriormente, tiene limitaciones de temperatura en la descripción de solubilidad, incluyendo que, a los 270°C los valores se elevan exponencialmente. En el Modelo 1 a partir de los 300°C, no se aprecia el decaimiento de la concentración de sílice. Los Modelos 5 y 3 junto con el propuesto por Plyasunov, logran describir la sobresaturación y el comienzo del decaimiento de solubilidad a partir de los 300°C, con la diferencia de que Plyasunov presenta un decaimiento brusco de concentración de solubilidad a partir de esta temperatura, en comparación del Modelo 5 y 3. Destacando que, los Modelos 5, 3 y 1, junto con el propuesto por Plyasunov (2012), son aplicables en las condiciones de temperatura de 0°C a 350°C, en comparación con Gallup (1989) que es de 0-300°C y Gunnarsson & Arnórsson (2000) en el intervalo de 100-350°C.

Las correlaciones propuestas por Gallup (1989), Plyasunov (2012) y Fournier & Rowe (1997), de acuerdo con este análisis, son las correlaciones recopiladas de la literatura que presentan un menor error en la descripción de solubilidad de sílice. Pero realizando un análisis en conjunto de los modelos recopilados y propuestos en este trabajo de tesis, los Modelos 5, 3 y 1 son las correlaciones que menor error presentan en la descripción de solubilidad de sílice respectivamente. Destacando el Modelo 5 y 3, obtenidos como resultado de sets de datos que no consideran valores outliers. Demostrando la importancia de realizar tratamientos previos a los datos, para la detección de valores outliers. Obteniendo como resultado que los Modelos 5 y 3, son las correlaciones que menor error obtuvieron en el análisis por el método de MCDA, y que mejor descripción de la curva de solubilidad de sílice amorfa presentan, en el intervalo de temperatura de 0-350°C. Por lo tanto, los Modelo 5 y 3, son las mejores propuestas para la descripción de solubilidad de sílice amorfa, en comparación con las

correlaciones generadas en este trabajo de tesis y las propuestas por diferentes autores.

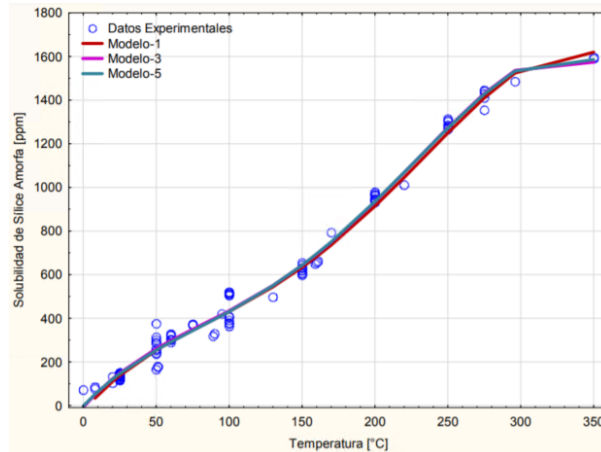


Figura 5.17: Comparación de las correlaciones numéricas generadas que menor error presentaron en la descripción de solubilidad de sílice amorfa.

Concluyendo que, las correlaciones numéricas que mejor describen la solubilidad de sílice amorfa, son los propuestos en este trabajo de tesis, en específico, los Modelos 1, 3 y 5. Realizando por este motivo, una gráfica comparativa para la visualización del comportamiento de estos modelos (Fig. 5.17).

De acuerdo con los resultados obtenidos, se concluye que la correlación con menor error y por lo tanto que mejor desempeño presenta en la descripción de solubilidad de sílice amorfa, es la propuesta por Plyasunov, por parte de las correlaciones recopiladas de la literatura. Pero en el análisis en conjunto con las correlaciones propuestas en esta tesis, los Modelos 3 y 5, obtuvieron un menor error en la descripción de solubilidad de sílice amorfa, en condiciones de presión de saturación y en el intervalo de temperatura de 0-350°C.

5.3. Evaluación del error de las correlaciones numéricas

Por último, se evaluó el error de las correlaciones numéricas que menor error y mejor descripción presentaron en la descripción de solubilidad de cuarzo y sílice amorfa, de acuerdo con los resultados obtenidos por el método de MCDA.

5.3.1. Errores asociados a las correlaciones numéricas de solubilidad de cuarzo

Con la finalidad de conocer los errores asociados a los Modelos 1 y 3, se utilizó la máquina de incertidumbre del NIST. Comenzando esta metodología, por la obtención de los valores de error estándar e incertidumbre, obtenidos mediante el programa de Statistica y la Ec. 4.16 respectivamente. Presentando en la Tabla 5.28, los resultados obtenidos.

Tabla 5.28: Error estándar e incertidumbre de los coeficientes asociados a los Modelos 1 y 3 de solubilidad de cuarzo.

| | Modelo 1 | | | Modelo 3 | | |
|----------------|--------------|-----------------|-------------------------------|--------------|-----------------|-------------------------------|
| | Coefficiente | Std. Err. (SSE) | Incertidumbre (u_{y-ave}) | Coefficiente | Std. Err. (SSE) | Incertidumbre (u_{y-ave}) |
| Intercepto | -1.49E+01 | 3.10E+01 | 2.93 | -7.48 | 2.80E+01 | 2.64 |
| T | 1.42 | 1.02 | 9.65E-02 | 9.94E-01 | 9.23E-01 | 8.72E-02 |
| T ² | -2.01E-02 | 1.05E-02 | 9.93E-04 | -1.41E-02 | 9.53E-03 | 9.01E-04 |
| T ³ | 1.51E-04 | 4.16E-05 | 3.93E-06 | 1.25E-04 | 3.78E-05 | 3.57E-06 |
| T ⁴ | -2.54E-07 | 5.57E-08 | 5.26E-09 | -2.178E-07 | 5.06E-08 | 4.78E-09 |

Como se indicó en la metodología, se utilizaron las Ec. 4.17 y Ec. 4.18, para la obtención de los valores de límites izquierdo y derecho de cada uno de los coeficientes pertenecientes de los modelos (Tabla 5.29). Con la finalidad de utilizarlos en la aplicación de la distribución rectangular, para la obtención de los errores asociados a los Modelos 1 y 3, mediante la Máquina de incertidumbre NIST.

Tabla 5.29: Valores límite izquierdo y derecho utilizados en la distribución rectangular para la evaluación de los errores de solubilidad de cuarzo asociados a los Modelos 1 y 3.

| | Modelo 1 | | Modelo 3 | |
|----------------|------------------|----------------|------------------|----------------|
| | Limite izquierdo | Limite derecho | Limite izquierdo | Limite derecho |
| Intercepto | -2.07E+01 | -9.18 | -1.27E+01 | -2.30E |
| T | 1.23 | 1.61 | 8.23E-01 | 1.16 |
| T ² | -2.20E-02 | -1.81E-02 | -1.59E-02 | -1.24E-02 |
| T ³ | 1.43E-04 | 1.59E-04 | 1.18E-04 | 1.32E-04 |
| T ⁴ | -2.64E-07 | -2.43E-07 | -2.27E-07 | -2.08E-07 |

Obtenidos los errores, estos se graficaron mediante el uso de diagramas de box-plot, en un intervalo de temperatura de 0-350°C cada 25°C, para el Modelo 1 (Fig. 5.18a) y el Modelo 3 (Fig. 5.18a). Con la finalidad de visualizar el comportamiento de los errores de acuerdo con cada una de las correlaciones numéricas analizadas.

