



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES
ENERGÍA-GEOTERMIA**

**DESARROLLO DE EXPERIMENTOS DE INTERACCIÓN AGUA-ROCA Y
MODELACIÓN GEOQUIMIOMÉTRICA PARA EL ESTUDIO DE LA DISOLUCIÓN DE
FELDESPATOS ALCALINOS Y SUS IMPLICACIONES EN LA CALIBRACIÓN DEL
GEOTERMÓMETRO Na/K A BAJA Y MEDIANA TEMPERATURA**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERIA

PRESENTA:

DANIEL PÉREZ ZÁRATE

TUTORES PRINCIPALES:

Dr. EDGAR R. SANTOYO GUTIÉRREZ, IER-UNAM

[†]Dr. IGNACIO S. TORRES ALVARADO (Q.E.P.D.)

COMITÉ TUTORAL:

Dr. EDUARDO GONZÁLEZ PARTIDA	CENTRO DE GEOCIENCIAS;	(UNAM)
Dra. RUTH E. VILLANUEVA ESTRADA	INSTITUTO DE GEOFÍSICA ;	(UNAM)
Dr. PANDARINATH KAILASA	INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES;	(UNAM)
Dr. JESÚS MARTÍNEZ FRÍAS	INSTITUTO DE GEOCIENCIAS ;	(CSIC-UCM)

TEMIXCO, MORELOS, JUNIO 2014



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dr. EDUARDO GONZÁLEZ PARTIDA

SECRETARIO: Dr. EDGAR R. SANTOYO GUTIÉRREZ

VOCAL: Dra. RUTH E. VILLANUEVA ESTRADA

1^{er}. SUPLENTE: Dr. PANDARINATH KAILASA

2^{do}. SUPLENTE: Dr. JESÚS MARTÍNEZ FRÍAS

Lugar donde se realizó la tesis: Instituto de Energías Renovables

TUTOR DE TESIS:

Dr. Edgar R. Santoyo Gutiérrez

En memoria del Dr. Ignacio S. Torres Alvarado
(1964-2012)

Tutor, profesor y amigo

Esta tesis la dedico de manera muy especial al Dr. Ignacio Torres Alvarado (D.E.P.) por brindarme la oportunidad y confianza para emprender este proyecto durante mis estudios de posgrado.

En mi memoria quedará marcado el día en que conocí a *Nacho*, siempre amable, con una sonrisa que contagiaba, trabajador, un gran ser humano dispuesto a escuchar y discutir ideas para la realización del proyecto. Como profesor siempre buscó ser uno más entre los estudiantes; como tutor dispuesto a escuchar mis puntos de vista, permitiéndome ejercer mi vocación en un ambiente de libertad durante el desarrollo de la tesis, siempre manteniendo el respeto entre profesor y alumno durante las discusiones y como amigo dispuesto a compartir y convivir en todas las reuniones, incluso familiares.

Nacho, los comentarios, recomendaciones, consejos y las clases exprés de geología en cada viaje, las recordaré siempre con cariño. Me hubiera gustado que presenciaras el trabajo final para celebrar este triunfo con nosotros, sin embargo el tiempo no borrará tu recuerdo ni la huella que has dejado en nuestros corazones y ten presente que siempre estaré orgulloso de haber tenido como tutor a un gran amigo. Recorre tu nueva travesía tranquilo que nosotros seguiremos con nuestro propio camino.

Que Dios bendiga eternamente a tu familia y los colme de bendiciones, dicha, paz y éxito.

Gracias por todo *Nacho*.

Daniel Pérez Zárate

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a las instituciones que me brindaron la oportunidad de realizar mis estudios de doctorado, al Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), de forma especial al Instituto de Energías Renovables (UNAM campus Morelos) donde se desarrolló la tesis doctoral. Agradezco al Consejo de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la autorización de beca No. 32882 para el desarrollo de la tesis, a la Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la UNAM (DGAPA) por el financiamiento otorgado para la etapa final de la tesis mediante los proyectos PAPIIT- IN115611 titulado: Estudios teóricos y experimentales bajo condiciones de sistemas geotérmicos-Fase 1 y Fase 2, finalmente al Centro Mexicano de Innovación Tecnológica en Energía Geotérmica (CEMIE-Geo) por el apoyo otorgado para la terminación de la tesis mediante el proyecto P-09 titulado: Desarrollo y aplicación de nuevos métodos avanzados en geoquímica de fluidos y alteración hidrotermal para la exploración en sistemas geotérmicos.

En forma muy especial quiero manifestar mi más profundo agradecimiento al Dr. Edgar Santoyo Gutiérrez por apoyarme en el momento más difícil de mis estudios de posgrado, siempre estaré agradecido por mantener la continuidad del proyecto, a no desanimarme, aprender a superar los retos a pesar de las circunstancias, pero sobre todo por la confianza, la amistad y el apoyo que hizo posible concluir la tesis. Sus asesorías, comentarios, críticas y enseñanzas han hecho de mí un mejor profesionalista, siempre recordaré con cariño lo que he aprendido con usted. A la Dra. Ruth E. Villanueva Estrada agradezco el apoyo brindado durante mi estancia en la UNAM, D.F. Muchas gracias por el interés mostrado con sus comentarios, reseñas, críticas y sugerencias que me ayudaron a mejorar la tesis, pero sobre todo por la confianza y la amistad que siempre tuvo conmigo, gracias por los momentos compartidos que hicieron agradable mi estancia en su laboratorio. Al Dr. Pandarinath Kailasa agradezco sus comentarios y críticas que enriquecieron el trabajo de tesis pero sobre todo por su enorme amabilidad y amistad. Al Dr. Jesús Martínez Frías agradezco sus comentarios y puntos de vista durante las evaluaciones semestrales que enriquecieron la tesis pero principalmente por su amabilidad y atención a pesar de la distancia y finalmente al Dr. Eduardo González Partida agradezco su interés, confianza y amabilidad al formar parte del comité tutorial durante la etapa final del proyecto.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a todas las personas que amablemente me apoyaron durante el desarrollo experimental de la tesis, de forma muy especial a la M.C. Mirna Guevara por apoyarme en el momento más difícil de mis estudios, sus consejos, comentarios y sobre todo su amistad me impulsaron a seguir adelante a pesar de las circunstancias, agradezco también su apoyo durante la solicitud de los reactivos y equipos de laboratorio que permitieron la realización de los experimentos de interacción agua-roca sin contratiempos en el laboratorio. Al Arq. Francisco Javier Rojas por su amabilidad y consideración durante el mantenimiento de las instalaciones eléctricas del laboratorio el cual permitió realizar los experimentos por tiempos de reacción prolongados, al Dr. Víctor Gómez por la asistencia del equipo para la calibración del termopar del reactor, a la M.C. María Luisa Ramón por los análisis mineralógicos de las rocas mediante difracción de rayos X. Al L.Q. Carlos Dayan Rodríguez y Q.F.B. Jazmín Rentería por su apoyo y asesoría durante los análisis químicos de los fluidos por cromatografía iónica. También agradezco a Cristina Brito, Lourdes Araujo Carranza y Sara Gómez Ortiz por su amabilidad y asistencia brindada durante todos los trámites realizados durante mi estancia en el IER-UNAM. Gracias a mis compañeros por su amistad durante mis estudios de doctorado: Alfredo Ordeñana, Alejandra Álvarez, Michel Rivero, Mario Barrera, José Nuñez, Efraín Gómez, Erika Almiduris, Christian Guadalupe García, Bassam Ali, Sanjeet Verma, Orlando Espinoza, Jorge Wong, Fernando Guerrero, entre otros.

En forma muy especial agradezco a mis padres quienes siempre me han apoyado de forma incondicional, a mi novia Fátima Martínez quien ha sido mi fortaleza en los tiempos difíciles, a mis abuelos quienes me inspiraron a seguir adelante y a mis amigos María del Carmen, Aracely y Tomás que me recibieron en su casa como parte de la familia.

M.I. Daniel Pérez Zárate

Con cariño para:

Mis Padres:

Alba C. Zárate y Albino A. Pérez

Mi Novia:

Fátima B. Martínez

Mis Hermanos:

Magdalena y Manuel

Mis Sobrinos:

Karla, Adriana, Ximena,
Marcos, Sofía

y Familia cercana

quienes han formado parte importante a lo largo de mi vida y me han impulsado a seguir adelante.

CONTENIDO	Página
ÍNDICE DE TABLAS	<i>i</i>
ÍNDICE DE FIGURAS	<i>iv</i>
RESUMEN	<i>vii</i>
ABSTRACT	<i>ix</i>
INTRODUCCIÓN	-1-
CAPITULO 1: ENERGÍA GEOTÉRMICA	-9-
1.1 Generalidades	-9-
1.2 Situación actual de la geotermia en el mundo	-12-
1.2.1. Generación de electricidad	-12-
1.2.2. Usos directos	-15-
1.2.3. Pronóstico mundial a largo plazo	-17-
1.3 Situación actual de la geotermia en México	-18-
1.3.1. Campos geotérmicos	-18-
1.3.1.1. Cerro Prieto	-19-
1.3.1.2. Los Azufres	-20-
1.3.1.3. Los Humeros	-21-
1.3.1.4. Las Tres Vírgenes	-23-
1.3.1.5. Cerritos Colorados	-24-
1.3.1.6. Otras zonas promisorias con recursos geotérmicos hidrotermales	-24-
1.3.2. Usos directos	-26-
1.3.3. Potencial geotérmico mexicano	-27-
1.4 Conclusiones del capítulo	-34-
CAPITULO 2: REVISIÓN Y ANÁLISIS DE LITERATURA EN EL ESTADO DEL ARTE	-37-
2.1. Introducción	-37-
2.2. Generalidades	-37-
2.2.1. Estudios cinéticos y termodinámicos	-38-
2.2.1.1. Mecanismos de reacción y estequiometría de disolución	-40-
2.2.1.2. Teoría del estado de transición	-41-
2.3. Revisión y análisis	-42-
2.3.1. Metodologías aplicadas en experimentos de interacción agua-roca	-46-
2.3.1.1. Preparación de la fase sólida	-46-
2.3.1.2. Preparación de la fase líquida	-49-
2.3.2. Desarrollo de sistemas experimentales	-50-
2.3.3. Recolecta de productos	-55-
2.3.3.1. Separación y análisis de la fase sólida	-56-
2.3.3.2. Separación de la fase líquida	-58-
2.3.4. Factores que controlan la interacción agua-roca	-60-

2.3.4.1. Temperatura	-60-
2.3.4.2. Composición química inicial	-61-
2.3.4.3. Relación agua/roca	-65-
2.3.4.4. Área de superficie	-65-
2.3.4.5. Tiempo de reacción	-66-
2.3.5. Fuentes de error involucrados en los experimentos agua-roca	-67-
2.3.6. Modelado geoquímico	-69-
2.4. Importancia y aplicación de los estudios experimentales de interacción agua-roca	-71-
2.4.1. Aplicaciones generales	-71-
2.4.2. Cinética de minerales	-71-
2.4.3. Estudios de desperdicios nucleares	-72-
2.4.4. Absorción de CO ₂	-72-
2.4.5. Industria geotérmica	-73-
2.5. Conclusiones del capítulo	-76-
CAPITULO 3: DESARROLLO DE EXPERIMENTOS AGUA-ROCA Y MODELADO GEOQUÍMICO PARA EL ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN DE ROCAS VOLCÁNICAS CON AGUA DESIONIZADA A BAJA Y MEDIANA TEMPERATURA	-79-
3.1 Introducción	-79-
3.2 Desarrollo Experimental	-80-
3.2.1 Metodología	-80-
3.2.2 Tratamiento estadístico de los datos experimentales	-80-
3.2.3 Recolecta de muestras iniciales	-83-
3.2.3.1 Selección de roca y tratamiento de la muestra	-83-
3.2.3.2 Selección del fluido y tratamiento de la muestra	-86-
3.2.4 Sistema experimental	-86-
3.2.4.1 Descripción del equipo	-86-
3.2.4.2 Calibración y optimización de variables de control	-89-
3.2.4.3 Preparación y armado de los sistemas experimentales	-89-
a) Metodología geoquimiométrica	-90-
b) Preparación de blancos	-90-
3.2.4.4 Muestreo de productos y balance de masa	-91-
3.3 Análisis de parámetros fisicoquímicos	-92-
3.3.1 Determinación de pH	-92-
3.3.2 Determinación de conductividad eléctrica	-93-
3.4 Análisis químicos y geoquímicos de productos	-93-
3.4.1 Análisis de bicarbonatos	-93-
3.4.2 Análisis de aniones	-93-
3.4.3 Análisis de cationes	-93-
3.4.4 Análisis geoquímicos de las rocas	-94-
3.4.5 Análisis mineralógico de las rocas	-94-
3.5 Modelado geoquímico	-94-

3.6 Resultados y discusión	-95-
3.6.1 Estimación de la relación agua/roca y balance de masa	-95-
3.6.2 Comportamiento de elementos en los productos recolectados	-107-
3.6.2.1 Experimentos realizados a 23 °C	-107-
3.6.2.2 Experimentos realizados a 90 °C	-116-
3.6.2.3 Experimentos realizados a 150 °C	-120-
3.6.3 Alteración de rocas	-125-
3.6.3.1 Mineralogía y morfología de cristales	-125-
3.6.4 Diagramas de actividad y trayectorias de reacción	-129-
3.6.4.1 Basalto-agua desionizada	-129-
3.6.4.2 Dacita-agua desionizada	-131-
3.6.4.3 Comportamiento de la sílice	-133-
3.6.5 Mecanismos de reacción	-134-
3.7 Conclusiones del capítulo	-138-
CAPITULO 4: NUEVA METODOLOGÍA GEOQUIMIOMÉTRICA PARA PREDECIR LA COMPOSICIÓN QUÍMICA Y EL TIEMPO DE REACCIÓN EN EXPERIMENTOS AGUA-ROCA BAJO CONDICIONES DE ESTADO CUASI-ESTABLE	-143-
4.1 Introducción	-143-
4.2 Desarrollo numérico	-144-
4.2.1 Metodología general	-144-
4.2.2 Creación de una base de datos mundial	-146-
4.2.3 Desarrollo de nuevos métodos geoquimiométricos	-147-
4.2.3.1 Evaluación de la cinética entre la relación $\log(Na/K)$ y el tiempo de reacción	-148-
4.2.3.2 Método racional polinomial	-150-
4.2.3.3 Método por transformación logarítmica	-151-
4.2.4 Validación de métodos	-153-
4.3 Predicción de la composición química del fluido bajo condiciones teóricas de equilibrio mediante geotermómetros de Na-K	-153-
4.4 Estimación del tiempo de reacción en experimentos agua-roca	-156-
4.5 Resultados y discusión	-156-
4.5.1 Análisis del comportamiento cinético de los experimentos seleccionados	-156-
4.5.2 Métodos geoquimiométricos desarrollados	-158-
4.5.3 Validación de métodos	-163-
4.5.4 Composición química del fluido más probable bajo condiciones teóricas de equilibrio y estimación del tiempo de reacción.	-166-
4.5.5 Aplicación de los métodos desarrollados en nuevos datos experimentales	-169-
4.6 Conclusiones del capítulo	-172-

CONCLUSIONES FINALES	-175-
RECOMENDACIONES Y TRABAJO FUTURO	-178-
BIBLIOGRAFÍA	-181-
ANEXOS	-205-
Anexo 1: Instalación y calibración del reactor Parr® 4520 tipo batch	-207-
Anexo 2: Métodos analíticos para la determinación de parámetros fisicoquímicos	-217-
Anexo 3: Métodos analíticos para la determinación de componentes disueltos y minerales	-235-
Anexo 4: Productividad académica obtenida de la tesis	-280-

ÍNDICE DE TABLAS		Página
Capítulo 1		
Tabla 1.1.	Evolución de la capacidad geotermoeléctrica instalada en el mundo entre el periodo de 1950- 2010 y el esperado para el año 2015.	-13-
Tabla 1.2.	Plantas geotermoeléctricas en operación, capacidad instalada y generación de electricidad por año de los cinco primeros países con mayor producción de energía utilizando recursos geotérmicos en el mundo.	-15-
Tabla 1.3.	Principales países con mayor uso directo de energía geotérmica a nivel mundial durante el año 2010.	-16-
Tabla 1.4.	Zonas geotérmicas detectadas en la República Mexicana con recursos geotérmicos hidrotermales y temperaturas de fondo calculadas.	-25-
Tabla 1.5.	Principales estimaciones del potencial geotérmico mexicano a partir de recursos de tipo hidrotermal.	-30-
Tabla 1.6.	Potencial geotérmico estimado en 20 zonas geotérmicas detectadas en la República Mexicana.	-31-
Capítulo 2		
Tabla 2.1.	Resumen de las condiciones iniciales de los experimentos de interacción <i>W/R</i> analizados.	-43-
Tabla 2.2.	Fases secundarias identificadas en experimentos de disolución de rocas ígneas en agua destilada y desionizada.	-58-
Tabla 2.3.	Fases secundarias identificadas en experimentos de disolución de rocas ígneas con agua de mar.	-64-
Capítulo 3		
Tabla 3.1.	Condiciones experimentales para la realización de los experimentos.	-80-
Tabla 3.2.	Composición química y mineralógica normativa de las rocas iniciales utilizadas en los experimentos.	-84-
Tabla 3.3.	Parámetros de tendencia central y dispersión obtenidos durante la preparación de los sistemas agua-basalto a temperatura ambiente.	-95-
Tabla 3.4.	Masa de roca, masa de fluido y relación <i>W/R</i> calculada para los sistemas experimentales agua-basalto a temperatura ambiente.	-96-
Tabla 3.5.	Parámetros de tendencia central y dispersión obtenidos durante la preparación de los sistemas agua-dacita a temperatura ambiente.	-96-
Tabla 3.6.	Masa de roca, masa de fluido y relación <i>W/R</i> calculada para los sistemas experimentales agua-dacita a temperatura ambiente.	-97-

Tabla 3.7.	Parámetros de tendencia central y dispersión obtenidos durante la preparación de los sistemas agua-basalto a 90°C.	-98-
Tabla 3.8.	Parámetros de tendencia central y dispersión obtenidos durante la preparación de los sistemas agua-dacita a 90°C.	-99-
Tabla 3.9.	Masa de roca, masa de fluido y relación W/R calculada para los sistemas experimentales agua-basalto a 90°C.	-99-
Tabla 3.10.	Masa de roca, masa de fluido y relación W/R calculada para los sistemas experimentales agua-dacita a 90°C.	-100-
Tabla 3.11.	Parámetros de tendencia central, dispersión, masa de roca, masa de fluido y relación W/R obtenidos durante la preparación de los sistemas agua-basalto a 150°C.	-100-
Tabla 3.12.	Tiempo de reacción, masa de roca, masa de fluido, relación W/R y temperatura experimental obtenida en los sistemas agua-basalto a temperatura ambiente.	-101-
Tabla 3.13.	Porcentaje de fluido perdido durante la interacción agua-basalto a temperatura ambiente.	-102-
Tabla 3.14.	Tiempo de reacción, masa de roca, masa de fluido, relación W/R y temperatura experimental obtenida en los sistemas agua-dacita a temperatura ambiente.	-102-
Tabla 3.15.	Porcentaje de fluido perdido en los sistemas agua-dacita a temperatura ambiente.	-103-
Tabla 3.16.	Tiempo de reacción, masa de roca, masa de fluido, relación W/R y temperatura experimental obtenida en los sistemas agua-basalto a 90°C.	-104-
Tabla 3.17.	Porcentaje de fluido perdido en los sistemas agua-basalto a 90°C.	-105-
Tabla 3.18.	Tiempo de reacción, masa de roca, masa de fluido, relación W/R y temperatura experimental obtenida en los sistemas agua-dacita a 90°C.	-105-
Tabla 3.19.	Porcentaje de fluido perdido en los sistemas agua-dacita a 90°C.	-106-
Tabla 3.20.	Masa de roca, masa de fluido, relación W/R , temperatura y presión obtenida en los sistemas agua-basalto a 150 ° C.	-106-
Tabla 3.21.	Porcentaje de fluido perdido en los sistemas agua-basalto a 150°C.	-107-
Tabla 3.22.	Composición química del fluido recolectado de la interacción basalto-agua a 23.8±0.5 °C.	-109-
Tabla 3.23.	Composición química del fluido recolectado de la interacción dacita-agua a 23.8±0.5 °C.	-109-

Tabla 3.24.	Análisis geoquímico de las rocas recolectadas durante la interacción experimental con agua desionizada a 23.8 ± 0.5 °C.	-114-
Tabla 3.25.	Resultados del análisis mineralógico por XRD.	-114-
Tabla 3.26.	Composición química del fluido recolectado de la interacción basalto-agua a 90.0 ± 0.2 °C.	-117-
Tabla 3.27.	Composición química del fluido recolectado de la interacción dacita-agua a 90.0 ± 0.2 °C.	-117-
Tabla 3.28.	Análisis geoquímico de las rocas recolectadas en la interacción con agua desionizada a 90.0 ± 0.2 °C	-118-
Tabla 3.29.	Análisis geoquímico de las rocas recolectadas en la interacción con agua desionizada a 90.0 ± 0.2 °C	-118-
Tabla 3.30.	Composición química del fluido recolectado de la interacción basalto-agua a 150.4 ± 2.3 °C.	-121-
Tabla 3.31.	Análisis geoquímico de las rocas recolectadas en la interacción con agua desionizada a 150.4 ± 2.3 °C	-121-

Capítulo 4

Tabla 4.1.	Geotermómetros de Na-K usados para el cálculo del $\log(Na/K)_{GEO}$ mediante la composición química del fluido de los experimentos seleccionados.	-155-
Tabla 4.2.	Resultados obtenidos con el método <i>MRP</i> aplicado en las series de datos reportados de experimentos.	-160-
Tabla 4.3.	Resultados obtenidos con el método <i>MTL</i> aplicado en las series de datos reportados de experimentos.	-160-
Tabla 4.4.	Análisis comparativo entre los resultados de los métodos con los valores teóricos esperados de $\log(Na/K)_{GEO}$.	-167-
Tabla 4.5.	Resultados para la estimación del $\log(Na/K)_{RPM}$ estimado por el método <i>MRP</i> para las muestras recolectadas en los nuevos experimentos.	-170-
Tabla 4.6.	Resultados para la estimación del $\log(Na/K)_{RPM}$ estimado por el método <i>MTL</i> para las muestras recolectadas en los nuevos experimentos.	-170-

ÍNDICE DE FIGURAS		Página
Capítulo 1		
Fig. 1.1.	Esquema de un sistema hidrotermal geotérmico.	-10-
Fig. 1.2.	Porcentajes de crecimiento de la capacidad geotermoeléctrica instalada en el mundo por periodos de 5 años y el esperado para el año 2015.	-13-
Fig. 1.3.	Capacidad instalada para usos directos de la energía geotérmica y su utilización anual durante el periodo de 1995-2010.	-15-
Fig. 1.4.	Comparación de los usos directos utilizados alrededor del mundo en TJ/año en el periodo 1995- 2010.	-17-
Fig. 1.5.	Campos geotérmicos en la República Mexicana.	-19-
Fig. 1.6.	Manifestaciones geotérmicas de mediana temperatura identificadas en la República Mexicana.	-27-
Fig. 1.7.	Zonas identificadas con flujos de calor anómalos en territorio nacional utilizando el método del geotermómetro de sílice y el método de la relación isotópica de He.	-32-
Capítulo 2		
Fig. 2.1.	Esquema general de la metodología aplicada para realizar experimentos de interacción agua-roca en laboratorio.	-47-
Fig. 2.2.	Reactores aplicados para la realización de experimentos de interacción agua-roca en los trabajos revisados.	-52-
Fig. 2.3.	Metodología general para la recolecta de los productos formados en experimentos de interacción agua-roca.	-56-
Fig. 2.4.	Comparación analítica entre los valores de $\log(\text{Na}/\text{K})$ obtenida de experimentos agua-roca con geotermómetros de Na/K seleccionados.	-75-
Capítulo 3		
Fig. 3.1.	Metodología general aplicada para el desarrollo de los experimentos realizados a temperatura ambiente, 90° y 150 °C con un tiempo máximo de reacción de 24 meses.	-81-
Fig. 3.2.	Diagrama de flujo para el tratamiento estadístico de los datos experimentales	-82-
Fig. 3.3.	Clasificación TAS de las rocas seleccionadas para los experimentos.	-85-
Fig. 3.4.	Triturado, cribado y limpieza de los granos de roca	-85-

Fig. 3.5.	Sistemas experimentales usados en los experimentos a baja temperatura.	-87-
Fig. 3.6.	Sistema experimental utilizado para la realización de los experimentos a 150 °C.	-88-
Fig. 3.7.	Configuración del reactor Parr® 4520.	-88-
Fig. 3.8.	Proceso de muestreo.	-92-
Fig. 3.9.	Evolución del pH, conductividad eléctrica y contenido de bicarbonato de los fluidos experimentales recolectados a 23.8±0.5 °C y 90±0.2 °C.	-110-
Fig. 3.10.	Evolución de cationes mayores de los fluidos experimentales recolectados a 23.8±0.5 °C y 90±0.2 °C.	-111-
Fig. 3.11.	Evolución de aniones de los fluidos experimentales recolectados a 23.8±0.5 °C y 90±0.2 °C.	-113-
Fig. 3.12.	Evolución del pH, conductividad eléctrica (λ) y contenido de bicarbonato de los fluido experimentales recolectados a 150.4±2.3°C.	-118-
Fig. 3.13.	Evolución de cationes mayores de los fluidos experimentales recolectados a 150.4±2.3°C.	-123-
Fig. 3.14.	Evolución de aniones de los fluidos experimentales recolectados a 150.4±2.3°C.	-124-
Fig. 3.15.	Imágenes SEM obtenidas del basalto alterado experimentalmente a 90.0±0.2 °C y una relación agua/roca de 5:1 después de 6 y 9 meses de reacción..	-126-
Fig. 3.16.	Imágenes SEM obtenidas del basalto alterado experimentalmente a 150.4±2.3 °C, 57.0±5.0 psi y una relación agua/roca de 5:1 después de 1 mes de reacción.	-127-
Fig. 3.17.	Diagramas de actividades para la interacción basalto-agua desionizada a 23.8, 90 y 150 °C.	-130-
Fig. 3.18.	Diagramas de actividades para la interacción dacita-agua desionizada a 23.8 y 90 °C.	-132-
Fig. 3.19.	Solubilidades de diversas formas de sílice comparadas con las actividades de las soluciones experimentales.	-134-
Fig. 3.20.	Diagrama de Piper para la clasificación química de las soluciones producidas por los experimentos de interacción agua-roca.	-135-

Capítulo 4

- Fig. 4.1.** Metodología general desarrollada para la estimación del tiempo de reacción (θ) requerido para alcanzar condiciones de estado cuasi-estable en experimentos de interacción agua-roca. -145-
- Fig. 4.2.** Diagrama de flujo utilizado para el desarrollo de los nuevos métodos geoquimiométricos y para la estimación del tiempo de reacción en experimentos de interacción agua-roca. -149-
- Fig. 4.3.** Tendencias cinéticas de las series de datos provenientes de experimentos de interacción agua-roca. -157-
- Fig. 4.4.** Comparación entre los valores de $\log(Na/K)$ reportados con los valores estimados por los métodos geoquimiométricos. -161-
- Fig. 4.5.** Comparación de residuales de la serie de datos reportadas por Sonney y Mountan (2013) para la identificación de valores desviados. -162-
- Fig. 4.6.** Validación del método *MRP* usando los resultados reportados por Savage *et al.* (1993). -164-
- Fig. 4.7.** Validación del método *MTL* usando los resultados reportados por Savage *et al.* (1993). -165-
- Fig. 4.8.** Comparación de valores del $\log(Na/K)$ estimados por los métodos geoquimiométricos. -171-

Resumen

En los sistemas geotérmicos la formación de minerales secundarios y la composición química de fluidos dependen de extensos procesos de interacción agua-roca. Los estudios realizados en laboratorios ofrecen la oportunidad de simular una variedad de condiciones geotérmicas, especialmente para evaluar y cuantificar las velocidades cinéticas de reacción durante la interacción agua-roca. Es bien conocido que las velocidades de reacción de los minerales decrecen con el tiempo hasta alcanzar condiciones de estado estable. Sin embargo, las condiciones de verdadera estabilidad son difíciles de lograr en laboratorio debido a que son necesarios tiempos de reacción largos. Los costos de experimentación y problemas de reproducibilidad pueden ser resueltos cuando el tiempo de reacción necesario para alcanzar condiciones de estado cuasi-estable en dichos experimentos es determinado con alto grado de exactitud y precisión.

En el presente trabajo de investigación, experimentos de interacción agua-roca y modelos geoquimiométricos (basados en la aplicación de métodos racionales polinomiales y de transformación logarítmica) fueron desarrollados para evaluar el comportamiento cinético de la disolución de rocas volcánicas bajo condiciones geotérmicas de baja y mediana temperatura. Muestras trituradas de basalto y dacita (con tamaño de grano entre 500-1000 μm) fueron colocadas en reactores batch con agua desionizada a temperatura de 23, 90 y 150 °C usando una relación W/R de 5:1. El comportamiento de la relación Na/K y los cambios de los minerales fueron evaluados por un periodo de 24 meses. Los datos experimentales fueron optimizados con herramientas estadísticas sofisticadas (geoquimiometría) para reproducir el comportamiento cinético de las reacciones agua-roca con alto grado de exactitud y precisión. Las concentraciones de elementos mayores disueltos en el fluido (principalmente Na/K) fueron usados para estimar el tiempo de reacción más probable para lograr condiciones de estado cuasi-estable.

Los modelos geoquimiométricos fueron aplicados para predecir el tiempo de reacción óptimo y requerido para alcanzar condiciones de estado cuasi-estable en los experimentos. Dichos modelos fueron calibrados y validados con datos experimentales reportados en literatura. Valores del $\log(\text{Na}/\text{K})$ y los tiempos de reacción en condiciones de estado cuasi-estable fueron estimados usando modelos racionales polinomiales (*MRP*) y de transformación logarítmica (*MTL*). Los resultados numéricos fueron entonces comparados con los valores inferidos por geotermómetros de Na-K, los cuales asumen condiciones teóricas de equilibrio.

Palabras clave: experimentos de interacción agua-roca, geoquimiometría, geotermómetro de Na-K, cinética de rocas volcánicas, modelos polinomial racional, modelo de transformación logarítmica.

Abstract

The mineral assemblage and fluid chemistry in geothermal systems depend on the extent of water-rock interaction processes. Laboratory experiments offer the opportunity to emulate a variety of geothermal conditions, and especially to assess and quantify the kinetic rates of water-rock reaction. Reaction rates of minerals decrease with time and therefore true steady-state conditions are very difficult to reach because long experimentation times are actually needed. Processing costs and problems of reproducibility can be resolved when the time necessary to approach a quasi-steady state in such water-rock interaction experiments is determined with precision and accuracy.

In the present investigation, water-rock experiments using volcanic rock samples and geochemometrics modelling (based on the application of rational polynomial and logarithmic transformation regression models) have been conducted for the study the kinetic behaviour of volcanic rock dissolution under geothermal conditions. Crushed samples of basalt and dacite rocks (500-1000 μm grain size) were reacted in a batch reactor with deionized water at a temperature of 23, 90, and 150 $^{\circ}\text{C}$ (W/R ratio of 5). The kinetic behaviour of Na/K and the changes of minerals were monitored for a period of nearly 24 months. Experimental data was optimized with sophisticated statistical tools (geochemometrics) to reproduce the kinetic behavior of the water-rock reactions with high accuracy and precision. The concentrations of dissolved elements, mainly the Na/K ratios, were used for estimating the most probable quasi-steady state conditions of these experiments.

Geochemometrics methods were applied to predict reliably the optimum reaction times required to achieve quasi-steady state conditions in the water-rock experiments. Such methods were calibrated and validated with experimental data reported in the literature. The $\log(\text{Na}/\text{K})$ values and reaction times at quasi-steady state conditions were estimated by using rational polynomial (*RPM*) and logarithmic transformation (*LTM*) regression models. Such numerical results were compared against those values inferred from well-known Na-K geothermometers, which theoretically assume deep equilibrium conditions.

Keywords: water-rock experiments, geochemometrics, Na-K geothermometer, volcanic rock kinetic, rational polynomial models, Log-Transformation model.

Introducción

Generalidades.

La energía geotérmica es el calor natural almacenado y accesible en el interior de la corteza terrestre cuyo origen está relacionado con los procesos físicoquímicos en el interior de la Tierra (Mock *et al.*, 1997; Babier, 2002). Entre los usos más comunes de esta energía se encuentra la generación de electricidad, el acondicionamiento de viviendas por el uso de bombas de calor geotérmicas y la recreación (balneología y ecoturismo; Lund *et al.*, 2010), entre otras aplicaciones (Mburu y Kinyanjui 2011; Bayrakci y Kocar, 2012; Nakomcic-Smaragdakis *et al.*, 2012; Cocchi *et al.*, 2013; Kang *et al.*, 2013; Kostoglou *et al.*, 2013). Los recursos geotérmicos presentan el mayor potencial técnico entre todas las fuentes de energías renovables debido a su actual madurez tecnológica, sustentabilidad energética y costo competitivo (Lenzen, 2010). En el año 2010, la capacidad total de generación instalada alrededor del mundo fue de 10,898 MW (Santoyo y Torres-Alvarado, 2010; Bertani, 2012), sin embargo debido al número de plantas geotermoeléctricas bajo construcción y planificadas en diferentes países alrededor de mundo se pronostican una capacidad total de generación de 19,800 MW para el año 2015 (Bertani, 2012; Chamorro *et al.*, 2012). Otras estimaciones más optimistas exponen una creciente y rápida expansión de la explotación de energía geotérmica en 18 regiones del mundo generando un pronóstico de 1,200 TWh/año para el año 2050 (Bayod-Rújula, 2009; Ostergaard, 2009; Lenzen, 2010; Bertani, 2012).

A la fecha, México ocupa el cuarto lugar a nivel mundial en utilizar la energía geotérmica para la producción de electricidad con una capacidad instalada de 958 MW (Chamorro *et al.*, 2012; Bertani, 2012). Existen cuatro campos geotérmicos en operación para la producción de electricidad: Cerro Prieto, Los Azufres, Los Humeros y Las Tres Vírgenes, y un campo en desarrollo: Cerritos Colorados (Gutiérrez-Negrín, 2012). Hasta el momento se han localizado 20 zonas hidrotermales distribuidas en todo el territorio nacional (Hiriart *et al.*, 2011; Gutiérrez-Negrín, 2012): 15 zonas con temperaturas de fondo ≥ 190 °C que pueden ser explotadas instalando plantas de condensado y 5 zonas hidrotermales con temperaturas de fondo estimadas entre 150 y 190 °C que pueden ser explotadas instalando plantas de ciclo binario.

El amplio estudio y entendimiento de los sistemas hidrotermales convectivos han permitido la explotación comercial de la energía geotérmica para la generación de electricidad (Santoyo y Torres-Alvarado, 2010). Estos sistemas están constituidos principalmente por cuatro elementos (Barbier, 2002; Arnórsson *et al.*, 2006): (1) una fuente primaria de calor, que puede ser una cámara magmática o por decaimiento radiactivo, (2) un yacimiento o reservorio de calor, formado de rocas permeables que interaccionan con el fluido geotérmico, (3) una cobertura impermeable sobre el yacimiento que impide la pérdida de calor por el escape de fluidos hacia la superficie y (4) una zona de recarga que permita la reinyección del fluido en el reservorio.

La estimación más confiable de la temperatura del reservorio en un sistema hidrotermal convectivo ha sido uno de los problemas mineralógicos y químicos más relevantes en el desarrollo de la industria e investigación geotérmica (Verma, 2002; Birkle *et al.*, 2009; Oerter *et al.*, 2010; Arango-Galván *et al.*, 2011; Pandarinath, 2011; Spycher *et al.*, 2011; Shevenell *et al.*, 2011; Guo y Wang, 2012; Özen *et al.*, 2012). Entre las herramientas desarrolladas para determinar esta temperatura se han propuesto diversos geotermómetros de soluto fundamentados en la dependencia de los procesos de interacción agua-roca con la temperatura del reservorio bajo principios termodinámicos de equilibrio químico (Santoyo y Verma, 1993; Verma y Santoyo, 1997; Verma *et al.*, 2008; Díaz-González *et al.*, 2008; Santoyo y Díaz-González, 2010; Verma y Díaz-González, 2012). La aplicación de estas herramientas ha permitido reducir considerablemente los costos de la exploración geotérmica (Reed y Mariner, 2007; Porowski y Dowgiallo, 2008; Adam y Jan, 2009; Santoyo y Díaz-González, 2010, Kamel, 2012). Los geotermómetros de soluto más utilizados en exploración y explotación geotérmica han sido (Verma; 2002; Verma *et al.*, 2008): (i) el geotermómetro de cuarzo (SiO_2), (ii) el geotermómetro de sodio-potasio (Na/K) y (iii) el geotermómetro de sodio-potasio-calcio (Na-K-Ca). En teoría, aplicar estos tres geotermómetros al mismo fluido geotérmico debería generar temperaturas cercanas unas con las otras. Sin embargo, la buena aplicabilidad de estos geotermómetros puede estar afectada por la pérdida de vapor (Verma, 2000), el intercambio iónico de minerales arcillosos (Benjamin *et al.* 1983), la mezcla con fluidos de baja temperatura (Pope *et al.*, 1987), la ausencia de equilibrio químico en el reservorio (Verma *et al.*, 2008; Pandarinath, 2011) y la exactitud de los análisis químicos (Verma y Díaz González, 2012).

El geotermómetro de Na/K, el cual está fundamentado en la ecuación de Van' Hoff (Fournier, 1979), indica que las concentraciones de Na y K en el fluido varían en función de la temperatura, debido a un proceso de intercambio iónico entre el fluido y los minerales dentro del reservorio geotérmico. Más aún la relación de actividad Na/K está controlada por un equilibrio químico y termodinámico entre el fluido y los minerales feldespatos alcalinos (Fournier, 1979; Alekseyev, 1997). Desde su desarrollo original, muchas calibraciones han sido propuestas usando diferentes bases de datos hidrogeoquímicas (Verma y Santoyo, 1997; Can, 2002; Díaz-González *et al.*, 2008) junto con técnicas geoquimiométricas avanzadas (Santoyo y Díaz-González, 2010; Verma y Díaz-González, 2012), y solo dos calibraciones termodinámicas han sido propuestas hasta ahora (Giggenbach, 1988; Arnórsson, 2000). No obstante algunos autores señalan que el geotermómetro Na/K puede sobreestimar la temperatura en sistemas geotérmicos de baja temperatura ($T < 150^{\circ}\text{C}$) debido a la falta de datos confiables utilizados para la calibración del geotermómetro por debajo de los 200°C (Díaz-González *et al.*, 2008, Santoyo y Díaz-González, 2010). Una posible solución para abordar este problema es la realización de experimentos controlados de interacción agua-roca en laboratorio bajo condiciones de sistemas geotérmicos.

Los estudios experimentales de interacción agua-roca (*W/R*) ofrecen la oportunidad de emular una gran variedad de condiciones geotérmica, especialmente para evaluar y cuantificar diferentes parámetros cinéticos (Yadav, 2006; Zuddas, 2010). De forma general los experimentos *W/R* están controlados por reacciones de disolución de minerales primarios (etapa congruente) y por la precipitación de minerales secundarios (Gislason y Eugster, 1987; Veraguet y Brunet, 2007). Teóricamente estos experimentos son realizados hasta alcanzar condiciones de estado estable. Sin embargo, debido a las velocidades lentas de disolución de minerales a baja temperatura, las condiciones de estado estable son difícilmente alcanzadas y tiempos largos de experimentación son necesarios.

En literatura internacional existe una amplia gama de experimentos reportados, los cuales han ayudado a evaluar de mejor manera: (1) las constantes de equilibrio de diferentes minerales (Sverjensky *et al.*, 1991; Alekseyev *et al.*, 1997; Chen y Brantley, 1997; Sverjensky *et al.*, 1997; Holland y Powell, 1998; Ho *et al.*, 2000; Stefánsson y Arnórsson, 2000; Tagirov y Schott, 2001; Alekseyev y Mendvedeva, 2006), (2) las velocidades de reacción durante el proceso de disolución de minerales (Ganor *et al.*, 2005; Hara y Tsuchiya, *et al.*, 2005; Chardon *et al.*, 2008; Fu *et al.*, 2009, Chen *et al.*, 2000; Hangx y Spiers, 2009; Arvidson y Luttge, 2010) y (3) el grado de alteración hidrotermal e intemperismo químico de rocas volcánicas en sistemas geotérmicos (White y Brantley 2003; Beig y Lüttge, 2006, Chardon *et al.*, 2006; Shalkowski *et al.*, 2009; Eiriksdottir *et*

al., 2011). Los resultados más relevantes de dichas investigaciones experimentales señalan que los principales factores que controlan la disolución de minerales incluyen (White y Brantley, 1995, 2003): (i) la temperatura, (ii) el mecanismo de reacción, (iii) el área de superficie, (iv) la composición inicial de reactivos, (v) el pH de la solución, (vi) la relación W/R y (vii) el tiempo de reacción.

Sin embargo, los experimentos de interacción agua-roca diseñados para la evaluación y calibración experimental de los geotermómetros de soluto han sido escasos. Algunos autores señalan que la temperatura experimental estimada mediante geotermómetros de soluto puede variar debido a concentraciones altas de CO_2 (Paces, 1975; Kacandes y Grandstaff, 1989), a la salinidad del fluido (Potter *et al.* 1982; Pope *et al.*, 1987), al tipo de roca (Potter *et al.* 1982), a la precipitación de carbonatos (Fouillac y Michard, 1981) y de sulfatos (Fournier y Truesdell, 1973; Swanberg, 1974), a una acidez elevada (Swanberg, 1974) y a las concentraciones altas de Al (Fournier y Truesdell, 1973). De manera particular, el contenido de Na y K dentro del fluido está controlado por la velocidad de flujo del fluido en el sistema experimental (Potter *et al.* 1982) y por reacciones que involucran minerales arcillosos y zeolitas (Potter *et al.* 1982; Benjamin *et al.* 1983).

El progreso de disolución y el acercamiento hacia condiciones de un estado cuasi-estable pueden ser descritos cinéticamente a través de un comportamiento asintótico entre la variable dependiente e independiente, es decir la concentración contra los tiempos de reacción (Lasaga, 1984). Bajo estas condiciones existen diferentes métodos que pueden simular esta tendencia asintótica matemáticamente. Algunos métodos utilizan funciones polinomiales racionales, transformaciones logarítmicas y ecuaciones cinéticas, las cuales han sido usadas exitosamente en una amplia variedad de aplicaciones de ingeniería para modelar datos experimentales que exhiben una tendencia asintótica (Espinoza-Ojeda, 2011; Wong-Loya *et al.*, 2012). En sistemas de baja temperatura la disolución de minerales requiere tiempos de reacción largos, pero no existe una metodología hasta ahora propuesta para predecir el tiempo de reacción óptimo en el diseño y realización de experimentos de interacción agua-roca. Los problemas de reproducibilidad pueden ser resueltos al conocer el tiempo de reacción necesario para alcanzar condiciones de estado cuasi-estable cuando los experimentos agua-roca son realizados con precisión y exactitud.

La realización de experimentos de interacción agua-roca utilizando tiempos de reacción prolongados, bajo condiciones de baja y mediana temperatura ayudaría a disminuir las discrepancias asociadas a los problemas anteriores. Por ejemplo, se puede estudiar a detalle los procesos fisicoquímicos involucrados en reacciones de interacción agua-roca que dan fundamento a los geotermómetros de soluto (p. ej., Na/K) con el objeto de mejorar la calibración de estas herramientas y con ello obtener una predicción más confiable de la temperatura de fondo en los sistemas geotérmicos.

Objetivos.

El objetivo principal del proyecto es evaluar la disolución de feldespatos alcalinos mediante el desarrollo de nuevos experimentos de interacción agua-roca y modelado geoquimiométrico a baja y mediana temperatura con aplicaciones en la geotermometría de Na/K. En este contexto, los objetivos específicos programados para alcanzar el objetivo principal son los siguientes:

1) Creación de una base de datos mundial de experimentos agua-roca. Con este objetivo se compilaron y analizaron artículos publicados en revistas arbitradas sobre estudios experimentales de interacción agua-roca tomando en cuenta aquellos trabajos donde rocas volcánicas y/o feldespatos reaccionaban con diferentes tipos de fluidos a temperaturas entre 100 y 300 °C. Esta base de datos está conformada con: (i) la composición química de fluidos producidos (elementos mayores); (ii) la composición mineralógica de las rocas; (iii) la relación W/R ; (iv) el tamaño de grano y (v) los tiempos de reacción utilizados. Además se consultaron trabajos donde la disolución gobernante de la reacción fuera entre albita y feldespato potásico con el propósito de estudiar y evaluar las bases termodinámicas del geotermómetro Na/K.

2) Desarrollo de nuevos experimentos agua-roca. Parte importante de este objetivo fue la instalación, calibración y operación de un reactor tipo batch para el desarrollo de experimentos con temperaturas mayores a 100 °C en el laboratorio de interacción fluido-roca del Instituto de Energías Renovables, UNAM. Además se diseñó una metodología geoquimiométrica para la realización de los experimentos utilizando la masa como variable control durante todo el proceso, desde la preparación de los sistemas experimentales hasta la recolecta de productos. Finalmente, técnicas geoquimiométricas fueron aplicadas durante la medición de pH, conductividad eléctrica y la concentración de aniones en el fluido recolectado.

3) Evaluación del modelo de equilibrio agua-roca. A partir de los resultados obtenidos en la etapa experimental, se realizó el modelado geoquímico mediante el uso del programa Geochemist's Workbench Standard 8[®] para determinar: la especiación química de los fluidos, los índices de saturación y los coeficientes de actividad de los minerales en equilibrio. Estos parámetros permitieron establecer un modelo de equilibrio químico para cada prueba experimental.

4) Aplicación en geotermometría de Na/K . Haciendo uso tanto de la base de datos generada con información de literatura internacional como de los resultados obtenidos de los nuevos experimentos agua-roca se evaluaron diferentes métodos matemático-estadísticos para reproducir el comportamiento cinético observado entre el $\log(\text{Na/K})$ y el tiempo de reacción. Los métodos seleccionados fueron: (i) el método racional polinomial (MRP) aplicado recientemente en la estimación de temperaturas estabilizadas en pozos geotérmicos (Wong-Loya *et al.*, 2012) y (ii) el método por transformación logarítmica (MTL) aplicado en la estimación de la temperatura estabilizada de formación en pozos geotérmicos, petroleros y permafrost (Espinoza-Ojeda, 2011). Finalmente se realizó una evaluación estadística para predecir la composición química y el tiempo de reacción necesario para alcanzar un estado cuasi-estable en los experimentos agua-roca.

Justificación.

Existen dos metodologías principales para la generación de geotermómetros de soluto (Santoyo y Verma, 1993; Verma *et al.*, 2008): (i) bases de datos hidrogeoquímicos procedentes de pozos y/o manifestaciones termales, a saber: Arnorsson, 2000; Verma, 2002; Can, 2002; Díaz-González *et al.*, 2008; Santoyo y Díaz González; 2010; Verma y Díaz-González, 2012 y (ii) experimentos controlados de interacción agua-roca (p. ej., Fournier y Potter, 1982, Alekseyev, 1997; Alekseyev *et al.*, 1997; Alekseyev *et al.*, 2008). En el primer caso, el problema ha sido que los geotermómetros tienden a sobreestimar la temperatura calculada en sistemas geotérmicos de mediana y baja entalpía (Pandarinath, 2011). Este es el caso de Santoyo y Díaz-González *et al.*, (2010) quienes propusieron una nueva ecuación del geotermómetro Na/K utilizando una extensa base de datos mundial. Los autores señalaron que el geotermómetro podría sobreestimar la temperatura en sistemas menores a 160 °C debido a la falta de datos confiables en la base de datos para la calibración del geotermómetro. En el segundo caso, el problema encontrado es la determinación del tiempo de reacción necesario para alcanzar condiciones de estado cuasi-estable debido a que las velocidades de reacción de algunos minerales son generalmente muy lentas durante el desarrollo de los experimentos.

Algunos trabajos reportados en literatura internacional han discutido por un lado, la exactitud de algunos geotermómetros, haciendo énfasis en el cuidado al seleccionar el geotermómetro más indicado para un sistema geotérmico en estudio, y por otro, la validez de los fundamentos fisicoquímicos de los geotermómetros derivados empíricamente, (p.ej., Santoyo y Verma, 1993, Verma, 2000; Verma *et al.*, 2008; Santoyo y Díaz-González, 2010; Pandarinath, 2011; Verma y Díaz-González, 2012). Estos problemas ponen en manifiesto la necesidad de evaluar y estudiar los procesos fisicoquímicos involucrados en la interacción agua-roca, que dan fundamento a los geotermómetros de soluto y de esta manera obtener una predicción más confiable de las temperaturas de fondo en los sistemas geotérmicos. Una de las metodologías posibles para resolver esta necesidad son los estudios experimentales de la interacción agua-roca.

En el presente trabajo de investigación nuevos resultados de experimentos agua-roca usando rocas volcánicas y temperaturas de 25, 90 y 150 °C fueron obtenidos utilizando herramientas geoquimiométricas. Además, dos diferentes métodos geoquimiométricos fueron exitosamente aplicados para la determinación del tiempo de reacción necesario para alcanzar condiciones de estado cuasi-estable en los experimentos. El propósito de este estudio es describir los resultados obtenidos de los experimentos y las metodologías numéricas desarrolladas, su validación, evaluación de exactitud y su aplicación en los nuevos datos experimentales de interacción agua-roca.

Estructura de la tesis.

En el Capítulo 1 se presenta un análisis sobre la situación actual de la geotermia en el mundo. Además, se presenta un resumen de la situación actual de la geotermia en México que incluye una descripción general de los campos geotérmicos en operación y avances realizados hacia la determinación del potencial geotérmico en el país.

En el Capítulo 2 se presenta una revisión en el estado del arte de trabajos previos sobre estudios experimentales de interacción agua-roca bajo condiciones de sistemas geotérmicos. Esta revisión incluyó trabajos de disolución de rocas volcánicas, principalmente basalto y dacita. Conjuntamente, se expone un resumen detallado sobre la aplicación de estudios experimentales en diferentes ámbitos industriales, principalmente en la industria geotérmica. Dicha revisión produjo el desarrollo de una metodología experimental geoquimiométrica para la realización de experimentos de interacción agua-roca con tiempos de reacción prologados.

En el Capítulo 3 se describe la metodología experimental aplicada para la realización de experimentos de interacción entre rocas volcánicas con agua desionizada a 23, 90 y 150 °C con un tiempo de reacción máximo de 24 meses. También se describe el modelado geoquímico de los datos para la evaluación de la interacción agua-roca. Parte fundamental de la metodología fue la aplicación de herramientas estadísticas avanzadas (geoquimiometría) para la optimización de los datos experimentales y mejorar la interpretación de los resultados.

En el Capítulo 4 se describe el desarrollo y aplicación de una nueva metodología geoquimiométrica para la predicción del tiempo de reacción y la concentración final más probable en experimentos de interacción agua-roca bajo condiciones de estado cuasi-estable. Dicha metodología se fundamenta en modelos matemáticos-estadísticos y la aplicación de geotermómetros de Na-K.

En base a los resultados exitosamente alcanzados se exponen las principales conclusiones de este proyecto doctoral así como las recomendaciones para trabajos futuros con la finalidad de aplicar los estudios experimentales de interacción agua-roca en la solución de problemas encontrados en la industria geotérmica.

Finalmente en la sección de Anexos se presenta los logros alcanzados y la productividad académica de la tesis doctoral.

CAPÍTULO 1

Energía Geotérmica

1.1 Generalidades.

La energía geotérmica, en términos generales, es la energía térmica almacenada y accesible dentro de la corteza terrestre (Mock *et al.*, 1997). El origen de esta energía está asociado con la estructura interna de nuestro planeta y de los procesos físicoquímicos que ocurren dentro del mismo (Babier, 2002). Globalmente la energía almacenada en la corteza terrestre, alrededor de 5 km de profundidad, está estimada en 140×10^6 EJ con un gradiente geotérmico promedio de $30 \text{ }^\circ\text{C}/\text{km}$ de profundidad (Bertani, 2012). Sin embargo, aún es imposible extraer todo el calor almacenado en el interior de la corteza terrestre debido a la carencia de tecnología que permita el aprovechamiento de todos los recursos geotérmicos (Gallup, 2009).

En la actualidad, la energía geotérmica se considera como un recurso económicamente explotable, limpio, flexible, confiable y abundante, con posibilidades de usarse en una amplia variedad de aplicaciones (Lund *et al.*, 2010). Entre los usos más comunes de la energía geotérmica se encuentran: (i) la generación de electricidad; (ii) el acondicionamiento de viviendas mediante el uso de bombas de calor geotérmicas (enfriamiento-calentamiento); (iii) la recreación (balneología y turismo); (iv) los invernaderos en agricultura; (v) los criaderos de peces y (vi) los procesos industriales y de manufactura (p.ej., secado de madera o productos agrícolas). Más aún el uso de la energía geotérmica presenta la mayor contribución en escenarios futuros de sistemas energéticos en comparación con otras energías renovables (Lund, 2007; Bayod-Rújula, 2009; Ostergaard, 2009; Lenzen, 2010).

El amplio estudio y entendimiento de los sistemas hidrotermales han permitido la explotación de la energía geotérmica para generar electricidad. Básicamente un yacimiento geotérmico está compuesto por: (i) una fuente de calor, por lo general una cámara magmática en proceso de enfriamiento ó decaimiento radiactivo; (ii) un acuífero donde se lleva a cabo los procesos de interacción fluido-roca, (iii) una capa sello conformada de rocas de baja permeabilidad que impide la emanación de los fluidos hacia la superficie y (iv) una zona de recarga (ver Figura 1.1). Los fluidos geotérmicos están compuestos en su mayoría de agua con cantidades de gases y sales disueltas producidas por la interacción fluido-roca dentro del acuífero.

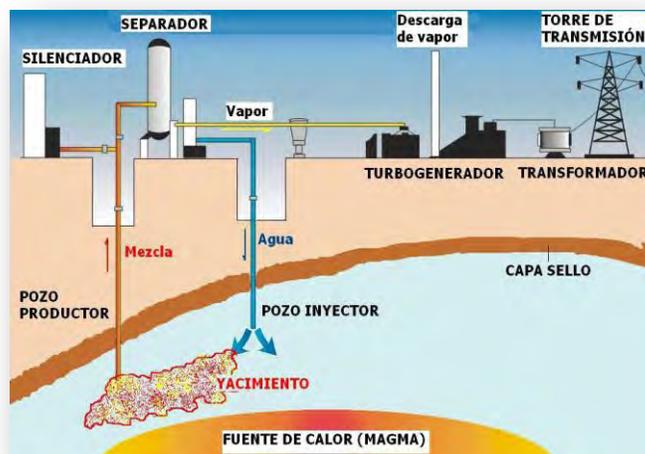


Fig. 1.1. Esquema de un sistema hidrotermal geotérmico (Maya- González y Gutiérrez-Negrín, 2007).

Los sistemas geotérmicos con temperaturas superiores a los 200 °C han sido los más apropiados para la generación de electricidad geotérmica (Maya-González y Gutiérrez-Negrín, 2007). Dentro de estos sistemas se han logrado identificar nueve tipos (Santoyo y Torres-Alvarado, 2010):

(1) Sistemas hidrotermales convectivos. Son los más convencionales para la explotación de la energía geotérmica. Se dividen en dos categorías: (a) yacimientos de vapor dominante (alta entalpía) y (b) yacimientos de líquido dominante (baja entalpía). Cuando las temperaturas son superiores a los 200 °C, los yacimientos tienen correlación con sistemas volcánicos.

(2) Sistemas geotérmicos mejorados (conocidos también como sistemas de roca seca caliente). Estos sistemas se caracterizan por la disponibilidad de una fuente de calor (roca caliente) y la ausencia de fluidos debido a las características geológicas propias de estos sistemas, generalmente rocas cristalinas y no permeables (Tester *et al.*, 2007). Para la explotación de estos sistemas es necesario la construcción artificial de un yacimiento geotérmico utilizando técnicas de fracturamiento hidráulico acompañado por la inyección de agua a través de pozos de inyección. Estos sistemas son concebidos como una nueva generación de yacimientos geotérmicos con alto potencial térmico (Rybach, 2010).

(3) Sistemas geotérmicos geopresurizados. Estos sistemas contienen agua y metano disuelto a presiones alrededor de los 700 bares con temperatura media (entre 90 y 200 °C), están confinados en yacimientos con roca sedimentaria (Sanyal, 2010). Estos sistemas ofrecen energía térmica,

química y mecánica; actualmente no se explotan comercialmente aunque se han detectado algunos sistemas en E.U.A. (Lund *et al.*, 2010) y se desconoce el potencial de este recurso en México (Santoyo y Torres-Alvarado, 2010).

(4) Sistemas geotérmicos asociados a cuencas sedimentarias. Debido a su flujo de calor y la baja conductividad térmica de las rocas con gradientes geotérmicos superiores a los normales estos sistemas pueden producir recursos de baja y mediana temperatura (entre 20 y 150°C) (Lund *et al.*, 2010).

(5) Sistema geotérmicos radiogénicos. La fuente de calor proviene de los isótopos de torio, potasio y uranio calentando el agua subterránea local y generalmente están asociados a intrusiones graníticas. Este calentamiento incrementa los gradientes geotérmicos arriba del promedio, sin embargo aún no han sido explotados comercialmente (Lund *et al.*, 2010).

(6) Sistemas geotérmicos marinos. Son recursos geotérmicos ubicados en el fondo del mar y manifestados como descargas hidrotermales, chimeneas o fumarolas. Estos sistemas se encuentran en la etapa inicial de estudio en México detectando manifestaciones en Punta Mita, Nayarit, Bahía Concepción en el Golfo de California (Mar de Cortés) con temperaturas hasta de 350 °C (Prol-Ledesma *et al.*, 2004; Villanueva *et al.*, 2006) y en Punta Banda, Ensenada (Arango-Galván *et al.*, 2011).

(7) Sistemas geotérmicos magmáticos. Son sistemas con roca fundida asociados con aparatos volcánicos activos o detectados a gran profundidad en zonas de debilidad cortical (Santoyo y Torres-Alvarado, 2010). El atractivo más importante de este tipo de recurso son las temperaturas elevadas y disponibles mayores a 800 °C (Iglesias-Rodríguez *et al.*, 2005). Estos sistemas aún no son explotados comercialmente debido a la carencia de tecnología apropiada y materiales adecuados para resistir la corrosión y temperaturas altas (Santoyo y Torres-Alvarado, 2010).

(8) Sistemas geotérmicos asociados con yacimientos de petróleo y gas. El agua caliente de estos sistemas puede ser co-producida ya sea con petróleo o extraída de los pozos petroleros que han sido abandonados por no tener una producción rentable o por agotamiento de yacimiento (Santoyo y Torres-Alvarado, 2010). Aún no se tiene evaluado el recurso térmico disponible, en términos de las temperaturas y producción de agua en estos sistemas (Davis y Michaelides, 2009).

(9) Sistemas geotérmicos supercríticos. Son sistemas muy profundos caracterizados por disponer fluidos en estado supercrítico con temperaturas de hasta 600 °C (Santoyo y Torres-Alvarado, 2010). El fluido supercrítico puede proveer 10 veces más energía comparado con un fluido almacenado en un sistema geotérmico convencional (Fridleifsson y Elders, 2005).

1.2 Situación actual de la geotermia en el mundo.

1.2.1. Generación de electricidad.

La generación de energía eléctrica a partir de recursos geotérmicos comenzó en 1904, en *Larderello* (Italia), cuando el Príncipe P.G. Conti construyó el primer dispositivo capaz de producir energía eléctrica a partir de un pozo geotérmico. Posteriormente, diez años después, la primera planta geotérmica comercial fue conectada a la red pública utilizando un turbo-alternador de 250 kW (Chamorro *et al.*, 2012). A partir de entonces diversos países, incluyendo México, han desarrollado plantas geotermoeléctricas explotando los sistemas hidrotermales naturales de alta temperatura. Actualmente 24 países generan electricidad utilizando recursos geotérmicos, algunos de ellos incrementaron su capacidad de generación en sus plantas geotermoeléctricas arriba del 50 % durante el periodo de 2005-2010 entre ellos se encuentran Alemania, Papúa Nueva Guinea, Australia, Turquía, Islandia, Portugal, Nueva Zelanda, Guatemala, Kenia e Indonesia (Bertani, 2012).

La capacidad total de generación instalada a nivel mundial excede los 10,000 MW (Bertani, 2012; Chamorro *et al.*, 2012). La Tabla 1.1 muestra la evolución de la capacidad instalada en el mundo entre 1950-2010 así como la capacidad estimada para el año 2015. Por otro lado los porcentajes de crecimiento de la capacidad geotermoeléctrica instalada en el mundo se pueden apreciar en la Figura 1.2.

Tabla 1.1. Evolución de la capacidad geotermoelectrica instalada en el mundo entre el periodo de 1950- 2010 y el esperado para el año 2015 (Bertani, 2012).

Año	Capacidad Instalada (MW)	Incremento en 5 años (MW)
1950	200	---
1955	270	70
1960	386	116
1965	520	134
1970	720	200
1975	1,180	460
1980	2,110	930
1985	4,764	2,654
1990	5,834	1,070
1995	6,833	999
2000	7,972	1,139
2005	8,903	931
2010	10,898	1,995
2015	19,800	8,902

Un incremento constante alrededor del 40 % es observado durante el periodo de 1955-1970. Posteriormente, el mayor crecimiento se observa en el periodo de 1970-1985 (126 % equivalente a 2,654 MW de incremento, ver Tabla 1.1). Expertos señalan que este crecimiento fue causado por la crisis de petróleo entre 1975 y 1985 (DiPippo, 2008). Durante el periodo de 1990-2010 el porcentaje de crecimiento disminuyó hasta un 20 % cada 5 años (equivalente a 1,000 MW, ver Tabla 1.1). Sin embargo se proyecta un crecimiento del 80% para el año 2015 siempre y cuando se finalicen todos los proyectos identificados alrededor del mundo (Bertani, 2012; Chamorro *et al.*, 2012). Esto significaría el mayor incremento obtenido en la capacidad instalada a nivel mundial con un valor arriba de los 8,000 MW (ver Tabla 1.1).

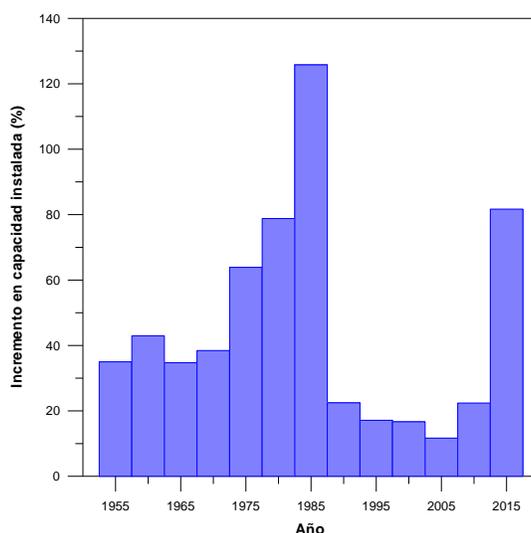


Fig. 1.2. Porcentajes de crecimiento de la capacidad geotermoelectrica instalada en el mundo por periodos de 5 años y el esperado para el año 2015.

Los cinco países con mayor producción de electricidad utilizando recursos geotérmicos son de mayor a menor: Estados Unidos, Filipinas, Indonesia, México e Italia. En la Tabla 1.2 se muestran las capacidades totales instaladas y la energía producida de los cinco primeros países con mayor producción geotermoeléctrica en el mundo.

Tabla 1.2. Plantas geotermoeléctricas en operación, capacidad instalada y generación de electricidad por año de los cinco primeros países con mayor producción de energía utilizando recursos geotérmicos en el mundo (Bertani, 2012).

País	Unidades	Capacidad instalada (2005, MW)	Energía producida (2005, GW/año)	Capacidad instalada (2010, MW)	Energía producida (2010, GW/año)
Estados Unidos	210	2,534	16,840	3,098	16,603
Filipinas	56	1,930	9,253	1,904	10,311
Indonesia	22	797	6,085	1,197	9,600
México	37	953	6,282	958	7,047
Italia	33	791	5,340	843	5,520

Las plantas geotermoeléctricas en los Estados Unidos de América (EUA) están localizadas en Alaska, California, Florida, Hawaii, Idaho, Nevada, Nuevo México, Oregon, Utah y Wyoming. La capacidad total instalada en EUA es de 3 GW (ver Tabla 1.2) de las cuales sólo 2 GW están disponibles. La producción total de electricidad geotérmica es cercana a los 17 GW/h equivalente al 4 % de producción de energía renovable en el país (Bertani, 2012; Lund *et al.*, 2010).

Filipinas tiene una capacidad instalada de 1.9 GW equivalente al 12 % de la capacidad de generación eléctrica total de la nación (Ogena *et al.*, 2010). Las plantas geotermoeléctricas están localizadas en Leyte (722 MW), Bacon-Manito (152 MW), Mindanao (103 MW), Negros Norte (49 MW), Negros Sur (192.5 MW), Montaña Makiling-Banahaw (458 MW) y Tiwi (234 MW).

Indonesia ocupa el tercer lugar en producir electricidad geotérmica en el mundo debido a la participación y soporte del gobierno federal en nuevos proyectos de desarrollo de plantas geotermoeléctricas y de exploración en la nación. Se construyeron cinco nuevas plantas geotermoeléctricas durante el periodo 2005-2010 (Darma *et al.*, 2010): Darajat (110 MW), Wayang-Windu (117 MW), Lahendong (40 MW), Kamojang (60 MW) y Sibayak (10 MW).

La capacidad geotérmica instalada en México es de 958 MW con 37 plantas en operación en cuatro campos geotérmicos: Cerro Prieto (720 MW), Los Azufres (188 MW), Los Humeros (40 MW) y La Tres Vírgenes (10 MW). La producción de electricidad con recursos geotérmicos juega un papel importante en el mercado energético del país alcanzando un 3 % en la producción de electricidad total de la nación (Gutierrez-Negrín *et al.*, 2010). Detalles sobre la situación actual de la geotermia en México se discute en el apartado 1.3 de este capítulo.

La energía producida en Italia mediante recursos geotérmicos ha alcanzado los 5,520 GW/año con una capacidad instalada de 843 MW. Existen dos grandes áreas geotérmicas en esta nación que han permitido el desarrollo de 33 plantas geotermoeléctricas (Capetti *et al.*, 2010): *Larderello-Travale Radiocondoli* y *Montaña Amiata*. Caso similar con México, todos los campos geotérmicos italianos son operados por una sola compañía (*Enel Green Power*; EGP). La producción de electricidad con recursos geotérmicos alcanza el 1.8 % de la producción eléctrica total de la nación. Actualmente existen algunos proyectos programados para el desarrollo de nuevas plantas geotermoeléctricas en *Larderello-Travale*, *Bagnore* y *Piancastagnaio* para generar 112 MW (Bertani, 2012).

1.2.2. Usos directos.

La labor más antigua, versátil y común de aprovechar el calor proveniente del interior de la Tierra ha sido el uso directo de la energía geotérmica. La evolución de la capacidad total instalada y la utilización de energía geotérmica por usos directos se muestran en la Figura 1.3.

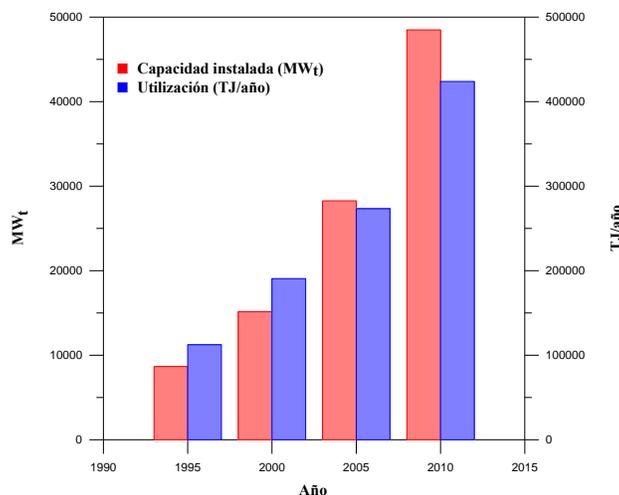


Fig. 1.3. Capacidad instalada para usos directos de la energía geotérmica y su utilización anual durante el periodo de 1995-2010 (Lund *et al.*, 2011).

Los primeros reportes de la capacidad instalada por usos directos fueron mayores a los 100 MW_t con la participación de 11 países en 1985, diez años después fueron 31 países quienes reportaron una capacidad instalada de 8,664 MW_t (Freeston, 1996). A partir del año 2000 el número de países participantes se incrementó a 58, con lo cual se alcanzaron 15,145 MW_t en capacidad instalada y 190,669 TJ/año de energía alrededor del mundo (Lund y Freeston, 2001). A principios del año 2010, 78 países generaron una capacidad total instalada de 48,483 MW_t lo que representa un 72% de aumento comparado con el año 2005, así como una energía utilizada anualmente de 117,778 GWh lo que representa un 55 % de aumento desde el 2005 (Lund *et al.*, 2011).

Actualmente los tres países principales con la mayor capacidad instalada anual en uso directo de la energía geotérmica son (Lund *et al.*, 2011): China, Estados Unidos y Suecia. México ocupa el lugar 19 entre los países con mayor uso anual de la energía geotérmica y el lugar 27 con la mayor capacidad instalada en usos directos a nivel mundial (ver Tabla 1.3). Los países que incrementaron su uso directo de energía geotérmica fueron Japón y Alemania.

Tabla 1.3. Principales países con mayor uso directo de energía geotérmica a nivel mundial durante el año 2010 (Lund *et al.*, 2011).

País	Uso Anual (GWh/año)	Capacidad (MW _e)
China	20,931	8,898
Estados Unidos	15,710	12,611
Suecia	12,584	4,460
Turquía	10,247	2,084
Japón	7,140	2,099
Alemania	3,546	2,485
México	1,117	156

Los usos directos de la energía geotérmica se dividen en las siguientes categorías: (i) bombas de calor geotérmica, (ii) calefacción de espacios, (iii) calefacción de invernaderos, (iv) acuicultura, (v) agricultura, (vi) uso industrial, (vii) balneología y natación, (viii) enfriamiento/deshielo y (ix) otros. En esta última categoría se consideran granjas de animales, cultivos de espirulina (alga verde-azul comestible), desalinización y esterilización de botellas. En los últimos tres años el desarrollo de bombas de calor geotérmicas ha originado un impacto significativo en los usos directos de la energía geotérmica debido a su gran aplicación en el aprovechamiento de agua superficial y de temperaturas acopladas al subsuelo en cualquier parte del mundo (Lund *et al.*, 2011). Esta categoría tiene la mayor capacidad instalada en usos directos como se observa de la Figura 1.4. Los países líderes en utilizar y desarrollar esta tecnología son: Estados Unidos, China, Suiza, Alemania y Holanda.

La balneología y natación es la segunda categoría con la mayor utilización directa de energía geotérmica a nivel mundial (Figura 1.4). La calefacción de espacios se incrementó un 14 % comparado con lo reportado en el 2005 (Figura 1.4). Los países líderes en esta categoría son Islandia, China, Turquía, Francia, Rusia, Estados Unidos, Italia y Japón.

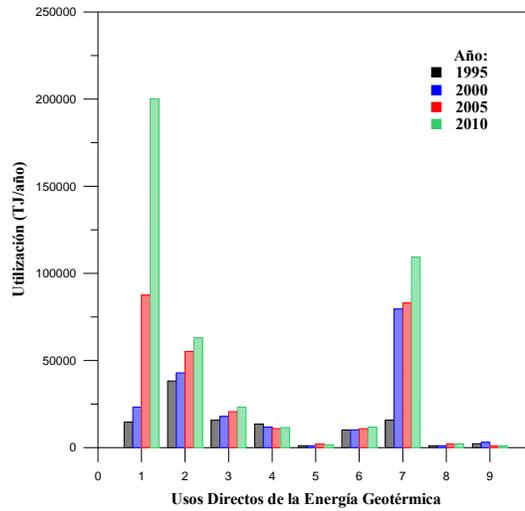


Fig. 1.4. Comparación de los usos directos utilizados alrededor del mundo en TJ/año en el periodo 1995- 2010 (Lund *et al.*, 2011). (1) Bombas geotérmicas; (2) Calefacción de espacios; (3) Calefacción de invernaderos; (4) Acuicultura; (5) Agricultura; (6) Uso industrial; (7) Balneología y natación; (8) Enfriamiento/deshielo y (9) Otros.

1.2.3. Pronóstico mundial a largo plazo.

Debido al gran número de plantas geotermoeléctricas bajo construcción y planificadas en diferentes países alrededor de mundo se espera que la capacidad instalada se incremente en los próximos años (Bertani, 2012; Chamorro *et al.*, 2012). Reportes publicados exponen una creciente y rápida expansión de la explotación de energía geotérmica en 18 regiones del mundo (UNDP, 2004; WEA, 2004; IEA, 2007; WEC, 2007), con un pronóstico de 1,200 TWh/año alcanzados para el año 2050.

Diversos autores han estimado el potencial geotérmico global sin embargo los valores difieren entre ellos porque algunos incluyen o excluyen la tecnología de los sistemas geotérmicos mejorados (*EGS*; por su acrónimo en inglés de *Enhanced Geothermal Systems*). El potencial hidrotermal económico para el año 2050, calculado con todas las fuentes geotérmicas identificadas e inferidas con una profundidad entre 3 y 4 km, es cercano a 70 GW (Bertani, 2012). Sin embargo existe un 85 % de probabilidad en producir al menos 70 GW utilizando la tecnología de los sistemas *EGS* para el año 2050 (Goldstein *et al.*, 2009). Tomando en consideración este valor resultaría un total de 140 GW para el año 2050 equivalente a 10 EJ/año.

En un periodo de largo plazo los sistemas geotérmicos mejorados (*EGS*) permitirán la explotación de los sistemas de roca seca caliente (*HDR*; por su acrónimo en inglés de *Hot Dry Rock*). Estos sistemas suministrarán una energía casi ilimitada ya que cualquier sitio geológico, a una profundidad conveniente, podrá ser considerado como un reservorio geotérmico. En el año 2006, el

Instituto Tecnológico de Massachusetts (MIT, 2006) publicó un reporte detallado sobre el futuro de la energía geotérmica en los Estados Unidos. La principal conclusión de este trabajo fue que los sistemas de roca seca caliente (*EGS*) podrán producir alrededor de 100 GW para el año 2050 con una inversión razonable y garantizada. Sin embargo, las tecnologías de sistemas *EGS* aún se encuentran en la fase experimental y su viabilidad comercial aún no ha sido probada, no obstante, existe la hipótesis que a largo plazo los sistemas geotérmicos mejorados (*EGS*) harán posible incrementar la explotación de energía geotérmica alrededor del mundo. Por otro lado, la tecnología predominante en el mercado moderno de la energía geotérmica son las plantas de ciclo binario (Gallup, 2009; Santoyo y Torres-Alvarado, 2010; Bertani, 2012). Las plantas de ciclo binario permiten el aprovechamiento de yacimientos de baja y mediana temperatura. En estas plantas el fluido geotérmico transfiere su energía térmica a otro fluido secundario con bajo punto de ebullición mediante un intercambiador de calor. El fluido secundario se evapora en el intercambiador de calor y por medio de un proceso termodinámico (p.ej. ciclo *Rankine*) produce electricidad al pasar a través de una turbina acoplada a un generador.

1.3 Situación actual de la geotermia en México.

México ocupa el cuarto lugar en utilizar la energía geotérmica para la producción de energía eléctrica a nivel mundial con una capacidad instalada de 958 MW (Bertani, 2012). La empresa que tiene todo el control y desarrollo de esta tecnología en el país es la Comisión Federal de Electricidad (*CFE*) a través de la Gerencia de Proyectos Geotermoeléctricos vinculado al Instituto de Investigaciones Eléctricas (*IIE*).

1.3.1 Campos geotérmicos.

Existen cuatro campos geotérmicos en operación (Cerro Prieto, Los Azufres, Los Humeros y Las Tres Vírgenes) y uno en desarrollo (Cerritos Colorados) para la producción de electricidad en México (Figura 1.5).



Fig. 1.5. Campos geotérmicos en la República Mexicana (CFE, 2011). * Valor estimado por la CFE para el campo de Cerritos Colorados.

1.3.1.1 Cerro Prieto.

Se encuentra localizado en el estado de Baja California a 30 km del sureste de Mexicali. Cerro Prieto se encuentra emplazado sobre la Cuenca de Salton formada por los sistemas de Fallas Cerro Prieto-Imperial, los cuales forman parte del sistema de Fallas de San Andrés. Es un campo geotérmico de líquido dominante, alojado en un ambiente sedimentario. Actualmente tiene una capacidad instalada de 720 MW cuya generación requiere de 5,800 ton/h de vapor. Existen un total de 353 pozos perforados, sin embargo, solo un promedio anual de 164 pozos se encuentran integrados en los procesos productivos (Bertani, 2012; Gutiérrez-Negrín *et al.*, 2010). Las posibles fuentes de recarga de agua del sistema geotérmico de Cerro Prieto incluye agua meteórica, agua del río Colorado, agua de mar, agua de *Salton Sea*, agua volcánica y magmática (Truesdall *et al.*, 1981).

Los procesos involucrados en la interacción agua-roca pueden ser inferidos de estudios experimentales y de los cambios en la composición del agua en las costas del sistema geotérmico (Truesdall *et al.*, 1981). Los feldespatos cálcicos son parcialmente albitizados y los feldespatos y mica son alterados a montmorillonita, aunque también se encuentra la presencia de clorita a temperaturas elevadas. Con altas relaciones agua-roca estos procesos de alteración hidrotermal remueven Mg y Na de los fluidos, liberando K y Ca, donde el calcio reacciona con SO_4 para precipitar anhidrita y con HCO_3 para precipitar calcita (Bishoff y Dickson 1975; Dickson 1977; Montl y Holland 1978; Seyfried y Bischoff 1979).

El fluido de la zona de Cerro Prieto I es de carácter básico, encontrándose el fluido sobresaturado en sílice y calcita con un pH ligeramente alcalino. En las zonas de Cerro Prieto II y III, el pH es neutro en la mayoría de los pozos, sin embargo el pH es ligeramente ácido en algunos pozos localizados al norte del campo Cerro Prieto III donde se reporta una mayor evidencia del proceso de ebullición (Barragán *et al.*, 1995).

Se estima que el área de perforación de pozos nuevos llegará a su máxima capacidad en el año 2017 donde la producción de vapor será de 3,600 ton/h y existirá la necesidad de realizar convenios para una futura extensión del campo (p. ej, Los Ejidos de Nuevo León, Saltillo y la zona geotérmica de Tulecheck; Aguilar-Dumas, 2010; CFE, 2011). La CFE tiene programado tres proyectos geotermoeléctricos en la etapa de prefactibilidad en el estado de Baja California: (i) Nuevo León I con una unidad de 53.5 MW; (ii) Nuevo León II con una unidad de 26.6 MW y (iii) Saltillo I con una unidad de 53.5 MW; y un proyecto comisionado para el año 2017 nombrado Cerro Prieto V (CFE, 2011).

1.3.1.2 Los Azufres.

El campo geotérmico de Los Azufres (CGLA) es el segundo campo geotérmico más grande en operación en México y está localizado en el estado de Michoacán. La primera planta en operación se puso en marcha en 1982 y actualmente existen 14 unidades en operación: una unidad de condensación de 50 MW, cuatro unidades de condensación de 25 MW, siete unidades *back-pressure* de 5 MW y dos plantas de ciclo binario de 1.5 MW. La capacidad total instalada es de 188 MW (Bertani, 2012; Gutiérrez-Negrín *et al.*, 2010). La CFE tiene dos proyectos programados para este campo geotérmico: (i) Azufres III (Fase I-comisionado para el año 2014) con una unidad de 50 MW, este proyecto se encuentra en la etapa de factibilidad y (ii) Azufres IV (Fase II-comisionado para el año 2018) con una unidad de 25 MW, el proyecto se encuentra en la etapa de prefactibilidad (CFE, 2011).