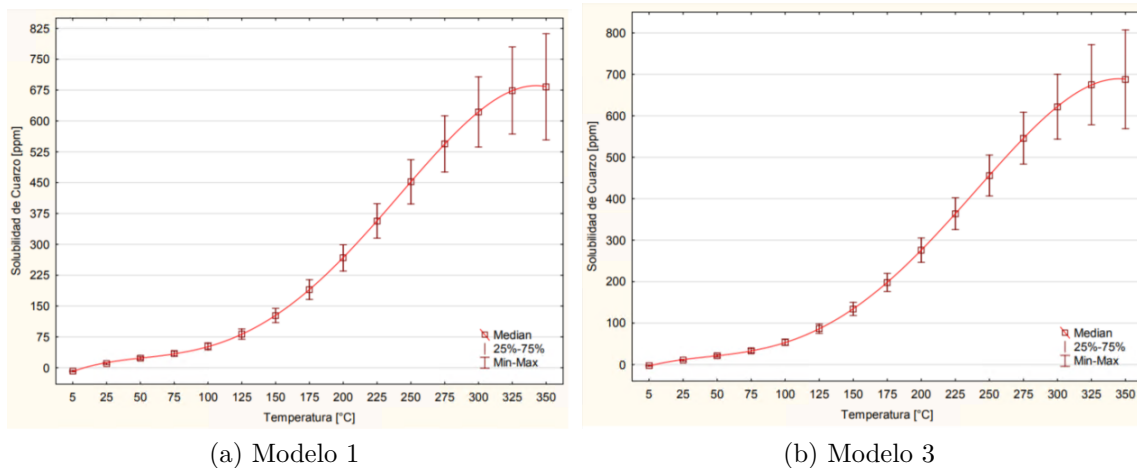


Figura 5.18: Errores asociados a los Modelos 1 y 3 para la descripción solubilidad de cuarzo, en un rango de temperatura de 0-350°C en intervalos de 25°C.

5.3.2. Errores asociados a las correlaciones numéricas de solubilidad de sílice amorfa

Como resultado del análisis estadístico comparativo realizado mediante el método de MCDA, se determinaron los mejores modelos descriptivos de solubilidad de sílice amorfa. Destacando los Modelos 1, 3 y 5, utilizados para la evaluación de sus errores asociados en la descripción de solubilidad de sílice amorfa, empleando el método de Montecarlo, mediante la máquina de incertidumbre NIST.

En la Tabla 5.30, se presentan los valores de error estándar obtenido mediante Statistica y los valores de incertidumbre obtenidos mediante la Ec. 4.16. Valores utilizados en la obtención de los errores asociados a las correlaciones numéricas de solubilidad de sílice amorfa.

| Modelo 2 | | | | Modelo 3 | | | |
|------------|--------------|-----------------|-------------------------------|------------|--------------|-----------------|-------------------------------|
| | Coefficiente | Std. Err. (SSE) | Incertidumbre (u_{y-ave}) | | Coefficiente | Std. Err. (SSE) | Incertidumbre (u_{y-ave}) |
| Intercepto | -2.51E+01 | 2.48E+01 | 2.17E+00 | Intercepto | -7.60E+00 | 1.93E+01 | 1.79E+00 |
| T | 7.81E+00 | 1.06E+00 | 9.30E-02 | T | 7.57E+00 | 8.27E-01 | 7.65E-02 |
| T^2 | -5.947E-02 | 1.26E-02 | 1.10E-03 | T^2 | -5.94E-02 | 9.88E-03 | 9.13E-04 |
| T^3 | 3.195E-04 | 5.45E-05 | 4.78E-06 | T^3 | 3.33E-04 | 4.32E-05 | 3.99E-06 |
| T^4 | -4.999E-07 | 7.77E-08 | 6.81E-09 | T^4 | -5.37E-07 | 6.24E-08 | 5.76E-09 |

a) b)

| Modelo 5 | | | |
|------------|--------------|-----------------|-------------------------------|
| Modelo 5 | Coefficiente | Std. Err. (SSE) | Incertidumbre (u_{y-ave}) |
| Intercepto | -1.68E+00 | 1.73E+01 | 1.59E+00 |
| T | 7.06E+00 | 7.57E-01 | 6.99E-02 |
| T^2 | -5.27E-02 | 9.20E-03 | 8.51E-04 |
| T^3 | 3.03E-04 | 4.06E-05 | 3.76E-06 |
| T^4 | -4.94E-07 | 5.85E-08 | 5.41E-09 |

c)

Tabla 5.30: Error estándar e incertidumbre de los coeficientes asociados a los Modelos 1, 3 y 5 de solubilidad de sílice amorfa.

Utilizando las Ec. 4.17 y Ec. 4.18, para la obtención de los valores de límites izquierdo y derecho, asociados a cada uno de los coeficientes pertenecientes de las correlaciones numéricas analizadas (Tabla 5.31). Con la finalidad de utilizarlos en la aplicación de la distribución rectangular para la obtención de los errores asociados a los Modelos 1, 3 y 5.

| Modelo 2 | | | Modelo 3 | | |
|------------|------------------|----------------|------------|------------------|----------------|
| | Limite izquierdo | Limite derecho | | Limite izquierdo | Limite derecho |
| Intercepto | -2.94E+01 | -2.09E+01 | Intercepto | -1.11E+01 | -4.09 |
| T | 7.62 | 7.99 | T | 7.42 | 7.72 |
| T^2 | -6.16E-02 | -5.73E-02 | T^2 | -6.12E-02 | -5.76E-02 |
| T^3 | 3.10E-04 | 3.29E-04 | T^3 | 3.25E-04 | 3.40E-04 |
| T^4 | -5.13E-07 | -4.87E-07 | T^4 | -5.48E-07 | -5.25E-07 |

a) b)

| Modelo 5 | | |
|------------|------------------|----------------|
| | Limite izquierdo | Limite derecho |
| Intercepto | -4.81E+00 | 1.45 |
| T | 6.92 | 7.20 |
| T^2 | -5.44E-02 | -5.11E-02 |
| T^3 | 2.96E-04 | 3.11E-04 |
| T^4 | -5.05E-07 | -4.84E-07 |

c)

Tabla 5.31: Valores límite izquierdo y derecho utilizados en la distribución rectangular para la evaluación de los errores de solubilidad de sílice amorfa asociados a los Modelos 1, 3 y 5.

Una vez obtenidos los errores, se graficaron mediante el uso de diagramas de box-plot, en un rango de temperatura de 0-350°C en intervalos de 25°C, para el Modelo 1 (Fig. 5.19a), Modelo 3 (Fig. 5.19a) y Modelo 5 (Fig. 5.19a). Observándose visualmente, el comportamiento de los errores presentes en las correlaciones anteriormente evaluadas.