El tipo de agua producida por los pozos del CGLA es una salmuera geotérmica del tipo sódico-clorurada y equilibrada con la roca en zona de líquido dominante. Debido a que los gases de origen magmático se encuentran neutralizados por la roca, el sistema se encuentra en equilibrio con temperaturas entre 280 °C y 340 °C (González-Partida *et al.*, 2000). Algunos estudios isotópicos indican que la recarga natural del reservorio por agua fósil ocurrió durante el tiempo prehistórico probablemente durante el Holoceno y/o Pleistoceno glacial, además se ha estimado un balance hidrológico de $82 \times 10^6 \text{ m}^3$ por año en el CGLA con un promedio anual de velocidad de infiltración de agua de $446 \pm 206 \text{ mm/m}^2$ (Birkle *et al.*, 2001). Los fluidos muestran altas concentraciones de

boro (>300 mg/L) y bajas concentraciones de calcio (<100 mg/L) comparadas con otros fluidos alrededor del mundo (González-Partida, *et al.*, 2005). La composición de las fases gaseosas están compuestas por CO₂ que representa el 90 % del total, sin embargo también existe H₂S, N₂ y NH₃ (Santoyo *et al.*, 1991). En la parte norte del campo los fluidos geotérmicos están formados por una mezcla de gases y líquido con temperaturas estimadas de reservorio entre 300-320 °C. En la parte sur, la fase gaseosa generalmente domina sobre la fase líquida y las temperaturas de reservorio son más bajas que en la parte norte (260°-280°C; Santoyo *et al.*, 1991). Basado sobre la composición química de manantiales se han reconocido cuatro diferentes grupos químicos: SO₄⁻², Cl⁻, HCO₃⁻ y del tipo mezclado (Ramírez-Domínguez *et al.*, 1988).

Las características geológicas del *CGLA* están definidas por una actividad volcánica del Neógeno dominada por lavas basálticas y andesíticas (Gutiérrez y Aumento, 1982; Torres-Alvarado, 2002). Los minerales primarios que se encuentran en el *CGLA* son olivino, piroxenos/anfiboles, biotita y feldespatos. Los minerales que llenan las vesículas y fracturas en los minerales primarios son principalmente clorita, cuarzo, calcedonia, silice amorfa, calcita y epidota. Por otro lado, zeolita, hematita, pirita y sericita son los minerales hidrotermales menos comunes y observados sobre los minerales primarios del *CGLA* (Torres-Alvarado *et al.*, 2007). La alteración de plagioclasa primaria puede ser dividida en tres grupos diferentes dependiendo de la temperatura del campo. El primer grupo de alteración son granos finos de filosilicatos (sericita, minerales arcillosos y clorita), el segundo grupo por carbonatos y el tercer grupo, a temperaturas elevadas, la plagioclasa está preferentemente alterada a epidota y zeolita (Torres-Alvarado, 2002; Pandarinath *et al.*, 2008).

1.3.1.3 Los Humeros.

El campo geotérmico de Los Humeros (*CGLH*) está localizado en el estado de Puebla, al oriente del Cinturón Volcánico Mexicano. Las dos primeras plantas comenzaron su comercialización en 1990 y existen ocho unidades *back-pressure* de 5 MW cada una genera una capacidad total instalada de 40 MW. La unidad más reciente fue comisionada en Abril del 2008. Hasta la fecha se han perforado 43 pozos en una caldera volcánica conocida como Los Potreros. (Bertani, 2012; Gutiérrez-Negrín *et al.*, 2010).

La litología de *CGLH* y sus alrededores es compleja e incluye rocas sedimentarias, metamórficas, volcánicas intrusivas provenientes del periodo Paleozoico al Cuaternario. El sistema volcánico tiene diversas estructuras geológicas donde la principal es la caldera de Los Humeros. Esta estructura tiene un diámetro de 16 km y contiene los colapsos de Los Potreros, Central y Xalapazco (Campos-Enríquez *et al.*, 2005). Las rocas características del campo son en orden de basamento a la

superficie: caliza, caliza metamórfica e intrusivas, basaltos, andesitas hornblenda, toba vítrea, augita, andesita e ignimbritas, pómez, basaltos y andesitas (Izquierdo *et al.*, 2007; Gutiérrez-Negrín y Izquierdo, 2010).

Los fluidos son principalmente vapor con alta entalpía y bajo volumen de agua, el cual es una mezcla de fluidos de baja salinidad de tipo sódico-cloruradas y sulfatadas-bicarbonatadas, existe también altos contenidos de boro, amoníaco y arsénico con sobresaturación de sílice y calcita (Gutiérrez-Negrín y Izquierdo, 2010). Los manantiales aledaños al campo son de tipo bicarbonatado-sódico. El carácter geoquímico de estas aguas sugiere un origen meteórico de reciente infiltración que ha circulado a través de rocas de tipo volcánico. Conforme al estado de equilibrio agua-roca, el sistema geotérmico de Los Humeros está en desequilibrio (González-Partida *et al.*, 2001a); esto ocurre cuando los sistemas geotérmicos están asociados con vulcanismo reciente de tal forma que los gases presentes en el reservorio son de origen magmático y el HCl no ha sido totalmente neutralizado por las rocas (Tello-Hinojosa *et al.*, 2000). Se observa también la presencia de H_3BO_3 y As en el sistema geotérmico. Al parecer existe un fluido ácido en el fondo del campo en ebullición a 350 °C produciendo H_3BO_3 y HCl en el vapor que se condensa al salir a la superficie (Bernard *et al.*, 2011; Izquierdo *et al.*, 2011).

El desequilibrio observado genera una variación en el tipo de agua producida en el sistema geotérmico dependiendo del tipo de pozo y la zona donde se encuentre. Los pozos menos profundos generan fluidos del tipo bicarbonatado-sódico, mientras que los pozos más profundos generan fluidos sódico-clorurados (Prol-Ledesma, 1998). Solo un pozo produce en una zona de líquido dominante (*H-1*) mientras el resto producen en zonas de dos fases (González-Partida *et al.*, 2001a). Diversos trabajos han propuesto la existencia de dos reservorios en el campo geotérmico: uno de líquido dominante localizado entre 1,025 y 1,600 m con temperaturas entre 300-330 °C y otro reservorio más profundo de dos fases y de baja saturación de agua a más de 2,100 m con temperaturas entre 300-400 °C (Cedillo, 2000; Arellano *et al.*, 2003; García-Gutiérrez, 2009). Estos dos reservorios se encuentran separados por una capa de toba vítrea. Sin embargo el campo contiene diferentes zonas de alimentación y está sujeto a procesos recurrentes de autosello e hidrofractura (Gutiérrez-Negrín y Izquierdo, 2010).

Los minerales hidrotermales encontrados en la superficie se pueden dividir en tres zonas: (i) una zona argílica superficial (<400 m de profundidad); (ii) una zona propilitica (entre 500 y 1,800 m) y (iii) una zona *skarn* (>1800m), los minerales hidrotermales observado en el campo son: clorita, epidota, cuarzo, calcita, *leucoxene*, pirita, esmectita, caolinita, illita, biotita, zeolitas, anhidrita y anfíboles (Martínez-Serrano, 2002).

Las áreas de expansión del *CGLH* son el Colapso Central y el corredor entre las Fallas Antigua y Maztaloya. Sin embargo la producción en zonas profundas en Colapso Central ha mostrado problemas de corrosión y escalamiento a planta anteriormente (Gutiérrez-Negrín y Izquierdo, 2010). La *CFE* tiene programado dos proyectos geotermoeléctricos en etapa de factibilidad denominado Humeros II (comisionado para el año 2012) y Humeros III (comisionado para el año 2015) utilizando dos unidades de 26.6 MW cada una (*CFE*, 2011; Gutiérrez-Negrín, 2012).

1.3.1.4 Las Tres Vírgenes.

El campo geotérmico de Las Tres Vírgenes (*CGLTV*) está localizado en la cuenca de Santa Rosalía en el estado de Baja California. Existen dos unidades de condensado generando 5 MW que iniciaron su operación en el año 2002 (Bertani 2012; Gutiérrez-Negrín *et al.*, 2010). El *CGLTV* es un sistema de líquido dominante y está relacionado a un vulcanismo joven ($< 1\text{Ma}$) y el fluido producido por los pozos geotérmicos presenta un carácter sódico-clorurado característico de una salmuera de origen geotérmico totalmente equilibrada a $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ (González-Partida *et al.*, 2001b; Tello-Hinojosa *et al.*, 2005; Verma *et al.*, 2006). Los fluidos producidos en la mayoría de los pozos se encuentran en equilibrio con albita-K feldespato y zoisita-K feldespato (Barragán *et al.*, 2010). Sin embargo existe información de inclusiones fluidas de muestras profundas que soportan la presencia de un paleo-fluido en el sistema geotérmico y una posible recarga del sistema con agua de mar proveniente del Golfo de California (Portugal *et al.*, 2000, Verma *et al.*, 2006; Barragán *et al.*, 2009). El gas predominante y superior al 90 % en peso es el CO_2 (González-Partida *et al.*, 2001b).

El basamento en el *CGLTV* está conformado por una granodiorita biotita, la cual no florece en el área geotérmica pero ha sido interceptada por todos los pozos geotérmicos a una profundidad de 1,000 m (Verma *et al.*, 2006). Una secuencia de sedimentos y rocas piroclásticas cubren este basamento. Estos sedimentos consisten del fondo a la superficie de (Verma *et al.*, 2006; Pandarinath, 2011): (i) areniscas del Mioseno, tobas andesíticas y basaltos; (ii) andesitas y (iii) areniscas más jóvenes. Las alteraciones hidrotermales más prevalecientes son la alteración argílica y depositación de calcita (Ocampo-Díaz y Rojas-Bribiesca, 2004; Verma *et al.*, 2006; Barragán *et al.*, 2010). Estudios de simulación numérica indican la posibilidad de operar sin problemas el *CGLTV* por un periodo de 25 años con una capacidad de 20 MW, sin embargo esta expansión requerirá estudios de exploración a través de las estructuras geológicas, como la falla de Cerro Blanco (Flores-Armenta y Jaimes-Maldonado, 2001).

1.3.1.5 Cerritos Colorados.

El campo geotérmico de Cerrito Colorados (*CGCC*; antes conocido como La Primavera) está localizado al oeste del cinturón volcánico mexicano, a 15 km del Noroeste de la ciudad de Guadalajara. El campo está emplazado en la intersección de tres elementos estructurales: el Graben de Colima, Graben de Chapala y el Graben de Tepic (Luhr *et al.*, 1985). El sistema de fallas de Tepic es la más importante en la región y genera la permeabilidad secundaria que caracteriza al reservorio. El *CGCC* está localizado en un complejo volcánico riolítico proveniente del Peistoceno tardío (Mahood, 1980). La cámara magmática (La Primavera) tiene una edad de 0.15 millones de años, con una profundidad de 4 km y un volumen de 600 km³ (Verma *et al.*, 2012). Se han detectado la presencia de minerales que contienen óxidos de hierro e hidroxilos, diferentes zonas identificadas presentan una correlación con los fluidos de descarga del yacimiento geotérmico, así como las estructuras principales que controlan la permeabilidad del yacimiento y de la capa sello. Esta información ha sido útil en la identificación de la descarga de fluidos del yacimiento geotérmico (Fernández de la Vega-Márquez *et al.*, 2001).

La *CFE* comenzó la exploración del *CGCC* durante 1980 perforando 12 pozos geotérmicos, sin embargo estos pozos aún no se han puesto en operación debido al conflicto ambiental con el gobierno municipal a partir de 1988 (Gutiérrez-Negrín, 1988; Gutiérrez-Negrín *et al.*, 2002). Durante el año 2003 la *CFE* consiguió la licencia necesaria para continuar la instalación de tres unidades de condensación con capacidad de 25 MW cada una generando un total de capacidad instalada de 75 MW y decidió utilizar el nombre de Cerritos Colorados para no generar confusión sobre la extensión del campo geotérmico (Sánchez-Velasco, 2003; *CFE*, 2011; Iglesias *et al.*, 2011).

1.3.1.6 Otras zonas promisorias con recursos geotérmicos hidrotermales.

Hasta el momento se han localizado 20 zonas con un potencial geotérmico explotable distribuidas en todo el territorio nacional (Hiriart *et al.*, 2011; Gutiérrez-Negrín, 2012; Ver Tabla 1.4). Entre estas zonas destacan El Tacaná y Acoculco donde se han estimado temperaturas de fondo mayores a 250 °C en el yacimiento geotérmico (Hiriart *et al.*, 2011).

Tabla 1.4. Zonas geotérmicas detectadas en la República Mexicana con recursos geotérmicos hidrotermales y temperaturas de fondo calculadas (modificado de Hiriart *et al.*, 2011).

	Zona geotérmica	Localización	Temperatura de fondo calculada (°C)	
			<i>intervalo</i>	<i>valor medio</i>
1	Acoculco	Puebla	240-273	256
2	El Tacaná	Chiapas	212-290	251
3	Las Planillas	Jalisco	242-250	246
4	El Ceboruco	Nayarit	211-263	237
5	Araró	Michoacán	220-250	235
6	Graben de Compostela	Nayarit	217-246	231
7	Santa Cruz de Atisque	Jalisco	230 max	230
8	San Antonio El Bravo	Chihuahua	226-233	229
9	El Chichonal	Chiapas	200-250	225
10	Pathé	Hidalgo	191-221	206
11	Hervores de la Vega	Jalisco	160-244	202
12	Los Negritos	Michoacán	156-243	199
13	Ixtlán de los Hervores	Michoacán	169-220	194
14	La Soledad	Jalisco	181-207	194
15	San Bartolomé de los Baños	Guanajuato	160-220	190
16	Los Hervores-El Molote	Nayarit	134-232	183
17	El Orito-Los Borbollones	Jalisco	148-196	172
18	Santiago Papasquiaro	Durango	170 max	170
19	Maguarichic	Chihuahua	151-154	152
29	Puruándiro	Michoacán	129-167	148

Las evaluaciones del potencial geotérmico presentadas por Hiriart *et al.* (2011) fueron divididas en dos partes (Tabla 1.4): (i) zonas con temperaturas de fondo mayores e iguales a 190 °C que pueden ser explotadas instalando plantas de condensado y (ii) zonas con temperatura de fondo entre 150-190 °C que pueden ser explotadas instalando plantas de ciclo binario. Debido a la falta de fluido geotérmico en Acoculco existe la posibilidad de un sistema mejorado de roca seca caliente (Pulido *et al.*, 2010, 2011; Gutiérrez-Negrín, 2012).

a. El Tacaná

El volcán Tacaná está situado en una zona activa y tectónicamente compleja, cerca de la frontera entre las placas de Norte América y el Caribe. El volcán es un domo complejo con una caldera de 9 km de ancho y un basamento granítico-granodiorítico del Terciario (García-Palomo *et al.*, 2006). Las aguas termales encontradas son del tipo bicarbonatadas-sulfatadas generadas por la absorción de un vapor enriquecido de H₂S/SO₂-CO₂ dentro de un acuífero geotérmico rico en Cl, mezclado con agua meteórica enriquecida de Na/HCO₃ (Rouwet *et al.*, 2009).

La CFE ha realizado estudios geológicos y geoquímicos para su posible explotación, pero aún no se tienen programados estudios geofísicos de exploración (sondeos magnetotéluricos, electromagnéticos y gravimétricos) para definir el comportamiento estructural del basamento. La zona de interés geotérmico se ubica a 30 km al noroeste de la ciudad de Tapachula, Chiapas en las rancherías El Águila y Agua Caliente. (Hiriart *et al.*, 2011).

b. Acoculco

La zona geotérmica de Acoculco se localiza a 85 km al noroeste de la ciudad de Puebla y a 180 km de la ciudad del D.F., México. El área está constituida por rocas volcánicas terciarias y cuaternarias abarcando una superficie de 1,290 km² que incluye 39 manantiales con algunas emanaciones frías de CO₂ (Viggiano-Guerra *et al.*, 2011). Los pocos fluidos encontrados en la zona de Acoculco son de tipo ácido sulfatado que se originan por la mezcla de H₂S de origen geotérmico con agua superficial.

La estructura de la caldera de Acoculco posee un sistema hidrotermal activo ubicado en la parte Este. A pesar de la baja permeabilidad reportada por la *CFE*, el sistema hidrotermal tiene una descarga lateral hacia el Sureste donde se ubican los manantiales termales de los Baños de Chignahuapan y Quetzalapa (López-Hernández y Castillo-Hernández, 1997). Por otra parte, la actividad hidrotermal ha producido extensas zonas de alteración en superficie generando una capa sello que solo permite el ascenso de gases fríos a través de fisuras angostas (López-Hernández, 2009; Canet *et al.*, 2014; Peiffer *et al.*, 2014).

La *CFE* ha efectuado estudios geológicos, geoquímicos y geofísicos perforando dos pozos exploratorios: EAC-1 en 1995 y EAC-2 en 2008. El pozo EAC-1 tiene una profundidad de 2,000 m con una temperatura reportada de 307 °C y el pozo EAC-2 tiene una profundidad de 1,900 m con una temperatura medida de 264 °C. Sin embargo en ambos pozos se han reportado permeabilidades bajas (Hiriart *et al.*, 2011). Debido a que las zonas de fallas no han sido recientemente reactivadas por algún evento, la perforación exploratoria en el futuro deberá enfocarse en buscar zonas permeables asociadas con las fallas sepultadas bajo los productos volcánicos (López-Hernández, 2009) y/o desarrollar un sistema de roca seca caliente en la zona geotérmica de Acoculco ya explorada (Pulido *et al.*, 2010, 2011).

1.3.2 Usos directos.

El aprovechamiento directo de los recursos geotérmicos de baja y mediana temperatura en México ha sido escaso y de crecimiento lento, enfocándose solamente en la balneología como su mayor aplicación. En el campo geotérmico de Los Azufres existen algunos usos directos de recursos geotérmicos aplicados en el secado de madera, la deshidratación de frutas y vegetales, invernaderos y sistemas para el calentamiento de oficinas administrativas. Estas aplicaciones incluyen un total de 156 MW y 4,022 TJ/año de energía (Gutiérrez-Negrín *et al.*, 2010; Lund *et al.*, 2011).

En 26 estados de la República Mexicana se han identificado 1,797 manifestaciones termales con temperaturas menores a los 200 °C agrupados en 918 sistemas geotérmicos (ver Figura 1.6). Las primeras estimaciones de la energía térmica estimada en estos sistemas indican una media entre 2.98 y 277.24 EJ con temperaturas de fondo entre 36-208 °C (Iglesias *et al.*, 2011).



Fig. 1.6. Manifestaciones geotérmicas de mediana temperatura identificadas en la República Mexicana (Iglesias *et al.*, 2011).

Por otra parte, la utilización de bombas de calor geotérmica en México es escasa debido a su costo inicial y al desconocimiento de este tipo de tecnología por usuarios potenciales y gobiernos municipales en el país (García-Gutiérrez y Martínez-Estrella, 2012). Sin embargo existen algunos trabajos reportados sobre bombas de calor utilizadas para la purificación de salmueras, en procesos de enfriamiento y refrigeración de espacios, en el estudio de soluciones ternarias para uso en procesos de enfriamiento y en procesos de destilación (Best *et al.*, 1986, 1990; Frías *et al.*, 1991; Barragán *et al.*, 1998; Santoyo *et al.*, 2006; García-Gutiérrez *et al.*, 2010).

1.3.3 Potencial geotérmico mexicano.

El potencial geotérmico se define como la capacidad de un sistema geotérmico para generar energía eléctrica utilizando la energía térmica del reservorio, depende de la cantidad de energía que puede ser extraída mediante la perforación de pozos geotérmicos y de la eficiencia en la conversión de la energía (Muffe y Cataldi, 1978).

La estimación del potencial geotérmico de una zona en estudio, asociada con un sistema hidrotermal convectivo, se obtiene durante la etapa de exploración. Los métodos propuestos para estimar el potencial geotérmico en zonas de interés se pueden clasificar en cinco grupos (Doveri *et*

al., 2010): (i) el método *heat-flow*; (ii) el método volumétrico; (iii) el método de fractura plana; (iv) el método de balance de calor magmático y (v) el método de densidad energética. El método volumétrico se ha convertido en una metodología estándar para estimar el potencial geotérmico en la mayor parte de Estados Unidos (William *et al.*, 2008; Angelis-Dimakis *et al.*, 2011). Actualmente se sigue utilizando este método incorporando nuevas modificaciones con respecto a los rangos de las profundidades y temperaturas incluyendo la producción de energía de sistemas de temperatura moderada usando plantas de ciclo binario (Garg y Combs, 2011).

En la Tabla 1.5 se muestra un resumen de las principales estimaciones del potencial geotérmico mexicano hasta la fecha. Los primeros trabajos reportados sobre el cálculo del potencial geotérmico mexicano fueron presentados por Alonso (1975) y Mercado (1976) utilizando métodos geoquímicos. En 1975 se tenían identificadas 130 zonas hidrotermales de las cuales 9 habían sido estudiadas en 4 estados del país: (i) Michoacán: Ixtlán de Los Hervores, Los Negritos, Los Azufres; (ii) Jalisco: La primavera, San Marcos, Los Hervores de la Vega y La Soledad; (iii) Puebla: Los Humeros; y (iv) Baja California: Cerro Prieto. Alonso (1975) reportó un potencial geotérmico de 4,000 MW estimando una capacidad mínima de 100 MW en las zonas de los estados de Michoacán, Jalisco y Puebla; 500 MW en Cerro Prieto y para las 120 zonas restantes propuso que sólo el 30 % de ellas producirían fluidos de explotación comercial asignando una capacidad promedio de 75 MW.

Mercado (1976) utilizó tres pasos principales para estimar el potencial geotérmico mexicano que se podría obtener de un sistema hidrotermal de temperatura alta: (i) estimó la fracción del sistema (roca porosa y permeable); (ii) estimó la fracción del calor almacenado en volumen poroso y permeable que se puede recuperar en la superficie y (iii) estimó la eficiencia con la cual la energía térmica en el cabezal de los pozos puede convertirse en electricidad. Con este procedimiento Mercado (1976) reportó un potencial geotérmico mexicano de 13,110 MW considerando una capacidad de 2,310 MW en Cerro Prieto, 1,200 MW en Jalisco, 600 MW en Los Azufres y 100 focos termales en el Centro y Sur del país con una capacidad promedio de 85 MW cada uno. Posteriormente, Alonso (1985) presentó una nueva evaluación de los recursos geotérmicos mexicanos reportando un potencial de 11,940 MW con base en las siguientes definiciones: (i) Reservas probadas: aquellas en donde los estudios y las pruebas de pozos permiten la instalación de una planta geotérmica con una vida útil de 30 años; (ii) Reservas probables: aquellas zonas hidrotermales con suficientes estudios geofísicos, geoquímicos y geológicos para delimitar la extensión del área geotérmica; (iii) Reservas posibles: aquellas zonas hidrotermales con manifestaciones termales en la superficie que permiten inferir la posibilidad de un recurso

geotérmico. En el mismo año Mercado *et al.* (1985) presentó un valor del potencial geotérmico mexicano de 45,815 MW utilizando el método volumétrico con información de recursos de temperatura intermedia (125-135°C).

Los trabajos publicados de forma reciente sobre el cálculo del potencial geotérmico mexicano (ver Tabla 1.5) proponen la aplicación del método volumétrico y el método de descompresión gradual acoplados con simulaciones Monte Carlo (Iglesias *et al.*, 2005). El método volumétrico-Montecarlo consiste en combinar funciones de probabilidad para estimar los errores en la medición y/o cálculos de la temperatura, área, grosor y el factor de recuperación térmica de un reservorio geotérmico. Además se obtiene una función de distribución probabilística de la energía almacenada (“*heat in place*”) y del calor recuperable, utilizando simulaciones de Monte Carlo y determinando el intervalo de confianza en la energía térmica calculada (Iglesias y Torres, 2009; Ordaz-Méndez *et al.*, 2011; Hiriart *et al.*, 2011; Gutiérrez-Negrín *et al.*, 2012). Finalmente, el posible potencial de generación eléctrica del reservorio geotérmico es estimado mediante una conversión de eficiencia. Es de gran importancia elegir la función de distribución probabilística en los parámetros del reservorio ya que la conversión de la eficiencia depende de la temperatura de referencia (Doveri *et al.*, 2010; Garg y Combs, 2011).

En forma general, el método de descompresión gradual consiste en modelar la descompresión del fluido geotérmico en función de la calidad de vapor, considerando el yacimiento como un recipiente con rocas de permeabilidad infinita y obtener la evolución de la presión de fondo, temperatura y entalpía en función de la potencia instalada y las condiciones definidas del yacimiento (porosidad, recarga de masa, recarga de calor, etc.). El potencial geotérmico se calcula mediante un proceso iterativo de ajuste entre la potencia instalada obtenida y el tiempo establecido para la vida útil del proyecto. Para mayor información se recomienda consultar Hiriart y Sánchez (1985) y Hiriart *et al.* (2011).

Tabla 1.5. Principales estimaciones del potencial geotérmico mexicano a partir de recursos de tipo hidrotermal (modificado de Hiriart *et al.*, 2011).

Potencial geotérmico calculado (MW)	Método Utilizado	Observaciones	Referencia
4,000	Estimación geoquímica	Primera estimación reportada con 10 zonas geotérmicas conocidas y 120 zonas hidrotermales identificadas.	Alonso (1975).
13,110	Estimación geoquímica	Estimación de: la fracción del sistema, la fracción de calor almacenado en el volumen poroso y permeable y la eficiencia de conversión utilizando métodos geoquímicos.	Mercado (1976).
11,940	Estimación geológica	Se estimaron reservas probadas de 1340 MW, reservas probables de 4600 MW y reservas posibles de 6000 MW.	Alonso (1985).
45,815	Volumétrico	Estimación de 31498 MW para fuentes geotérmicas con temperaturas <150°C localizadas en el Cinturón Volcánico Mexicano y 14317 MW para fuentes geotérmicas con temperaturas ≥150°C ubicadas en el norte de México.	Mercado <i>et al.</i> (1985).
77-86 (EJ térmicos)	Volumétrico Monte Carlo	Cálculo con 20 estados del país representando el 21 % de recursos geotérmicos de baja y mediana temperatura.	Iglesias y Torres (2009).
1168-1274 (EJ térmicos)	Volumétrico Monte Carlo	Potencial estimado con 918 zonas termales con temperaturas de fondo dentro del intervalo 60-150 °C localizadas en 26 estados del país	Iglesias <i>et al</i> (2011)
9,686	Volumétrico Monte Carlo	Se estimaron reservas posibles de 7422 MW, reservas probables de 2077 MW y reservas probadas de 186 MW. Los cálculos se hicieron con la clasificación de 1380 manifestaciones termales en alta entalpia (>200°C), media (150-200°C) y baja (90-150°C).	Ordaz-Méndez <i>et al.</i> (2011).
10,641	Volumétrico Monte Carlo Descompresión	Se estimaron reservas probadas de 1142 MW, reservas probables de 2077 MW y reservas posibles de 7422 MW utilizando datos preliminares y estimados en 20 zonas identificadas con manifestaciones geotérmicas de interés.	Hiriart <i>et al.</i> (2011).
2,310	Volumétrico Monte Carlo	Se seleccionaron zonas con temperaturas de fondo ≥150°C siguiendo el código AGEA-AGEG (2010). Se estimaron reservas probadas de 125 MW, reservas probables de 245 MW, 75MW de recursos medidos en Cerro Prieto, 655 MW de recursos identificados en 19 zonas de interés y 1210 MW de recursos estimados en otras zonas geotérmicas	Gutiérrez-Negrín (2012).

Existen actualmente 20 zonas hidrotermales identificadas con un potencial geotérmico explotable distribuidas en todo el territorio nacional. Utilizando el método volumétrico-Monte Carlo, el potencial geotérmico calculado es de 762 MW mientras que el potencial obtenido con el método de descompresión gradual es de 701 MW (ver Tabla 1.6). Las zonas geotérmicas con un potencial mayor a 50 MW son: Acapulco, Graben de la Compostela, El Cerobuco, Las Planillas, El Tacaná y La Soledad.

Tabla 1.6. Potencial geotérmico estimado en 20 zonas geotérmicas detectadas en la República Mexicana. Tomada de Hiriart *et al.* (2011).

Zona geotérmica	Localización	Potencial geotérmico estimado (MW)	
		Modelo volumétrico Monte Carlo	Modelo de descompresión
Acapulco	Puebla	107	48
Graben de Compostela	Nayarit	105	110
El Cerobuco	Nayarit	74	50
Las Planillas	Jalisco	70	83
El Tacaná	Chiapas	60	52
La Soledad	Jalisco	52	51
El Chichonal	Chiapas	46	45
Hervores de la Vega	Jalisco	45	45
Los Hervores-El Molote	Nayarit	36	17
Pathé	Hidalgo	33	49
San Antonio El Bravo (Ojinaga)	Chihuahua	27	36
Los Negritos	Michoacán	24	20
Araró	Michoacán	21	32
Ixtlán de los Hervores	Michoacán	17	15
Santa Cruz de Atisque	Jalisco	12	13
El Orito-Los Borbollones	Jalisco	11	9
Puruándiro	Michoacán	10	12
San Bartolomé de los Baños	Guanajuato	7	9
Santiago Papasquiaro	Durango	4	4
Maguarichic	Chihuahua	1	1
	Total	762	701

Los potenciales geotérmicos mexicanos mostrados en la Tabla 1.6 no incluyen el potencial generado a partir de los recursos de roca seca caliente (*HRD*). Debido a lo anterior existe la necesidad de elaborar un mapa completo del flujo de calor en el país para poder estimar de forma confiable la energía térmica almacenada en el subsuelo y entonces evaluar el potencial geotérmico de los recursos *HDR* en toda la República Mexicana.

En literatura internacional son pocos los trabajos reportados sobre la estimación de flujo de calor en el subsuelo del territorio nacional. Este flujo de calor se ha estimado mediante la aplicación de dos métodos: (i) el geotermómetro de sílice que relaciona la temperatura de equilibrio de fondo con el contenido de sílice y el flujo térmico (Prol-Ledesma, 1991) y (ii) la relación isotópica de Helio que estima el flujo de calor en función de la relación isotópica He^3/He^4 (Polak *et al.*, 1985). De estos

trabajos se puede concluir que existen 4 zonas anómalas con flujos de calor elevados (ver Figura 1.7): (i) Parte norte con flujos de calor del orden de 100 mW/m^2 relacionadas con la prolongación del Rift de Río Grande (Prol-Ledesma, 1991); (ii) Zona del Cinturón Volcánico Mexicano con flujos de calor $>70 \text{ mW/m}^2$ (Polak *et al.*, 1985); (iii) Parte sur con flujos de calor del orden de 100 mW/m^2 relacionadas con el vulcanismo de la trinchera de Centroamérica (Prol.Ledesma, 1991), (iv) Zona noroeste con flujos de calor elevados y relacionada con la provincia de Cuenas y Sierras (Prol.Ledesma, 1991).

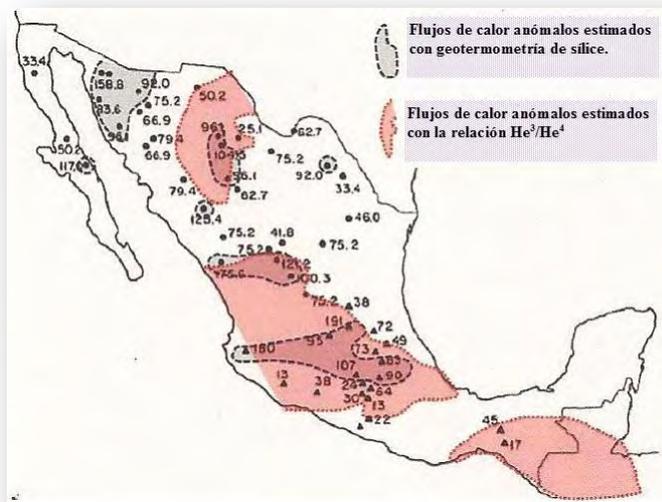


Fig. 1.7 Zonas identificadas con flujos de calor anómalos en territorio nacional utilizando el método del geotermómetro de sílice y el método de la relación isotópica de He (Gutiérrez-Negrín, 2012).

Uno de los primeros trabajos sobre la estimación de la energía térmica almacenada en el subsuelo mexicano fue realizado por el Instituto de Investigación en Energía Eléctrica (EPRI, 1978). En esta evaluación se asumió que el 60 % de la extensión territorial está ubicada sobre fajas geotérmicas definidas que generan una energía térmica total de 781,200 EJ. Hiriart *et al.* (2011) basados en los datos publicados por EPRI (1978) y asumiendo algunas consideraciones hechas por el Instituto Tecnológico de Massachusetts para el cálculo del potencial geotérmico en los Estados Unidos de América en 2006, estimaron un primer valor del potencial geotérmico mexicano de recursos geotérmicos *HRD* igual a 24,700 MW para una profundidad máxima de 3,000 m. De manera similar, Gutiérrez-Negrín (2012) expone un cálculo simple para evaluar el potencial geotérmico mexicano de recursos *HRD* obteniendo un valor igual a 5,269 MW y propone utilizar el protocolo presentado por Beardsmore *et al.* (2010) para la evaluación y la realización de un mapa nacional del potencial geotérmico global a partir del código AGEA-AGEG (2010) para sistemas geotérmicos mejorados (*EGS*).

Es de gran importancia determinar el potencial geotérmico en México y revisar la situación regulatoria actual para promover el desarrollo óptimo y eficiente del aprovechamiento de los recursos geotérmicos para la generación de electricidad en el país (Hiriart *et al.*, 2011). Esto será el principal marco de referencia para el desarrollo de nuevos sistemas de generación alimentados con recursos geotérmicos, principalmente de temperaturas bajas y medianas.

Las últimas estimaciones del potencial geotérmico mexicano (Ordáz-Méndez *et al.*, 2011; Hiriart *et al.*, 2011; Gutiérrez-Negrín, 2012) fueron calculadas en función de datos preliminares medidos en campo y otros estimados con herramientas geoquímicas antiguas (p.ej., geotermómetros, relaciones isotópicas, análisis químicos de fluidos y gases, etc.), debido a esto será necesario generar y actualizar una base de datos que permita evaluar de forma confiable el flujo de calor almacenado en el territorio nacional. Del mismo modo será necesario la aplicación de herramientas estadísticas más sofisticadas para obtener resultados con la menor incertidumbre posible durante la evaluación de cada zona geotérmica identificada (es decir, la aplicación de geoquimiometría; Verma, 2012; Verma y Díaz-González, 2012) así como también se requerirá la aplicación y desarrollo de nuevo software para las estimaciones geofísicas del campo y estudios experimentales en laboratorio para determinar los parámetros cinéticos en los sistemas de roca seca caliente mexicanos que fueran identificados.

A finales del 2013 la Secretaría de Energía (SENER) y el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), a través del Fondo Sectorial CONACYT-SENER-Sustentabilidad Energética apoyaron la creación del Centro Mexicano de Innovación en Energía (CEMIE-Geo) con el propósito de establecer una alianza multidisciplinaria en tecnología formada por grupos y asociaciones integradas por Instituciones de Educación Superior, Centro de Investigaciones públicos y privados así como empresas del ramo para el desarrollo de actividades afines a los planteados en materia de energía geotérmica. El objetivo general del CEMIE-Geo es establecer una alianza academia-industria que promueva el desarrollo y la innovación en materia geotérmica, la formación de recursos humanos especializados, el fortalecimiento de infraestructura y de laboratorios especializados. Con la creación de CEMIE-Geo se podrá: actualizar el potencial geotérmico de México, generar tecnología actualizada para la exploración de recursos geotérmicos de baja y mediana entalpía, así como disminuir los costos de perforación, desarrollar tecnologías para contralar las emisiones de CO₂ ocasionadas por la generación de energía eléctrica con recursos geotérmicos y promover el uso directo de la energía geotérmica en el país (SENER- CONACYT, 2013).

1.4 Conclusiones del Capítulo.

En la actualidad, la energía geotérmica se considera como un recurso económicamente explotable, limpio, flexible, confiable y abundante, con posibilidades de utilizarse en una amplia variedad de aplicaciones. Entre los usos más comunes de la energía geotérmica se encuentra principalmente la generación de electricidad, el acondicionamiento de viviendas mediante el uso de bombas de calor geotérmicas y la recreación (balneología y turismo). Entre todos los recursos renovables, la energía geotérmica presenta la mayor contribución en escenarios futuros de sistemas energéticos a nivel mundial.

La capacidad total de generación instalada a nivel mundial excede los 10,000 MW. Los cinco países con mayor producción de electricidad utilizando recursos geotérmicos durante el periodo de 2005-2010 son: Estados Unidos, Filipinas, Indonesia, México e Italia. Actualmente los tres países principales con la mayor capacidad instalada anual en uso directo de la energía geotérmica son: China, Estados Unidos y Suecia.

México ocupa el cuarto lugar en utilizar la energía geotérmica para la producción de electricidad a nivel mundial con una capacidad instalada de 958 MW. Existen cuatro campos geotérmicos en operación para la producción de electricidad: Cerro Prieto, Los Azufres, Los Humeros y Las Tres Vírgenes; y un campo en desarrollo: Cerritos Colorados. Hasta el momento se han localizado 20 zonas hidrotermales distribuidas en todo el territorio nacional: 15 zonas con temperaturas de fondo mayores e iguales a 190 °C que pueden ser explotadas instalando plantas de condensado y 5 zonas hidrotermales con temperaturas de fondo dentro del intervalo 150-190 °C que pueden ser explotadas instalando plantas de ciclo binario. En México el aprovechamiento directo de los recursos geotérmicos de baja y mediana temperatura ha sido escaso y de crecimiento lento, enfocándose solamente en la balneología como su mayor aplicación mientras la utilización de bombas de calor geotérmica ha sido escasa debido a su costo inicial y al desconocimiento de este tipo de tecnología por usuarios potenciales y gobiernos municipales en el país.

Debido al gran número de plantas geotermoeléctricas bajo construcción y planificadas en diferentes países alrededor de mundo se espera que la capacidad instalada se incremente en los próximos años. Algunos primeros reportes publicados exponen una creciente y rápida expansión de la explotación de energía geotérmica en 18 regiones del mundo con un pronóstico de 1,200 TWh/año alcanzados para el año 2050. En un periodo de largo plazo los sistemas geotérmicos mejorados permitirán la explotación de los sistemas de roca seca caliente haciendo posible que la explotación de energía

geotérmica se incrementa alrededor del mundo. Sin embargo, las tecnologías de dichos sistemas aún se encuentran en la fase experimental y su viabilidad comercial no ha sido probada.

Los trabajos publicados sobre el cálculo del potencial geotérmico mexicano proponen la aplicación del método volumétrico y el método de descompresión gradual acoplados con simulaciones Monte Carlo. Los potenciales geotérmicos mexicanos hasta ahora estimados no incluyen el potencial generado a partir de los recursos de roca seca caliente. Conforme a lo anterior aún existe la necesidad de elaborar un mapa completo del flujo de calor en el país para estimar de forma confiable la energía térmica almacenada en el subsuelo y así poder evaluar el potencial geotérmico de los recursos de roca seca caliente en todo el territorio nacional. Será necesario la aplicación de herramientas estadísticas más sofisticadas para obtener resultados con la menor incertidumbre posible en la evaluación de cada zona geotérmica identificada, así también, se requerirá la aplicación y desarrollo de nuevo software para las estimaciones geofísicas del campo, y estudios experimentales de interacción agua-roca para determinar los tipos de fluidos más adecuados en los sistemas de roca seca caliente mexicanos que fueran identificados.

Los nuevos retos que presenta la geotermia en México son: la elaboración de un mapa de flujo de calor para evaluar el potencial geotérmico en el país, incrementar el uso de nuevas plantas híbridas con reinyección de fluido en los reservorios geotérmicos, desarrollar bombas de calor geotérmicas mexicanas y realizar estudios experimentales para comprender los procesos de interacción agua-roca involucrados en los sistemas geotérmicos mexicanos y poder resolver problema con beneficio en la industria geotérmica (p.ej. la corrosión y erosión en pozos geotérmicos causados por la cinética de polimerización de fases secundarias). Con la aprobación del proyecto CEMIE-Geo se podrá fomentar y acelerar el desarrollo de la energía geotérmica en el país de acuerdo con los lineamientos de la Secretaría de Energía y el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología.

CAPITULO 2

Revisión y análisis de literatura en el estado del arte

2.1. Introducción.

En este capítulo se presenta una reseña y análisis del estado del arte sobre experimentos previos de interacción agua-roca con aplicaciones principalmente en la industria geotérmica. Durante el desarrollo de este capítulo se discuten las diferentes metodologías experimentales, el tratamiento de las muestras iniciales, las técnicas de muestreo, los equipos experimentales utilizados, las técnicas químicas y mineralógicas para el análisis de los productos, así como los programas utilizados en el modelado geoquímico. Los objetivos principales de este capítulo son (i) analizar las variables experimentales más importantes que controlan la disolución de rocas; (ii) analizar los últimos avances tecnológicos y científicos en experimentación agua-roca; (iii) discutir la aplicación de herramientas estadísticas sofisticadas (geoquimiometría) para la obtención de los mejores resultados experimentales y (iv) obtener una metodología experimental geoquimiométrica para la realización de experimentos agua-roca por periodos de tiempo prolongados.