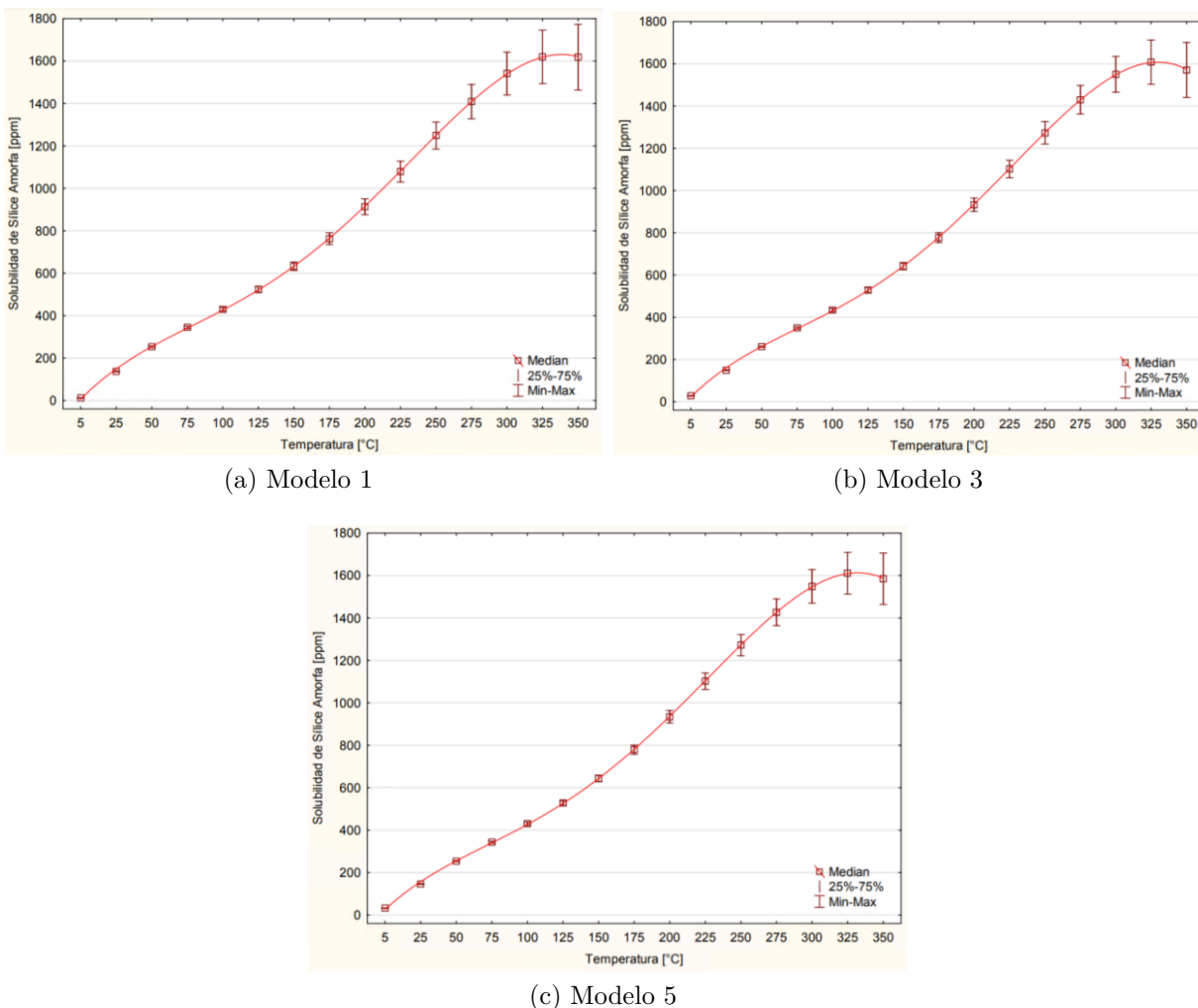


Figura 5.19: Errores asociados a los Modelos 1, 3 y 5 para la descripción solubilidad de sílice amorfa, en un intervalo de temperatura de 0-350°C en intervalos de 25°C.

Como se puede observar en los resultados obtenidos, las correlaciones que consideran valores outliers, obtuvieron una mejor descripción de solubilidad de sílice. En el caso de solubilidad de cuarzo, el Modelo 3 representa una mejor descripción de solubilidad, de acuerdo con las correlaciones sometidas a comparación, observándose en la Fig. 5.18 y Tabla 5.29, un menor error en comparación con el Modelo 1. Caso similar en el análisis de sílice amorfa, el Modelo 5 obtenido como resultado de la discriminación de datos anómalos, es la correlación que menor error presenta en comparación con los Modelo 1 y 3 (Fig. 5.19 y Tabla 5.31).

Visualizando en las gráficas de solubilidad cuarzo y sílice amorfa (Fig. 5.18 y 5.19), los resultados obtenidos de la evaluación de los errores asociados a las correlaciones numéricas mediante el método de Montecarlo. Obteniendo errores o desviaciones estándar crecientes, de acuerdo con el aumento de la temperatura de la solubilidad. Observando en estos resultados, la presencia de

errores heteroscedástico, debido al incremento constante del error. Ocasionado por la naturaleza de los valores de solubilidad, en un intervalo en específico de alteración de temperatura.

Destacando por lo tanto, el Modelo 5 y Modelo 3 como las mejores correlaciones numéricas para la descripción solubilidad de cuarzo y sílice amorfa respectivamente, de acuerdo con el análisis geoquimiométrico realizado anteriormente. Que, a diferencia de las correlaciones numéricas antecesoras, estos modelos consideran los errores presentes en la descripción de solubilidad de cuarzo y sílice amorfa en condiciones geotérmicas.

Capítulo 6

Conclusiones

En el presente trabajo de tesis, se realizó un análisis bibliométrico que a través de este, se obtuvo el conocimiento de la existencia de una cantidad de 650 trabajos dedicados al estudio de solubilidad de sílice en condiciones geotérmicas. De estos trabajos, únicamente 78 son dedicados al estudio de la descripción de la solubilidad (con datos experimentales y provenientes de correlaciones numéricas) útiles para la creación de la base de datos geoquimiométrica. Como resultado del análisis dedicado a los trabajos que conforman la base de datos, se concluye que USA seguido por Rusia, son los países con mayor número de publicaciones (45 y 7 publicaciones respectivamente). Igualmente se observó que la mayor cantidad de los trabajos recopilados, son dedicados al estudio de solubilidad de cuarzo y sílice amorfa. A su vez mediante este mismo análisis, se resalta la importancia de estudios enfocados a la solubilidad de sílice en soluciones de NaCl y H_2O .

Como resultado de la creación de la base de datos, se obtuvieron las variables necesarias para la generación de dos sets de datos experimentales de solubilidad de cuarzo ($n=112$) y sílice amorfa ($n=112$), incluyendo la elección de 7 y 8 correlaciones numéricas respectivamente. En condiciones de presión de saturación, en el intervalo de temperatura de 0-350°C, seleccionando como solución el agua pura H_2O . Una vez generadas las nuevas correlaciones numéricas, se implementó el método de MCDA, con la finalidad de someter a una comparación estadística las correlaciones numéricas propuestas por diferentes autores recopilados de la literatura, y los propuestos en este trabajo de tesis. Como resultado, se seleccionaron las correlaciones numéricas generadas en la presente tesis que presentaron una mejor descripción de solubilidad de sílice en condiciones geotérmicas. Finalizando con la evaluación de los errores asociados a las correlaciones numéricas seleccionadas previamente.

De acuerdo con el trabajo antes presentado, se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- **Solubilidad de cuarzo**

Mediante el análisis realizado por el método de MCDA de las correlaciones numéricas propuestas por diferentes autores recopilados de la literatura, se concluyó que las correlaciones propuestas por Plyasunov (2012), Rimstidt (1997) y Gunnarsson & Arnórsson(2000), son las que presentan un mayor desempeño en la descripción de solubilidad de sílice. Pero analizando en conjunto con las correlaciones numéricas generadas, los Modelos 3 y 1 respectivamente en ese orden, son las correlaciones numéricas que destacan en la descripción de solubilidad de cuarzo.

■ Solubilidad de sílice amorfa

Mediante el análisis realizado por el método de MCDA de las correlaciones numéricas propuestas por diferentes autores recopilados de la literatura, se concluyó que las correlaciones propuestas por Plyasunov (2012), Gunnarsson & Arnórsson(2000) y Gallup (1989), son las que presentan un mayor desempeño en la descripción de solubilidad de sílice. Pero analizando en conjunto con las correlaciones numéricas generadas, los Modelos 5, 3 y 1 respectivamente en ese orden, son las correlaciones numéricas que destacan en la descripción de solubilidad de cuarzo.

Mediante la evaluación de los errores asociados a las correlaciones numéricas de solubilidad de cuarzo (Modelo 3 y 1) y sílice amorfa (Modelo 5, 3 y 1); Se obtuvo como resultado, la presencia de errores heteroscedásticos ocasionados por el aumento constante del error, directamente relacionado con el incremento de la temperatura, asociado al intervalo de funcionalidad de las correlaciones numéricas. Destacando que las correlaciones numéricas generadas para la descripción de solubilidad de cuarzo y sílice amorfa, incluyen un análisis de los errores presentes en la descripción de solubilidad de sílice. Análisis que no se encuentra presente en todas las correlaciones previamente generadas por diversos autores.

Las correlaciones numéricas generadas para la descripción de solubilidad de cuarzo (Modelo 3) y sílice amorfa (Modelo 5), presentan un menor error y una mejor descripción de solubilidad de sílice, respecto a los datos experimentales y las correlaciones numéricas recopiladas de la literatura. Es importante hacer mención que, estas correlaciones se obtuvieron como producto de la discriminación de datos discordantes de solubilidad de sílice. Destacando de esta manera, la importancia de la aplicación de métodos estadísticos en el análisis de datos. Concluyendo que a diferencia de las correlaciones numéricas propuestas por diferentes autores, los generados en este trabajo de tesis, emplean metodologías estadísticas.

Por los motivos anteriormente mencionados, se concluye que las correlaciones numéricas generadas para la descripción de solubilidad de cuarzo (Modelo 3) y sílice amorfa (Modelo 5), no sólo son de utilidad en el estudio de solubilidad de sílice y su implicación en procesos cinéticos de precipitación de minerales en condiciones geotérmicas; Sino que también, a diferencia de las correlaciones numérica previas, los modelos generados en la presente tesis incluyen una metodología estadística y estas consideran intervalo más amplio de temperatura (0-350°C).

Por último, analizando este trabajo de Tesis de Maestría, se obtuvieron conceptos fundamentales de los procesos cinéticos, parámetros y condiciones para la descripción de solubilidad de sílice. Que, de acuerdo con la escasa cantidad de datos de solubilidad, se enfatiza la necesidad del diseño de nuevos trabajos experimentales de interacción agua-roca y el desarrollo de nuevos estudios de solubilidad de sílice en condiciones geotérmicas.

Bibliografía

Alexander Richter (2021), ThinkGeoEnergy's Top 10 Geothermal Countries 2021 – installed power generation capacity (MWe), Think geoenergy <https://www.thinkgeoenergy.com/thinkgeoenergys-top-10-geothermal-countries-2021-installed-power-generation-capacity-m>

Acevedo-Anicasio A., Santoyo E., Pérez-Zárate D., Pandarinath K., Guevara M. & Díaz-González L. (2021). GaS-GeoT: A computer program for an effective use of newly improved gas geothermometers in predicting reliable geothermal reservoir temperatures. *Geothermal Energy* 9(1) 1-41.

Agustinus E. T. S., Syafri I., Rosana M. F. & Zulkarnain I. (2018). Scale prevention technique to minimized scaling on re-injection pipes in Dieng geothermal field Central Java Province Indonesia. *Indonesian Journal on Geoscience* 5(2)129-136.

Alekseyev V. A., Medvedeva L. S., Balashov V. N., Burmistrov A. A. & Gromyak I. N. (2018). Experimental study of unequilibrated silica transfer from liquid water to the vapor phase. *Geochemistry International*, 56(7) 617-627.

Aramaki Y., Yokoyama T., Okaue Y., Imai A. & Watanabe K. (2005). A study on the formation of smectite in silica scales precipitated from geothermal water: The effect of magnesium. *Resource Geology* 55(3) 281-284.

Aramaki Y., Yokoyama T., Okaue Y., Imai A. & Watanabe K. (2005). A study on the formation of smectite in silica scales precipitated from geothermal water: The effect of magnesium. *Resource Geology* 55(3) 281-284.

A'xiang H., & Jiantang P. (2018). Fluid inclusions and ore precipitation mechanism in the giant Xikuangshan mesothermal antimony deposit South China: conventional and infrared microthermometric constraints. *Ore Geology Reviews* 95 49-64.

Azapagic A., & Perdan S. (2005). An integrated sustainability decision-support framework Part II: Problem analysis. *The International Journal of Sustainable Development & World Ecology* 12(2) 112-131.

Bałdyga J., Jasińska M., Jodko K. & Petelski P. (2012). Precipitation of amorphous colloidal silica from aqueous solutions—Aggregation problem. *Chemical engineering science* 77 207-216.

Badruk M. & Matsunaga I. (2001). Experimental results of silica removal from simulated

solutions of geothermal brine of Kizildere field Turkey. *Geothermics* 30(5) 561-570.

Bahadori A. & Vuthaluru H. B. (2010). Prediction of silica carry-over and solubility in steam of boilers using simple correlation. *Applied Thermal Engineering* 30(2-3) 250-253.

Bai S., Zhang L., Ding W., Naren G. & Yokoyama T. (2016). Accelerating effect of salicylate and phthalate anions on silica particle formation. *Colloid and Polymer Science* 294(9) 1431-1437.

Bai S., Naren G., Noma H., Etou M., Ohashi H., Fujino Y. & Yokoyama T. (2012). Silica deposition induced by isolated aluminum ions bound on chelate resin as a model compound of the surface of microbes. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 95 208-213.

Bai S., Han J., Du C & Ding W. (2019). Selective removal of silicic acid by a gallic-acid modified resin. *Journal of Water Reuse and Desalination* 9(4) 431-441.

Björke J. K, Mountain B. W. & Seward T. M. (2012). The Solubility of Amorphous Aluminous Silica: Implications for Scaling in Geothermal Power Stations. In *New Zealand Geothermal Workshop* number November Auckland New Zealand.

Breck, A. K., Taylor, C. L., Russell, K. E., & Wan, J. K. S. (1974). Heterogeneous reactions of singlet molecular oxygen with solid polymers. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 12(7), 1505-1513.

Brigitte van den Heuvel D. (2016). *Precipitation Pathways of Amorphous Silica* [Doctor of Philosophy The University of Leeds School of Earth and Environment]. <http://etheses.whiterose.ac.uk/13428>.

Brown K. (2011). Thermodynamics and kinetics of silica scaling. In *International Workshop on Mineral Scaling* (p. 8). Manila Philippines.

Brown K. L. & McDowell G. D. (1983). pH control of silica scaling. In *Proceedings of the 5th New Zealand Geothermal Workshop* New Zealand (pp. 157-161).

Camps D. (2008). Limitaciones de los indicadores bibliométricos en la evaluación de la actividad científica biomédica. *Colombia médica* 39(1) 74-79.

Castelazo E. S. (2011). Sustainability assessment of electricity options for Mexico: current situation and future scenarios. The University of Manchester (United Kingdom).

Cejas C. M., Monti F., Truchet M., Burnouf J. P, & Tabeling P. (2017). Particle deposition kinetics of colloidal suspensions in microchannels at high ionic strength. *Langmuir* 33(26) 6471-6480.

Chan S. H. (1989). A review on solubility and polymerization of silica. *Geothermics* 18(1-2) 49-56.

Chauhan V., Gudjonsdottir M. & Saevarsdottir G. (2020). Silica particle deposition in superheated steam in an annular flow: Computational modeling and experimental investigation. *Geothermics* 86 101802.

Chen C. T. A. & Marshall W. L. (1982). Amorphous silica solubilities IV. Behavior in pure water and aqueous sodium chloride sodium sulfate magnesium chloride and magnesium sulfate solutions up to 350 C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46(2) 279-287.

Conrad C. F., Icopini G. A., Yasuhara H., Bandstra J. Z., Brantley S. L. & Heaney P. J. (2007). Modeling the kinetics of silica nanocolloid formation and precipitation in geologically relevant aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71(3) 531-542.