2.2. Generalidades.

El término de interacción agua-roca se refiere a los cambios químicos, térmicos y cinéticos que ocurre entre la roca con el agua (Yadav y Chakrapani, 2006; Zudas, 2010). El agua natural interactuando con las rocas conlleva a una alteración de minerales termodinámicamente inestables y la formación de nuevos minerales estables donde la composición química del fluido resultante manifiesta el balance de masa entre estos dos procesos. Como consecuencia las reacciones que ocurren durante la interacción agua-roca afectan la composición química y calidad del agua.

La disolución de minerales silicatos y precipitación de minerales secundarios es el proceso fundamental durante la interacción agua-roca. Extensos trabajos experimentales se han realizado para medir la velocidad de disolución de minerales silicatos, mayormente feldespatos, utilizando reactores de flujo continuo, por mencionar algunos: Chou y Wollast, 1984; Gautier *et al.*, 1994; Hellman, 1994; Oelkers y Schott, 1995; Chen y Brantley, 1997; Blake y Walter, 1999; Chen *et al.*, 2000; Chardon *et al.*, 2006; Zhu y Lu, 2009; Arvidson y Lutge, 2010). El principal propósito de los estudios antes mencionados ha sido la obtención de velocidades de disolución y precipitación de

minerales bajo condiciones de estado estable. En dichos experimentos los minerales silicatos son disueltos lejos del equilibrio y la precipitación de minerales secundarios es evitada ajustando la química y la velocidad de recirculación del fluido dentro del reactor. Los resultados de estos experimentos han sido enormemente exitosos, generando información muy valiosa sobre los mecanismos de reacción involucrados en el proceso de disolución mineral bajo un amplio rango de condiciones químicas y físicas (Palandri y Kharaka, 2004).

Los experimentos de hidrólisis de minerales silicatos con reactores batch, por otro lado, han generado un grupo diferente de información, el cual direcciona un amplio contexto de congruencia e incongruencia, relaciones de fases, metaestabilidad mineral y las interconexiones entre la reacción de disolución y precipitación. Un enorme progreso en el entendimiento de la hidrólisis de feldespatos en sistemas cerrados ha provenido del trabajo de Helgeson y colaboradores (Helgeson, 1968; Helgeson *et al.*, 1969; Helgeson, 1971; Aagaard y Helgeson, 1982; Helgeson *et al.*, 1984; Murphy y Helgeson, 1987). La mayoría de dichos estudios experimentales se han realizado entre 25-250 °C lo que ha permitido reproducir diferentes tipos de condiciones hidrotermales naturales.

Aunque las reacciones de disolución de minerales aislados han sido ampliamente reportadas en literatura internacional, aún existen pocos estudios sobre la disolución de sistemas con composición compleja (p. ej., muestras de rocas). Estudios previos indican que la disolución de rocas volcánicas en condiciones de sistemas geotérmicos es congruente, con velocidades de precipitación semejantes a las velocidades de disolución basándose en un equilibrio termodinámico (Hara y Tsuchiya, 2005). Sin embargo, las rocas están compuestas de una mezcla compleja de minerales y la interacción *W/R* genera como resultado diferentes velocidades de reacción en la interface sólido-líquido dificultando la cuantificación de solubilidad de la roca.

2.2.1. Estudios cinéticos y termodinámicos.

La termodinámica permite evaluar la composición química del fluido resultante de la disolución de minerales en sistemas en equilibrio (Hill, 1977; Zuddas, 2010). El tratamiento termodinámico de los procesos de interacción *W/R* se fundamenta en las siguientes consideraciones (Mironenko y Zolotov, 2012): (1) el sistema se encuentra en un estado de equilibrio parcial durante los procesos geoquímicos, es decir, el sistema está en equilibrio con al menos una reacción química o proceso; (2) las fases secundarias están formadas por procesos de disolución de minerales primarios; (3) todas las especies acuosas se encuentran en equilibrio químico y (4) la precipitación de minerales secundarios está controlada por sus solubilidades (estados de saturación).

En general las velocidades de disolución de rocas son estimadas como una función de la composición de la solución, sólidos o gases dentro del sistema (Lasaga, 1984). Una ecuación de velocidad o ley de velocidad es una expresión matemática que relaciona los cambios de la concentración de los reactivos y formación de productos en función del tiempo de reacción. Actualmente existen cuatro teorías para explicar experimentalmente la cinética de disolución en rocas:

- 1) La teoría del precipitado blindado: el proceso se lleva a cabo por una difusión iónica a través de una película de precipitados la cual se forma alrededor de los granos y restringe la velocidad de la hidrólisis (Wollast, 1967; Helgeson, 1971).
- 2) La teoría de la reacción en superficie: existe una superficie de reacción sobre la cual la velocidad de hidrólisis está controlada por las reacciones ocurriendo en la interfase mineral-agua (Berner, 1978; Dibble y Tiller, 1981; Aagar y Helgeson, 1982).
- 3) La hipótesis de la capa lixiviada: la difusión de iones se lleva a cabo a través de un residuo, indefinido estequiométricamente, el cual controla la liberación de cationes intercambiables, mientras que la red de aluminosilicatos se disuelve lentamente (Busemberg y Clemency, 1976; Chou y Wollast, 1984).
- 4) La teoría de distribución del tamaño de cristal: las velocidades de disolución son determinadas en función al ordenamiento y posición espacial de los minerales en el sistema. En general esta hipótesis es aplicable en sistemas abiertos donde las velocidades de reacción están controladas por el efecto de flujo y transporte de minerales (Cashman y Marsh, 1988; Burkhard, 2005; Li *et al.*, 2007, 2008; Salehikhoo *et al.*, 2013).

Acorde a las teorías 1 y 3 cuando la capa alterada se incrementa, los flujos de elementos de los sólidos pueden ser descritos mediante la ley de velocidad parabólica y lineal:

$$Q = Q_0 + K_p t^{1/2} \quad (2.1)$$

$$Q = Q_0 + K_l t \quad (2.2)$$

donde Q es el flujo de una especie dentro de la solución por unidad de área del sólido (mol/cm^2); Q_0 es el flujo lineal o parabólico a tiempo cero (mol/cm^2); K_p ($\text{mol}/\text{cm}^2\text{s}^{1/2}$) y K_l ($\text{mol}/\text{cm}^2\text{s}$) son las constantes de velocidad parabólica y lineal respectivamente y t representa el tiempo de reacción (s). Acorde a la teoría 3, cuando la capa alterada ha llegado a un espesor constante entonces el flujo puede ser descrito por la ley de velocidad lineal (Gislason y Eugster, 1987, Ec. 2.2).

Ambas ecuaciones (2.1 y 2.2) generan una línea recta al graficar los valores de Q contra el tiempo de reacción (t). La constante de velocidad K es entonces inferida a partir de la pendiente ($m=K$) aplicando la teoría de mínimos cuadrados. Sin embargo, en dicho tipo de regresión existe un error asociado debido a la medición de especies químicas en solución (Bevington y Robinson, 2003; Verma, 2012) el cual no es reportado en la mayoría de los trabajos reportados en literatura.

Los experimentos realizados para medir constantes de velocidad sobre un rango de temperatura son aplicados también para estimar la energía de activación de la disolución. La energía de activación (Ea) es la cantidad de energía mínima requerida para llevar a cabo una reacción y está definida por la ecuación de Arrhenius (Brantley *et al.*, 2008):

$$\ln K = \frac{-Ea}{RT} + \ln A \quad (2.3)$$

donde K es la constante de velocidad, Ea es la energía de activación de la disolución para un elemento específico (J/mol), R es la constante universal de los gases (8.314 J/molK), T representa la temperatura absoluta (°K) y A la constante de integración conocida como constante pre-exponencial. La Ea (J/mol) se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$Ea = -2.303Rm \quad (2.4)$$

donde m representa la pendiente de la recta al graficar el $\log K$ vs $1/T$, R es la constante de los gases y 2.303 es el factor de conversión entre logaritmos.

La magnitud de Ea se relaciona con los mecanismos de disolución. Por ejemplo, las reacciones limitadas por procesos de difusión están diagnosticadas con energías de activación ≤ 5 kcal/mol, en contraste, energías de activación de 20 kcal/mol son diagnosticadas para reacciones que involucran rompimiento de enlaces (Brantley *et al.*, 2008). Como conclusión, la Ea es un parámetro útil para extrapolar velocidades dentro de rangos de temperatura inexplorados y diagnostica la naturaleza de los mecanismos de reacción involucrados en la velocidad de la reacción.

2.2.1.1. Mecanismos de reacción y estequiometría de disolución.

En general los procesos de interacción agua-roca incluyen mecanismos de reacción complejos como la disolución, precipitación, intercambio iónico, absorción, difusión y adsorción generando diversas especies intermedias. El estudio de estos mecanismos de reacción ha generado un mejor entendimiento sobre las reacciones elementales que pueden ser extrapoladas de un sistema a otro.

La estequiometría de disolución de minerales se obtiene al comparar la relación de dos iones de interés a y b en solución a través del experimento con la relación de los mismos iones en el sólido (Gislason y Eugster, 1987):

$$St = \frac{\left(\frac{a}{b}\right)_{\text{solución}}}{\left(\frac{a}{b}\right)_{\text{sólido}}} \quad (2.5)$$

Un coeficiente estequiométrico $St = 1$ indica una disolución congruente de los elementos comparados, presentando una disolución lineal sin alcanzar condiciones de estado estable. En caso contrario la disolución se lleva a cabo de forma incongruente. Si un solo mecanismo de reacción existe sobre un rango de temperatura establecido, la dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura, en la mayoría de los casos, puede ser descrita por la ecuación de Arrhenius (Ec. 2.3).

2.2.1.2. Teoría del estado de transición.

Un buen entendimiento de los procesos controlando la velocidad de disolución mineral es crucial durante el modelado de la interacción agua-roca en sistemas hidrotermales. Muchos acercamientos teóricos han sido desarrollados. La ley de velocidad por la teoría de estado de transición (TET) es probablemente la más comprensiva y ampliamente usada para interpretar la cinética de las interacciones agua-roca. Basado en esta teoría Aagard y Helgeson (1982) propusieron la ley de velocidad para las reacciones de silicatos:

$$\frac{d\varepsilon_m}{dt} = f_m S_m \sum_{i=1}^{i_{Tm}} k_{im} \left\{ \prod_{n=1}^{n_{Tim}} a_n^{-N_{n/m}} \right\} \left(1 - \exp \left[\frac{A_m}{\sigma_{im} RT} \right] \right) \quad (2.6)$$

donde ε_m es el progreso de la reacción que involucra al mineral m , f_m la proporción de la superficie reactiva efectiva ($0 < f < 1$), S_m el área de superficie total, k_{im} y σ_{im} son las constantes cinéticas y el factor estequiométrico del mecanismo i relativo a la reacción global, el término de producto representa un catalizador o inhibidor mediante el producto de las especies reaccionantes involucradas en la reacción de activación relativo al mecanismo i , $N_{n/m}$ es la energía (orden parcial) de las actividades de las especies reaccionantes, i_{Tm} representa el número de mecanismos paralelos involucrados en la reacción global del mineral m , y R y T representa la constante de los gases y la temperatura absoluta.

Esta ecuación es una función explícita de la química de la solución acuosa y es difícil evaluar todos los parámetros incorporados en ella. De forma simplificada esta ecuación permanece como:

$$\frac{d\varepsilon_m}{dt} = k_m f_m S_m a_H \left(1 - \exp \left[-\frac{A_m}{RT} \right] \right) \quad (2.7)$$

donde el término del catalizador o inhibidor es considerado solamente por el efecto del pH (via a_{H^+}) sobre la velocidad de reacción.

Aunque la *TET* no ha sido universalmente adoptada y la interpretación de resultados experimentales usando esta teoría no es única debido a la dificultad en determinar el término de catálisis y el área de superficie reactiva del mineral, las constantes cinéticas de la disolución global de minerales aluminosilicatos se han obtenido usando la ecuación simplificada de *TET* (Ec. 2.7). De hecho, estas son constantes aparentes porque reflejan la superficie total medida del mineral considerado. Esta ecuación también toma en cuenta la energía de activación por la medición de la constante de velocidad de reacción del mineral y por la composición de la solución al medir la afinidad química A_m :

$$A_m = RT \ln \left(\frac{K_m}{Q_m} \right) \quad (2.8)$$

donde K es la constante de equilibrio de la hidrólisis total y Q es el producto iónico definido como:

$$Q_m = \prod_h a_h^{n_h} \quad (2.9)$$

con n_h siendo el coeficiente estequiométrico de la especie h en la hidrólisis. El símbolo a_h representa la actividad de la especie acuosa h en el sistema. El parámetro n_h es positivo para los productos y negativos para los reactivos.

2.3. Revisión y análisis.

Del gran número de estudios experimentales de interacción agua-roca reportados en los últimos 40 años, 110 trabajos disponibles de literatura internacional fueron analizados. Las condiciones iniciales de estos trabajos se resumen en la Tabla 2.1. La selección incluyó experimentos realizados con rocas volcánicas, areniscas y conjunto de minerales. Especialmente los experimentos que tuvieron alguna aplicación en la industria geotérmica fueron seleccionados.

Tabla 2.1. Resumen de las condiciones iniciales de los experimentos de interacción W/R analizados.

n	Fluido	Roca	Tamaño de grano (µm)	Tipo de reactor	pH inicial (25°C)	Relación W/R	Temperatura (°C)	Presión (bar)	tiempo (años)	Referencia
1	Agua desionizada	Basalto	200-325	Batch	6.5	0.3	350	1034	0.04	Hawkins y Roy (1963)
2	Agua desionizada	Granodiorita	20-30	Batch	5.0	6	200	500	0.24	Savage y Chapman (1982)
3	Agua desionizada	Granito	20-30	Batch	7.9	10	100	500	0.56	Savage (1986)
4	Agua desionizada	Obsidiana	125-250	Batch	5.6	50	25,45,65	1.01	0.23	Gislason y Eugster (1987)
5	Agua desionizada	Basalto vítreo	125-250	Batch	5.6	50	25,45,65	1.01	0.23	Gislason y Eugster (1987)
6	Agua desionizada	Basalto	125-250	Batch	5.6	50	25,45,65	1.01	0.23	Gislason y Eugster (1987)
7	Agua desionizada	Basalto	120-230	Batch	5.6	10	300	300	1.34	McKeon <i>et al.</i> (1987)
8	Agua desionizada	Obsidiana	n.r.	Batch	6.3	10	140-200	200	0.38	Robert y Goffé (1993)
9	Agua desionizada	Basalto vítreo	75	Batch	6.5	25	200	15.6	0.35	Ghiara <i>et al.</i> (1993)
10	Agua desionizada	Basalto	n.r.	Batch	6.3	10	140-200	200	0.38	Robert y Goffé (1993)
11	Agua desionizada	Obsidiana	38	Batch	6.5	25	200	16.2	0.67	Ghiara y Petti (1996)
12	Agua desionizada	Basalto vítreo	100-125	Flujo continuo	5.5	109	90	n.r.	0.02	Daux <i>et al.</i> (1997)
13	Agua desionizada	Riolita	53-106	Flujo continuo	6.0	n.d.	15,30,50	1.01	0.27	Yokoyama y Banfield (2002)
14	Agua desionizada	Piroclástica	250-500	Batch	5.6	8	150	5	0.07	Hara y Tsuchiya (2005)
15	Agua desionizada	Granito	Prismas	Batch	5.0	n.d.	325 a 505	300 a 500	0.01	Tsuchiya y Hirano (2007)
16	Agua desionizada	Arenisca	500-2000	Flujo continuo	6.8	0.6	25-210	35	0.09	Sonney y Mountain (2013)
17	Agua destilada	Pómez	1000-5000	Batch	6.5	1	150 a 350	345	0.03	Ellis y Mahon (1964)
18	Agua destilada	Ignimbrita	1000-5000	Batch	6.5	2	150 a 350	345	0.03	Ellis y Mahon (1964)
19	Agua destilada	Obsidiana	1000-5000	Batch	6.5	2	150 a 350	345	0.03	Ellis y Mahon (1964)
20	Agua destilada	Basalto	1000-5000	Batch	6.5	2	150 a 350	345	0.03	Ellis y Mahon (1964)
21	Agua destilada	Andesita	1000-5000	Batch	6.5	2	150 a 350	345	0.03	Ellis y Mahon (1964)
22	Agua destilada	Dacita	1000-5000	Batch	6.5	2	150 a 350	345	0.03	Ellis y Mahon (1964)
23	Agua destilada	Riolita	1000-5000	Batch	6.5	2	150 a 350	345	0.03	Ellis y Mahon (1964)
24	Agua destilada	Arenisca	1000-5000	Batch	6.5	2	150 a 350	345	0.03	Ellis y Mahon (1964)
25	Agua destilada	Pómez	1000-5000	Batch	6.5	0.25	300 a 600	1500	0.04	Ellis y Mahon (1967)
26	Agua destilada	Ignimbrita	1000-5000	Batch	6.5	1	500	1500	0.04	Ellis y Mahon (1967)
27	Agua destilada	Obsidiana	1000-5000	Batch	6.5	1	350 a 600	1500	0.04	Ellis y Mahon (1967)
28	Agua destilada	Basalto	1000-5000	Batch	6.5	1	350 a 600	1500	0.04	Ellis y Mahon (1967)
29	Agua destilada	Andesita	1000-5000	Batch	6.5	1	350 a 600	1500	0.04	Ellis y Mahon (1967)
30	Agua destilada	Dacita	1000-5000	Batch	6.5	1	350 a 600	1500	0.04	Ellis y Mahon (1967)
31	Agua destilada	Riolita	1000-5000	Batch	6.5	1	350 a 600	1500	0.04	Ellis y Mahon (1967)
32	Agua destilada	Arenisca	1000-5000	Batch	6.5	1	500	1500	0.04	Ellis y Mahon (1967)
33	Agua destilada	Granodiorita	prismas	Flujo continuo	7.0	n.d.	295	333	0.66	Charles (1978)
34	Agua destilada	Basalto	<100	Batch	5.8	3	300	500	0.05	Dickson y Potter (1982)
35	Agua destilada	Riolita	<100	Batch	8.5	3	300	500	0.1	Dickson y Potter (1982)
36	Agua destilada	Riolita	<100	Batch	7.5	3	200	500	0.07	Dickson y Potter (1982)
37	Agua destilada	Basalto	Prismas	Flujo continuo	n.d.	n.d.	300	300	0.41	Benjamin <i>et al.</i> (1983)

Tabla 2.1. (continuación).

n	Fluido	Roca	Tamaño de grano (µm)	Tipo de reactor	pH inicial (25°C)	Relación W/R	Temperatura (°C)	Presión (bar)	tiempo (años)	Referencia
38	Agua destilada	Granodiorita	prismas	Flujo continuo	n.d.	n.d.	200	300	0.75	Benjamin <i>et al.</i> (1983)
39	Agua destilada	Granodiorita	Prismas	Flujo continuo	n.r.	n.r.	300	300	0.66	Benjamin <i>et al.</i> (1983)
40	Agua destilada	Granodiorita	prismas	Flujo continuo	7.2	n.d.	300	333	0.16	Charles y Bayhurst (1983)
41	Agua destilada	Granito	1000-2000	Flujo continuo	5.8	0.37	180	14	0.1	Azaroual y Fouillac (1997)
42	Agua destilada	Basalto	Prismas	Batch	7.5	n.d.	20	1	0.02	Hoareau <i>et al.</i> (2005)
43	Agua destilada	Rocas volcánicas	Prismas	Batch	n.d.	n.d.	5,50,75	1	0.25	Takaya <i>et al.</i> (2006)
44	Agua destilada	Granito	4000-6000	Batch	6.1	7	100	1.01	0.02	Suto <i>et al.</i> (2007)
45	Agua destilada	Granito	4000-6000	Batch	5.6	7	200	15.55	0.02	Suto <i>et al.</i> (2007)
46	Agua destilada	Granito	4000-6000	Batch	5.6	7	300	85.92	0.02	Suto <i>et al.</i> (2007)
47	Agua destilada	Granito	4000-6000	Batch	5.9	7	350	165.37	0.02	Suto <i>et al.</i> (2007)
48	Agua destilada	Arenisca	Cilindro	Flujo continuo	6.0	n.d.	130	Sat.	0.16	Bai <i>et al.</i> (2012)
49	Agua + CO ₂	Granito	Discos	Batch	5.5	5	300	300	0.02	Liu <i>et al.</i> (2003)
50	Agua + CO ₂	Granito	4000-6000	Batch	3.7	9	200	80	0.02	Suto <i>et al.</i> (2007)
51	Agua + CO ₂	Granito	4000-6000	Batch	4.2	9	300	165	0.02	Suto <i>et al.</i> (2007)
52	Agua + CO ₂	Granito	3000-5000	Batch	n.d.	4	100	Sat.	0.01	Lin <i>et al.</i> (2008)
53	Agua + CO ₂	Basalto	65-250	Batch	5.9	n.d.	1, 25, 60	1.01	0.1	Sigurnjörnsson <i>et al.</i> (2010)
54	Agua + CO ₂	Granito	<200	Batch	n.d.	19	250	138	0.01	Sugama <i>et al.</i> (2011)
55	Agua + CO ₂	Basalto	45-125	Batch	7.8	0.2	75-250	23.9	0.34	Gysi y Stefánsson (2012a, 2012b)
56	Agua de mar	Basalto	100-300	Batch	8.0	1,2,3	200-500	500-1000	1.67	Mottl y Holland (1978)
57	Agua de mar	Basalto vítreo	<125	Batch	7.9	5 y 50	25-500	1000	0.04	Hajash y Archer (1980)
58	Agua de mar	Andesita	<125	Batch	7.9	5 y 50	25-500	1000	0.04	Hajash y Chandler (1981)
59	Agua de mar	Riolita	<125	Batch	7.9	5 y 50	25-500	1000	0.04	Hajash y Chandler (1981)
60	Agua de mar	Basalto vítreo	43-63	Batch	7.7	50,62,125	150-300	500	0.34	Seyfried y Mottl (1982)
61	Agua de mar	Basalto vítreo	prismas	Batch	8.0	n.d.	60	1-350	0.03	Crovisier <i>et al.</i> (1987)
62	Agua meteórica	Granito	prismas	Batch	8.3	10	80	1	0.08	Chandrasekharam <i>et al.</i> (1992)
63	Agua meteórica	Granito	n.a.	Flujo continuo	6.5	n.d.	68-80	40-120	8	Richards <i>et al.</i> (1992)
64	Agua hidrotermal	Granito	n.a.	Flujo continuo	7.0	n.d.	137	200	0.01	Pauwels <i>et al.</i> (1992)
65	Agua hidrotermal	Granito	1000-4000	Batch	7.2	2	200	500	0.18	Savage <i>et al.</i> (1993)
66	Agua de mar	Granito	1000-4000	Batch	7.6	10	200	500	0.16	Savage <i>et al.</i> (1993)
67	Agua de mar	Basalto vítreo	75	Batch	8.3	25	200	15.6	0.48	Ghiara <i>et al.</i> (1993)
68	Agua de mar	Obsidiana	75	Batch	8.3	25	200	16.2	0.48	Ghiara y Petti (1996)
69	2m NaCl	Andesita	150-297	Batch	n.d.	1	360 a 500	1500	0.1	Ellis (1968)
70	4m NaCl	Andesita	150-297	Batch	n.d.	1	340 a 500	1500	0.1	Ellis (1968)
71	2% NaCl	Riolita	<100	Batch	6.6	3	200	500	0.28	Dickson y Potter (1982)
72	2% NaCl	Basalto	<100	Batch	5.9	3	300	500	0.1	Dickson y Potter (1982)
73	2% NaCl	Basalto	<100	Batch	6.6	3	200	500	0.13	Dickson y Potter (1982)
74	10% NaCl	Riolita	<100	Batch	2.4	3	300	500	0.1	Dickson y Potter (1982)
75	10% NaCl	Basalto	<100	Batch	5.5	3	300	500	0.1	Dickson y Potter (1982)
76	20% NaCl	Riolita	<100	Batch	4.1	3	300	500	0.11	Dickson y Potter (1982)
77	20% NaCl	Basalto	<100	Batch	5.0	3	300	500	0.09	Dickson y Potter (1982)

Tabla 2.1. (continuación).

n	Fluido	Roca	Tamaño de grano (µm)	Tipo de reactor	pH inicial (25°C)	Relación W/R	Temperatura (°C)	Presión (bar)	tiempo (años)	Referencia
78	100 ppm NaCl	Oligoclasa-Microclina	74-149	Batch	6.9	10	225	140	0.25	Potter <i>et al.</i> (1982)
79	1000 ppm NaCl	Basalto	<100	Batch	6.9	3	200	500	0.1	Dickson y Potter (1982)
80	1000 ppm NaCl	Andesita	<50	Batch	5.7	10	300	500	0.23	Dickson y Potter (1982)
81	1000 ppm NaCl	Andesita	<50	Batch	5.9	10	200	500	0.08	Dickson y Potter (1982)
82	1000 ppm NaCl	Andesita	<50	Batch	5.1	50	200	500	0.16	Dickson y Potter (1982)
83	1000 ppm NaCl	Andesita	<50	Batch	5.0	10	400	1000	0.06	Dickson y Potter (1982)
84	Solución sintética	Basalto toleítico	250-130	Flujo continuo	9.7	10	200	300	0.5	Moore <i>et al.</i> (1985)
85	Solución sintética	Basalto toleítico	250-130	Flujo continuo	9.7	10	300	300	0.48	Moore <i>et al.</i> (1985)
86	Sintética	Granito	250-420	Flujo continuo	2,3,4,5	0.8	25	1	0.96	Afifi <i>et al.</i> (1985)
87	0.1 M NaCl	Riolita	<105	Batch	n.d.	5	200 y 300	1000	0.36	Pope <i>et al.</i> (1987)
88	100 ppm NaCl	Basalto vítreo	125-250	Batch	5.6	50	45	1.01	0.23	Gislason y Eugster (1987)
89	0.01 NaHCO ₃	Riolita	<105	Batch	n.r.	5	200 y 300	1000	0.21	Pope <i>et al.</i> (1987)
90	Sintético (GR4)	Basalto	16-60	Batch	9.7	10	300	300	0.94	McKeon <i>et al.</i> (1987)
91	Sintético (GR4)	Basalto/bentonita	16-60	Batch	9.7	10	300	300	2.09	McKeon <i>et al.</i> (1987)
92	Solución sintética	Basalto		Batch	8.0	50-140	300	300	0.87	Gardiner <i>et al.</i> (1988)
93	Sintético (KRAGW)	Núcleo volcánico	125-250	Batch	9.7	10	300	300	0.41	Kacandes y Grandstaff (1989)
94	Sintético	Basalto	63-125	Flujo continuo	9.7	n.d.	300	300	0.03	Lane <i>et al.</i> (1989)
95	Sintética (P1)	Granito	250	Flujo continuo	8.0	0.4	80	300	0.01	Savage <i>et al.</i> (1992)
96	Sintética (P2)	Granito	250	Flujo continuo	8.4	0.4	80	300	0.01	Savage <i>et al.</i> (1992)
97	Sintética (P3)	Granito	250	Flujo continuo	8.0	0.4	80	300	0.01	Savage <i>et al.</i> (1992)
98	0.008 M NaCl	Granito	1000-4000	Batch	5.5	n.d.	200	500	0.23	Savage <i>et al.</i> (1993)
99	0.028 M NaCl	Granito	1000-4000	Batch	7.1	n.d.	200	500	0.18	Savage <i>et al.</i> (1993)
100	Agua + Si	Basalto vítreo	100-125	Flujo continuo	9.0	109	90	n.r.	0.02	Daux <i>et al.</i> (1997)
101	Solución sintética	Basalto vítreo	40-120	Flujo continuo	2 y 10	n.d.	30	Sat.	0.01	Gislason y Oelkers (2003)
102	HNO ₃	Granito	150-250	Flujo continuo	1.0	0.08	25	1	0.14	Ganor <i>et al.</i> (2005)
103	Sintética (MF)	Andesita	Prismas	Batch	n.d.	1	350	500	0.08	Zhang <i>et al.</i> 2005
104	0.2 KCl	Feldespatos	50-100	Batch	3.1	26	200	300	0.21	Fu <i>et al.</i> (2009)
105	HCl	Basalto	37-45	Batch	1.2	10	20-100	1	0.003	Kochetkova <i>et al.</i> (2009)
106	Sintético	Basalto	420-2000	Flujo continuo	3 y 7	n.d.	25-90	Sat.	0.38	Schaefer y McGrail (2009)
107	Solución sintética	Basalto vítreo	125-250	Flujo continuo	2 y 10	n.d.	50	Sat.	0.03	Flaathen <i>et al.</i> (2010)
108	Solución sintética	Basalto	45-125	Flujo continuo	4 y 10	n.d.	25-75	Sat	0.01	Gudbrandsson <i>et al.</i> (2011)
109	Sintético	Riolita	125-250	Flujo continuo	2 y 10	n.a.	40-200	n.r.	0.03	Declercq <i>et al.</i> (2013)
110	Solución sintética	Arenisca	500-2000	Flujo continuo	8.4	0.6	25-206	35	0.11	Sonney y Mountain (2013)

Los tipos de roca reaccionante que se han utilizado en los experimentos incluyen rocas volcánicas (pómez, ignimbritas, obsidianas basalto vítreo, basalto cristalino, andesita, dacita, riolita), rocas plutónicas (granodiorita, granito) y rocas sedimentarias (areniscas). Estos tipos de roca son representativos de reservorios geotérmicos alrededor del mundo. Los valores del tamaño de grano caen entre los 16 hasta los 6000 μm . Los fluidos iniciales reaccionantes se encuentran entre el rango de agua desionizada hasta soluciones con composición química semejante a aguas subterráneas de baja y alta salinidad ($1 < \text{pH} < 10$). Las relaciones agua-roca van desde 1 hasta 140. El rango de temperatura y presión investigados caen dentro de las condiciones de sistemas geotérmicos (80-300 $^{\circ}\text{C}$) con vapor de agua saturadas de 500 bars en la mayoría de los trabajos revisados. Los tiempos de reacción utilizados van desde los 0.003 hasta 2 años.

Los temas que se discutieron incluyó la preparación inicial de los reactivos, los sistemas experimentales aplicados, las técnicas químicas y mineralógicas para la caracterización de los productos, los factores que controlan la disolución de las rocas, las fuentes de error asociadas en los experimentos y finalmente las herramientas ocupadas para el modelado geoquímico.

2.3.1. Metodologías aplicadas en experimentos de interacción agua-roca.

2.3.1.1. Preparación de la fase sólida.

La Fig. 2.1 muestra un esquema del tratamiento general en los experimentos agua-roca. Dicho tratamiento incluye la preparación de las muestras iniciales, la elección del tipo de reactor y la recolecta de productos.

Es importante realizar el muestreo inicial de la roca lejos de la actividad hidrotermal para que las muestras presenten la menor alteración posible (Ellis y Mahon, 1964; 1967). Además, la aplicación de un muestreo aleatorio permite obtener la mejor muestra representativa del lugar en estudio (Yokoyama y Banfield, 2002). Por otro lado, es importante describir de forma detallada el tipo de roca, el afloramiento de origen, el lugar de muestreo y la caracterización química de los minerales primarios presentes. Debido a que las rocas recolectadas en campo pueden estar combinadas con fragmentos de otras rocas, minerales primarios, polvos volcánicos, inclusive minerales secundarios algunos autores sugieren preparar rocas sintéticas en el laboratorio empleando métodos de fusión para obtener un mejor control en la composición química inicial de la roca (Hawkins y Roy, 1963; Hajash y Chandler, 1981; Daux *et al.*, 1997).

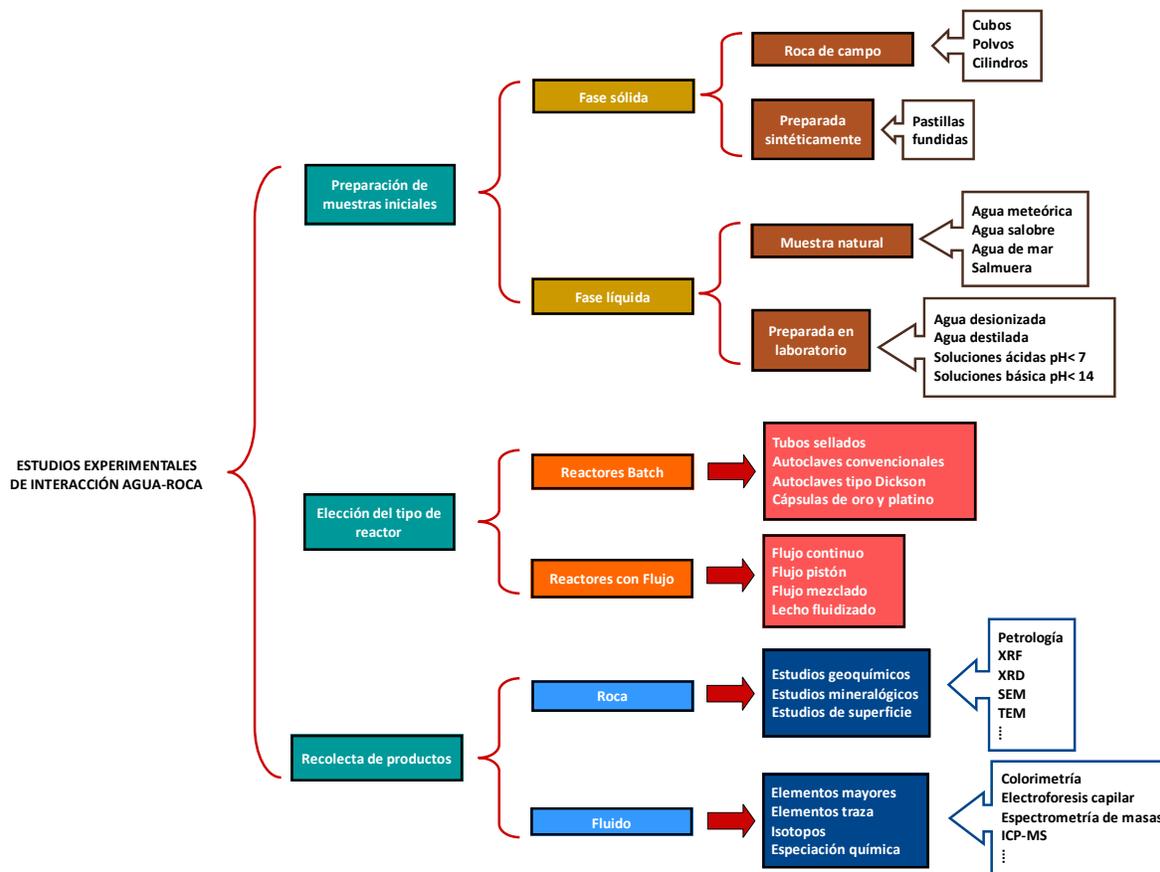


Fig. 2.1. Esquema general de la metodología aplicada para realizar experimentos de interacción agua-roca en laboratorio.

Una vez obtenida la muestra inicial de la roca se lleva a cabo el proceso de preparación de muestra. Conforme a la información de los trabajos revisados se pueden clasificar dos métodos de preparación importantes: método triturado-cribado y método cortado-ensamble. En el primer método la roca inicialmente es triturada a un tamaño de grano específico utilizando morteros de ágata (Dickson y Potter, 1982; Ghiara y Petti, 1996) o molinos de mandíbulas (Ganor *et al.*, 2005; ver Tabla 2.1). El proceso de trituración-cribado se realiza generalmente para aumentar el área superficial y acelerar la cinética de disolución de minerales (Savage, 1986) produciendo muestras de roca en polvo. Por otra parte, el método de cortado-ensamble produce muestras de roca en forma de cilindro (Kancandes y Grandstaff, 1989; Yokoyama y Banfield, 2002; Bai *et al.*, 2012), bloques (Liu *et al.*, 2003; Hoareau *et al.*, 2005; Suto *et al.*, 2007), prismas y/o discos (Charles, 1978; Benjamin *et al.*, 1983). En los trabajos analizados algunos autores proponen utilizar muestras de roca en forma de disco o cilindro en vez de polvos porque no se ven afectados por el proceso de preparación, además es más fácil pulir y medir el área con una incertidumbre razonable (Crovisier *et al.*, 1987). Sin embargo, las muestras en forma de discos y cilindros no presentan micro-porosidad y arreglos desordenados de minerales en la superficie, como consecuencia las

velocidades de disolución disminuyen tempranamente durante el periodo de reacción (Charles, 1978). Por otro lado, la presencia de partículas finas sobre la superficie de la muestra en polvos incrementa la velocidad de disolución de los minerales sólo en la parte inicial del experimento (Schaeff y McGrail, 2009). En resumen existe una mayor área de superficie reactiva en las muestras en polvo comparadas con aquellas en presentación de bloques, discos y cilindros reflejando una mayor velocidad de disolución de minerales primarios durante el desarrollo de los experimentos W/R . Para controlar el área de superficie y la composición inicial de la muestra es necesario aplicar un proceso de limpieza meticuloso.

Existen dos tipos de lavado reportados en los trabajos publicados para la limpieza de la roca inicial: lavado ultrasónico y tratamiento con ácido. En el primer tratamiento, la muestra es enjuagada con agua destilada y/o desionizada aplicando ultrasonido por periodos de tiempo de hasta 1 h (Lane *et al.*, 1989; Sigurnjörnsson *et al.*, 2010; Sonney y Mountain, 2013) seguido por otro enjuague en ultrasonido pero esta vez con acetona (Potter *et al.*, 1982; Savage *et al.*, 1992; Daux *et al.*, 1997; Yokoyama y Banfield, 2002; Hara y Tsuchiya, 2005, Fu *et al.*, 2009; Flaathen *et al.*, 2010, Gysi y Stefánsson, 2012) o etanol (Schaeff y McGrail, 2009) por periodos de tiempo entre 5 y 10 min. El principal propósito del proceso de lavado es remover las partículas de granos muy finos que están fuera del rango del tamaño de grano deseado. Sin embargo, algunos autores han observado que no existen diferencias significativas en la liberación de elementos hacia el fluido al utilizar una roca no lavada en comparación con una roca lavada ultrasónicamente (Gislason y Eugster, 1987; Savage *et al.*, 1993). En el segundo tipo de lavado los autores purifican la roca con un tratamiento inicial de ácido (Moore *et al.*, 1985; Ghiara *et al.*, 1993; Azaroual y Foulliac, 1997). El principal objetivo del lavado ácido es remover los posibles minerales secundarios presentes, así como, los contaminantes ricos en Fe y los granos muy finos. Con este tipo de lavado se obtiene un mejor control sobre la composición química inicial de la roca. Sin embargo, algunos autores señalan que este tratamiento puede aumentar o disminuir el área de superficie por tipo de roca. Por ejemplo, el tratamiento con HF y H₂SO₄ mejora la disolución de basalto vítreo pero disminuye la disolución del basalto cristalino (Gislason y Eugster, 1987;). Terminado el proceso de lavado la muestra es sometida a un proceso de secado.

Conforme a los trabajos revisados no existe un procedimiento constante y estándar para realizar el secado de la muestra adecuadamente. Algunos autores promueven tiempos de secado largos a temperaturas < 100 °C (Hara y Tsuchiya, 2005; Schaeff y McGrail, 2009; Gudbrandsson *et al.*, 2011; Sonney y Mountain, 2013) y otros utilizan un proceso de secado con temperaturas de 105 y 110 °C por 12 h (Gislason y Oelkers, 2003; Liu *et al.*, 2003; Lin *et al.*, 2008; Fu *et al.*, 2009, Flaathen *et al.*,

2010, Declercq *et al.*, 2013). Resultados de investigaciones sobre la determinación del área de superficie de rocas sugieren que las rocas cristalinas no se ven afectadas al utilizar temperaturas elevadas durante el secado pero rocas porosas pueden presentar fisuras en los granos incrementando con esto el área superficial al aumentar la temperatura en el proceso de secado (Clausen y Fabricius, 2000; André, 2008) indicando que el proceso de secado debe ser seleccionado en función al tipo de roca. Conforme a los trabajos analizados se propone realizar el proceso de secado a temperaturas altas para rocas cristalinas (p. ej., basalto cristalino, obsidiana, granito) y utilizar temperaturas <100°C para rocas más porosas (p. ej., rocas piroclásticas y areniscas) para obtener el mejor control del área de superficie inicial de la muestra.

2.3.1.2. Preparación de la fase líquida.

Los fluidos utilizados en los experimentos mostrados en la Tabla 2.1 incluyen agua desionizada, agua destilada, agua de mar y soluciones preparadas en laboratorio. Dichos fluidos se encuentran en un rango de pH entre 1 y 10.

El agua desionizada se utiliza para evaluar los cambios geoquímicos durante la disolución, precipitación y transferencia de masa de componentes minerales (Hawkins y Roy, 1963; Savage, 1986; Mckee *et al.*, 1987; Robert y Goffé, 1993; Savage *et al.*, 1993; Ghiara y Petti, 1996; Tsuchiya y Hirano, 2007; Sonney y Mountain 2013). Los experimentos realizados con agua desionizada pueden simular la reacción con rocas volcánicas lejos del equilibrio permitiendo la investigación de modelos cinéticos teóricos para cuantificar la velocidad de disolución, la estequiometría y las etapas cinéticas de los mecanismos de reacción (Gislason y Eugster, 1987; Daux *et al.*, 1997; Yokoyama y Banfield, 2002; Hara y Tsuchiya, 2005). En general el agua desionizada debe tener una calidad de 18 MΩ con un valor de pH cercano a 6 y puede ser purgada con gases inertes para disminuir el efecto de CO₂ presente en el aire (Savage y Chapman, 1982).

El agua destilada es usada para simular la interacción de rocas volcánicas con agua meteórica (Ellis y Mahon, 1964, 1967; Dickson y Potter, 1982; Chandrasekharam *et al.*, 1992; Richards *et al.*, 1992; Bai *et al.*, 2012). La información obtenida de los experimentos realizados con agua destilada permite evaluar los cambios de la cinética y equilibrio geoquímico durante la interacción agua-roca bajo condiciones de sistemas geotérmicos naturales (Charles, 1978; Benjamin *et al.* 1983; Charles y Bayhurst, 1983; Azaroual y Foulliac 1997). En la mayoría de los trabajos consultados no se menciona algún tipo de tratamiento especial para el agua destilada, sin embargo, algunos autores promueven la saturación con aire filtrado para controlar el contenido de CO₂ en el líquido (Gislason y Eugster, 1987). En general la interacción de rocas volcánicas con agua destilada produce fluidos

con altos valores de conductividad eléctrica a temperaturas altas. Estos valores son producidos debido al proceso de transferencia de masa entre la roca y el agua, sin embargo, dicha transferencia varía por cada elemento liberado (Takaya *et al.*, 2006).

Los experimentos realizados con agua de mar tienen como objetivo evaluar los cambios durante la interacción de rocas volcánica con el agua en el fondo del océano para identificar los factores que controlan la alteración hidrotermal (Mottl y Holland, 1978; Hajash y Archer, 1980). La información producida por estos experimentos es aplicada para la evaluación de depósitos marinos hidrotermales (Hajash y Chandler, 1981). En los trabajos consultados no se menciona algún tratamiento especial del agua de mar antes de iniciar los experimentos.

Las soluciones químicas preparadas en laboratorio tienen como objetivo controlar la composición inicial del fluido en los experimentos agua-roca. Los fluidos sintéticos se preparan con composiciones similares a las encontradas en el campo (Moore *et al.*, 1985; Crovisier *et al.*, 1987; Gardiner *et al.*, 1988; Kacandes y Grandstaff, 1989; Lane *et al.*, 1989; Savage *et al.* 1992; Savage *et al.*, 1993; Zhang *et al.*, 2005), con alguna especie de interés particular, por ejemplo el contenido de CO₂ (Liu *et al.*, 2003; Suto *et al.*, 2007; Lin *et al.*, 2008; Sigurnjörnsson *et al.*, 2010; Sugama *et al.*, 2011; Gysi y Stefánsson, 2012a, 2012b), con cantidades suficientes de ácido para producir fluidos con una fuerza iónica conocida (Gislason y Oelkers, 2003; Declercq *et al.*, 2013), o para generar fluidos sódico clorurados (Ellis, 196; Dickson y Potter, 1982; Potter *et al.*, 1982; Gislason y Eugster, 1987; Pope *et al.*, 1987; Savage *et al.*, 1993). En general los fluidos sintéticos son preparados adicionando cantidades conocidas de reactivos con alta pureza para generar un valor de pH deseado (Fu *et al.*, 2009; Schaef y McGrail, 2009; Flaathen *et al.*, 2010; Gudbrandsson *et al.*, 2011).

2.3.2. Desarrollo de sistemas experimentales.

En forma general los experimentos de interacción agua-roca se desarrollan con dos sistemas experimentales: (1) reactores tipo batch y (2) reactores de flujo. Los experimentos realizados con reactores batch la roca es almacenada con el fluido bajo condiciones térmicas fijas (Gislason y Eugster, 1987; Robert y Goffé, 1993; Fu *et al.*, 2009), tanto la roca como el fluido son recolectados en intervalos de tiempo establecidos para su análisis. Por otro lado, el fluido pasa a través de la roca con una velocidad controlada en los reactores de flujo continuo. Esto permite recolectar la muestra del líquido de forma continua, sin embargo, la muestra de roca es retirada y examinada sólo en la fase final del experimento (Declercq *et al.*, 2013). Las principales diferencias entre estos dos equipos son (Brantley *et al.*, 2008):

- 1) Estequiometría de reacción. En sistemas batch el fluido es definido por su composición y la cantidad inicial, en sistemas de flujo continuo además de la composición inicial del fluido se toma en cuenta también la velocidad de flujo.
- 2) Tiempo de reacción. En reactores batch el tiempo se determina en función de la resistencia de la autoclave sometida a una temperatura y presión determinadas. En sistemas de flujo continuo el tiempo es determinado por la velocidad de flujo relativo al volumen del reactor.
- 3) Alcance del estado estable. En reactores batch el sistema alcanza condiciones de estado estable acorde a la estequiometría inicial del fluido y la roca, es decir, mediante la relación agua-roca inicial. En los sistemas de flujo continuo, el fluido es constantemente reemplazado y puede ser recirculado (imitando la estequiometría de los reactores batch) o constantemente inyectados.
- 4) Exposición. En sistemas batch la solución es transportada dentro y fuera de la muestra sólida por los espacios del poro mediante un proceso de difusión lenta. En sistemas de flujo continuo, esto puede ser manipulado mediante la velocidad de flujo a través de los espacios de poro de la roca. Esto reduce de forma significativa el tiempo del experimento.

El 77.3% de los experimentos analizados utilizó el reactor tipo batch mientras que el 22.7% restante utilizó reactores con flujo de fluido. Tomando en cuenta la información de los trabajos analizados los reactores batch se pueden dividir en cuatro tipos (ver Fig. 2.1): (1) tubos cerrados, (3) autoclaves térmicas, (2) autoclaves tipo Dickson y (4) cápsulas de oro-platino. Por otra parte, los reactores de flujo reportados en literatura pueden ser clasificados en cuatro tipos: (5) reactores de flujo pistón, (6) reactores de fluido mezclado, (7) reactores de flujo continuo y (8) reactores de lecho fluidizado. La Fig. 2.2 muestra un resumen de los reactores más utilizados en los trabajos consultados.

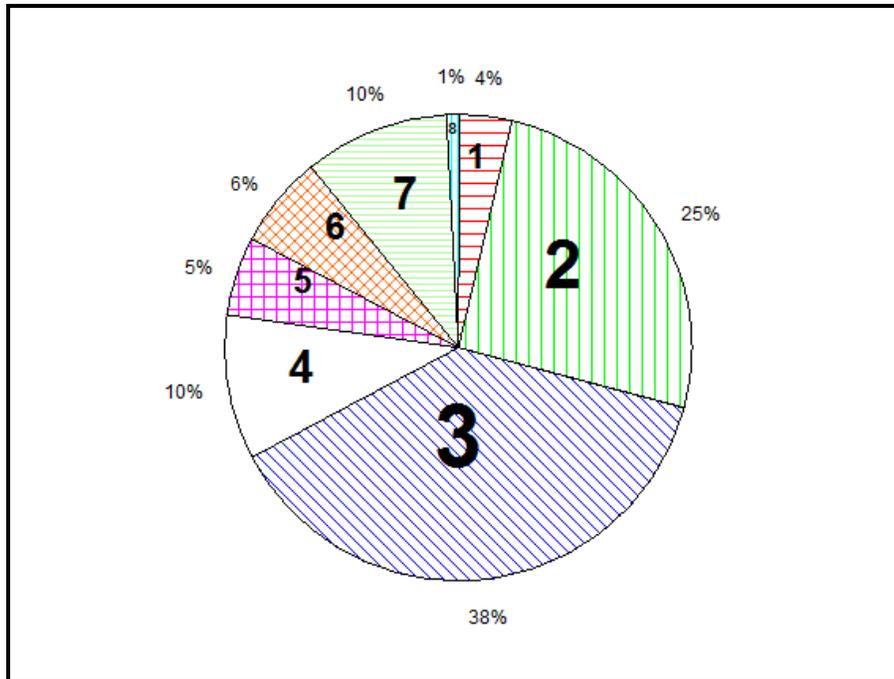


Fig. 2.2. Reactores aplicados para la realización de experimentos de interacción agua-roca en los trabajos revisados. (1) tubo cerrado, (2) autoclaves tipo Dickson, (3) autoclaves térmicas, (4) cápsulas de oro y platino, (5) flujo pistón, (6) flujo mezclado, (7) flujo continuo, (8) lecho fluidizado.

Las autoclaves térmicas se consideran como un método convencional modificado y es el tipo de reactor batch más utilizado en los trabajos experimentales analizados (Fig. 2.2). Estos reactores fueron de gran utilidad en estudios pioneros de interacción agua-roca donde los primeros sistemas no utilizaban filtros generando incertidumbre sobre las partículas de masa que pudieran estar suspendidas en el fluido (Ellis y Mahon, 1964, 1967). Las únicas variables experimentales que afectan la interacción agua-roca con este tipo de reactores son la temperatura y la presión. Sin embargo, la ausencia de agitación dentro del sistema genera reacciones lentas dominadas solamente por efectos del área superficial provocando una reacción parcial de los minerales (Hara y Tsuchiya, 2005). Utilizar una serie de reactores batch genera la posibilidad de evaluar los cambios cinéticos y geoquímicos tanto de la roca como del fluido en función del tiempo de reacción. Con el avance tecnológico se han desarrollado autoclaves y tuberías elaboradas con materiales inertes desde teflón hasta aleaciones de titanio (Savage, 1986; Ghiara y Petti, 1996; Gysi y Stéfansson, 2012) reduciendo el problema de contaminación de metales pesados. Este tipo de sistemas es recomendable para estudios de sistemas cerrados de alta presión y temperatura.

A diferencia de las autoclaves térmicas, los reactores Dickson permiten recolectar la muestra del fluido manteniendo relativamente constante la presión y la temperatura en el sistema (Dickson y Potter, 1982; Moore *et al.*, 1985; Kacandes y Grandstaff, 1987). Sin embargo, la roca es analizada sólo al final del experimento y los cambios durante el experimento son estimados con diagramas de actividad correlacionando la mineralogía con la composición del fluido (Seyfried y Mottl, 1982; Gardiner *et al.*, 1988). La interacción agua-roca se lleva a cabo en una celda de oro o titanio dentro de una autoclave de acero inoxidable. La tubería utilizada para el muestreo del fluido está hecha de teflón, titanio y oro. La presión se mantiene constante al inyectar agua en la autoclave al momento del muestreo. Este equipo es costoso pero recomendable para estudiar sistemas cerrados así como la disolución de elementos traza resultando el segundo tipo de reactor batch más utilizado en los trabajos revisados (Fig. 2.2).

Los sistemas que utilizan cápsulas de oro y platino para estudiar la interacción agua-roca permiten caracterizar el fluido y la roca durante el tiempo de reacción (Ellis, 1968). En estos sistemas la masa de las cápsulas se determina antes y después del experimento. Las cápsulas deben ser probadas para verificar la posible pérdida por goteo (Hajash y Archer, 1980; Savage y Chapman, 1982). El fluido es extraído de la cápsula a través de jeringas especiales generando volúmenes menores de 15 mL para su análisis (Mottl y Holland, 1978). Es el tercer tipo de reactor batch más utilizado en los trabajos experimentales (Fig. 2.2)

El estudio de la interacción agua-roca mediante tubos sellados de metal, por lo general elaborados de oro y plata, permite una evaluación de la fase sólida más precisa (Hawkins y Roy, 1963; Robert y Goffé, 1993). En este tipo de sistemas los tubos son colocados dentro de autoclaves manteniendo estables la temperatura y presión deseada. Después de un lapso de tiempo, la autoclave es sometida a un proceso de enfriamiento rápido (quench) y posteriormente abierta para recolectar tanto la roca como el fluido resultante. Este sistema es barato comparado con otros reactores batch y no genera pérdidas de fluido y roca, sin embargo, el volumen obtenido de fluido es escaso (<1.3 mL) generando poca información de su composición (Robert y Goffé, 1993). Este tipo de reactor batch es escasamente utilizado en los trabajos reportados (Fig. 2.2).

Los reactores de flujo continuo son dispositivos que permiten el muestreo del fluido de forma continua a presión y temperatura constantes durante todo el tiempo de reacción. Dichos dispositivos son los reactores de flujo más utilizados en los trabajos experimentales (Figura 2.2). En general estos sistemas mantienen un flujo continuo de solución fresca el cual cumple con los siguientes objetivos: (i) prevenir la formación de productos secundarios dentro de la autoclave, (ii) mantener una composición constante de la solución, (iii) cuantificar directamente la velocidad de disolución,

y (iv) evaluar la reactividad de la roca en un amplio margen de condiciones experimentales. Estos dispositivos pueden ser configurados como circuitos cerrados (con recirculación del fluido) o como sistemas abiertos a la atmósfera y son fabricados con aleaciones de titanio para disminuir el enriquecimiento de metales en el fluido. Los reactores de flujo continuo son usados para realizar estudios de cinética de rocas bajo condiciones anaeróbicas (Yokoyama y Branfield, 2002; Schaef y McGrail, 2009), evaluar los cambios fisicoquímicos en la roca bajo condiciones de sistemas geotérmicos (Charles, 1978; Charles y Bayhurst, 1983), estimar reacciones de equilibrio para el mejoramiento de geotermómetros de soluto (Benjamin *et al.*, 1983) y para la evaluación de fases metaestables en sistemas abiertos o cerrados (Afifi *et al.*, 1985; Lane *et al.*, 1989).

A diferencia de los reactores de flujo continuo, los reactores de flujo mezclado mantienen constante la composición química del fluido debido a una agitación controlada dentro de la autoclave y son los segundos reactores de flujo más utilizados en literatura (Figura 2.2). En forma general la velocidad de flujo de entrada y salida del fluido puede ser controlada mediante una bomba HPLC (Gudbrandsson *et al.*, 2011) o peristáltica (Flaathen *et al.* 2010). Además la autoclave puede ser adaptada con filtros para impedir la salida de sólidos del sistema (Gislason y Oelkers, 2003; Gannor *et al.*, 2005; Declercq *et al.*, 2013). Debido a que la relación W/R no se ve afectada durante el muestreo y la composición química del fluido puede ser monitoreada durante el curso de la reacción, sin perturbar la temperatura y presión del sistema, estos dispositivos son recomendados para la estimación de velocidades de reacción de rocas (Daux *et al.*, 1997).

Los reactores de flujo pistón son sistemas abiertos que permiten el paso de materia y energía durante la reacción a temperaturas menores de 100°C y 1 atm de presión. Este tipo de reactores se denominan de lecho fluidizado cuando operan arriba de los 100 °C (Rimstidt y Dove, 1986). La composición, en ambos reactores, varía con la coordenada de posición en la dirección del flujo, en consecuencia, el balance de materia para un componente de la reacción está referido a un elemento diferencial de volumen (Levespiel, 1987). En dichos dispositivos es necesario realizar estudios previos con trazadores para justificar el funcionamiento del equipo como flujo pistón porque debe ser considerado el flujo real y los patrones de dispersión que dificultan la interpretación de los resultados (Rimstidt y Dove, 1986, Azaroual y Foulliac, 1997). Debido a esto, los reactores de flujo pistón y lecho fluidizado son los reactores menos aplicados en estudios de interacción agua-roca en laboratorio. Estos dispositivo se aplican en estudios experimentales de proceso de reinyección de fluido en campos geotérmicos emplazados en areniscas (Sonney y Mountain, 2013) y en trabajos que abordan los problemas de corrosión e incrustación en campos geotérmicos (Bai, 2012).

2.3.3. Recolecta de productos.

Tomando en consideración los trabajos analizados se pueden clasificar de forma general dos procesos de muestreo para la recolecta de productos dependiendo del tipo de reactor seleccionado. El primer proceso incluye un muestreo por lote usando reactores batch, es decir, tanto la roca como el fluido son recolectados al mismo tiempo de reacción. El segundo proceso incluye un muestreo continuo de fluido usando reactores de flujo. En este tipo de muestreo el fluido es recolectado de forma continua sin perturbar de forma significativa la presión y la temperatura del sistema, sin embargo, los cambios mineralógicos y geoquímicos de la roca sólo pueden ser evaluados en la fase final del experimento. La Fig. 2.3 muestra un diagrama de flujo con las principales las actividades para el muestreo de productos las cuales incluyen: (i) la aplicación de un enfriamiento rápido conocido en literatura como quench, (ii) la separación de las fases sólidas y líquidas, (iii) la filtración de la solución formada, (iv) las mediciones in situ de parámetros físicoquímicos del fluido, (v) los análisis químicos del fluido, (vi) un proceso de secado para la fase sólida, y (vii) el análisis mineralógico y geoquímico de la roca.

El enfriamiento quench puede ser realizado con agua fría (Hajash y Archer, 1980; Ghiara y Petti, 1996) o con aire presurizado (Mottl y Holland, 1978) para llevar el sistema de alta temperatura a condiciones de temperatura ambiente. En literatura no existe un tiempo definido para realizar un enfriamiento quench óptimo, algunos autores promueven 10 y 20 min para el enfriamiento (Hajash y Chandler, 1981; Savage y Chapman, 1982), mientras que otros usan entre 30 y 60 min (Mottl y Holland, 1978; Pope *et al.*, 1987). Otros autores señalan poca reproducibilidad en la composición química del fluido debido a la aplicación de quench. Por ejemplo, la concentración de SiO₂ puede disminuir en el fluido debido a la precipitación de sílice en experimentos realizados con agua desionizada libre de CO₂ (Savage y Chapman, 1982); la concentración de Na, K, y Al disminuyen debido a la coprecipitación de minerales aluminosilicatos utilizando agua desionizada saturada con CO₂ (Savage, 1986); la concentración de K, SiO₂, Fe, Mn, Zn y Ni disminuyen pero el pH, Mg, SO₄, Ca, Cl, y Al aumentan debido a reacciones de retroceso durante el quench en sistemas con agua de mar (Seyfried y Mottl, 1982). En consecuencia aún es necesario establecer el tiempo óptimo de enfriamiento quench en los experimentos agua-roca indicando la temperatura final y los cambios químicos del fluido, así como, los cambios en la mineralogía y geoquímica de las rocas utilizadas. También, es recomendable la utilización de blancos y duplicados para controlar la precisión y exactitud en los experimentos sometidos a enfriamiento quench.

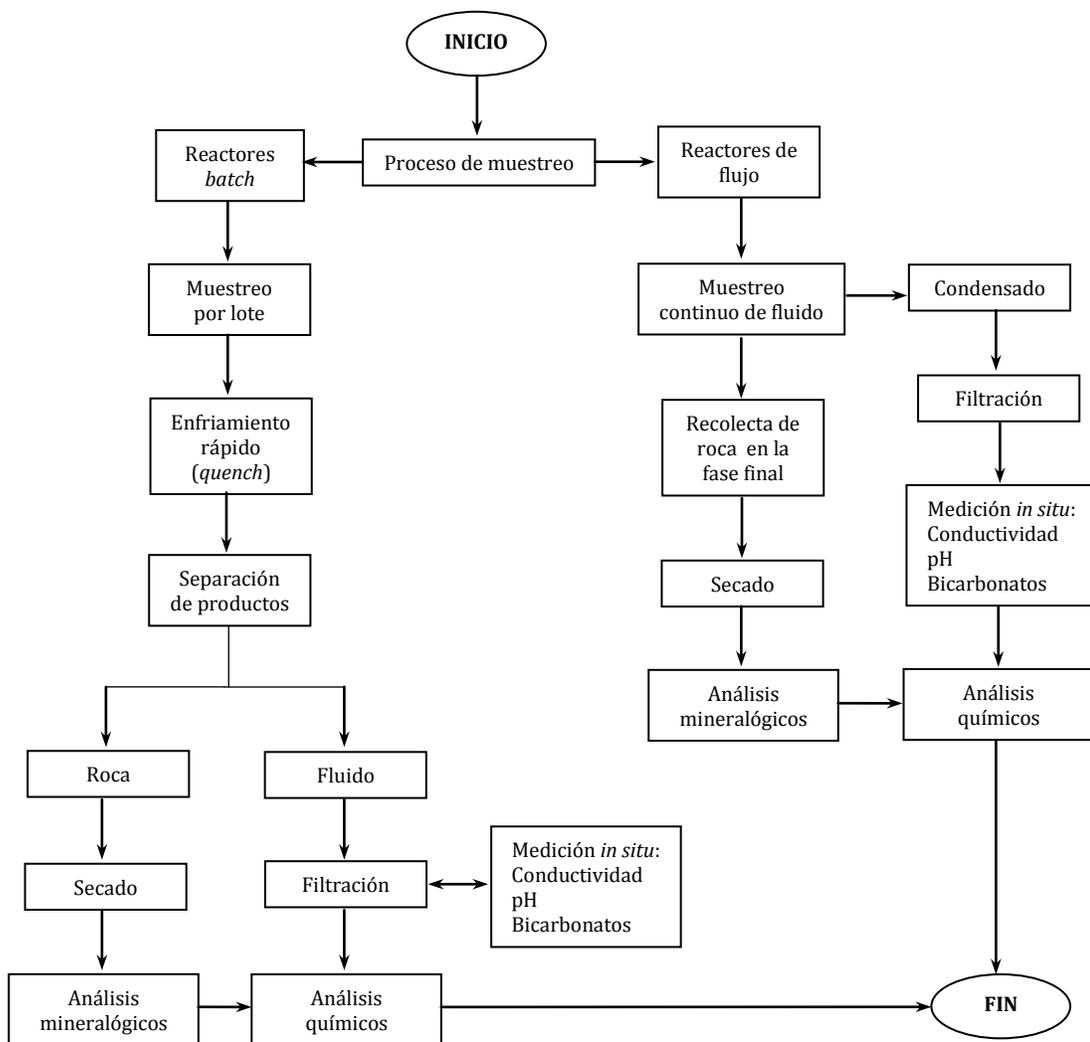


Fig. 2.3. Metodología general para la recolecta de los productos formados en experimentos de interacción agua-roca.

2.3.3.1. Separación y análisis de la fase sólida.

En los trabajos analizados no se reporta un método estándar para la separación de la roca. Algunos autores realizan la separación de los sólidos aplicando filtración y centrifugado para posteriormente ser lavados con agua desionizada (Ghiara y Petti, 1996). El lavado de los sólidos es utilizado para remover y separar precipitados formados durante el proceso *quench* (Lin *et al*, 2008.). Posteriormente, los sólidos se someten a un proceso de secado para eliminar el fluido remanente entre los poros y finalmente determinar la masa final de la roca. Es importante señalar que la fase sólida debe ser pesada antes y después del experimento para realizar el balance de masa durante todo el tiempo de reacción (Savage y Chapman, 1982). Algunos autores promueven la utilización de un proceso de congelación antes del secado para preservar los minerales formados por la interacción

agua-roca (Azaroual y Foulliac, 1997). En la mayor parte de los trabajos reportados se sugiere utilizar una temperatura de 105 °C para el proceso de secado (Savage y Chapman, 1982; Sugama *et al.*, 2008). Terminado el proceso de separación, la roca es analizada química- y mineralógicamente.

En general la geoquímica de la roca se obtiene con la técnica de fluorescencia de rayos X (XRF) o por espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDX; Moore *et al.* 1985). La mineralogía es determinada con petrología y justificada por análisis de difracción de rayos X (XRD; Ellis y Mahon, 1964; Kacandes y Grandstaff, 1989; Pauwels *et al.*, 1992; Richards *et al.*, 1992; Gannor *et al.*, 2005; Hoareau *et al.*, 2005; Zhang *et al.*, 2005; Sonney y Mountain, 2013). El área de superficie es un parámetro importante para el tratamiento cinético de los datos. Dicho parámetro es determinado por dos métodos: el método BET (Brunauer *et al.*, 1938; Savage, 1986; Gislason y Eugster, 1987, Savage *et al.*, 1992; Daux *et al.*, 1997; Gislason y Oelkers, 2003) y el método geométrico (Pope *et al.*, 1987; Schaef y McGrail, 2009; Gudbrandsson *et al.*, 2011; Gysi y Stéfansson, 2012).

El estudio detallado de las fases secundarias es la fase fundamental para un buen diagnóstico sobre los mecanismos de reacción. La evolución de nuevas técnicas analíticas para la identificación de minerales secundarios y estudios de superficie ha permitido la identificación más exacta de minerales secundarios, aún cuando estas fases existen en escala de nanómetros. La Tabla 2.2 muestra un resumen de las técnicas analíticas aplicadas para la determinación de fases secundarias en experimentos de disolución de rocas volcánicas en agua destilada y desionizada. De forma general las fases secundarias pueden ser determinadas por microscopia electrónica acoplada con microsonda electrónica de barrido (SEM/EM) (Dickson y Potter, 1982; Benjamin, *et al.*, 1983; Ghiara *et al.*, 1993; Robert y Goffé, 1993; Savage *et al.*, 1993; Ghiara y Petti, 1996; Azaroual y Foulliac, 1997; Liu *et al.*, 2003; Suto *et al.*, 2007; Declercq *et al.*, 2013), con técnicas de microscopia de transmisión electrónica de alta resolución (TEM; Crovisier *et al.*, 1987; Gislason y Eugster, 1987), con espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS) y con espectrometría de fotoelectrones con rayos X (XPS; Hara y Tsuchiya, 2005).

Tabla 2.2. Fases secundarias identificadas en experimentos de disolución de rocas ígneas en agua destilada y desionizada.

Tipo de roca	Temperatura (°C)	Fases secundarias identificadas	Técnicas analíticas	Referencia
Piroclásticas	150	Na-Monmorinolita	XRD, EDX, SEM, XPS, SIMS	Hara y Tsuchiya (2005)
Pómez	350	Cuarzo, feldespatos	Petrografía, XRD	Ellis y Mahon (1964)
Obsidiana	190	Esmectita, filipsita y clinoptilolita	XRD, SEM/EDS, EM	Robert y Goffé (1993)
Basalto vítreo	109	Goethita		Daux <i>et al.</i> (1997)
Basalto cristalino	140	Filipsita, chabazita	XRD, SEM/EDS, EM	Robert y Goffé (1993)
Basalto cristalino	300	esmectita	XRD, SEM/EDX	Dickson y Potter (1982)
Andesita	500	Cuarzo, mica, feldespato	Petrografía, XRD	Ellis y Mahon (1967)
Riolita	300	Sanidina, albita, cristobalita, mordenita	XRD, SEM/EDX	Dickson y Potter (1982)
Granodiorita	300	Zeolitas, arcillas	SEM/EM	Benjamin <i>et al.</i> (1983)
Granito	180	Calcita y silicatos ricos en Fe y Mg	SEM/EDX, petrografía y EM	Azaroual y Foulliac (1997)
Arenisca	210	Arcilla, zeolita, calcita.	XRD, petrografía, SEM	Sonney y Mountain (2013)

XRD: difracción de rayos X; EDX: energía dispersa de rayos X; SEM: escaneo por microscopía electrónica; EM: microsonda electrónica de barrido; EDS: microanálisis por rayos X.

2.3.3.2. Separación de la fase líquida.

En la mayoría de los trabajos analizados el muestreo del fluido incluye: un proceso de condensado (en los experimentos realizados a temperaturas $>100^{\circ}\text{C}$), un proceso de filtrado, un proceso de acidificado para estabilizar la composición química y el análisis químico de la muestra.

En algunos diseños experimentales el fluido es removido a través de válvulas conectadas en el reactor y fabricadas de acero inoxidable o aleaciones de titanio (Moore *et al.*, 1985; Savage *et al.*, 1992; Azaroual y Foulliac, 1997; Declercq *et al.*, 2013), o por medio de jeringas especiales (Dickson y Potter, 1982; Savage *et al.*, 1993; Sonney y Mountain, 2013). Son pocos los autores que utilizan duplicado durante la recolecta del fluido (Gislason y Eugster, 1987).

El proceso de filtración tiene como objetivo remover partículas suspendidas en el líquido como también los coloides amorfos de aluminio y hierro que se forman debido a la disolución de los minerales (Afifi *et al.*, 1985; Moore *et al.*, 1985). En literatura no existe un tamaño de poro estándar para llevar a cabo el proceso de filtrado en experimentos *W/R*. Los filtros usados tienen un tamaño de poro de $0.45\ \mu\text{m}$ (Mottl y Holland, 1978; Moore *et al.* 1985; Savage, 1986; Richards *et al.*, 1992; Ganor *et al.*, 2005; Hoareau *et al.*, 2005), de $0.2\ \mu\text{m}$ (Dickson y Potter, 1982; Afifi *et al.*, 1985; Yokoyama), y de $0.1\ \mu\text{m}$ (Gislason y Eugster, 1987; Ghiara *et al.*, 1993). Algunos autores señalan que las muestras obtenidas a través de un filtro con tamaño de poro de $0.45\ \mu\text{m}$ no remueve las partículas coloidales de Al y Fe generando un error al momento de acidificarlos (Kennedy *et al.*,

1974; Bethke, 2008). Por lo anterior, es recomendable utilizar filtros con tamaño de poro $\leq 0.2 \mu\text{m}$ para asegurar la separación de los coloides formados y que no interfieran con la composición química final del fluido recolectado (Kennedy *et al.*, 1974).

El proceso de acidificado tiene como objetivo preservar la composición química del fluido recolectado ya sea en campo o en laboratorio. En la literatura existe una gran diversidad de disoluciones y ácidos utilizados para llevar a cabo dicho proceso. De forma general, los fluidos recolectados de experimentos *W/R* son mezclados con disoluciones ácidas para producir un valor final de $\text{pH} \leq 2$. Los ácidos más usados para la acidificación de la muestra son: HF (Hara y Tsuchita, 2005), HCl (Hajash y Chandler, 1981; Savage *et al.*, 1993) y HNO_3 (Pope *et al.*, 1987; Gislason y Oelkers, 2003; Schaef y McGrail, 2009).

El análisis del fluido incluye la evaluación de los cationes, aniones, pH, bicarbonato, conductividad eléctrica y contenido de sílice. En los primeros trabajos experimentales el fluido era caracterizado por técnicas de emisión por flama (Ellis y Mahon, 1964) y espectrometría de absorción atómica (Dickson y Potter, 1982; Potter *et al.*, 1982; Ghiara *et al.*, 1993; Ghiara y Petti, 1996). Actualmente, el análisis de cationes se realiza mediante equipos de plasma acoplado inductivamente (ICP). Dichos equipos pueden estar unidos a un espectrómetro de emisión óptica (ICP-OES; Schaef y McGrail, 2009; Flaathen *et al.*, 2010; Sonney y Mountain, 2013), a un espectrómetro de emisión atómica (ICP-AES; Tsuchiya y Hirano, 2007; Lin *et al.*, 2008; Yokoyama; Gysi y Stéfansson, 2012); o a un espectrómetro de masas (ICP-MS; Fu *et al.*, 2009; Sigurnjörnsson *et al.*, 2010). Estos equipos son capaces de producir límites de detección en escala de nanogramos utilizando pequeños volúmenes de muestra permitiendo la detección de elementos traza (Savage *et al.*, 1993; Azaroual y Foulliac, 1997). Por otra parte, la técnica más utilizada para la determinación de aniones es la cromatografía iónica (CI; Moore *et al.*, 1985; Mckeon *et al.*, 1987; Savage *et al.*, 1993; Ghiara y Petti, 1996; Sigurnjörnsson *et al.*, 2010; Sonney y Mountain, 2013), seguida por técnicas colorimétricas (Savage y Chapman, 1982; Gislason y Eugster, 1987) y electroforesis capilar.

La potenciometría es el método estándar para la determinación de pH y conductividad eléctrica del fluido y la titulometría es la técnica estándar para evaluar el contenido de bicarbonatos (Dickson y Potter 1982; Seyfried y Mottl, 1982; Moore *et al.*, 1985; Crovisier *et al.*, 1987; Pauwels *et al.*, 1992; Richards *et al.*, 1992; Savage *et al.*, 1992, 1993; Gislason y Oelkers, 2003; Suto *et al.* 2007; Tsuchiya y Hirano, 2007; Kochetkova *et al.*, 2009; Sonney y Mountain 2013). Estos parámetros son evaluados de forma *in situ* durante el muestreo del fluido a temperatura ambiente y recalculados a la temperatura experimental mediante modelado geoquímico (Mckeon *et al.*, 1987; Kancande y

Grandstaff, 1989). Sin embargo, pocos son los autores que señalan el procedimiento de calibración de los equipos para un mejor control de la reproducibilidad y repetibilidad (Fu *et al.*, 2009; Schaef y McGrail, 2009) y vigilar posibles fuentes de contaminación al momento de evaluar dichos parámetros (Yokoyama y Banfield, 2002). Por otro lado, el contenido de sílice es determinado principalmente por el método de azul de molibdeno (Crovisier *et al.*, 1987; Pope *et al.*, 1987; Ghiara y Petti, 1996; Daux *et al.*, 1997; Gudbrandsson *et al.*, 2011).

2.3.4. Factores que controlan la interacción agua-roca.

La interacción agua-roca experimental generalmente es interpretada como un fenómeno de transferencia de masa irreversible dependiente de la temperatura, composición inicial de reactivos, relación agua/roca, área de superficie reactiva y tiempo de reacción, en el cual las velocidades de reacción ejercen un control sobre la distribución y composición de productos (Hawkins y Roy 1963; Ellis y Mahon, 1964, 1967).

2.3.4.1. Temperatura.

El efecto de la temperatura se ve reflejado en la disolución de especies químicas y la formación de fases secundarias sobre la superficie de la roca. Como se observa en la Tabla 2.2, se han encontrados diferentes fases secundarias en los experimentos realizados con agua destilada y desionizada a temperaturas cercanas a los 300 °C las cuales incluyen: cuarzo, feldspatos y minerales arcillosos. A temperaturas < 300 °C zeolitas, silicatos ricos en Fe y cristobalita son los minerales secundarios más comunes. Lo anterior sugiere que los experimentos de disolución de rocas ígneas con agua desionizada producen una tendencia de precipitación de minerales arcillosos a temperaturas elevadas y de zeolitas a mediana y baja temperatura (Dickson y Potter, 1982; Robert y Goffé, 1993; Hara y Tsuchiya, 2005). Además, un incremento de la temperatura puede promover la formación de minerales de alteración y lixiviación extensiva en los poros pequeños de la roca generando un aumento en el área de superficie (Gislason *et al.*, 1993). Como consecuencia la velocidad de disolución se incrementa exponencialmente (Gislason y Eugster 1987).

El efecto de la temperatura en experimentos con agua de mar y rocas volcánicas sugiere la producción de fluidos enriquecidos con K, Fe, Mn y Si con bajas concentraciones de Na y Ca, sin embargo, las concentraciones de Mg disminuyen al aumentar la temperatura hasta ser completamente removido generando una disminución de pH (Hajash y Chandler, 1981). En dichos experimentos la fase secundaria principal es la esmectita rica en Mg y anhidrita acompañados por clorita y hematita a temperaturas de 300 °C. Cuarzo y arcillas pueden ser también observados a 400

y 500 °C, mientras que sílice amorfa, monmorinolita-clorita y precipitados de sulfuros son observados en experimentos a 300 °C (Hajash y Archer, 1980; Seyfried y Mottl, 1982).

2.3.4.2. Composición química inicial.

Las reacciones involucradas durante la interacción agua-roca incluyen procesos de disolución de minerales primarios, la precipitación de minerales secundarios y reacciones de reequilibrio de fases secundarias (Ghiara y Petti, 1996). Por lo anterior, los efectos de tipo de roca y composición inicial de fluido determinarán el tipo de disolución (congruente o incongruente), los mecanismos de reacción y las fases de alteración producidas en los experimentos agua-roca.

El tipo de roca puede ser evaluado debido a la permeabilidad, porosidad y composición geoquímica de la roca ya que estos parámetros afectan significativamente la velocidad de disolución en los experimentos. Por lo general, la disolución de rocas cristalinas es incongruente y no estequiométrica debido a las diferentes velocidades de disolución de los minerales primarios presentes en la roca (Hara y Tsuchiya, 2005, Hoareau *et al.*, 2005). Además, la interacción agua-roca se ve favorecida con rocas de mayor porosidad debido a la existencia de minerales libres, líquidos y gases dentro de los poros de la roca (Liu *et al.*, 2003; Takaya *et al.*, 2006; Bai *et al.*, 2012). Por otro lado, las rocas vítreas presentan una disolución congruente selectiva y son más reactivas que las rocas cristalinas (Hawkins y Roy 1963, Gislason y Eugster, 1987).

Entre las rocas volcánicas, las rocas piroclásticas generan altos valores de Li en el fluido (Ellis y Mahon, 1964), su disolución es no congruente y se lleva a cabo por la disociación de iones en la superficie de los minerales hacia el fluido (Hara y Tsuchiya, 2005). Las rocas vítreas (p. ej. la obsidiana) son más reactivas que las rocas cristalinas y son menormente alteradas debido a un mayor contenido de sílice producido (Hawkins y Roy 1963), se pueden formar concentraciones metaestables de F disminuyendo a un estado estable con tiempos de reacción prolongados cuyo comportamiento no es observado con rocas cristalinas (Ellis y Mahon, 1964), las fases secundarias dominantes están representados por zeolitas y minerales arcillosos. Entre estos se encuentran: filipsita, chabazita, analcima, feldespatos, esmectitas e ilitas (Ghiara y Petti, 1996).

En rocas volcánicas básicas (p. ej., basalto) la disolución es no congruente y depende de la distribución de los minerales en la roca para promover la elevada transferencia de Na y K hacia el fluido (Hoareau *et al.*, 2005), entre los productos formados se encuentran la esmectita, hematita, clorita, ilmenita y sílice (Dickson y Potter, 1982; Zhang *et al.*, 2005). Por otra parte, las rocas volcánicas ácidas (p. ej., riolitas y dacitas) presentan una disolución estequiométrica entre el Na y K generando feldespato potásico, albita, cristobalita y mordenita como productos de alteración a 300

°C (Dickson y Potter, 1982). La roca incrementa su valor en FeO y TiO mientras que el Al₂O₃ permanece sin cambios significativos sugiriendo que el Al disuelto se vuelve a incorporar en la roca como fase secundaria (Yokoyama y Banfiel 2002). En experimentos con basalto cristalino y vítreo generan esmectitas pobres en Ca y Si a bajas temperaturas (140-200 °C) y esmectitas ricas en Ca y Si a temperaturas elevadas (210-280 °C; Robert y Goffé, 1993).

La disolución de rocas plutónicas con agua destilada promueve la producción de fluidos diluidos comparados con experimentos con rocas volcánicas debido a la disolución congruente de cuarzo, microclina y plagioclasa (Benjamin *et al.*, 1983). La sílice se satura cerca de los valores de cuarzo, el potasio muestra una mayor actividad de intercambio seguido por Na y Ca (Charles, 1978). Las fases secundarias producidas incluyen la formación de cristales ricos en Ca, K y Na, filipsitas y vermiculita (Charles y Bayhurst 1983). Con tiempos de reacción cortos existe un proceso de intercambio iónico entre Na y K, para tiempos prolongados se lleva a cabo los procesos de disolución de feldspatos para generar montmorinolita (Savage y Chapman, 1982). En sistemas con granito la velocidad de disolución de albita es más rápida que el feldespato potásico generando que el Na sea altamente lixiviado inicialmente, el pH disminuye progresivamente, la solución se enriquece con SiO₂, Na, Ca, K y con valores pequeños de B, F, Mg, Fe y Mn (Savage, 1986). La sílice acuosa alcanza el estado estable rápidamente debido al incremento de sitios activos de cuarzo en el progreso de la reacción, la concentración de Mg decrece con el tiempo debido a la precipitación de minerales arcillosos, la concentración de Ca está controlada por la calcita (Azaroual y Foulliac, 1997) y el Cl aumenta por la disolución de biotita. Las fases secundarias producidas incluyen esmectita y calcita (Chandrasekharam *et al* 1992). Además existe una fuerte interacción agua roca en condiciones sub y sobre-críticas (entre 300 y 450 °C). Sin embargo dicha interacción se vuelve más débil a temperaturas mayores (>450 °C; Tsuchiya y Hirano 2007).