Crerar D. A. & Anderson G. M. (1971). Solubility and solvation reactions of quartz in dilute hydrothermal solutions. *Chemical Geology* 8(2) 107-122.

Crundwell F. K. (2017). On the mechanism of the dissolution of quartz and silica in aqueous solutions. *ACS omega* 2(3) 1116-1127.

Cruz M. F. & Manning C. E. (2015). Experimental determination of quartz solubility and melting in the system SiO₂-H₂O-NaCl at 15–20 kbar and 900–1100° C: implications for silica polymerization and the formation of supercritical fluids. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 170(4) 1-17.

D. Yáñez-Dávila E., Santoyo G & Santos-Raga (2021) Water/rock interaction experiments applied in geothermal research: a comprehensive bibliometric analysis. Manuscript in preparation for its publication in the journal *Earth Science Informatics*.

Davis M. C., Wesolowski D. J., Rosenqvist J., Brantley S. L. & Mueller K. T. (2011). Solubility and near-equilibrium dissolution rates of quartz in dilute NaCl solutions at 398–473 K under alkaline conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75(2) 401-415.

Dickson M. H. & Fanelli M. (1995). Geothermal energy. In *Fuel and Energy Abstracts* (Vol. 5 No. 36 p. 347).

Dickson M. H. & Fanelli M. (2004). *Geothermal energy*. Wiley.

Dincer I., & Acar C., (2015). A review on clean energy solutions for better sustainability. *International Journal of Energy Research* 39(5) 585-606.

Dixit C., Bernard M. L. & Mischer-Zita M (2019) Silica precipitation from geothermal fluid and synthetic solutions: salts effects on kinetics and mechanisms. *European Geothermal Congress 2019 Den Haag The Netherlands*.

Dixit C., Bernard M. L., Sanjuan B, André L. & Gaspard S. (2016). Experimental study on the kinetics of silica polymerization during cooling of the Bouillante geothermal fluid (Guadeloupe French West Indies). *Chemical Geology* 442 97-112.

Dolejš D., & Manning C. E. (2010). Thermodynamic model for mineral solubility in aqueous fluids: theory calibration and application to model fluid-flow systems. *Geofluids* 10(1-2), 20-40.

Dove P. M. & Crerar D. A. (1990). Kinetics of quartz dissolution in electrolyte solutions using a hydrothermal mixed flow reactor. *Geochimica et cosmochimica acta* 54(4) 955-969.

Drüppel K, Stober I, Grimmer J. C. & Mertz-Kraus R. (2020). Experimental alteration of granitic rocks: Implications for the evolution of geothermal brines in the Upper Rhine Graben Germany. *Geothermics*, 88, 101903.

Energi P. G. (2009). Rencana Pengelolaan Lingkungan dan Rencana Pemantauan Lingkungan (RKL-RPL) Triwulan II. Laporan Pelaksanaan Dieng Jawa Tengah.

Estévez R. A., Alamos F. H., Walshe T. & Gelcich S. (2018). Accounting for uncertainty in value judgements when applying multi-attribute value theory. *Environmental Modeling & Assessment*, 23(1), 87-97.

Evans M. J. & Derry L. A. (2002). Quartz control of high germanium/silicon ratios in geothermal waters. *Geology*, 30(11), 1019-1022.

Flörke O. W., Graetsch H., Martin B., Röller K. & Wirth R. (1991). Nomenclature of micro-and non-crystalline silica minerals based on structure and microstructure. *Neues Jahrbuch für Mineralogie. Abhandlungen*, 163(1), 19-42.

Fleming B. A. & Crerar D. A. (1982). Silicic acid ionization and calculation of silica solubility at elevated temperature and pH application to geothermal fluid processing and reinjection. *Geothermics*, 11(1), 15-29. FLUID PROCESSING AND REINJECTION.

Fournier R. O. & Potter II R. W. (1982). An equation correlating the solubility of quartz in water from 25 to 900 C at pressures up to 10,000 bars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(10), 1969-1973.

Fournier R. O. & Rowe J. J. (1977). The solubility of amorphous silica in water at high temperatures and high pressures. *American Mineralogist*, 62(9-10), 1052-1056.

Fournier R. O. & Marshall W. L. (1983). Calculation of amorphous silica solubilities at 25 to 300 C and apparent cation hydration numbers in aqueous salt solutions using the concept of effective density of water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(3), 587-596.

Foustoukos D. I. & Seyfried Jr W. E. (2007). Quartz solubility in the two-phase and critical region of the NaCl–KCl–H₂O system: Implications for submarine hydrothermal vent systems at 9 50N East Pacific Rise. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(1), 186-201.

Friedman I. I. (1948). The solubility of quartz in sodium carbonate solutions at high temperature. *Journal of the American Chemical Society*, 70(8), 2649-2650.

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

Gallup D. L. (1998). Aluminum silicate scale formation and inhibition (2): scale solubilities and laboratory and field inhibition tests. *Geothermics*, 27(4), 485-501.

Gallup D. L. & Barcelon E. (2005). Investigations of organic inhibitors for silica scale control from geothermal brines–II. *Geothermics*, 34(6), 756-771.

Gallup D. L. (1989). The solubility of amorphous silica in geothermal brines. *Geotherm. Resources Counc. Trans*, 13, 241-245.

Gallup D. L. (1997). The interaction of silicic acid with sulfurous acid scale inhibitor. *TRANSACTIONS-GEOTHERMAL RESOURCES COUNCIL*, 49-54.

Gallup D. L. (2002). Investigations of organic inhibitors for silica scale control in geothermal brines. *Geothermics*, 31(4), 415-430.

Gallup D. L., Sugiama F., Capuno V., & Manceau A. (2003). Laboratory investigation of silica removal from geothermal brines to control silica scaling and produce usable silicates. *Applied Geochemistry*, 18(10), 1597-1612.

Gallup D. L. & Featherstone J. L. (1985). U.S. Patent No. 4, 522, 728. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

Gerya T. V., Maresch W. V., Burchard M., Zakhartchouk V., Doltsinis N. L. & Fockenberg T. (2005). Thermodynamic modeling of solubility and speciation of silica in H₂O-SiO₂ fluid up to 1300 C and 20 kbar based on the chain reaction formalism. *European Journal of Mineralogy*, 17(2), 269-283.

Giggenbach W. F. & Stewart M. K. (1982). Processes controlling the isotopic composition of steam and water discharges from steam vents and steam-heated pools in geothermal areas. *Geothermics*, 11(2), 71-80.

Gill J. S. (1993). Inhibition of silica—silicate deposit in industrial waters. *Colloids and Surface+s A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 74(1), 101-106.

GOGUEL R. (1977). Improved Analytical Values for aluminium iron manganese and magnesium in Wairakei geothermal waters.

Graetsch H. (2018). Structural characteristics of opaline and microcrystalline silica minerals. *Silica*, 209-232.

Granda-Orive D., Ignacio J., Alonso-Arroyo A., García-Río F., Solano-Reina S., Jiménez-Ruiz C. A. & Aleixandre-Benavent R. (2013). Ciertas ventajas de Scopus sobre Web of Science en un análisis bibliométrico sobre tabaquismo. *Revista española de documentación científica*.

Gudmundsson S. R. & Einarsson E. (1989). Controlled silica precipitation in geothermal brine at the Reykjanes geo-chemicals plant. *Geothermics*, 18(1-2), 105-112.

Guerra C. E., Jacobo P. E. & Lageo S. (2012). pH modifications for silica control in geothermal fluids. *Short course Geotherm. Dev. Geotherm. Wells*, 11-1.

Gunnarsson I. & Arnórsson S. (2000). Amorphous silica solubility and the thermodynamic properties of H₄SiO₄ in the range of 0 to 350 C at Psat. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(13), 2295-2307.