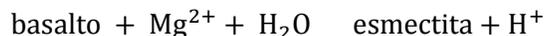
La disolución de rocas sedimentarias (p. ej. areniscas) con agua destilada o desionizada a temperatura ambiente genera una disolución rápida de calcita generando fluidos enriquecidos con Ca, Mg y Sr (Ellis y Mahon, 1964). La arenisca genera valores bajos de sílice sin embargo al incrementar la temperatura a 210 °C la concentración de SiO₂ en el fluido aumenta a valores cercanos a la saturación de cuarzo (Sonney y Mountain, 2013). El pH disminuye debido a la producción de esmectitas y cloritas y la concentración de especies disueltas aumenta con tiempos de reacción prolongados (Bai *et al.*, 2012).

En resumen la disolución de rocas volcánicas con agua desionizada y destilada produce cantidades moderadas de iones y sílice en el fluido donde el proceso de alteración es más rápido en sistemas agitados (Ghiara y Petti, 1996). Dicha disolución promueve un enriquecimiento parabólico de Na, K, B, y Cl con bajas concentraciones de Ca y Mg en el fluido comparado con rocas plutónicas (Ellis y Mahon, 1964; Dickson y Potter, 1982; Hoareau *et al.*, 2005; Zhang *et al.*, 2005). Además, genera la producción de altos contenidos de zeolitas (Dickson y Potter, 1982). La disolución de rocas plutónicas produce fluidos poco concentrados en comparación con las rocas volcánicas. Dichos fluidos contienen cantidades elevadas de Na y Ca debido a la disolución de albita y calcita generando la producción de minerales arcillosos (Savage y Chapman, 1982) y zeolitas (Charles y Bayhurst 1983) mientras que la sílice formada se acerca a valores de saturación de cuarzo (Charles, 1978). Por otro lado las rocas sedimentarias tienen alta permeabilidad y porosidad lo que genera una disolución más rápida de calcita generando fluidos enriquecidos con Ca, Mg, Sr y bajas concentraciones de sílice en comparación con las rocas volcánicas y plutónicas (Bai *et al* 2012; Sonney y Mountain, 2013).

Los tipos de fluido utilizados en los experimentos de interacción agua-roca abarcan un amplio margen de valores de pH como lo muestra la Tabla 2.1. Los fluido ácidos promueven la extracción selectiva de iones en el basalto (p. ej., Ca y Na) a $\text{pH} < 7$ (Kochetkova *et al* 2009), generando canales y orificios grabados sobre los granos de roca (Fu *et al* 2009). Además las velocidades de disolución disminuyen al aumentar la concentración de Al generando pH ácidos (Declerc *et al.*, 2013). En rocas plutónicas las concentraciones de Si y Na se incrementan en el fluido (Ganor *et al.*, 2005), además los cambio de concentración de varios elementos en el fluido está controlado por la cinética de disolución y precipitación en vez de equilibrio con los minerales primarios (Afifi *et al.*, 1985).

La disolución de rocas con soluciones sódico cloruradas promueve la producción de fluidos neutros y la formación de zeolitas, esmectitas y minerales arcillosos con rocas volcánicas (Dickson y Potter, 1982). Se ha observado también que dichas soluciones generan una mayor disolución de Na, K y Ca comparados con fluidos carbonatados donde el proceso de interacción involucra reacciones de intercambio iónico (Pope *et al.*, 1987). En rocas plutónicas las soluciones sódico-cloruradas producen fluidos con concentraciones elevadas de SiO_2 produciendo menor cantidad de minerales arcillosos (Savage *et al.*, 1993) y previniendo los problemas de precipitación de sílice comúnmente observados en experimentos realizados con agua desionizada (Gislason y Eugster, 1987).

La Tabla 2.3 muestra las principales fases secundarias observadas en experimentos de interacción de rocas ígneas con agua de mar. En estos sistemas el pH decrece dramáticamente debido a la incorporación de Mg durante la formación de esmectita (Mottl y Holland, 1978; Seyfried y Mottl, 1982):



La rápida disminución de Mg en la solución es debido a la remoción de este ión a partir del agua marina como Mg(OH)₂ que forma parte de algunos silicatos secundarios (Ghiara *et al.*, 1993). Cuando la concentración de Mg a bajo pH prevalece a través del tiempo de reacción se conoce como interacción por “fluido dominante” de lo contrario se conoce como interacción por roca dominante (Ghiara y Petti, 1996). La pérdida de SO₄ en el fluido se explica por la formación de anhidrita como fase secundaria principal (Hajash y Chandler, 1981; Savage *et al.*, 1993).

Tabla 2.3. Fases secundarias identificadas en experimentos de disolución de rocas ígneas con agua de mar.

Tipo roca	Temperatura (°C)	Fases secundarias	Movilidad de elementos en solución	Referencia
Basalto vítreo	300	Esmectita, anhidrita, clorita, hematita y cuarzo	Ganancia de Na y pérdida de Mg y SO ₄	Seyfried y Mottl (1982)
Basalto vítreo	200	Anhidrita, esmectita, filipsita	Pérdida de Mg, ganancia de Ca	Ghiara <i>et al.</i> (1993)
Basalto	300	Anhidrita, esmectita Monmorinolita-clorita sílice amorfa	Ganancia Ca, Mn, Fe y Si, pérdida de Na y Mg.	Hajash y Chandler (1981)
Basalto	300	Esmectita	Ganancia de K y Ca, pérdida de Mg y SO ₄	Mottl y Holland (1978)
Andesita	300	Esmectita y sílice amorfa	Ganancia de K, Fe, Mn y Si pérdida de Mg	Hajash y Chandler (1981)
Riolita	300	Esmectita, anhidrita óxidos de Fe (hematitas), sílice amorfa.	Ganancia de K, Fe, Mn y Si pérdida de Mg	Hajash y Chandler (1981)
Granito	200	Anhidrita Esmectita-clorita	Pérdida de Mg SO ₄ alcanza estado estable	Savage <i>et al.</i> (1993)

En los experimentos realizados con salmuera generan fluidos con pH cercano a 9. Con rocas volcánicas el cambio de pH involucra reacciones de intercambio iónico del Na, reacciones de hidrólisis de sílice y adición de bicarbonatos en la solución debido a la disolución de calcita y formación de silicatos cálcicos secundarios (Gardiner *et al.*, 1988). Las fases secundarias que se forman a 300 °C incluyen filosilicatos ricos en Fe (esmectita, capa de silicato rica en Fe con vermiculita), feldespato K, zeolitas (analcima, ferrierita, mordenita) y óxido de Fe (Lane *et al.*,

1989). Con rocas plutónicas la concentración de sílice en el fluido muestra un aumento rápido y se promueve la formación de aluminosilicatos ricos en Ca y arcillas (Savage *et al.*, 1993) mientras que con rocas sedimentarias el fluido permanece saturado con cuarzo, los iones no se ven afectados por reacciones de interacción agua-roca prevaleciendo un equilibrio entre feldespatos generando clinoptilolita a 203 °C (Sonney y Mountain, 2013).

Los cambios de pH en los experimentos *W/R* se deben a una rápida formación de fases sólidas de oxi-hidroxilos, interacciones de superficie donde los hidróxidos pueden ser incorporados en la superficie y por la extracción rápida de componentes formadores de ácido en el fluido (Dickson y Potter, 1982). Actualmente se sabe que la velocidad de disolución de basaltos cristalinos y vítreos es independiente del pH entre los valores de 7 y 9.5 pero la velocidad se incrementa a $\text{pH} < 7$ (Gislason y Eugster, 1987). Además, la disolución de basalto cristalino es estequiométrico en un rango de pH entre 3 y 7 a 90 °C con excepción de Al y Fe, con pH neutro el basalto libera Ca, Si, Mg y Na congruentemente, a pH ácido los mismos cationes alcanzan el estado estable en pocas horas, y el mecanismo de reacción sugiere un proceso de intercambio iónico (Schaefer y McGrail, 2009; Gudbrandsson *et al.*, 2011). Por otro lado, la disolución de basalto vítreo es estequiométrica referida a Al/Si donde el Al es retenido por la fase sólida y el proceso involucrado en la interacción agua-roca está controlado por reacciones de superficie (Gislason y Oelkers, 2003).

2.3.4.3. Relación agua/roca (*W/R*).

Esta variable se define como la masa total del fluido dividido por la masa total de roca en el sistema experimental (Moore *et al.*, 1985; Hajash y Chandler, 1981). Algunos autores señalan que la mejor manera de estudiar el proceso de disolución es realizar experimentos con pequeños fragmentos de roca en un volumen grande de solución y vigilar la precipitación sobre la superficie utilizando relaciones *W/R* bajas ya que éstas favorecen el lixiviado de los elementos (Mottl y Holland, 1978; Hajash y Chandler, 1981; Savage y Chapman, 1982; Seyfried y Mottl, 1982; Savage *et al.*, 1993).

2.3.4.4. Área de superficie.

La determinación del área superficial es un requisito importante para la interpretación de la disolución en los experimentos *W/R* (Savage, 1986; Crovisier *et al.*, 1987; Gislason y Eugster, 1987; Mckeon *et al.*, 1987; Lane *et al.*, 1989; Savage *et al.*, 1992; 1993). En literatura internacional están descritos diferentes métodos para la determinación de dicha variable, sin embargo, el método BET (sigla referente a la teoría de Brunauer, Emmett y Teller para el análisis de partículas, Brunauer *et al.*, 1938) es reconocido como el método estándar.

El proceso de interacción agua-roca ocurre en la superficie de los minerales en contacto con el agua. Esta superficie se conoce como “superficie reactiva” y es muy difícil estimarla en condiciones naturales (Azaroual y Fouillac, 1997; Daux *et al.*, 1997; Yokoyama y Banfield, 2002; Gislason y Oelkers, 2003). Los modelos cinéticos de interacción agua-roca requieren conocimiento de la superficie exacta de los minerales reaccionantes debido a que las constantes de velocidad geoquímicas son normalizadas con el área de superficie de la interface solvente-mineral. La mayor dificultad se encuentra en estimar la superficie sobre la cual la interacción agua-sólido realmente ocurre.

La superficie reactiva no es constante durante la interacción agua-roca y se reduce en función al tiempo (Hara y Tsuchiya, 2005; Fu *et al.*, 2009; Schaef y McGrail, 2009; Flaathen *et al.*, 2010; Gudbrandsson *et al.*, 2011; Gysi y Stefánsson, 2012a; Declercq *et al.*, 2013). Este cambio se explica debido a la formación de nuevos minerales recubriendo la superficie disolvente, de este modo la superficie expuesta disminuye. La evaluación de este parámetro sigue causando controversia en investigación aplicada y básica (Scislewski y Zuddas, 2010).

2.3.4.5. Tiempo de reacción.

Los experimentos agua-roca se realizan hasta alcanzar concentraciones de elementos bajo condiciones de estado estable en función del tiempo (Potter *et al.*, 1982; Ganor *et al.*, 2005; Hara y Tsuchiya, 2005; Declercq *et al.* 2013). El tiempo de reacción no sólo es un factor importante en los cálculos cinéticos sino también es esencial para modelar el comportamiento de elementos y fases secundarias producidas por la interacción agua-roca durante periodos largos (Afifi *et al.*, 1985; Mottl y Holland, 1978; Mckee *et al.*, 1987; Gardiner *et al.*, 1988). Sin embargo, en los experimentos analizados de la Tabla 2.1 existe una gran discrepancia en los tiempos de reacción reportados la cual incluye valores menores a 1 año.

El tiempo juega un papel importante al momento de diseñar y optimizar los experimentos agua-roca. Los costos de procesamiento y reproducibilidad podrían ser resueltos al conocer el tiempo necesario para alcanzar un estado estable con precisión y exactitud. Además, aún es necesario evaluar la interacción agua-roca en laboratorio con tiempos de reacción mayores a 1 año para lograr condiciones de un estado estable más representativo que incluya todas las especies disueltas. Sin embargo no existe alguna metodología para estimar el tiempo necesario para lograr una reacción completa entre la solución y la roca en laboratorio.

2.3.5. Fuentes de error involucrados en los experimentos agua-roca.

La calidad de datos experimentales involucra dos aspectos importantes durante la medición de variables o materiales desconocidos: precisión y exactitud. La precisión depende de la habilidad del analista y de la calibración del instrumento con el cual se realiza una serie de mediciones de un analito mientras que la exactitud depende de un material de referencia para la cuantificación del desconocido. Para obtener la mejor precisión, exactitud y mejorar la calidad en los datos experimentales se deben reducir tanto las incertidumbres como los errores mediante herramientas estadísticas sofisticadas (Miller y Miller, 2002; Bevington y Robinson, 2003). El error es la diferencia entre un valor medido y un valor reconocido como verdadero mientras que la incertidumbre es el intervalo válido para un grupo de mediciones (Verma, 2005).

En base a los trabajos consultados se pueden clasificar cinco fuentes de error asociadas en los experimentos agua-roca: (i) medición de la concentración de la solución acuosa; (ii) medición de la composición química de las rocas; (iii) medición del área de superficie; (iii) la relación W/R ; (iv) medición de parámetros cinéticos, fisicoquímicos y termodinámicos; y (v) errores computacionales en el modelado geoquímico.

Los experimentos pueden ser mejorados y optimizados cuando las variables experimentales principales son identificadas y controladas correctamente disminuyendo el valor de los errores mediante el uso de herramientas y procedimientos estadísticos finos. En la etapa inicial de preparación de muestras algunos autores sugieren recolectar al menos tres muestras de roca, seleccionadas aleatoriamente y ubicadas en diferentes posiciones para obtener la muestra más representativa del lugar (Yokoyama y Branfield, 2002). La presencia de micropartículas iniciales y la eficiencia del lavado después del triturado pueden ser controladas por SEM (Moore *et al.*, 1985; Flaathen *et al.*, 2010).

En la fase experimental es importante la utilización de blancos para controlar la posible disolución de CO_2 presente en el aire, así como de elementos provenientes de las tuberías del reactor. Los blancos pueden ser desde agua desionizada hasta soluciones estándares de pH (Gislason y Eugster, 1987). Algunos autores proponen la utilización de la solución experimental como blanco y realizar pequeñas pruebas para determinar los niveles de *background* mínimos del experimento agua-roca (Pope *et al.*, 1987; Gislason y Oelkers, 2003; Ganor *et al.*, 2005). En algunos sistemas es necesario realizar pruebas con trazadores (cualquier sustancia que se pueda detectar y no perturbe el tipo de flujo), obtener el balance de masa y calcular los coeficientes de dispersión que señalen una posible

pérdida de fluido durante el proceso de muestreo y considerarlo en los resultados finales (Benjamin *et al.*, 1983; Savage *et al.*, 1992).

En la fase de muestreo algunos autores proponen la determinación del estado estable con al menos tres muestras de fluido recolectadas (Grudbrandsson *et al.*, 2011). El pH y la conductividad eléctrica deben ser medidos inmediatamente del muestreo para reducir el efecto de CO₂ en el aire (Suto *et al.*, 2007). Los filtros fabricados de metal y acoplados en la tubería de muestreo pueden ocasionar contaminación de metales (Savage *et al.*, 1992).

En la fase de análisis de productos la mayoría de los autores reportan los errores de la composición química del fluido pero no de la roca. Las mediciones de la composición del fluido se realiza por duplicado para controlar la reproducibilidad (Tsuchiya y Hirano, 2007), utilizan materiales del *National Institute of Standards and Technology* (NIST) como referencia para determinar la exactitud (Fu *et al.*, 2009). Por otro lado, algunos autores utilizan estándares de minerales arcillosos y vidrios con composiciones conocidas para evaluar los equipos en los análisis mineralógicos y reportar los errores (Crovisier *et al.*, 1987; Ganor *et al.*, 2005).

La presencia de errores perjudica los resultados obtenidos en los modelos geoquímicos, en el cálculo de la fracción de gas y líquido causando incertidumbre en los valores de pH estimados. Son pocos los autores que consideran los errores de las mediciones para determinar el error de la velocidad de disolución global (Declercq *et al.*, 2013).

El área de superficie es una de las variable más problemáticas para la determinación de velocidades de disolución de minerales en laboratorio. Los dos métodos más usados para la determinación dicha variable son el método BET y el método geométrico. El método BET (Brunauer *et al.*, 1938) usa gases adsorbentes como N₂, Ar o Kr. Algunos estudios han demostrado que la superficie medida con Kr es más exacta en comparación con N₂ (Chow y Grant, 1988; Anbeek 1992). El método geométrico utiliza la densidad de la roca y el radio promedio de partícula asumiendo una forma geométrica específica (esferas, cubos, etc.) para los granos de la roca (Schaefer y McGrail, 2009). Sin embargo, el método BET genera una mayor exactitud en comparación con el método geométrico (Brantley y Mellott, 2000; André *et al.*, 2008)

El método BET requiere que la muestra sea desgasificada para remover físicamente el agua adsorbida, la cual podría interferir con la determinación de la superficie. El grado de incertidumbre de dicho método está asociado con el proceso de desgasificación. En rocas porosas existe evidencia de rompimiento en los granos al aumentar la temperatura durante el proceso de desgasificado

generando como resultado un incremento en el área de superficie medida mientras que en rocas cristalinas no se observa este comportamiento (Clausen y Fabricius, 2000; Delmelle *et al.*, 2005).

En la mayoría de los trabajos analizados no se menciona la utilización de duplicados ni el número de mediciones para controlar la reproducibilidad de los experimentos agua-roca. Además, no se reporta las incertidumbres asociadas a variables importantes como la temperatura, presión, velocidad flujo, área de superficie y relación W/R , (Ghiara y Petti, 1996; Liu *et al.*, 2003).

2.3.6. Modelado geoquímico.

Un modelo es una construcción teórica que presenta una descripción simplificada de la realidad y es una herramienta muy útil que nos permite entender y predecir procesos naturales complejos (Bethke, 2008). Utilizando un acercamiento de equilibrio termodinámico es posible predecir la evolución de la composición del agua cuando las variables macroscópicas (como la temperatura, concentración y afinidad electrónica) pueden ser modeladas con ecuaciones cinéticas.

La especiación química del fluido es un procedimiento muy importante en los estudios de interacción W/R . Uno de los principales resultados de esta especiación es conocer los estados de saturación que indican si una solución acuosa tiene el potencial para precipitar o disolver minerales y se puedan establecer los complejos acuosos individuales. Actualmente, los modelos de equilibrio son usados en geoquímica y aplicados en diferentes ámbitos industriales: uso adecuado de agua, secuestro geológico de CO_2 , mitigación de la contaminación de agua, drenaje de minas ácidas, reservorios para desechos radiactivos, la exploración y explotación de la energía geotérmica, entre otros. Actualmente estos modelos de equilibrio pueden ser calculados utilizando programas disponibles en el mercado como EQ3/6, PHREEQC, THERMOCALC y GEOCHEMIST'S WORKBENCH, entre otros.

El programa EQ3/6 está compuesto por códigos que permiten modelar las interacciones químicas y mineralógicas en sistemas geoquímicos acuosos (Wolery *et al.*, 1990). Los mayores componentes del paquete son: EQ3NR (código de especiación-solubilidad), EQ6 (código de patrón de reacciones), EQLIB (librería de soporte) y una base de datos termodinámica. El código EQ3NR calcula la especiación acuosa y los índices de saturación a partir de los datos analíticos. También puede ser usado para calcular las composiciones de soluciones *buffer* en experimentos de laboratorio. EQ6 calcula los modelos de reacción considerando los procesos de equilibrio y de reacciones cinéticas. Estos modelos pueden ser calculados para sistemas cerrados y sistemas relativamente abiertos. La base de datos soporta cálculos en el intervalo de 0 a 300 °C. El programa

EQ3/6 resulta una herramienta útil para realizar cálculos teóricos para diseñar, interpretar y extrapolar experimentos de laboratorio.

El programa PHREEQC v.3 (por su acrónimo en inglés de *pH-REdox-EQuilibrium*) permite la simulación de reacciones químicas y procesos de transporte en aguas naturales o contaminadas (Parkhurst y Appelo, 2013). El programa está basado en el equilibrio químico de soluciones acuosas interaccionando con minerales y gases, tiene la capacidad de modelar reacciones cinéticas y de transporte reactivo en una dirección (1D). El programa implementa cuatro tipos de modelos: (1) modelos de asociación iónica, (2) modelos de Pitzer, (3) modelos SIT (por su acrónimo en inglés de *Specific ion Interaction Theory*) y (4) modelado inverso. El modelo de Pitzer puede ser usado para aguas con alta salinidad las cuales se encuentran fuera del rango de la curva Debye-Hückel. La ecuación de estado Peng-Robinson ha sido implementada para calcular la solubilidad de gases a presiones altas. La integración Runge-Kutta y un código para la solución de ecuaciones diferenciales ordinarias se han incluido para calcular la cinética con múltiples velocidades que ocurren en una amplia escala de tiempo.

El programa THOUGHREACT es un simulador numérico para transporte químico reactivo que ha sido desarrollado al introducir la geoquímica dentro de la red existente de un fluido multicomponente con flujo de calor (Xu *et al.*, 2006). Un amplio rango de procesos termodinámicos y químicos es considerado bajo diversas condiciones termo-hidrológicas y geoquímicas de presión, temperatura, saturación de agua, fuerza iónica, pH y Eh. THOUGHREACT puede ser aplicado hasta tres dimensiones en un medio fracturado o poroso con heterogeneidad física y química. El código puede acomodar muchos números de especies químicas presentes en el líquido, gas, y fases sólidas. Tres reacciones de equilibrio químico son consideradas: complejos acuosos, disolución/exsolución de gas e intercambio iónico. El proceso de disolución-precipitación puede controlarse mediante equilibrio local o cinético al cambiar la porosidad, permeabilidad y presión capilar en sistemas insaturados.

El programa THE GEOCHEMIST'S WORKBENCH utiliza seis modelos de reacción: modelos de equilibrio, modelos de titulación, modelos de fugacidad móvil, modelos de reacción cinética, modelos de equilibrio local y modelos continuos (Bethke, 2008). El paquete computacional consiste de cinco programas: *Rxn* el cual realiza balance de ecuaciones químicas y calcula constantes de equilibrio a diferentes temperaturas, *Act2* el cual calcula y grafica los resultados en diagramas de estabilidad en función de la actividad y fugacidades de los gases en el sistema, *Tact* el cual calcula y grafica diagramas de actividades y fugacidades en función de la temperatura, *React* el cual calcula

la distribución de especies químicas en la solución acuosa y predice el fraccionamiento de isótopos estables durante la reacción y *Gtplot* el cual muestra los resultados en una gráfica ubicando la trayectoria de la reacción.

2.4. Importancia y aplicación de los estudios experimentales de interacción agua-roca.

2.4.1. Aplicaciones generales.

En general los experimentos agua-roca se realizan para entender el proceso de transferencia de masa en sistemas relativamente simples para simular las condiciones naturales de sistemas geoquímicos, dinámicos y ser proyectados a escala de campo. La información de los experimentos puede ser aplicada para evaluar el potencial de los procesos en la transferencia de elementos a partir de diferentes soluciones en la formación de depósitos hidrotermales (p. ej. depósitos submarinos, nucleares y geotérmicos). Los estudios experimentales de interacción agua-roca bajo condiciones de sistemas hidrotermales se pueden dividir en dos grupos principales (Kacandes y Grandstaff, 1989): (i) experimentos que producen fluidos con baja salinidad y (ii) experimentos produciendo fluidos salinos. En el primer grupo se encuentran los estudios de cinética, absorción de CO₂, estudios de aislamiento de residuos nucleares e industria geotérmica mientras que en el segundo grupo se encuentran los estudios de dorsales oceánicas. En las siguientes secciones se discute la importancia que han tenido los estudios experimentales *W/R* del primer grupo.

2.4.2. Cinética de Minerales.

Los experimentos realizados con agua desionizada permiten la investigación de modelos teóricos para cuantificar velocidades de disolución, la estequiometría de disolución y las etapas cinéticas de los mecanismos de reacción durante la disolución minerales (Ghiara *et al.*, 1993). En la literatura existe un gran número de trabajos cinéticos sobre la disolución de minerales composicionales que han generado información muy valiosa sobre los mecanismos de reacción involucrados bajo un amplio rango de condiciones químicas y físicas. Palandri y Kharaka, (2004) realizaron una revisión de velocidades de disolución de diferentes minerales los cuales abarcan olivino (Chen y Brantley, 2000; Pokrovsky y Schott, 2000, Rosso y Rimstidt, 2000), plagioclasa feldespatos (Chen y Brantley, 1997; Hamilton *et al.*, 2001; Oelkers y Schott, 1995; Stillings y Brantley, 1995), piroxenos (Brantley y Chen, 1995; Chen y Brantley, 1998; Oelkers y Schott, 2001); y basalto vítreo (Daux *et al.*, 1997; Gislason y Eugster 1987, 2003; Oelker y Gislason, 2001). A pesar de la excesiva información de la disolución de minerales en literatura, la diferencia entre las técnicas experimentales, condiciones de prueba y los resultados de análisis generan incertidumbre con respecto a la cinética de disolución de rocas bajo condiciones establecidas (Gislason y Eugster,

1987; Grudbrandsson *et al.*, 2008). Probablemente la gran diferencia sea causada por las variaciones químicas inicialmente presente en las muestras (Yadav y Chakrapani, 2006).

2.4.3. Estudios de desperdicios nucleares.

Estos estudios se realizan para evaluar la interacción de componentes a partir de paquetes de desecho nuclear bajo condiciones de depósito (Mckeon *et al.*, 1987). El conocimiento de la química de la solución incluye principalmente el pH y el grado redox ya que son de gran importancia para modelar y predecir las velocidades de corrosión y solubilidad de radionúclidos y transporte durante la saturación por tiempos largos y periodos de postclausura (Lane *et al.*, 1989). El tiempo de reacción es un factor importante en los cálculos así como esencial para modelar el comportamiento de rocas volcánicas en depósitos nucleares (Moore *et al.*, 1985; Gardiner *et al.*, 1988). Aún es necesario realizar más trabajos para identificar y cuantificar los efectos de los parámetros hidrodinámicos y otros parámetros sobre la nucleación, crecimiento y transformación de fases secundarias para expandir y modificar los diagramas de actividad para fases metaestables en sistemas complejos.

2.4.4. Absorción de CO₂.

El secuestro de CO₂ bajo el suelo es considerado un método útil para la reducción de CO₂ emitido hacia la atmósfera. Diversos experimentos se han realizado a través de los años para comprender la interacción de rocas con aguas saturadas con CO₂ a temperaturas < 80°C (Suto *et al.*, 2007). Algunos resultados de estos experimentos indican una mayor reacción en la disolución de feldespato potásico y una menor disolución de dolomita y anhidrita. Los minerales secundarios que han sido observados son arcillas e identificados como aluminosilicatos ricos en Na, K y Ca (Shiraki y Dunns, 2000).

La presencia de CO₂ en la interacción con rocas volcánicas produce soluciones más cercanas a los fluidos geotérmicos a temperaturas elevadas (Kacandes y Grandstaff, 1989), provocan un incremento en la concentración de sílice en el fluido estabilizándose en el campo de cuarzo, el pH se incrementa y se forma calcita, sílice amorfa, zeolitas y esmectitas (Sigurnjörnsson *et al.*, 2010; Gysi y Stéfansson 2102). Por otro lado, la presencia de CO₂ en la interacción con rocas plutónicas tiende a formar fluidos alcalinos (Sugama *et al.*, 2011) generando una mayor reactividad de plagioclasas y biotita incrementando la concentración de Si, Ca, K y Na (Liu *et al.*, 2003). Existe una fijación de Al en presencia de CO₂ atribuida a la depositación de fases aluminosilicatos cálcicos (Lin *et al.*, 2008), sin embargo el CO₂ tiene poco efecto en la interacción agua-roca a temperaturas >300 °C debido a la baja actividad de bicarbonatos en temperaturas altas (Suto *et al.*, 2007).

2.4.5. Industria geotérmica.

En la industria geotérmica el manejo de fluidos por periodos de tiempo prolongado requiere la comprensión del proceso de interacción agua-roca el cual puede inducir problemas de escalamiento y corrosión en la infraestructura de planta, producción de pozos, acuíferos de reinyección y pozos de reinyección (Savage *et al.*, 1992). La predicción de la interacción agua-roca en reservorios geotérmicos inferida bajo condiciones de temperatura y presión en escenarios de producción y reinyección es importante para reducir costos y evaluar riesgos (Savage *et al.*, 1993). Un acercamiento para investigar estas interacciones es la elaboración de experimentos controlados en laboratorio bajo condiciones geotérmicas.

El interés de realizar experimentos de interacción agua-roca con aplicaciones en la industria geotérmica tuvo sus inicios con el trabajo de Fournier para la calibración del geotermómetro de cuarzo (Fournier y Truesdell, 1970). Actualmente los experimentos agua-roca se han aplicado en dos ramas importantes en la industria geotérmica: en el estudio de sistemas mejorado (roca seca caliente) y en geotermometría. Durante la inyección de agua fría en los sistemas geotérmicos de roca seca caliente (RSC) el agua es calentada lejos del equilibrio con los minerales presentes en la roca, sin embargo, al paso del tiempo de residencia del fluido en el reservorio, algunos minerales se disolverán aumentando su solubilidad causando futuras precipitaciones. Todo este proceso puede cambiar la permeabilidad de la roca y conectividad del reservorio geotérmico lo cual puede causar severos problemas durante la producción en plantas geotermoeléctricas como la corrosión y la incrustación de pozos (Charles y Bayhurst, 1983; Azaroual y Foulliac, 1997; Bai *et al.*, 2012). La interacción de diferentes fluidos con rocas graníticas bajo condiciones geotérmicas ha sido un proceso fundamental y relevante en la exploración de reservorios geotérmicos de roca seca caliente (Savage, 1986). Bajas concentraciones de CO₂ no simulan adecuadamente fluidos geotérmicos pero pueden ser válidos para ambientes de RSC y reservorios nucleares en los cuales constituyentes ácidos están presentes (Kacandes y Grandstaff, 1988).

En término de selección del fluido para ser inyectado en un sistema RSC con granito algunos resultados experimentales sugieren que usar agua de mar podría generar problemas de corrosión y escalamiento de estructuras, así como la modificación de porosidad de la roca en el reservorio, debido al bajo pH del fluido producido, la formación de arcillas y sulfatos precipitados (Savage *et al.*, 1993). Fluidos hidrotermales, mezclas de aguas salinas o fluidos de producción geotérmicos son los más adecuados para ser inyectados en un sistema RSC emplazado en granito ya que producen fluidos alcalinos con un bajo contenido de sólidos totales disueltos lo que produce una cantidad menor de arcillas y zeolitas precipitadas (Savage *et al.*, 1992; 1993).

Por otra parte, los geotermómetros de soluto están basados sobre un equilibrio químico y termodinámico en el cual existe un proceso de interacción agua-roca asociado con la disolución de minerales dentro del reservorio (Fournier y Rowe, 1966; Fournier y Truesdell, 1970). Los geotermómetros más utilizados en la industria están relacionados con el contenido de sílice y la concentración de sodio, potasio y calcio en fluidos geotérmicos (Fournier y Potter, 1982; Arnórsson *et al.*, 1983; Verma y Santoyo 1997; Verma 2000, Verma *et al.*, 2002; Díaz-González *et al.*, 2008; Santoyo y Díaz-González, 2010).

El desarrollo de experimentos agua-roca para la evaluación de geotermómetros ha sido limitado. Algunos primeros esfuerzos comenzaron con la evaluación de los geotermómetros de Na/K y Na-K-Ca, los cuales tienen un amplio rango de aplicabilidad pero las razones detrás de su funcionamiento aún no son completamente comprendidas. Potter *et al.* (1982) realizaron experimentos agua-roca para la calibración del geotermómetro sodio-potasio (Na/K) de Fournier y Truesdell (1973). Los autores concluyeron que los sistemas cerrados requieren más de un año para alcanzar un estado estable representativo, ya que observaron diferencias muy pequeñas en las concentraciones de sodio y potasio durante tres meses. Para sistemas abiertos los autores concluyeron que se requieren velocidades muy pequeñas para obtener la mayor disolución posible de la roca. Más adelante Benjamin *et al.* (1983) hicieron reaccionar prismas y discos de granito con agua destilada en un reactor de lecho fluidizado para evaluar el funcionamiento del geotermómetro Na-K-Ca. Los experimentos se llevaron a cabo entre 200 y 300 °C con presiones de 333 bares por un tiempo de reacción entre 1440 y 6579 horas. Los autores concluyeron que los feldespatos y el cuarzo no son los minerales que controlan la composición en el fluido y propusieron que la composición de los fluidos estuvo controlada por diferentes reacciones de alteración que involucraron minerales arcillosos y zeolitas. Por otra parte Pope *et al.* (1987) estudiaron el efecto de la composición del fluido sobre el funcionamiento de los geotermómetros de SiO₂, Na/K y Na-K-Ca usando soluciones de 0.1M NaCl y 0.01M NaHCO₃ como fluidos iniciales. Los autores emplearon reactores batch entre 200 y 500 °C a presiones de 1000 bares. El tiempo de reacción fue de 336 horas. Ellos observaron que las concentraciones más altas de Na, K y Ca estuvieron en los experimentos con las soluciones de NaCl, pero el funcionamiento de los geotermómetros no fue afectado por el tipo de fluido utilizado. Finalmente, Alekseyev (1997) evaluó la cinética del geotermómetro Na/K usando experimentos agua-roca en diferentes ambientes hidrotermales. Los autores proponen una ecuación de velocidad de reacción derivada a partir del sistema Albita-Sanidina junto con las dependencias de temperatura de las constantes de equilibrio proveniente de datos experimentales. Dicha ecuación fue usada para determinar el tiempo necesario para el acercamiento del equilibrio en la reacción para varias temperaturas y relaciones entre la superficie del mineral y la masa de la solución (S/M).

La Fig. 2.4 resume algunos resultados experimentales comparados con geotermómetros de Na/K seleccionados a diferentes temperaturas y tiempos de reacción. En dicha figura se observa que los datos obtenidos de $\log(Na/K)$ a temperaturas de 300 °C se acercan más rápido a los valores generados por los geotermómetros mientras que las relaciones de Na/K resultantes a temperaturas <300 °C tienden a las curvas de los geotermómetros a tiempos de reacción largos. Por otra parte, los experimentos realizados con soluciones de NaCl presentan una evolución de derecha a izquierda acercándose a los valores generados por los geotermómetros de Na/K mientras que los experimentos realizados con agua destilada y desionizada el acercamiento hacia los valores de los geotermómetros Na/K es de izquierda a derecha (Figura 2.4).

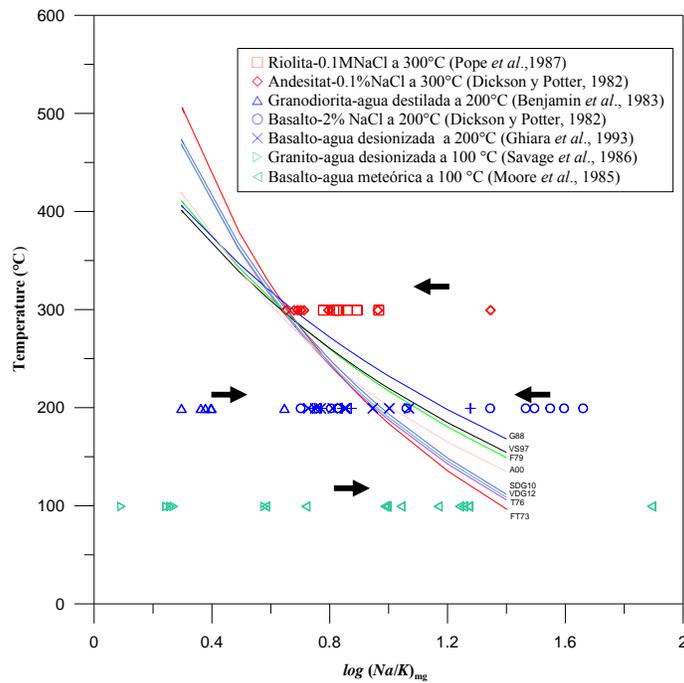


Fig. 2.4. Comparación analítica entre los valores de $\log(Na/K)$ obtenida de experimentos *W/R* con geotermómetros de Na/K seleccionados: FT73 (Fournier y Truesdell, 1973), T76 (Truesdell, 1976), F79 (Fournier, 1979), G88 (Giggenbach, 1988), VS97 (Verma y Santoyo, 1997), A00 (Arnórsson, 2000), SDG10 (Santoyo y Díaz-González, 2010), VDG12 (Verma y Díaz-González, 2012).

En resumen el problema principal para la realización de experimentos agua-roca con aplicación en geotermometría ha sido la ausencia de una metodología estándar que permita realizar estos trabajos a un bajo costo. Los resultados obtenidos de los diversos trabajos experimentales sugieren que la relación Na/K está controlada por la velocidad de reacción, principalmente por la lentitud del crecimiento de minerales secundarios a temperaturas bajas, las zeolitas aportan una relación muy pequeña de Na/K sobrestimando la temperatura experimental y aún es necesario realizar experimentos mayores a 1 año para obtener un estado estable más representativo. Es recomendable

realizar experimentos con tamaños de grano pequeños, utilizar material sintético y rocas naturales. Los minerales sintéticos servirán para controlar las composiciones iniciales y calidad del mineral, así como utilizar diferentes composiciones de Na y K en el fluido para estudiar la reversibilidad de la reacción a diferentes temperaturas.

2.5. Conclusiones del Capítulo.

Durante los últimos 40 años numerosos estudios experimentales de interacción agua-roca (W/R) se han desarrollado con el objetivo de simular condiciones de sistemas hidrotermales naturales para conocer y evaluar los cambios fisicoquímicos, cinéticos y mineralógicos relacionados con la disolución de rocas volcánicas. Estos estudios se han realizado bajo un amplio rango de condiciones hidrotermales utilizando diferentes tipos de soluciones. En dichos estudios se han propuesto diversas metodologías experimentales que detallan los procedimientos desde la preparación de muestra hasta el análisis final de los productos. Sin embargo, no todas las metodologías señalan las actividades realizadas para controlar la reproducibilidad y repetibilidad de los experimentos. Además, los errores obtenidos en las mediciones de los parámetros evaluados raramente son reportados.

Existe una mayor área de superficie reactiva en las muestras en polvo comparadas con aquellas en presentación de bloques, discos y cilindros reflejando una mayor velocidad de disolución de minerales primarios durante el desarrollo de los experimentos agua-roca. Para controlar el área de superficie y la composición inicial de la muestra es necesario aplicar un proceso de limpieza meticuloso ya sea un lavado en ultrasonido con acetona o un tratamiento ácido.

No existe un procedimiento constante y estándar para realizar el secado de la roca inicial adecuadamente. Se recomienda utilizar temperaturas altas para el secado de rocas cristalinas (p. ej., basalto cristalino, obsidiana, granito) y utilizar temperaturas $<100^{\circ}\text{C}$ para rocas más porosas (p. ej., rocas piroclásticas y areniscas) para obtener el mejor control del área de superficie inicial de la muestra. Por otro lado, las soluciones químicas preparadas en laboratorio tienen como objetivo controlar la composición inicial del fluido en los experimentos agua-roca.

Los experimentos de interacción agua-roca se desarrollan con dos sistemas experimentales: (1) reactores tipo *batch* y (2) reactores de flujo. Los reactores de flujo son dispositivos que permiten el muestreo del fluido de forma continua a presión y temperatura constantes durante todo el tiempo de reacción mientras que los experimentos realizados con reactores *batch* la roca es almacenada con el fluido bajo condiciones térmicas fijas, tanto la roca como el fluido son recolectados en intervalos de

tiempo establecidos para su análisis. A pesar de los últimos avances tecnológicos en reactores y técnicas analíticas sofisticadas aún no existe una metodología general que permita la obtención de los resultados más exactos y precisos en los experimentos agua-roca por periodos de tiempo prolongados.

El análisis químico de productos debe ser realizado con herramientas estadísticas sofisticadas para obtener resultados reproducibles que faciliten su interpretación. Además, es necesario estudiar meticulosamente las fases secundarias producidas durante la interacción agua-roca, así como el área de superficie para evaluar cinéticamente la disolución de la roca durante todo tiempo de reacción.

Las principales variables que determinan los cambios de la interacción agua-roca en laboratorio son: (i) la temperatura, (ii) la composición inicial de reactivos, (iii) la relación W/R , (iv) el área de superficie y (v) el tiempo de reacción. El efecto de la temperatura se ve reflejado en la disolución de especies químicas y la formación de fases secundarias sobre la superficie de la roca. La disolución de rocas cristalinas es incongruente y no estequiométrica debido a las diferentes velocidades de disolución de los minerales primarios presentes en la roca. Además, la interacción agua-roca se ve favorecida con rocas de mayor porosidad debido a la existencia de minerales libres, líquidos y gases dentro de los poros de la roca. Por otro lado, las rocas con estructura vítreas presentan una disolución congruente selectiva y son más reactivas que las rocas cristalinas. Los tipos de fluido utilizados en los experimentos de interacción agua-roca abarcan un amplio margen de valores de pH, los fluidos ácidos promueven la extracción selectiva de iones en la roca (p. ej., Ca y Na) generando canales y orificios grabados sobre los granos; las soluciones sódico cloruradas promueven la producción de fluidos neutros y la formación de zeolitas, esmectitas y minerales arcillosos, el agua de mar produce fluidos ácidos debido a la eliminación de Mg por la formación de esmectita. Los cambios de pH en los experimentos agua-roca se deben a una rápida formación de fases oxi-hidroxi-sólidas, interacciones de superficie donde los hidróxidos pueden ser incorporados en la superficie y por la extracción rápida de componentes formadores de ácido en el fluido.

El tiempo de reacción es un parámetro importante al momento de diseñar y optimizar los experimentos W/R . Los costos de procesamiento y reproducibilidad podrían ser resueltos al conocer el tiempo necesario para alcanzar un estado estable con precisión y exactitud, así como realizar una comparación adecuada con datos de campo. Además, no existen investigaciones experimentales a mediana y baja temperatura para evaluar los productos formados en sistemas hidrotermales naturales. Como resultado de esta revisión de trabajos previos se obtuvo una metodología geoquimiométrica para realizar experimentos de interacción agua-roca presentada en el capítulo 3.

CAPÍTULO 3

Desarrollo de experimentos agua-roca y modelado geoquímico para el estudio de la interacción de rocas volcánicas con agua desionizada a baja y mediana temperatura

3.1 Introducción.

La experimentación en laboratorio es un método costoso pero aún necesario en la exploración y desarrollo de adelantos científicos con beneficios en la industria geotérmica (Ngothai *et al.*, 2011). La energía geotérmica es considerada como una fuente de energía renovable y amigable, sin embargo, actualmente debido a la corrosión e incrustaciones el interés sobre la importancia de la composición del fluido y la interacción agua-roca ha ido en aumento (Bai *et al.*, 2012). Como consecuencia el interés en desarrollar laboratorios especializados en estudios de interacción agua-roca bajo condiciones de sistemas geotérmicos también se ha incrementado (Pérez-Zárate, 2008; Izquierdo *et al.*, 2010; Rose *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2011; Ngothai *et al.*, 2011)

En el presente capítulo se expone el desarrollo de la metodología experimental para la realización de 20 experimentos agua-roca por 24 meses como tiempo de reacción. La interacción de rocas basálticas y dacíticas con agua desionizada a 25, 90 y 150 °C fueron estudiadas y evaluadas utilizando modelado geoquímico. Dichos experimentos simularon las condiciones de un sistema hidrotermal de baja y mediana temperatura emplazado sobre rocas volcánicas. Parte fundamental de la metodología experimental fue la aplicación de herramientas estadísticas sofisticadas (geoquimiometría) para la obtención de la mejor calidad de los datos y con esto mejorar la interpretación de los resultados (Santoyo *et al.*, 2007; Verma, 2012).

El objetivo de este capítulo es describir de forma detallada la metodología experimental, el equipo utilizado, el tratamiento estadístico para la optimización de los datos experimentales, así como los resultados obtenidos con el modelado geoquímico. Dichos resultados pueden ser aplicados en futuras investigaciones en geotermometría, especialmente sobre el geotermómetro Na-K.

3.2 Desarrollo Experimental.

3.2.1 Metodología.

La metodología aplicada durante la realización de los experimentos agua-roca se muestra en la Fig. 3.1. Esta metodología incluyó las siguientes tareas importantes: (i) la recolecta de muestras en campo, (ii) el tratamiento inicial de las muestras, (iii) la preparación y armado de los sistemas experimentales, (iv) la calibración y puesta en marcha del reactor; (v) la recolecta de productos obtenidos, (vi) la medición *in situ* de parámetros fisicoquímicos (pH y conductividad eléctrica), (vii) la corrección por balance de masa, (viii) el tratamiento de los productos obtenidos y (ix) los análisis químicos y mineralógicos de productos.

Las condiciones experimentales para el desarrollo de los experimentos agua-roca fueron las siguientes (Tabla 3.1): (i) el sistema experimental fue de tipo *batch* sin usar agitación, (ii) las rocas utilizadas fueron de origen volcánico (basalto y dacita), (iii) el tamaño de grano fue el mismo en todos los experimentos (1000-500 μm), (iv) el fluido de trabajo fue agua desionizada con una resistividad de 18 $\text{M}\Omega/\text{cm}$, (v) la relación *W/R* inicial fue de 5:1, y (vi) el tiempo máximo de reacción fue de 24 meses.

Tabla 3.1. Condiciones experimentales para la realización de los experimentos agua-roca.

Reactor tipo <i>batch</i>	Tipo de roca	Tipo de fluido	Tamaño de grano (μm)	Relación <i>W/R</i>	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Presión abs (bar)	Tiempo máximo (meses)
Botellas de polietileno	Basalto Dacita	Agua desionizada	500-1000	5	23	1.01	24
Botellas de teflón	Basalto Dacita	Agua desionizada	500-1000	5	90	1.71	24
Reactor Parr 4520	Basalto	Agua desionizada	500-1000	5	150	5.77	3

3.2.2 Tratamiento estadístico de los datos experimentales.

La “geoquimiometría” se define como la ciencia resultante de la combinación de estadística, matemáticas y computación (Verma, 2012). Esta nueva ciencia permite la obtención de la mejor calidad de datos experimentales, regresiones, métodos basados en valores discordantes, pruebas de significancia, propagación de errores y coeficientes de correlación (Verma, 2012; Verma y Díaz-González, 2010, 2012). Durante la realización de los experimentos los principios básicos de geoquimiometría fueron aplicados para el tratamiento estadístico de los datos experimentales (Fig. 3.2).

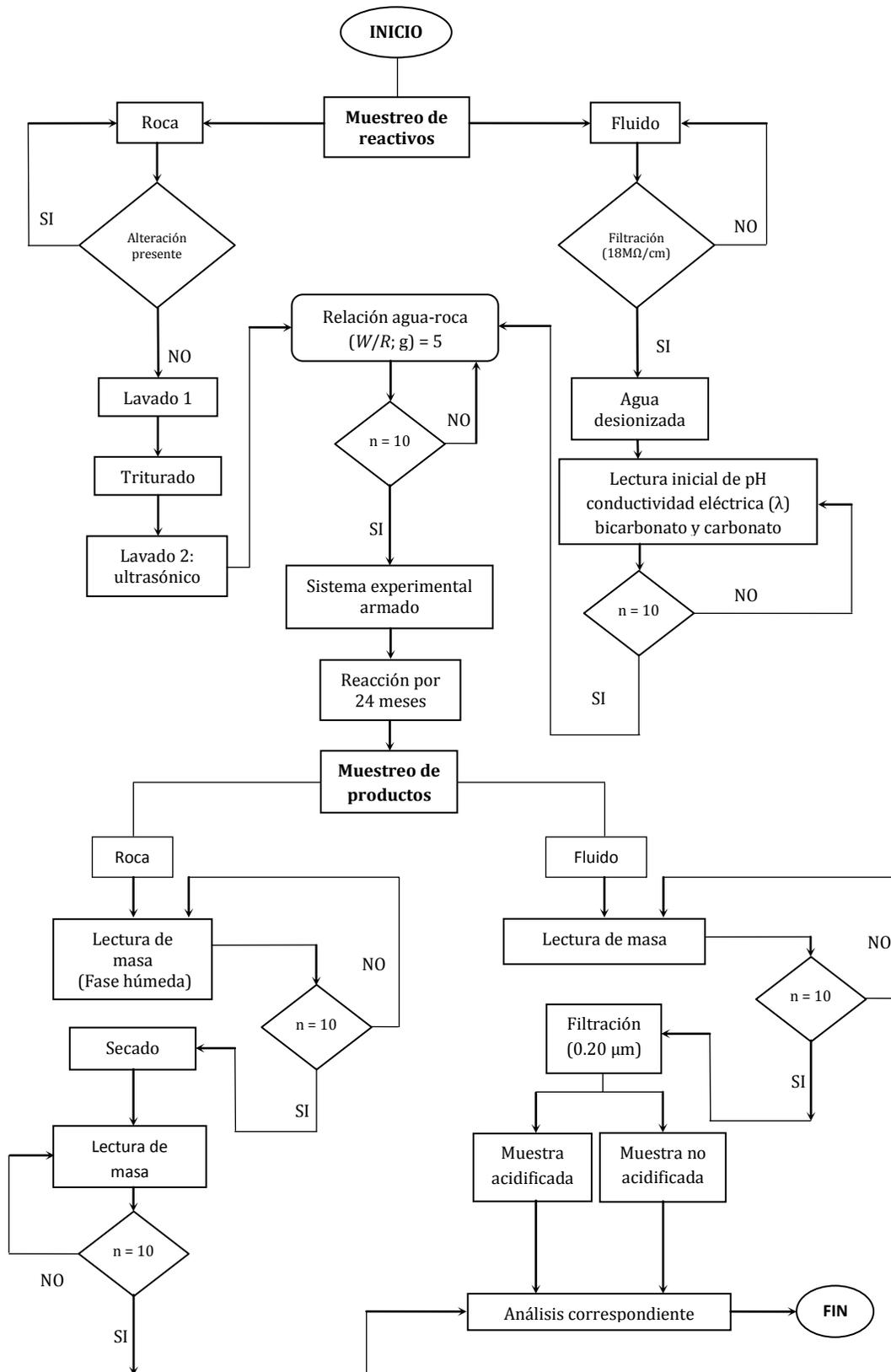


Fig. 3.1. Metodología general aplicada para el desarrollo de los experimentos realizados a temperatura ambiente, 90° y 150 °C con un tiempo máximo de reacción de 24 meses.

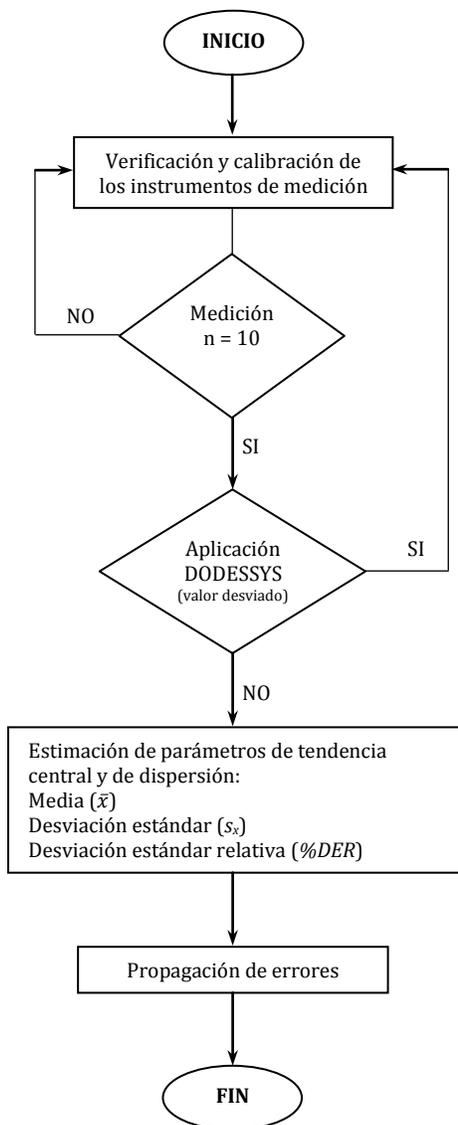


Fig. 3.2. Diagrama de flujo para el tratamiento estadístico aplicado de los datos experimentales.

El tratamiento estadístico incluyó las siguientes tareas importantes para obtener la mejor exactitud y precisión durante las mediciones realizadas en los experimentos agua-roca:

- (1) *Verificación y calibración de los instrumentos de medición.* Se realizaron actividades de metrología (calibración y verificación) para garantizar la exactitud y precisión requerida en los instrumentos de medición. Estos instrumentos incluyeron: balanza analítica, pH-metro, conductímetro, titulador volumétrico automático, termopares y software del reactor (ver Anexos 1 y 2).

- (2) *Determinación de la masa como variable control.* Durante el desarrollo experimental la masa fue la variable más importante durante el armado de los sistemas experimentales. Se realizaron 10 repeticiones por cada lectura de masa utilizando la balanza analítica debidamente calibrada y verificada para lograr el mejor control de la exactitud y la precisión en los experimentos (ver Tabla A2.11 del Anexo 2).
- (3) *Detección de datos discordantes.* Se aplicaron 13 pruebas de discordancia en los datos utilizando el programa *DODESSYS (Discordant outlier Detection and Separation System,* Verma y Díaz-González, 2010) para detectar posibles datos desviados.
- (4) *Cálculo de las mediciones de tendencia central y de dispersión.* Se estimaron los valores de la media (\bar{x}), desviación estándar (s_x) y desviación estándar relativa (%DER) para verificar el control de la precisión durante las mediciones.
- (5) *Propagación de errores.* La teoría de propagación de errores fue aplicada para estimar el error inherente en las variables que fueran estimadas mediante una ecuación (p ej., la relación agua/roca).

3.2.3 Recolecta de muestras iniciales.

3.2.3.1 Selección de roca y tratamiento de la muestra.

Dos rocas de origen volcánico con diferente composición mineralógica fueron seleccionadas (basalto y dacita) para la realización de los experimentos *W/R*. La roca basáltica fue recolectada cerca del Espacio Escultórico perteneciente a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM, 19°19'03''N, 99°11'01''W) y corresponde al flujo de lava basáltica del volcán *Xitle* que cubre gran parte del sur de la Ciudad de México. La formación *Xitle* comprende nueve miembros (Delgado *et al.*, 1998): productos explosivos, productos del volcán adventicio *Xicontle* y siete unidades de flujo de lava (*Agua Escondida, Héros de 1910, Seminario, Miguel Hidalgo, Ciudad Universitaria, Pedregal de San Angel, y San Buenaventura*). El volcán *Xitle* produjo 0.12 km³ de *tefras* y 0.96 km³ de lava para generar un total de 1.08 km³ de magma extruido. La edad del volcán *Xitle* es de aproximadamente 2,000 años. Las lavas producidas por el volcán *Xitle* son basaltos y andesitas basálticas de afinidad calco-alcalina. La *Lava de Ciudad Universitaria* está compuesta por unidades menores de basalto olivino y representa la unidad más ancha, con la máxima distancia de extensión (12.5 km) y espesor (25 m; Delgado *et al.*, 1998).

Por otro lado, la roca dacítica fue recolectada en el km 24 de la carretera federal México-Cuernavaca (19°13'12''N, 99°08'57''W). Ambas rocas han sido analizadas y descritas en estudios previos para su uso como estándares internos de laboratorio en México (Pérez *et al.*, 1979). En forma general la roca basáltica tiene una textura porfídica, contiene fenocristales de labradorita y olivino, su matriz consiste de vidrio basáltico con gran número de microcristales de magnetita. Por otro lado, la roca dacítica muestra una textura porfídica con fenocristales de plagioclasas y albita, su matriz está compuesta por microcristales de plagioclasa y cuarzo (Pérez *et al.*, 1979).

La composición geoquímica y mineralógica normativa de las rocas iniciales se muestra en la Tabla 3.2. El programa *SINCLAS* (Verma *et al.*, 2002) fue aplicado para la evaluación mineralógica normativa de ambas rocas así como su clasificación en un diagrama TAS (Fig. 3.3). La roca basáltica se encuentra dentro del campo basáltico-andesita (básica-intermedia) con alta presencia de albita y anortita. La dacita corresponde a una roca del tipo ácido con alto contenido de cuarzo, albita, anortita y ortoclasa.

Tabla 3.2. Composición química y mineralógica normativa de las rocas iniciales utilizadas en los experimentos agua-roca. Las composiciones geoquímicas son reportadas con su incertidumbre, las unidades están reportadas en % (w/w).

	Composición geoquímica			Composición mineralógica normativa		
	Limite de detección	Basalto	Dacita	Mineral	Basalto	Dacita
SiO₂	0.01	51.98±0.35	66.22±0.46	Mineral		
				Cuarzo [SiO ₂]	---	20.84
Al₂O₃	0.01	16.13±0.14	14.66±0.16	Ortoclasa [KAlSi ₃ O ₈]	7.06	12.17
Fe₂O₃(T)	0.01	9.18±0.21	4.89±0.11	Albita [NaAlSi ₃ O ₈]	32.34	39.33
MnO	0.001	0.143±0.01	0.087±0.01	Anortita [CaAl ₂ Si ₂ O ₈]	23.50	13.60
MgO	0.01	6.80±0.18	1.61±0.04	Diópsido [CaMgSi ₂ O ₆]	12.14	4.69
CaO	0.01	8.50±0.14	4.00±0.07	Hiperstenita [(Mg,Fe)SiO ₃]	12.69	5.66
Na₂O	0.01	3.81±0.06	4.59±0.07	Olivino [Mg, Fe ²⁺] ₂ SiO ₄]	4.34	---
K₂O	0.01	1.19±0.02	2.03±0.04	Magnetita [Fe ₃ O ₄]	2.84	1.90
TiO₂	0.001	1.843±0.04	0.704±0.01	Ilmenita [FeTiO ₃]	3.51	1.35
P₂O₅	0.01	0.62±0.03	0.17±0.01	Apatita [Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH,F,Cl)]	1.45	0.40
L.O.I.		-0.46	0.96			
Total		99.736	99.921			

Las rocas fueron lavadas en agua desionizada y posteriormente fueron colocadas en una estufa a 105 °C por 15 minutos. Terminado el secado de las rocas se inició el proceso de triturado y cribado utilizando tamices *Cole-Palmer*[®] (Fig. 3.4a) de malla No. 18 (tamaño de grano de 1000 µm), No. 35 (tamaño de grano de 500 µm) y No 60 (tamaño de grano de 250 µm). Con el basalto se obtuvieron 2,000 g con la malla No. 18, 800 g con la malla No. 35 y 1,800 g con la malla No. 60 (Fig. 3.4b). Por otro lado, para la dacita se obtuvieron 1,600 g con la malla No. 18, 1,400 g con la malla No. 35 y 1,850 g con la malla No. 60.

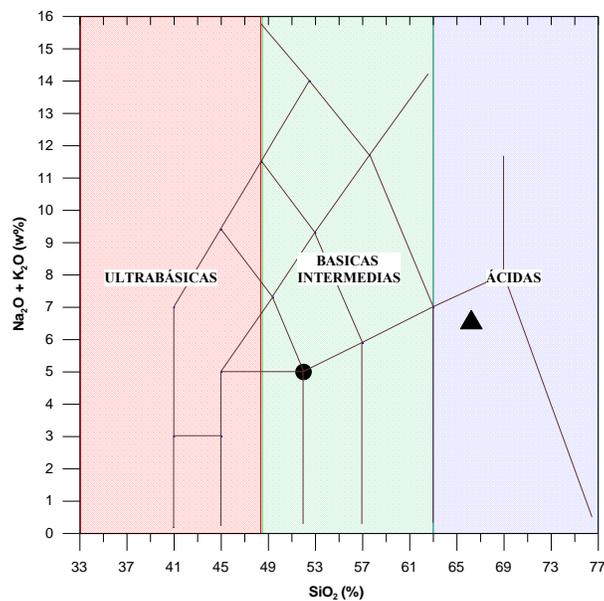


Fig. 3.3. Clasificación TAS de las rocas seleccionadas para los experimentos agua-roca. ● Basalto (roca básica intermedia SiO₂ = 59 %), ▲ Dacita (roca ácida SiO₂ = 66.2%).

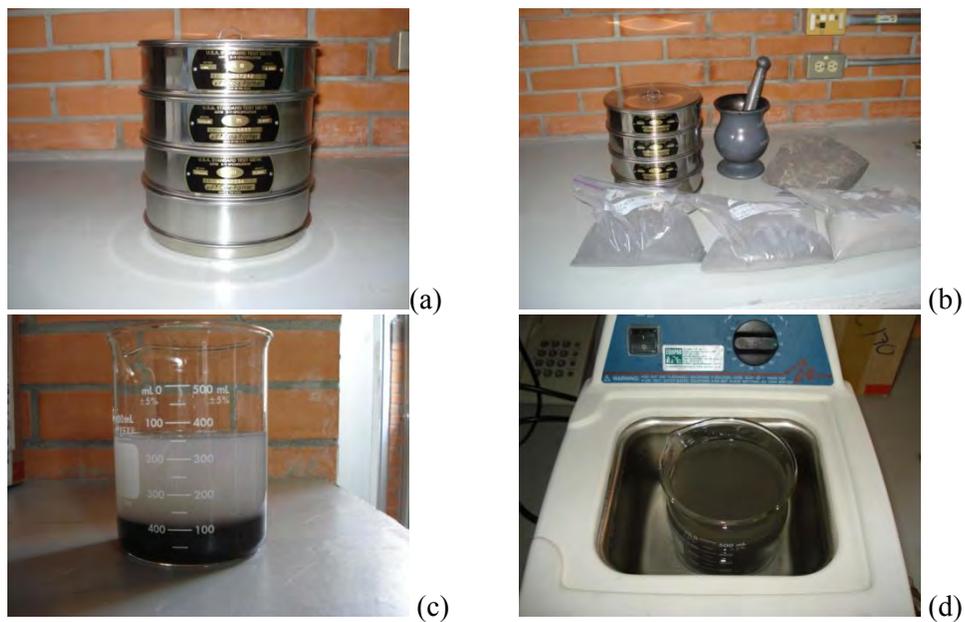


Fig. 3.4. Triturado, cribado y limpieza de los granos de roca. a) Tamices utilizados malla No. 18, 35 y 60, b) Mortero de ágata para la tritutación de las rocas y tamaños de grano obtenidos de 1000, 500 y 250 μm , c) sistema de lavado con una relación W/R de 2, d) lavado ultrasónico de los granos por 10 min.

Los granos obtenidos de ambas rocas fueron lavados con ultrasonido por 10 minutos utilizando una relación W/R de 2 (Fig. 3.4c). Para esto se pesaron 150 g de roca y 300 g de agua desionizada y se sometieron a un baño de ultrasonido por 10 minutos (Fig. 3.4d). Posteriormente, se desechó el agua sucia y se agregaron otros 300 g de agua desionizada limpia, sometiéndose a ultrasonido por otros 10 minutos. El dispositivo utilizado para el lavado de los granos de roca fue *Ultrasonic Cleaner Cole Parmer* 08890-11, 70 W, 42 KHz +/- 6%, posteriormente los granos fueron colocados en el horno *Binder*[®] ED-115-UL a 105 °C por 1 h y finalmente colocados dentro de un desecador.

3.2.3.2 Selección de fluido y tratamiento de la muestra.

El fluido utilizado en los experimentos fue agua desionizada producida en los laboratorios de química del *IER-UNAM*. Dicho fluido está debidamente procesado por un sistema de destilación-desionización por ósmosis inversa *Millipore*[®] y tiene una calidad de 18 MΩ/cm. No fue necesario un tratamiento adicional. Por otra parte, se midió inicialmente el pH, la conductividad eléctrica (λ) y el contenido de bicarbonato presente en el agua desionizada aplicando el tratamiento estadístico de la Fig. 3.2 (ver Anexo 2).

3.2.4 Sistema experimental.

3.2.4.1 Descripción del equipo.

Los sistemas usados para la realización de los experimentos a temperatura ambiente y 90 °C fueron reactores batch elaborados con botellas de polietileno *Nalgene*[®] (250 ml) y de teflón *Savillex*[®] (180 y 1000 ml) respectivamente. Las muestras de roca con agua desionizada fueron colocadas dentro de las botellas y cerradas a la atmósfera (Fig. 3.5a). Los experimentos a temperatura ambiente fueron realizados en el *Laboratorio de Electroforesis Capilar* del Departamento de Geoenergía del *IER-UNAM* y se mantuvieron a una temperatura constante de 23.8 ± 0.5 °C (Fig. 3.5b). Los experimentos a 90 °C fueron realizados en el *Laboratorio de Preparación de Muestras* del Departamento de Geoenergía del *IER-UNAM* y se mantuvieron a una temperatura constante de 90.0 ± 0.2 °C en el interior de un horno digital *Binder*[®] ED-115-UL (Fig.s 3.5c y Fig. 3.5d). Ambos experimentos fueron realizados por un tiempo de 24 meses utilizando un tamaño de grano entre 1000-500 μm y una relación agua/roca de 5:1.

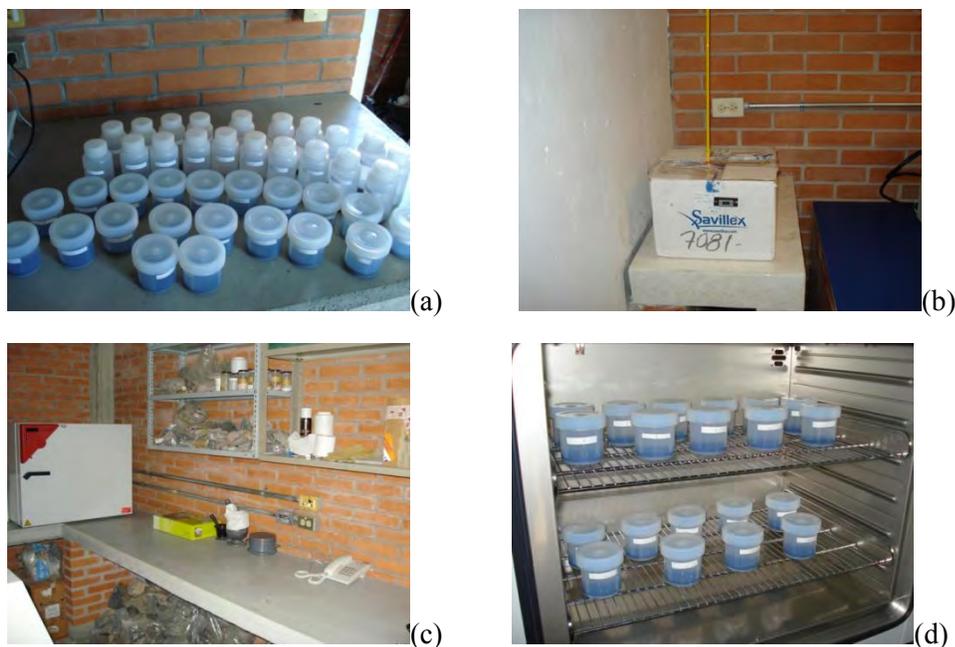


Fig. 3.5. Sistemas experimentales usados en los experimentos a baja temperatura. a) reactores elaborados con botellas de polietileno y teflón, b) módulo implementado para la realización de experimentos a temperatura ambiente en el *Laboratorio de Electroforesis Capilar*, c) horno digital *Binder*[®] ED-115-UL, d) reactores de teflón colocado en el *Laboratorio de Preparación de Muestras* para la realización de experimentos a 90 °C.

Todos los recipientes utilizados para la elaboración de los reactores batch fueron lavados con una solución ácida (HCl al 4% v/v) por 24 horas, posteriormente fueron enjuagados con agua desionizada y secados a temperatura ambiente.

Los experimentos a 150 °C fueron realizados en un sistema automatizado por un tiempo de reacción de tres meses (Fig. 3.6). Dicho sistema está configurado principalmente por un reactor *Parr*[®] serie 4520 (*bench top reactor*) conectado a una PC a través de un controlador *Parr*[®] modelo 4856. Este controlador es responsable del funcionamiento de los sensores de temperatura, presión y agitación dentro del reactor. La PC está conectada al controlador mediante un puerto *USB ByB-electronics*[®] modelo USOTL-4. El registro de datos y el control total del proceso se realiza con el software *CALGrafix*[®]. El enfriamiento del sistema experimental está integrado por dos componentes: (i) un módulo de baño frío/bombeo *ThermoScientific*[®] RTE-115-60-1 que proporciona un refrigerante a temperatura constante y (ii) un extractor de aire caliente para mantener una temperatura < 45°C en el laboratorio e impedir el sobrecalentamiento de los equipos electrónicos.

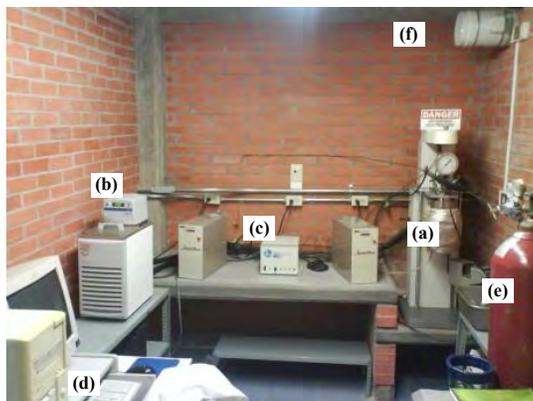


Fig. 3.6. Sistema experimental utilizado para la realización de los experimentos a 150 °C. a) reactor *Parr*® 4520, b) módulo de enfriamiento/bombeo *Thermoscientific*® RTE-115-60-1 responsable de la refrigeración del sistema, c) controlador *Parr*® 4856, d) computadora *Acer*® conectada al controlador para la adquisición de datos, monitoreo y control del proceso, e) tanque de Helio ultrapuro utilizado para generar una atmósfera inerte dentro del reactor, f) extractor de aire caliente.

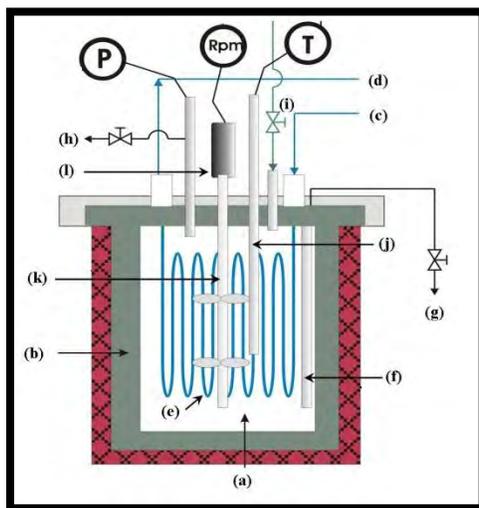


Fig. 3.7. ConFiguración del reactor *Parr*® 4520. a) cilindro de teflón, b) cilindro de acero inoxidable tipo 316, c) conexión de entrada del serpentín de enfriamiento, d) conexión de salida del serpentín de enfriamiento, e) serpentín de enfriamiento, f) tubo de muestreo líquido, g) válvula de muestreo líquido, h) válvula de muestreo de gases, i) válvula de paso para He ultrapuro, j) termopozo de acero inoxidable donde se localiza el termopar, k) impulsor de acero inoxidable, l) motor para la agitación, P) sensor de presión, T) sensor de temperatura, Rpm) sensor de agitación.

El reactor *Parr*® 4520 está conformado de la siguiente manera (Fig. 3.7): (i) un cilindro de teflón donde se lleva a cabo la interacción agua-roca, (ii) un eje equipado con dos impulsores para la agitación, (iii) un serpentín de enfriamiento, (iv) un tubo de acero inoxidable (*termopozo*) donde se encuentra el termopar y (v) un tubo de acero inoxidable que permite la recolecta del fluido. En la parte superior del reactor se encuentran las válvulas de muestreo de vapor y fluido, los sensores de temperatura, presión y agitación, la tubería de circulación del refrigerante en el reactor y finalmente,

la alimentación del gas inerte presurizado (Helio). En la tesis de maestría (Pérez-Zárate, 2008) se describe cada una de las partes de forma detallada y se recomienda su lectura para mayor información.

3.2.4.2 Calibración y optimización de variables de control.

Una de las actividades importantes de este trabajo de tesis fue la instalación y puesta en marcha del reactor *Parr*[®] 4520 en las nuevas instalaciones del laboratorio. Estas actividades incluyeron: (i) la instalación del controlador 4856 en la unidad de procesamiento de datos (*PC*), (ii) la instalación del driver *ByB-electronics*[®] modelo USOTL-4, (iii) la instalación del programa *CALGrafix*[®], (iv) la instalación de la interface entre el controlador 4856 con la *PC*, (v) la instalación del reactor *Parr*[®] 4520 en la *PC*, (vi) la calibración del termopar, y (vii) la optimización del sistema de calentamiento. En el Anexo 1 se presenta un resumen sobre la instalación del equipo en el laboratorio.

3.2.4.3 Preparación y armado de los sistemas experimentales.

El material utilizado para la preparación de los sistemas experimentales fueron los siguientes:

- (i) Balanza analítica-digital KERN[®] KB2002-2N. Esta balanza tiene una capacidad máxima de peso de 2010 g. Se hicieron lecturas de validación antes de realizar cualquier medición con la balanza utilizando una pesa individual KERN y SOHN[®] F1-2000 g. De estas validaciones se obtuvo una variación del orden de ± 0.01 g (Tabla A2.11 del Anexo 2,).
- (ii) Pipetas y micropipetas de émbolo de alta precisión *Transferpette*[®]. Las pipetas fueron apropiadas para recolectar y medir volúmenes en intervalos de 0.5-5 mL mientras que las micropipetas fueron usadas para realizar mediciones entre el intervalo de 100-1000 μ L. Las puntas de las pipetas fueron lavadas previamente con HCl por 24 horas para eliminar impurezas que pudieran contaminar e interferir durante la recolecta del fluido.
- (iii) Botellas de polietileno y teflón. Estas botellas fueron lavadas en una solución ácida por 24 horas para eliminar impurezas que pudieran interferir durante el experimento. Estas botellas fueron elegidas debido a que el material de su fabricación es inerte y antiadherente.
- (iv) Guantes antiestáticos y de teflón. Este material se utilizó para evitar la contaminación de las botellas con grasa, partículas sólidas pequeñas o sudor durante el proceso de pesado que pudieran afectar significativamente el registro de masa durante la preparación de los sistemas experimentales.

(v) Software estadístico DODESSYS (Verma y Díaz-González, 2010, 2012). Se utilizó este programa para someter los datos obtenidos con 13 pruebas de discordancia y detectar posibles datos desviados en las series de datos registradas durante la preparación de los sistemas experimentales.

(vi) Agua desionizada con una conductividad estándar de 18 MΩ/cm producida por un sistema de destilación-desionización por ósmosis inversa (Millipore, USA).

a) Metodología geoquimiométrica.

Los sistemas experimentales fueron armados de tal manera que la relación W/R total fuera constante en todos los experimentos ($W/R= 5$). La metodología consistió en medir la masa de la botella de teflón vacío a través de una serie de 10 réplicas anotando la lectura en la bitácora de laboratorio. Una vez determinada la masa de la botella, se adicionaron los gramos de roca y se midió nuevamente el peso del frasco con la roca adicionada (utilizando el mismo número de réplicas). Al determinar la masa de la botella junto con la roca se adicionaron los gramos de agua desionizada evaluando nuevamente el peso del frasco con la roca y con agua desionizada. Finalmente la base de datos resultante fue sometida a 13 pruebas de discordancia para detectar posibles valores discordantes durante la preparación de cada sistema experimental usando el programa *DODESSYS*. A partir de la serie de datos aprobada con *DODESSYS* se estimaron las medidas de tendencia central y dispersión asociadas al registro de masa del sistema experimental. Estos cálculos incluyeron la media, desviación estándar y propagación de errores para evaluar el error obtenido en la relación W/R debido a la diferencia de mediciones de peso durante la preparación de los sistemas experimentales.

b) Preparación de blancos

Los blancos de control se realizaron con botellas de teflón cargadas con agua desionizada. Estos blancos permitieron vigilar y controlar la disolución de elementos provenientes de las botellas. La metodología geoquimiométrica fue utilizada durante la elaboración de blancos en los sistemas experimentales.

3.2.4.4 Muestreo de productos y balance de masa.

La metodología general para la recolección de muestra de los experimentos al término del tiempo de reacción incluyó la selección aleatoria del sistema experimental para disminuir los errores sistemáticos. Posteriormente se realizaron las siguientes actividades:

(1) *Enfriado de los sistemas.* Este proceso se realizó en los experimentos realizados a las temperaturas de 90 y 150°C. Los sistemas experimentales recolectados fueron enfriados en agua a 10 °C por 15 min hasta alcanzar la temperatura ambiente (24 ± 2 °C; Fig. 3.8a).

(2) *Abertura de los sistemas.* Una vez abiertos los sistemas se realizaron lecturas *in situ* de pH y conductividad eléctrica (λ) cada una con 10 repeticiones rápidas para disminuir el efecto de CO₂ siguiendo la metodología geoquimiométrica (Fig. 3.8b). De igual manera se recolectaron alícuotas de 50 mL del fluido para la determinación de bicarbonatos por triplicado.

(3) *Separación de fluido.* El líquido producido fue separado utilizando pipetas analíticas de 100 y 50 mL. Una vez separada la fase líquida se realizaron lecturas de masa del fluido utilizando la metodología geoquimiométrica (Fig. 3.8c) con el fin de estimar la pérdida de fluido durante el desarrollo del experimento. Terminadas las mediciones del líquido se utilizó un proceso de filtrado utilizando filtros de 0.20 μm de tamaño de microporo (Fig. 3.8d y 3.8e) para separar los posibles geles formados de Al y Fe (Bethke, 2008). Finalmente, se recolectaron dos muestras del líquido: (i) muestra acidificada al 0.2% v/v con ácido nítrico ultra puro para conservar las especies disueltas (soluciones aforadas de 50 ml con 100 μl de ácido nítrico) y determinar la composición catiónica y elementos traza, y (ii) muestra no acidificada para determinar la composición aniónica del fluido.

(4) *Separación de roca.* La masa de la roca fue medida en fase húmeda y en fase seca (después de someterla a un proceso de secado para calcular el balance de masa total, Fig. 3.8c). El secado de la roca consistió en un calentamiento de 110°C por 20 min (Seyfried y Bischoff, 1979; Gislason y Oelkers 2003). Después del secado la fase sólida se dejó enfriar por 30 min, se pesó usando la metodología geoquimiométrica y finalmente se guardó en un desecador para realizar los análisis químicos y mineralógicos correspondientes (Fig. 3.8f).



Fig. 3.8. Proceso de muestreo. (a) Enfriado de los sistemas experimentales, (b) Abertura de los sistemas: medición pH, λ y bicarbonatos, (c) Separación de fluido y roca: medición de masa de las fases separadas; (d) Proceso de filtrado y preparación del fluido para análisis químico, (e) filtro obtenido, (f) Preparación de la muestra de roca para análisis geoquímico y/o mineralógico.

3.3 Análisis de parámetros fisicoquímicos.

3.3.1 Determinación de pH.

La determinación de pH en los fluido recolectados fueron realizadas utilizando la técnica de potenciometría con un medidor OAKTON® pH-CON 510 y aplicando la metodología geoquimiométrica. El desarrollo experimental de estas mediciones se describe en la sección A2.1 del Anexo 2.

3.3.2 Determinación de conductividad eléctrica.

Todas las lecturas de λ de los fluidos se realizaron aplicando la metodología geoquimiométrica utilizando un electrodo de conductividad conectado al medidor OAKTON® pH-CON 510. El desarrollo experimental de estas mediciones se describe en la sección A2.2 del Anexo 2.

3.4 Análisis químicos y geoquímicos de productos.

3.4.1 Análisis de bicarbonatos.

La determinación de HCO_3^- y CO_3^{2-} en las muestras de fluido recolectadas se realizó con titulación volumétrica utilizando el método directo (Merchand-Reyes, 2010). El procedimiento experimental de medición se describe en las secciones A3.1 y A3.2 del Anexo III.

3.4.2 Análisis de aniones.

El análisis de aniones de los fluidos se realizó con la técnica de cromatografía líquida por intercambio iónico (CI) en el laboratorio de cromatografía, Edificio 8, del Instituto de Ingeniería de la UNAM aplicando la metodología geoquimiométrica y la teoría de regresión lineal ponderada (RLP). El desarrollo experimental de estos análisis se describe en la sección A3.3 del Anexo 3.