Gutiérrez-Negrín L. C., Canchola Félix I., Romo-Jones J. M. & Quijano-León J. L. (2020). Geothermal energy in Mexico: update and perspectives. In Proceedings, Proceedings World Geothermal Congress.

Haklıdır F. S. T. & Balaban T. Ö. (2019). A review of mineral precipitation and effective scale inhibition methods at geothermal power plants in West Anatolia (Turkey). *Geothermics*, 80, 103-118.

Haklıdır F. T. & Haklıdır M. (2017). Fuzzy control of calcium carbonate and silica scales in geothermal systems. *Geothermics*, 70, 230-238.

Haklıdır F. S. T. & Kindap A. (2013). The first discovered high enthalpy geothermal field in Büyük Menderes Graben: Kızıldere geothermal field with new 80 MWe power plant investment in Western Anatolia, Turkey.

Halil A. R. A. L. (1988). partitioning of geochemical populations BY SINCLAIR'S METHOD. Communications Faculty of Sciences University of Ankara, Series C Biology, 6.

Hemley J. J., Montoya J. W., Marinenko J. W. & Luce R. W. (1980). Equilibria in the system $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ and some general implications for alteration/mineralization processes. *Economic Geology*, 75(2), 210-228.

Henley R. W. (1983). pH and silica scaling control in geothermal field development. *Geothermics*, 12(4) 307-321.

Hirowatari K. (1996). Scale prevention method by brine acidification with biochemical reactors. *Geothermics*, 25(2), 259-270.

Hunt J. D. & Manning C. E. (2012). A thermodynamic model for the system SiO_2-H_2O near the upper critical end point based on quartz solubility experiments at 500–1100 C and 5–20 kbar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 86, 196-213.

Hurtado R. (1990). Developments in geothermal energy in Mexico—part twenty-nine: scaling studies at the Cerro Prieto geothermal field. *Heat Recovery Systems and CHP*, 10(5-6), 469-479.

Ikeda R. & Ueda A. (2017). Experimental field investigations of inhibitors for controlling silica scale in geothermal brine at the Sumikawa geothermal plant, Akita Prefecture, Japan. *Geothermics*, 70, 305-313.

Ikeda R. & Ueda A. (2017). Experimental field investigations of inhibitors for controlling silica scale in geothermal brine at the Sumikawa geothermal plant, Akita Prefecture, Japan. *Geothermics*, 70, 305-313.

Iler K. R. (1979). The chemistry of silica. Solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry of silica.

Jamero J., Zarrouk S. J. & Mroczek E. (2018). Mineral scaling in two-phase geothermal pipelines: two case studies. *Geothermics*, 72, 1-14.

Jamero J., Zarrouk S. J. & Mroczek E. (2018). Mineral scaling in two-phase geothermal pipelines: two case studies. *Geothermics*, 72, 1-14.

Jarred Caldwell & Alex Vahidsafa (15 de Agosto del 2020). Propagation of Error. Libre-Texts. <https://chem.libretexts.org/@go/page/353>.

Jeter S. (2003). Evaluating the Uncertainty of Polynomial Regression Models Using Excel. In 2003 Annual Conference (pp. 8-542).

Jolie E., Scott S., Faulds J., Chambefort I., Axelsson G., Gutiérrez-Negrín L. C., & Zemedkun M. T. (2021). Geological controls on geothermal resources for power generation. *Nature Reviews Earth & Environment*, 2(5), 324-339.

Karásek P., Štavíková L., Planeta J., Hohnová B. & Roth M. (2013). Solubility of fused silica in sub-and supercritical water: Estimation from a thermodynamic model. *The Journal of Supercritical Fluids*, 83, 72-77.

Karlsdottir, S. N. (2012). Corrosion, scaling and material selection in geothermal power production.

Kashpura V. N. & Potapov V. V. (2001). Silica extraction from geothermal solution. *Journal of Mining Science*, 37(5), 550-556.

Kato K., Ueda A., Mogi K., Nakazawa H., & Shimizu K. (2003). Silica recovery from Sumikawa and Ohnuma geothermal brines (Japan) by addition of CaO and cationic precipitants in a newly developed seed circulation device. *Geothermics*, 32(3), 239-273.

Kennedy G. C. (1950). A portion of the system silica-water. *Economic geology*, 45(7), 629-653.

Kent D. B. & Kastner M. (1985). Mg²⁺ removal in the system Mg²⁺ amorphous SiO₂—H₂O by adsorption and Mg-hydroxysilicate precipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(5), 1123-1136.

Kita I., & Taguchi S. (1986). Oxygen isotopic behavior of precipitating silica from geothermal water. *Geochemical Journal*, 20(3), 153-157.

Kitahara S. (1960). The solubility of quartz in the aqueous sodium chloride solution at high temperatures and high pressures. *The Review of Physical Chemistry of Japan*, 30(2), 115-121.

Kley M., Kempter A., Boyko V. & Huber K. (2017). Silica polymerization from supersaturated dilute aqueous solutions in the presence of alkaline earth salts. *Langmuir*, 33(24), 6071-6083.

Kokhanenko P., Brown K. & Jermy M. (2016). Silica aquasols of incipient instability:

Synthesis growth kinetics and long term stability. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 493, 18-31.

Krauskopf K. B. (1956). Dissolution and precipitation of silica at low temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 10(1-2) 1-26.

Løken E. (2007). Use of multicriteria decision analysis methods for energy planning problems. *Renewable and sustainable energy reviews*, 11(7), 1584-1595.

Lafarge T. & Possolo A. (2015). NIST Uncertainty Machine—User’s Manual. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg.

Mahalanobis P. C. (1936). On the generalized distance in statistics. National Institute of Science of India.

Mahon W. A. J. (1966). Silica in hot water discharged from drillholes at Wairakei New Zealand. *New Zealand Jour. Sci*, 9, 135-144.

Makrides, A. C., Turner, M., & Slaughter, J. (1980). Condensation of silica from supersaturated silicic acid solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 73(2), 345-367.

Manning C. E. (1994). The solubility of quartz in H₂O in the lower crust and upper mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(22), 4831-4839.

Marshall W. L. (1980). Amorphous silica solubilities—III. Activity coefficient relations and predictions of solubility behavior in salt solutions 0–350 C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(7), 925-931.

Marshall W. L. & Warakowski J. M. (1980). Amorphous silica solubilities—II. Effect of aqueous salt solutions at 25 C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(7), 915-924.

Marshall W. L. & Chen C. T. A. (1982). Amorphous silica solubilities V. Predictions of solubility behavior in aqueous mixed electrolyte solutions to 300 C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(2), 289-291.

Marshall W. L. & Chen C. T. A. (1982). Amorphous silica solubilities—VI. Postulated sulfate-silicic acid solution complex. *Geochimica et cosmochimica acta*, 46(3), 367-370.

Mercado S., Bermejo, F., Hurtado R., Terrazas B., & Hernandez L. (1989). Scale incidence on production pipes of Cerro Prieto geothermal wells. *Geothermics*, 18(1-2), 225-232.

Milne N. A., O’Reilly T., Sanciolo P., Ostarcevic E., Beighton M. Taylor K. & Gray S. R. (2014). Chemistry of silica scale mitigation for RO desalination with reference to remote operations. *Water research*, 65, 107-133.

Mori U., Unami S., Osaka Y., Yanaze T., Yokoyama T., Tsukamoto K. & Ueda A. (2019). Observation of silica nanoparticle growth in saline geothermal brine from the Yamagawa geothermal power station Japan using dynamic light scattering. *Geothermics*, 82, 232-242.

Mroczek E. K., Graham D., & Bacon L. (2019). Removal of arsenic and silica from geothermal fluid by electrocoagulation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(4), 103232.

Naren G., Nishida I., Shimada Y., Tsuji Y., Bai S., Okaue Y. & Yokoyama T. (2011). Formation of a silicato complex of zinc in aqueous solution and its accelerating effect on the formation of silica scales in cooling water systems. *Journal of colloid and interface science*, 353(1), 331-334.

Newton R. C. & Manning C. E. (2000). Quartz solubility in H₂O-NaCl and H₂O-CO₂ solutions at deep crust-upper mantle pressures and temperatures: 2–15 kbar and 500–900 C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(17), 2993-3005.

Ngothai Y., Lane D., Kuncoro G., Yanagisawa N., Rose P. & Pring A. (2012). Effect of geothermal brine properties on silica scaling in enhanced geothermal systems. *GRC Transactions*, 36.

Nishida I., Okaue Y., & Yokoyama T. (2011). The inhibition abilities of multifunctional polyelectrolytes for silica scale formation in cooling water systems: role of the nonionic functional group. *Journal of colloid and interface science*, 360(1), 110-116.

Nizami M. (2016). Mathematical Modelling of Silica Scaling Deposition in Geothermal Wells. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 42, No. 1, p. 012013). IOP Publishing.

Ocampo-Diaz J. D. D., Valdez-Salaz B., Shorr M., Saucedo M. & Rosas-Gonzalez N. (2005). Review of corrosion and scaling problems in Cerro Prieto geothermal field over 31 years of commercial operations. In *Proceedings of World Geothermal Congress, International Geothermal Association (IGA), Antalya, Turkey* (pp. 1-5).

Pátzay G., Kármán F. H., & Póta G. (1945) Preliminary Investigations of Scaling and Corrosion Characteristics of High Enthalpy Geothermal Wells in Hungary.

Pambudi N. A., Itoi R., Jalilinasraby S. & Gürtürk M. (2018). Sustainability of geothermal power plant combined with thermodynamic and silica scaling model. *Geothermics*, 71, 108-117.

Pambudi N. A., Itoi R., Yamashiro R., Alam B. Y. C. S., Tusara L., Jalilinasraby S. & Khasani J. (2015). The behavior of silica in geothermal brine from Dieng geothermal power plant, Indonesia. *Geothermics*, 54, 109-114.

Pinti D. L., Castro M. C., López-Hernández A., Hernández M. A. H., Richard L., Hall C. M. & Rodríguez-Rodríguez M. H. (2019). Cerro Prieto geothermal field (Baja California, Mexico)—a fossil system? Insights from a noble gas study. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 371, 32-45.

Plyasunov A. V. (2012). Thermodynamics of Si (OH)₄ in the vapor phase of water: Henry's and vapor–liquid distribution constants, fugacity and cross virial coefficients. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 77, 215-231.

- Portillo M. T. E. & Plata J. A. S. (2008). P. CH. Mahalanobis y las aplicaciones de su distancia estadística. *CULCyT: Cultura Científica y Tecnológica*, 5(27), 13-20.
- Potapov V. V., Karpov G. A. & Podverbnyi V. M. (2002). Removal of silica from geothermal brine. *Theoretical foundations of chemical engineering*, 36(6), 589-595.
- Potapov, V. V. (2004). Physicochemical processes during precipitation of silica from geothermal brine. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 38(1), 72-80.
- Richardson C. K. & Holland H. D. (1979). Fluorite deposition in hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43(8), 1327-1335.
- Rimstidt J. D. & Barnes H. L. (1980). The kinetics of silica-water reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(11), 1683-1699.
- Rodgers K. A., Browne P. R. L., Buddle T. F., Cook K. L., Greatrex R. A., Hampton W. A. & Teece C. I. A. (2004). Silica phases in sinters and residues from geothermal fields of New Zealand. *Earth-Science Reviews*, 66(1-2), 1-61.
- Rorabacher D. B. (1991). Statistical treatment for rejection of deviant values: critical values of Dixon's "Q" parameter and related subrange ratios at the 95 % confidence level. *Analytical Chemistry*, 63(2), 139-146.
- Rothbaum H. P., Anderton B. H., Harrison R. F., Rohde A. G., & Slatter A. (1979). Effect of silica polymerisation and pH on geothermal scaling. *Geothermics*, 8(1), 1-20.
- Safari H. & Jamialahmadi M. (2014). Thermodynamics kinetics, and hydrodynamics of mixed salt precipitation in porous media: model development and parameter estimation. *Transport in porous media*, 101(3), 477-505.
- Salvi S., Pokrovski G. S. & Schott J. (1998). Experimental investigation of aluminum-silica aqueous complexing at 300 C. *Chemical Geology*, 151(1-4), 51-67.
- Sano Y. & Yamaguchi M. (2019). Preventing Silica Scale Formation Using Hydroxide Ions Generated by Water Electrolysis. *Membranes*, 9(11), 154.
- Santoyo Gutiérrez E. R. (1983). Simulación de Procesos Químicos en Sistemas Hidrotermales [Tesis de Licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México].
- Santoyo Gutiérrez, E. R., & Torres Alvarado, I. S. (2010). Escenario futuro de explotación de la energía geotérmica: hacia un desarrollo sustentable.
- Santoyo-Castelazo E. & Azapagic A. (2014). Sustainability assessment of energy systems: integrating environmental economic and social aspects. *Journal of Cleaner Production*, 80, 119-138.
- Santoyo-Castelazo E., Gujba H. & Azapagic A. (2011). Life cycle assessment of electricity generation in Mexico. *Energy*, 36(3), 1488-1499.

Sanz-Valero J., Casterá V. T., & Wanden-Berghe C. (2014). Estudio bibliométrico de la producción científica publicada por la Revista Panamericana de Salud Pública/Pan American Journal of Public Health en el período de 1997 a 2012. *Revista Panamericana de Salud Pública*, 35, 81-88.

Scuro S. R. (2004). Introduction to error theory. Visual Physics Laboratory, Texas A&M University College Station, TX, 77843

Setiawan F. A., Rahayuningsih E., Petrus H. T. B. M., Nurpratama M. I., & Perdana I. (2019). Kinetics of silica precipitation in geothermal brine with seeds addition: minimizing silica scaling in a cold re-injection system. *Geothermal Energy*, 7(1), 1-16.

Shibue Y. (1996) Empirical expressions of quartz solubility in H₂O, H₂O + CO₂ and H₂O + NaCl fluids; *Geochemical Journal*, 30:339-354.

Shimada, K., & Tarutani, T. (1979). Gel chromatographic study of the polymerization of silicic acid. *Journal of Chromatography A*, 168(2), 401-406.

Siever R. (1962). Silica solubility 0-200 C, and the diagenesis of siliceous sediments. *The Journal of Geology*, 70(2), 127-150.

Sinclair A. J. (1974). Selection of threshold values in geochemical data using probability graphs. *Journal of Geochemical Exploration*, 3(2), 129-149.

Sinclair A. J. (1976). Application of probability graphs in mineral exploration.

Spinthaki A. & Demadis K. D. (2020). Chemical methods for scaling control. In *Corrosion and Fouling Control in Desalination Industry* (pp. 307-342). Springer, Cham.

Spinthaki A., Kamaratou M., Skordalou G., Petratos G., Petrou I., Tramaux A. & Demadis K. D. (2021). Searching for a universal scale inhibitor: A multi-scale approach towards inhibitor efficiency. *Geothermics*, 89, 101954.

Spinthaki A., Petratos G., Matheis J., Hater W. & Demadis K. D. (2018). The precipitation of “magnesium silicate” under geothermal stresses. Formation and characterization. *Geothermics*, 74, 172-180.

Stanley C. R. & Sinclair A. J. (1987). Anomaly recognition for multi-element geochemical data—A background characterization approach. *Journal of Geochemical Exploration*, 29(1-3), 333-353.

Sugama T. & Gawlik K. (2002). Anti-silica fouling coatings in geothermal environments. *Materials Letters*, 57(3), 666-673.

Sugita H., Matsunaga I., Yamaguchi T., Kato K. & Ueda A. (2003). Silica removal performance of seed from geothermal fluids. *Geothermics*, 32(2), 171-185.

Sugita H., Matsunaga I., Yamaguchi T., Kato K. & Ueda A. (2003). Silica removal per-

formance of seed from geothermal fluids. *Geothermics* , 32(2), 171-185.

Sugita H., Matsunaga I., Yamaguchi T., Kato K. & Ueda A. (2003). Rendimiento de eliminación de sílice de semillas de fluidos geotérmicos. *Geotermia* , 32 (2), 171-185.

Sugita H., Bando Y. & Nakamura M. (1998). Removal of silica from geothermal brine by seeding method using silica gel. *Journal of chemical engineering of Japan*, 31(1), 150-152.

Sugita H., Kato K., Ueda A., Matsunaga I., Sakurai Y., Yasuda K. (1999). Field tests on silica removal from geothermal brines in Sumikawa and Onuma geothermal areas. *Journal of chemical engineering of Japan*, 32(5), 696-700.

Tamura R., Inoue H., Hanajima E., Ikeda R., Osaka Y., Yanaze T. & Ueda A. (2019). In situ observations of silica nanoparticle growth in geothermal brine at the Sumikawa geothermal station, Japan, by dynamic light scattering. *Geothermics*, 77, 304-312.

Taylor J. K. & Cihon C. (2004). *Statistical techniques for data analysis*. CRC Press.

Thompson J., Rahardianto A., Kim S., Bilal M., Breckenridge R. & Cohen Y. (2017). Real-time direct detection of silica scaling on RO membranes. *Journal of Membrane Science*, 528, 346-358.

Thorhallsson S. (2005). Common problems faced in geothermal generation and how to deal with them. In *Proceedings of the Workshop for Decision Makers on Geothermal Projects and Management* Naivasha.

Tobler D. J. & Benning L. G. (2013). In situ and time resolved nucleation and growth of silica nanoparticles forming under simulated geothermal conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 114, 156-168.

Torres Alvarado, I., & Santoyo Gutierrez, E. *Energy of our planet; La energia de nuestro planeta*. Mexico.

Tyl G., Bałdyga J., Bouaifi M. & Jasińska M. (2020). Population balance approach to model Ostwald ripening of silica using Gram–Charlier series expansion based closure. *Chemical Engineering Research and Design*, 159, 491-504.

Ueda A. ,Kato K., Mogi K., Mroczek E. & Thain I. A. (2003). Silica removal from Mokai, New Zealand geothermal brine by treatment with lime and a cationic precipitant. *Geothermics*, 32(1), 47-61.

Pambudi, N. A., Itoi, R., Yamashiro, R., Alam, B. Y. C. S., Tusara, L., Jalilinasrabad, S., Khasani, J. (2015). The behavior of silica in geothermal brine from Dieng geothermal power plant, Indonesia. *Geothermics*, 54, 109-114.

Van den Heuvel D. B., Gunnlaugsson E., Gunnarsson I., Stawski T. M., Peacock C. L. & Benning L. G. (2018). Understanding amorphous silica scaling under well-constrained conditions

inside geothermal pipelines. *Geothermics*, 76, 231-241.

Verma, M. P. (2000). Chemical thermodynamics of silica: a critique on its geothermometer. *Geothermics*, 29(3), 323-346.

Verma M. P. (2000). Revised quartz solubility temperature dependence equation along the water–vapor saturation curve. In *World Geothermal Congress, Kyushu-Tohoku, Japan* (pp. 1927-1932).

Verma M. P. (2015). Geothermometry in exploration and exploitation of geothermal system. *Energy Science and Technology. Volume 9. Geothermal and Ocean Energy*, 96-124.

Vielma T., Lassi U., & Salminen J. (2018). Precipitation of silica from zinc process solution. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 149(2), 313-321.

Von Hirtz P. (2016). Silica scale control in geothermal plants—Historical perspective and current technology. In *Geothermal Power Generation* (pp. 443-476). Woodhead Publishing.

Walther J. V. & Helgeson H. C. (1977). Calculation of the thermodynamic properties of aqueous silica and the solubility of quartz and its polymorphs at high pressures and temperatures. *Am. J. Sci.:(United States)*, 277(10).

Weres O., & Tsao L. (1981). Chemistry of silica in Cerro Prieto brines. *Geothermics*, 10(3-4), 255-276.

Weres O., Yee A. & Tsao L. (1982). Equations and type curves for predicting the polymerization of amorphous silica in geothermal brines. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 22(01), 9-16.

White N. C. & Hedenquist J. W. (1990). Epithermal environments and styles of mineralization: variations and their causes and guidelines for exploration. *Journal of Geochemical Exploration*, 36(1-3), 445-474.

Willmott C. J., Matsuura K., & Robeson S. M. (2009). Ambiguities inherent in sums-of-squares-based error statistics. *Atmospheric Environment*, 43(3), 749-752.

Wolff-Boenisch D. & Evans K. (2013). Geochemical modelling of petroleum well data from the Perth Basin. Implications for potential scaling during low enthalpy geothermal exploration from a hot sedimentary aquifer. *Applied geochemistry*, 37, 12-28.

Worley W. G., Tester J. W. & Grigsby C. O. (1996). Quartz dissolution kinetics from 100–200° C as a function of pH and ionic strength. *AIChE journal*, 42(12), 3442-3457.

Wray R. A. & Sauro F. (2017). An updated global review of solutional weathering processes and forms in quartz sandstones and quartzites. *Earth-Science Reviews*, 171, 520-557.

Yanagase T. & Suginochara Y. (1970). Studies on constitution of vitreous silicate by infrared absorption spectra. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 11(6), 400-403.

Yanaze T., Yoo S., Marumo K. & Ueda A. (2019). Prediction of permeability reduction due to silica scale deposition with a geochemical clogging model at Sumikawa Geothermal Power Plant. *Geothermics*, 79, 114-128.

Yanaze T., Yoo S., Marumo K. & Ueda A. (2019). Prediction of permeability reduction due to silica scale deposition with a geochemical clogging model at Sumikawa Geothermal Power Plant. *Geothermics*, 79, 114-128.

Yasuda K., Takahashi Y. & Asakura Y. (2014). Effect of ultrasonication on polymerization of silicic acid in geothermal water. *Japanese Journal of Applied Physics*, 53(7S), 07KE08.

Zarrouk S. J., Woodhurst B. C. & Morris C. (2014). Silica scaling in geothermal heat exchangers and its impact on pressure drop and performance: Wairakei binary plant New Zealand. *Geothermics*, 51, 445-459.

Zhang R., Zhang X. & Hu S. (2015). Dissolution kinetics of quartz in water at high temperatures across the critical state of water. *The Journal of Supercritical Fluids*, 100, 58-69.

Zolfagharroshan M. & Khamnehchi E. (2020). A rigorous approach to scale formation and deposition modelling in geothermal wellbores. *Geothermics*, 87, 101841.

Zuo Y., Qian Z., Garboczi E. J. & Ye G. (2018). Numerical simulation of the initial particle parking structure of cement/geopolymer paste and the dissolution of amorphous silica using real-shape particles. *Construction and Building Materials*, 185, 206-219.

Zuo Y., Qian Z., Garboczi E. J. & Ye G. (2018). Numerical simulation of the initial particle parking structure of cement/geopolymer paste and the dissolution of amorphous silica using real-shape particles. *Construction and Building Materials*, 185, 206-219.