3.4.3 Análisis de cationes.

El análisis de cationes para todos los fluidos fueron realizados con la técnica de ICP-OES (acrónimo en inglés de *Inductively Coupled Plasma with Optical Emission Spectrometer*) en los laboratorios *Activation Laboratories Ltd. (ACTLABS)* ubicado en Ontario, Canadá.

Se calculó el porcentaje del balance de iones mayoritarios una vez obtenidas las composiciones químicas de las soluciones recolectadas mediante la siguiente Ecuación:

$$\%Balance\ de\ iones = \frac{\sum[cationes] - \sum[aniones]}{\sum[cationes] + \sum[aniones]} \times 100$$

Los corchetes indican concentraciones en meq/L (cationes: Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ y Na^+ ; aniones: F^- , Cl^- , SO_4^{2-} y HCO_3^-). Dicho porcentaje indica que la suma de las concentraciones de cationes deben ser igual a la suma de concentraciones de aniones sugiriendo que la soluciones están eléctricamente balanceadas.

3.4.4 Análisis geoquímicos de las rocas.

El análisis de elementos mayores y traza de las rocas se realizó con la técnica de Fusion-ICP (acrónimo en inglés de *Inductively Coupled Plasma*) en los laboratorios *Activation Laboratories Ltd. (ACTLABS)*.

3.4.5 Análisis mineralógicos de las rocas.

El análisis mineralógico de las rocas fue realizado con el difractómetro Rigaku DMAX 2200[®] del laboratorio de Materiales Solares ubicado en el Instituto de Energías Renovables utilizando el método convencional $2\theta/\theta$ para análisis de polvos. El valor de 2θ utilizado para los análisis se mantuvo entre 4 y 80. El programa *MDI Jade*[®] 6.5 fue aplicado para la interpretación de resultados. Los difractogramas se muestran en la sección A3.4 del Anexo III. También se analizaron diferentes granos de roca mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido acoplada a un detector de energía dispersa de rayos X (SEM/EDX) para la identificación de minerales secundarios en el laboratorio de Petrografía del Departamento de Recursos Naturales del Instituto de Geofísica de la UNAM.

3.5 Modelado geoquímico.

La especiación acuosa, saturación de minerales y diagramas de actividad de cada sistema experimental fueron evaluados usando las subrutinas REACT y ACT del programa geoquímico THE GEOCHEMIST'S WORKBENCH (Bethke, 2008) y la base de datos *thermo.dat* la cual incluyó datos de 646 especies acuosas, 624 minerales y 10 gases.

3.6 Resultados y discusión.

3.6.1 Estimación de la relación *W/R* y balance de masa.

Los resultados obtenidos de la metodología geoquimiométrica permitió la obtención de mediciones exactas y precisas durante todo el proceso experimental. Dichos resultados están acompañados con parámetros estadísticos de tendencia central (media) y de dispersión (desviación estándar).

Los sistemas a temperatura ambiente fueron armados colocando 40 g de roca (basalto o dacita) con 200 g de fluido (relación *W/R*=5) en botellas de plástico las cuales fueron colocadas en el interior del módulo experimental a temperatura constante en el *Laboratorio de Electroforesis Capilar*. Los parámetros de tendencia central y de dispersión calculados con las mediciones de masa sucesiva se muestran en la Tabla 3.3 para el sistema agua-basalto y en la Tabla 3.4 para el sistema agua-dacita. Por otro lado, las masas obtenidas de roca y fluido, así como el cálculo de la relación *W/R* con su respectiva incertidumbre se muestran en la Tabla 3.5 para el sistema agua-basalto y en la Tabla 3.6 para el sistema agua-dacita.

Tabla 3.3. Parámetros de tendencia central y dispersión obtenidos durante la preparación de los sistemas agua-basalto a temperatura ambiente (n=10). Los parámetros fueron calculados con los datos después de aplicar 13 pruebas de discordancia utilizando el programa DODESSYS.

Sistema	A			B			C		
	\bar{x}	s_x	%DER	\bar{x}	s_x	%DER	\bar{x}	s_x	%DER
Blanco	19.22	0.01	0.052	---	---	---	156.34	0.01	0.006
B1	31.77	0.01	0.021	87.78	0.01	0.011	339.39	0.01	0.003
B2	31.68	0.01	0.028	71.74	0.01	0.011	271.74	0.01	0.002
B3	31.80	0.01	0.017	71.86	0.01	0.007	271.90	0.01	0.004
B4	31.75	0.01	0.016	71.78	0.01	0.010	271.81	0.01	0.004
B5	31.61	0.01	0.022	71.61	0.01	0.007	271.62	0.01	0.003
B6	31.69	0.01	0.017	71.73	0.01	0.011	271.90	0.01	0.002
B7	31.75	0.01	0.026	71.75	0.01	0.011	271.76	0.01	0.004
B8	31.78	0.01	0.028	71.77	0.01	0.007	271.80	0.01	0.002
B9	31.66	0.01	0.028	71.67	0.01	0.010	271.77	0.01	0.004
B10	31.63	0.01	0.032	71.63	0.01	0.007	271.62	0.01	0.002
B11	31.52	0.01	0.021	71.52	0.01	0.014	271.55	0.01	0.002

A: gramos de botella vacío, B: A + gramos de basalto adicionado, C: A + B + gramos de agua desionizada.

Tabla 3.4. Masa de roca, masa de fluido y relación W/R calculada para los sistemas experimentales agua-basalto a temperatura ambiente.

Sistema	Roca (g,n=10)			Fluido (g,n=10)			Relación $W/R_{inicial}$		
	\bar{x}	s_x	%DER	\bar{x}	s_x	%DER	\bar{x}	s_x	%DER
Blanco	---	---	---	137.12	0.01	0.010	---	---	---
B1	56.01	0.01	0.021	251.62	0.01	0.005	4.493	0.001	0.022
B2	40.06	0.01	0.029	200.00	0.01	0.006	4.993	0.001	0.030
B3	40.06	0.01	0.018	200.04	0.01	0.006	4.993	0.001	0.019
B4	40.04	0.01	0.022	200.03	0.01	0.006	4.996	0.001	0.023
B5	40.01	0.01	0.022	200.00	0.01	0.005	4.999	0.001	0.023
B6	40.05	0.01	0.024	200.16	0.01	0.004	4.998	0.001	0.024
B7	40.00	0.01	0.029	200.01	0.01	0.006	5.000	0.001	0.030
B8	39.99	0.01	0.025	200.03	0.01	0.006	5.002	0.001	0.026
B9	40.01	0.01	0.029	200.10	0.01	0.007	5.001	0.001	0.029
B10	40.00	0.01	0.028	199.99	0.01	0.006	5.000	0.001	0.029
B11	40.00	0.01	0.030	200.04	0.01	0.004	5.001	0.002	0.030

Tabla 3.5. Parámetros de tendencia central y dispersión obtenidos durante la preparación de los sistemas agua-dacita a temperatura ambiente (n=10). Los parámetros fueron calculados con los datos después de aplicar 13 pruebas de discordancia utilizando el programa DODESSYS.

Sistema	A			B			C		
	\bar{x}	s_x	%DER	\bar{x}	s_x	%DER	\bar{x}	s_x	%DER
Blanco	19.25	0.01	0.027	---	---	---	154.91	0.005	0.003
D1	31.70	0.01	0.020	71.71	0.01	0.010	271.69	0.007	0.003
D2	31.80	0.01	0.023	71.80	0.01	0.007	271.81	0.005	0.002
D3	31.63	0.01	0.017	71.64	0.01	0.010	271.63	0.005	0.002
D4	31.60	0.01	0.016	71.66	0.01	0.007	271.67	0.008	0.003
D5	31.73	0.01	0.017	71.74	0.01	0.012	271.78	0.004	0.002
D6	31.90	0.01	0.023	71.93	0.01	0.007	271.94	0.005	0.002
D7	31.73	0.01	0.026	71.74	0.01	0.007	271.76	0.007	0.003
D8	31.60	0.00	0.014	71.63	0.01	0.007	271.65	0.005	0.002
D9	31.51	0.01	0.027	71.57	0.01	0.007	271.60	0.009	0.003
D10	31.63	0.01	0.017	71.66	0.01	0.010	271.66	0.009	0.003
D11	31.52	0.01	0.021	71.52	0.00	0.006	271.55	0.005	0.002

A: gramos de botella vacío, B: A + gramos de dacita adicionada, C: A + B + gramos de agua desionizada.

Tabla 3.6. Masa de roca, masa de fluido y relación W/R calculada para los sistemas experimentales agua-dacita a temperatura ambiente.

Sistema	Roca (g, n=10)			Fluido (g, n=10)			Relación $W/R_{inicial}$		
	\bar{x}	s_x	%DER	\bar{x}	s_x	%DER	\bar{x}	s_x	%DER
Blanco	---	---	---	135.66	0.01	0.005	---	---	---
D1	40.01	0.01	0.024	199.98	0.01	0.005	4.998	0.001	0.025
D2	40.00	0.01	0.023	200.01	0.01	0.005	5.001	0.001	0.023
D3	40.01	0.01	0.022	199.99	0.01	0.004	4.998	0.001	0.022
D4	40.05	0.01	0.018	200.01	0.01	0.005	4.994	0.001	0.019
D5	40.01	0.01	0.025	200.04	0.01	0.003	4.999	0.001	0.025
D6	40.02	0.01	0.023	200.02	0.01	0.005	4.997	0.001	0.023
D7	40.00	0.01	0.024	200.02	0.01	0.006	5.000	0.001	0.025
D8	40.03	0.01	0.017	200.01	0.01	0.003	4.996	0.001	0.017
D9	40.05	0.01	0.025	200.03	0.01	0.006	4.994	0.001	0.025
D10	40.03	0.01	0.022	200.01	0.01	0.005	4.996	0.001	0.023
D11	40.00	0.01	0.020	200.04	0.01	0.004	5.001	0.001	0.020

Los sistemas agua-basalto a 90 °C fueron preparados colocando 30 g de roca y 150 g de fluido en botellas de teflón. Por otra parte, los sistemas agua-dacita fueron preparados colocando 160 g de roca y 800 g de fluido en botellas de teflón. Ambos sistemas fueron colocados en el interior de un horno digital *Binder*[®] ED-115-UL a temperatura constante en el *Laboratorio de preparación de muestras*. Los datos obtenidos durante las mediciones en la adición de masa sucesiva con la metodología geoquimiométrica se muestra en la Tabla 3.7 (sistema agua-basalto) y Tabla 3.8 (sistema agua-dacita). Por otro lado, las masas obtenidas de roca y fluido así como la relación W/R calculada con su respectiva incertidumbre se muestra en las Tabla 3.9 (sistema agua-basalto) y Tabla 3.10 (sistema agua-dacita).

Tabla 3.7. Parámetros de tendencia central y dispersión obtenidos durante la preparación de los sistemas agua-basalto a 90°C (n=10). Los parámetros fueron calculados con los datos después de aplicar 13 pruebas de discordancia utilizando el programa DODESSYS.

Sistema	A			B			C		
	\bar{x}	s_x	%DER	\bar{x}	s_x	%DER	\bar{x}	s_x	%DER
Blanco	229.20	0.01	0.003	---	---	---	335.21	0.01	0.002
B1	98.27	0.01	0.007	128.30	0.01	0.004	278.29	0.01	0.002
B2	98.22	0.01	0.007	128.28	0.01	0.006	278.25	0.01	0.003
B3	98.58	0.01	0.009	128.28	0.01	0.006	278.15	0.01	0.002
B4	98.27	0.01	0.004	128.33	0.01	0.006	278.35	0.01	0.003
B5	98.38	0.01	0.005	128.49	0.01	0.004	278.54	0.01	0.002
B6	98.62	0.01	0.007	128.68	0.01	0.004	278.62	0.01	0.002
B7	98.37	0.01	0.008	128.40	0.01	0.007	278.40	0.01	0.003
B8	98.48	0.01	0.005	128.52	0.01	0.004	278.49	0.01	0.002
B9	98.32	0.01	0.008	128.32	0.01	0.006	278.31	0.01	0.003
B10	98.08	0.01	0.005	128.06	0.01	0.005	278.10	0.01	0.002
B11	98.46	0.01	0.007	128.47	0.01	0.004	278.47	0.01	0.002
B12	98.33	0.01	0.005	128.35	0.01	0.004	278.35	0.01	0.002
B13	98.57	0.01	0.005	128.60	0.01	0.006	278.63	0.01	0.002
B14	98.14	0.01	0.005	128.15	0.01	0.004	278.15	0.01	0.002
B15	98.15	0.01	0.009	128.17	0.01	0.007	278.15	0.01	0.003
B16	98.21	0.01	0.007	128.23	0.01	0.004	278.21	0.01	0.002
B17	98.26	0.01	0.005	128.29	0.01	0.006	278.31	0.01	0.003
B18	98.65	0.01	0.004	128.69	0.01	0.005	278.69	0.01	0.003
B19	98.18	0.01	0.005	128.17	0.01	0.005	278.18	0.01	0.002
B20	98.34	0.01	0.008	128.33	0.01	0.004	278.32	0.01	0.002
B21	98.42	0.01	0.005	128.47	0.01	0.004	278.45	0.01	0.002

A: gramos de botella vacío, B: A + gramos de dacita adicionada, C: A + B + gramos de agua desionizada.

Tabla 3.8. Parámetros de tendencia central y dispersión obtenidos durante la preparación de los sistemas agua-dacita a 90°C (n=10). Los parámetros fueron calculados con los datos después de aplicar 13 pruebas de discordancia utilizando el programa DODESSYS.

Sistema	A			B			C		
	\bar{x}	s_x	%DER	\bar{x}	s_x	%DER	\bar{x}	s_x	%DER
Blanco	465.79	0.01	0.001	---	---	---	1265.79	0.01	0.0004
D1	466.05	0.01	0.002	626.11	0.01	0.001	1426.22	0.01	0.0004
D2	465.36	0.01	0.001	625.39	0.01	0.001	1425.38	0.01	0.0005
D3	466.42	0.01	0.001	626.43	0.01	0.001	1426.42	0.01	0.0004
D4	466.38	0.01	0.001	626.38	0.01	0.001	1426.39	0.01	0.0004
D5	465.76	0.01	0.001	625.77	0.01	0.001	1425.78	0.01	0.0004
D6	465.99	0.01	0.001	625.97	0.01	0.001	1425.78	0.01	0.0004
D7	465.99	0.01	0.001	625.99	0.01	0.001	1426.01	0.01	0.0004
D8	465.81	0.01	0.002	625.83	0.01	0.001	1425.83	0.01	0.0004
D9	466.23	0.01	0.001	626.23	0.01	0.001	1426.25	0.01	0.0005

Tabla 3.9. Masa de roca, masa de fluido y relación *W/R* calculada para los sistemas experimentales agua-basalto a 90°C.

Sistema	Roca (g, n=10)			Fluido (g, n=10)			Relación <i>W/R</i> _{inicial}		
	\bar{x}	s_x	%DER	\bar{x}	s_x	%DER	\bar{x}	s_x	%DER
Blanco	---	---	---	106.01	0.01	0.009	---	---	---
B1	30.03	0.01	0.029	149.99	0.01	0.006	4.995	0.002	0.030
B2	30.07	0.01	0.036	149.97	0.01	0.007	4.988	0.002	0.037
B3	29.70	0.01	0.040	149.87	0.01	0.007	5.046	0.002	0.040
B4	30.06	0.01	0.030	150.02	0.01	0.006	4.991	0.002	0.031
B5	30.12	0.01	0.024	150.04	0.01	0.005	4.982	0.001	0.025
B6	30.06	0.01	0.029	149.94	0.01	0.006	4.988	0.001	0.030
B7	30.03	0.01	0.040	150.00	0.01	0.008	4.994	0.002	0.041
B8	30.04	0.01	0.026	149.97	0.01	0.005	4.992	0.001	0.027
B9	30.00	0.01	0.036	149.99	0.01	0.007	5.000	0.002	0.037
B10	29.98	0.01	0.027	150.04	0.01	0.006	5.004	0.001	0.028
B11	30.01	0.01	0.028	150.01	0.01	0.006	4.999	0.001	0.029
B12	30.02	0.01	0.025	150.00	0.01	0.005	4.997	0.001	0.025
B13	30.04	0.01	0.030	150.03	0.01	0.005	4.995	0.002	0.031
B14	30.01	0.01	0.025	150.00	0.01	0.005	4.998	0.001	0.025
B15	30.02	0.01	0.042	149.98	0.01	0.008	4.996	0.002	0.043
B16	30.02	0.01	0.029	149.98	0.01	0.006	4.996	0.001	0.030
B17	30.04	0.01	0.032	150.02	0.01	0.006	4.994	0.002	0.033
B18	30.04	0.01	0.029	150.00	0.01	0.006	4.994	0.001	0.029
B19	30.00	0.01	0.030	150.01	0.01	0.006	5.001	0.002	0.030
B20	29.98	0.01	0.032	150.00	0.01	0.007	5.003	0.002	0.033
B21	30.04	0.01	0.024	149.98	0.01	0.005	4.992	0.001	0.025

Tabla 3.10. Masa de roca, masa de fluido y relación W/R calculada para los sistemas experimentales agua-dacita a 90°C.

Sistema	Roca (g, n=10)			Fluido (g, n=10)			Relación $W/R_{inicial}$		
	\bar{x}	s_x	%DER	\bar{x}	s_x	%DER	\bar{x}	s_x	%DER
Blanco	---	---	---	799.99	0.01	0.001	---	---	---
D1	160.06	0.01	0.008	800.11	0.01	0.001	4.9989	0.0004	0.009
D2	160.03	0.01	0.005	799.99	0.01	0.001	4.9990	0.0003	0.005
D3	160.01	0.01	0.005	799.99	0.01	0.001	4.9996	0.0003	0.005
D4	159.99	0.01	0.006	800.01	0.01	0.001	5.0003	0.0003	0.006
D5	160.01	0.01	0.005	800.01	0.01	0.001	4.9998	0.0002	0.005
D6	159.98	0.01	0.005	799.81	0.01	0.001	4.9995	0.0002	0.005
D7	159.99	0.01	0.005	800.02	0.01	0.001	5.0003	0.0003	0.005
D8	160.02	0.01	0.006	800.01	0.01	0.001	4.9996	0.0003	0.006
D9	160.00	0.01	0.006	800.02	0.01	0.001	5.0000	0.0003	0.006

Los sistemas a 150 °C fueron armados pesando 120 g de roca con 600 g de fluido (relación $W/R=5$). Los sistemas fueron colocados en el interior del reactor *Parr*[®] 4520 a temperatura constante en el *Laboratorio de interacción fluido-roca*. La Tabla 3.11 muestra las masas obtenidas y la relación W/R calculada con su respectiva incertidumbre por cada sistema experimental y blancos.

Tabla 3.11. Parámetros de tendencia central, dispersión, masa de roca, masa de fluido y relación W/R obtenidos durante la preparación de los sistemas agua-basalto a 150°C (n=10). Los parámetros fueron calculados con los datos después de aplicar 13 pruebas de discordancia utilizando el programa DODESSYS.

Sistema	A			B			C		
	\bar{x}	s_x	%DER	\bar{x}	s_x	%DER	\bar{x}	s_x	%DER
Blanco	453.59	0.01	0.002	---	---	---	1053.62	0.01	0.001
B1	455.13	0.01	0.002	575.13	0.01	0.001	1175.18	0.01	0.001
B2	454.47	0.01	0.001	574.48	0.01	0.001	1174.53	0.01	0.001
B3	455.12	0.01	0.001	575.16	0.01	0.001	1174.30	0.01	0.001

Sistema	Roca (g)			Fluido (g)			Relación $W/R_{inicial}$		
	\bar{x}	s_x	%DER	\bar{x}	s_x	%DER	\bar{x}	s_x	%DER
Blanco	---	---	---	600.02	0.01	0.002	---	---	---
B1	120.00	0.01	0.009	600.05	0.01	0.002	5.00060	0.00045	0.009
B2	120.01	0.01	0.007	600.05	0.01	0.002	5.00018	0.00036	0.007
B3	120.04	0.01	0.007	599.14	0.01	0.002	4.99129	0.00035	0.007

A: gramos de cilindro vacío, B: A + gramos de dacita adicionada, C: A + B + gramos de agua desionizada.

Los datos obtenidos durante el proceso de muestreo para el sistema a temperatura ambiente usando la metodología geoquimiométrica se muestra en la Tabla 3.12 (agua-basalto) y en la Tabla 3.13 (agua-dacita). La interacción agua-basalto se mantuvo a una temperatura constante promedio de 23.8 ± 0.2 °C. Las desviaciones estándares fueron ≤ 0.01 debido a la metodología geoquimiométrica aplicada durante el proceso de pesado y la estimación de la incertidumbre en la relación W/R evaluada con propagación de errores generó homoscedasticidad en 0.001 unidades con valores de $\%DER \leq 0.025$ (Tabla 3.14).

Tabla 3.12. Tiempo de reacción, masa de roca, masa de fluido, relación W/R y temperatura experimental obtenida en los sistemas agua-basalto a temperatura ambiente.

θ (meses)	Sistema	Roca (g, n=10)		Fluido (g, n=10)		Relación W/R_{final}		Temperatura (°C)	
		$\bar{x} \pm s_x$	%DER	$\bar{x} \pm s_x$	%DER	$\bar{x} \pm s_x$	%DER	$\bar{x} \pm s_x$	%DER
3	B11	39.98±0.01	0.024	196.27±0.01	0.006	4.910±0.001	0.025	23.6±0.5 (n=178)	2.12
6	B1	54.91±0.01	0.014	247.1±0.13	0.004	4.500±0.001	0.015	23.8±0.4 (n=219)	1.68
9	B7	39.99±0.01	0.021	195.82±0.01	0.006	4.897±0.001	0.022	23.7±0.5 (n=320)	2.11
12	B9	39.99±0.01	0.026	198.20±0.01	0.003	4.956±0.001	0.026	23.7±0.5 (n=463)	2.11
15	B10	40.04±0.01	0.017	199.47±0.01	0.007	4.982±0.001	0.018	23.8±0.4 (n=581)	1.68
15	B4	40.04±0.01	0.017	198.35±0.01	0.006	4.954±0.001	0.018	23.8±0.4 (n=582)	1.68
18	B6	40.02±0.01	0.018	198.42±0.01	0.007	4.958±0.001	0.020	23.7±0.4 (n=710)	1.69
21	B2	40.04±0.01	0.021	197.45±0.02	0.009	4.931±0.001	0.023	23.2±0.4 (n=768)	1.72
21	B5	39.99±0.01	0.017	196.72±0.01	0.003	4.919±0.001	0.017	23.2±0.4 (n=769)	1.72
24	B8	40.04±0.01	0.021	197.60±0.01	0.008	4.935±0.001	0.022	23.8±0.5 (n=906)	2.10
24	B3	39.98±0.01	0.015	197.63±0.02	0.008	4.943±0.001	0.017	23.8±0.5 (n=907)	2.10
24	Blanco	---	---	135.20±0.01	0.006	---	---	23.8±0.5 (n=917)	2.10

Comparando la relación $W/R_{inicial}$ con la relación W/R_{final} se estimó una pérdida de masa promedio de $1.20 \pm 0.56\%$ considerando la muestra del sistema B1 como un valor discordante (Tabla 3.13).

Tabla 3.13. Porcentaje de fluido perdido durante la interacción agua-basalto a temperatura ambiente.

θ (meses)	Sistema	Relación	Relación	Pérdida (%)
		$W/R_{inicial}$	W/R_{final}	
		$\bar{x} \pm s_x$	$\bar{x} \pm s_x$	
3	B11	4.999±0.001	4.910±0.001	1.78
6	B1	4.995±0.002	4.500±0.001	9.91
9	B7	4.994±0.002	4.897±0.001	1.94
12	B9	5.000±0.002	4.956±0.001	0.88
15	B10	5.004±0.001	4.982±0.001	0.44
15	B4	4.991±0.002	4.954±0.001	0.74
18	B6	4.988±0.001	4.958±0.001	0.60
21	B2	4.988±0.002	4.931±0.001	1.14
21	B5	4.982±0.001	4.919±0.001	1.26
24	B8	4.992±0.001	4.935±0.001	1.14
24	B3	5.046±0.002	4.943±0.001	2.04

Tabla 3.14. Tiempo de reacción, masa de roca, masa de fluido, relación W/R y temperatura experimental obtenida en los sistemas agua-dacita a temperatura ambiente.

θ (meses)	Sistema	Roca (g, n=10)		Fluido (g, n=10)		Relación W/R_{final}		Temperatura (°C)	
		$\bar{x} \pm s_x$	%DER	$\bar{x} \pm s_x$	%DER	$\bar{x} \pm s_x$	%DER	$\bar{x} \pm s_x$	%DER
3	D11	40.00±0.01	0.014	197.44±0.01	0.007	4.936±0.001	0.015	23.6±0.5 (n=178)	2.12
6	D5	39.77±0.01	0.013	197.26±0.01	0.005	4.960±0.001	0.014	23.8±0.4 (n=219)	1.68
9	D9	39.75±0.01	0.016	196.16±0.02	0.008	4.935±0.001	0.018	23.7±0.5 (n=320)	2.11
12	D7	39.89±0.01	0.020	198.77±0.01	0.004	4.983±0.001	0.021	23.7±0.5 (n=463)	2.11
15	D1	39.80±0.01	0.022	198.02±0.02	0.008	4.975±0.001	0.023	23.8±0.4 (n=581)	1.68
15	D10	39.84±0.01	0.021	198.24±0.02	0.008	4.976±0.001	0.022	23.8±0.4 (n=582)	1.68
18	D3	39.77±0.01	0.021	198.68±0.02	0.008	4.996±0.001	0.023	23.7±0.4 (n=710)	1.69
21	D2	39.77±0.01	0.029	198.71±0.01	0.006	4.997±0.001	0.029	23.2±0.4 (n=768)	1.72
21	D6	39.86±0.01	0.020	198.33±0.02	0.008	4.976±0.001	0.021	23.2±0.4 (n=769)	1.72
24	D4	39.90±0.01	0.014	197.64±0.01	0.005	4.953±0.001	0.015	23.8±0.5 (n=906)	2.10
24	D8	39.86±0.01	0.024	197.83±0.01	0.004	4.964±0.001	0.025	23.8±0.5 (n=907)	2.10
24	Blanco	---	---	133.94±0.01	0.005	---	---	23.8±0.5 (n=917)	2.10

Tabla 3.15. Porcentaje de fluido perdido en los sistemas agua-dacita a temperatura ambiente.

θ (meses)	Sistema	Relación $W/R_{inicial}$ $\bar{x} \pm s_x$	Relación W/R_{final} $\bar{x} \pm s_x$	Pérdida (%)
3	D11	4.998±0.001	4.936±0.001	1.24
6	D5	5.001±0.001	4.960±0.001	0.82
9	D9	4.998±0.001	4.935±0.001	1.26
12	D7	4.994±0.001	4.983±0.001	0.22
15	D1	4.999±0.001	4.975±0.001	0.48
15	D10	4.997±0.001	4.976±0.001	0.42
18	D3	5.000±0.001	4.996±0.001	0.08
21	D2	4.996±0.001	4.997±0.001	0.02
21	D6	4.994±0.001	4.976±0.001	0.36
24	D4	4.996±0.001	4.953±0.001	0.86
24	D8	5.001±0.001	4.964±0.001	0.74

La interacción agua-dacita se mantuvo a una temperatura constante promedio de 23.8±0.5 °C. Las desviaciones obtenidas durante el proceso de pesado fueron del orden de 0.01 en todos los sistemas generando mediciones precisas (%*DER* <0.03%) debido a la metodología geoquimiométrica utilizada (Tabla 3.14). Esto se ve reflejado en las incertidumbres estimadas para la relación *W/R* aplicando la teoría de propagación de errores (Tabla 3.14). Por otro lado, la pérdida de masa promedio durante todo el experimento fue de 0.71±0.37% considerando las muestras D3 y D2 como valores discordantes (Tabla 3.15). Está pérdida fue menor en comparación con la calculada en los experimentos realizados con basalto.

Los sistemas a 90 °C se mantuvieron a una temperatura constante promedio de 90.0±0.2 °C durante 24 meses. Los datos obtenidos durante el proceso de muestreo de la interacción agua-basalto aplicando la metodología geoquimiométrica se muestran en la Tabla 3.16 y la pérdida de masa se muestra en la Tabla 3.17.

Tabla 3.16. Tiempo de reacción, masa de roca, masa de fluido, relación W/R y temperatura experimental obtenida en los sistemas agua-basalto a 90°C.

θ (meses)	Sistema	Roca (g, n=10)		Fluido (g, n=10)		Relación W/R_{final}		Temperatura (°C)	
		$\bar{x} \pm s_x$	%DER	$\bar{x} \pm s_x$	%DER	$\bar{x} \pm s_x$	%DER	$\bar{x} \pm s_x$	%DER
3	B21	30.09±0.01	0.022	143.17±0.02	0.012	4.758±0.001	0.025	90.00±0.40 (n=84)	0.44
6	B11	30.03±0.01	0.026	136.71±0.02	0.014	4.553±0.001	0.030	90.00±0.20 (n=220)	0.22
6	B18	30.06±0.01	0.034	123.72±0.01	0.011	4.115±0.001	0.036	90.00±0.20 (n=220)	0.22
9	B4	30.05±0.01	0.026	151.13±0.02	0.013	5.030±0.001	0.029	90.00±0.30 (n=315)	0.33
9	B9	30.00±0.01	0.031	137.94±0.02	0.013	4.598±0.002	0.033	90.00±0.30 (n=317)	0.33
12	B3	30.01±0.01	0.025	112.28±0.01	0.010	3.741±0.001	0.027	89.99±0.23 (n=441)	0.26
12	B12	30.05±0.01	0.022	125.41±0.02	0.014	4.174±0.001	0.027	89.99±0.23 (n=442)	0.26
15	B7	30.03±0.01	0.031	135.71±0.02	0.013	4.520±0.001	0.033	89.98±0.23 (n=578)	0.26
15	B17	30.02±0.01	0.032	136.07±0.01	0.009	4.532±0.001	0.033	89.98±0.23 (n=579)	0.26
18	B10	29.89±0.01	0.032	126.65±0.01	0.008	4.237±0.001	0.033	89.97±0.24 (n=710)	0.27
18	B15	30.00±0.01	0.045	127.38±0.01	0.011	4.245±0.002	0.046	89.96±0.24 (n=770)	0.27
21	B1	30.04±0.01	0.032	121.46±0.02	0.014	4.044±0.001	0.035	89.96±0.25 (n=905)	0.28
21	B14	30.07±0.01	0.022	110.32±0.02	0.017	3.669±0.001	0.028	89.96±0.25 (n=905)	0.28
24	B6	30.00±0.01	0.043	130.62±0.01	0.010	4.354±0.002	0.044	89.96±0.25 (n=917)	0.28
24	B8	30.05±0.01	0.023	125.85±0.02	0.014	4.189±0.001	0.027	90.00±0.40 (n=84)	0.44
24	Blanco	---	---	126.01±0.01	0.009	---	---	90.00±0.20 (n=220)	0.22

Las desviaciones estándares obtenidas en la medición de masa fueron ≤ 0.02 en todos los sistemas generando mediciones con alta exactitud y precisión ($\%DER < 0.05$). Lo anterior vuelve a justificar la aplicación de la metodología geoquimiométrica durante el proceso de pesado. La pérdida de masa promedio durante la interacción agua-basalto fue de $14.6 \pm 6.4\%$ considerando las muestras B3 y B14 como valores discordantes (Tabla 3.17).

La interacción agua-dacita se mantuvo a una temperatura constante promedio de 90.0 ± 0.2 °C. Las desviaciones estándares obtenidas durante el proceso de pesado se mantuvieron entre el orden de 0.01-0.03 generando mediciones precisas ($\%DER < 0.01\%$, Tabla 3.18). Por otro lado, la pérdida de masa promedio durante todo el tiempo de reacción fue de $11.1 \pm 6.5\%$ y fue menor al obtenido con los experimentos realizados con basalto (Tabla 3.19).

Tabla 3.17. Porcentaje de fluido perdido en los sistemas agua-basalto a 90°C.

θ (meses)	Sistema	Relación	Relación	Pérdida (%)
		$W/R_{inicial}$ $\bar{x} \pm s_x$	W/R_{final} $\bar{x} \pm s_x$	
3	B21	4.992±0.001	4.758±0.001	4.69
6	B11	4.999±0.001	4.553±0.001	8.92
6	B18	4.994±0.001	4.115±0.001	17.60
9	B4	4.991±0.001	5.030±0.001	0.78
9	B9	5.000±0.002	4.598±0.002	8.04
12	B3	5.046±0.001	3.741±0.001	25.86
12	B12	4.997±0.001	4.174±0.001	16.47
15	B7	4.994±0.001	4.520±0.001	9.49
15	B17	4.994±0.001	4.532±0.001	9.25
18	B10	5.004±0.001	4.237±0.001	15.33
18	B15	4.996±0.002	4.245±0.002	15.03
21	B1	4.995±0.001	4.044±0.001	19.04
21	B14	4.998±0.001	3.669±0.001	26.59
24	B6	4.988 ±0.002	4.354±0.002	12.71
24	B8	4.992±0.001	4.189±0.001	16.09

Tabla 3.18. Tiempo de reacción (τ), masa de roca, masa de fluido, relación W/R y temperatura experimental obtenida en los sistemas agua-dacita a 90°C.

θ (meses)	Sistema	Roca (g, n=10)		Fluido (g, n=10)		Relación W/R_{final}		Temperatura (°C)	
		$\bar{x} \pm s_x$	%DER	$\bar{x} \pm s_x$	%DER	$\bar{x} \pm s_x$	%DER	$\bar{x} \pm s_x$	%DER
1	D2	159.72±0.01	0.003	788.24±0.02	0.003	4.9350±0.0002	0.004	90.00±0.20 (n=54)	0.22
3	D9	160.53±0.01	0.004	788.12±0.01	0.002	4.9096±0.0002	0.005	90.00±0.10 (n=158)	0.11
6	D8	159.80±0.01	0.004	731.37±0.02	0.002	4.5768±0.0002	0.005	89.98±0.23 (n:294)	0.26
9	D4	160.60±0.01	0.003	706.95±0.01	0.002	4.4019±0.0001	0.003	89.97±0.23 (n=419)	0.26
9*	D6	159.93±0.01	0.005	668.53±0.01	0.001	4.1802±0.0002	0.005	89.97±0.23 (n=419)	0.26
12	D3	160.08±0.01	0.006	688.46±0.02	0.002	4.3008±0.0003	0.007	89.95±0.23 (n=470)	0.26
12	D7	160.02±0.01	0.009	635.41±0.02	0.003	3.9709±0.0004	0.009	89.95±0.23 (n=470)	0.26
15	D1	160.05±0.01	0.004	673.60±0.02	0.003	4.2086±0.0002	0.005	89.95±0.23 (n=622)	0.26
15	D5	160.00±0.02	0.011	723.99±0.03	0.004	4.525±0.001	0.011	89.95±0.23 (n=622)	0.26
12	Blanco	---	---	584.23±0.01	0.001	---	---	89.96±0.23 (n=473)	0.26

Tabla 3.19. Porcentaje de fluido perdido en los sistemas agua-dacita a 90°C.

θ (meses)	Sistema	Relación	Relación	Pérdida (%)
		$W/R_{inicial}$	W/R_{final}	
		$\bar{x} \pm s_x$	$\bar{x} \pm s_x$	
1	D2	4.9990±0.0003	4.9350±0.0002	1.28
3	D9	5.0000±0.0003	4.9096±0.0002	1.81
6	D8	4.9996±0.0003	4.5768±0.0002	8.46
9	D4	5.0003±0.0004	4.4019±0.0001	11.97
9*	D6	4.9995±0.0002	4.1802±0.0002	16.39
12	D3	4.9996±0.0003	4.3008±0.0003	13.98
12	D7	5.0003±0.0003	3.9709±0.0004	20.59
15	D1	4.9989±0.0002	4.2086±0.0002	15.81
15	D5	4.9998±0.0002	4.525±0.001	9.50

En general los experimentos realizados a 90 °C generaron una pérdida máxima de fluido entre 20.59 y 26.59 % (Tablas 3.17 y 3.19) mientras que los experimentos a temperatura ambiente la pérdida máxima de fluido se mantuvo entre 1.26 y 2.04 % (Tablas 3.13 y 3.15).

El fluido resultante en los sistemas a 150 °C fue recolectado utilizando dos tipos de muestreo: (i) *in situ*, consistió en abrir la válvula de muestreo y condensar rápidamente el vapor recolectado utilizando el serpentín de enfriamiento, y (ii) *quench*, consistió en enfriar todo el sistema experimental utilizando el enfriador del reactor *batch*. El muestreo tipo *quench* permitió recolectar el fluido remanente en el sistema al término del experimento. Ambos tipos de muestreo han sido utilizados para investigar el efecto del muestreo sobre la composición química del fluido en los experimentos. En ambos casos se realizaron lecturas de pH, conductividad eléctrica y bicarbonato.

La interacción agua-basalto se mantuvo a una temperatura constante promedio de 150.4±2.3 °C con una presión de 57.1±4.4 psi durante 3 meses. Los datos obtenidos durante el proceso de muestreo con la metodología geoquimiométrica se muestra en la Tabla 3.20.

Tabla 3.20. Masa de roca, masa de fluido, relación W/R, temperatura (T) y presión (P) obtenidas en los sistemas agua-basalto a 150°C.

Sistema	Roca (g, n=10)		Fluido (g, n=10)		Relación W/R_{final}		T (°C)	P (psi)
	$\bar{x} \pm s_x$	%DER	$\bar{x} \pm s_x$	%DER	$\bar{x} \pm s_x$	%DER	$\bar{x} \pm s_x$	$\bar{x} \pm s_x$
Blanco	---	---	591.24±0.05	0.009	---	---	151.0±3.0 (n=3750)	57.0±5.0 (n=3750)
B1	119.82±0.01	0.006	596.08±0.03	0.005	4.9757±0.0004	0.005	151.0±3.0 (n=3750)	57.0±5.0 (n=3750)
B2	119.86±0.01	0.007	551.19±0.03	0.005	4.5986±0.0004	0.005	150.3±2.6 (n=3750)	56.7±4.8 (n=17343)
B3	119.42±0.01	0.009	532.70±0.01	0.003	4.4607±0.0004	0.003	150.42±2.29 (n=18299)	57.09±4.40 (n=18996)

Las desviaciones estándares obtenidas durante el proceso de pesado fueron del orden de 0.01 para la roca y entre 0.01-0.05 para el fluido (Tabla 3.20). De igual forma que en los experimentos anteriores, las mediciones de masa fueron precisas con un %*DER* <0.009% generando como resultado un error propagado de 0.0004 para la relación *W/R*. Al comparar la relación $W/R_{inicial}$ con la W/R_{final} se observó que la pérdida del fluido fue mayor en comparación con los experimentos de baja temperatura y tal parece que se incrementa en función al tiempo de reacción (Tabla 3.21). Esta observación es importante ya que será necesario optimizar el proceso de condensado para recuperar el máximo porcentaje de fluido durante la recolecta de muestra.

Tabla 3.21. Porcentaje de fluido perdido en los sistemas agua-basalto a 150°C

Sistema	Relación $W/R_{inicial}$ $\bar{x} \pm s_x$	Relación W/R_{final} $\bar{x} \pm s_x$	Pérdida de masa (%)
B1	5.00060±0.00045	4.9757±0.0004	0.50
B2	5.00018±0.00036	4.5986±0.0004	8.03
B3	4.99129±0.00035	4.4607±0.0004	10.63

Los resultados de los experimentos de interacción agua-roca produjeron distintas tendencias en la química del agua en función de la temperatura, tipo de roca y el tiempo de reacción. En las siguientes secciones se discuten los resultados obtenidos indicando la tendencias geoquímicas de iones mayores, pH y conductividad eléctrica en los experimentos. También se discuten los posibles mecanismos de reacción evaluados mediante la identificación de minerales secundarios en laboratorio y aquellos obtenidos por medio de modelado geoquímico.

3.6.2 Comportamiento de elementos en los productos recolectados.

3.6.2.1 Experimentos realizados a 23 °C.

La composición química de los fluidos producidos por los experimentos se incrementó progresivamente en función del tiempo de reacción y del tipo de roca (Tabla 3.22 y Tabla 3.23). El pH del fluido producido por el sistema basalto-agua alcanzó valores de 7.03±0.01 después de 24 meses de interacción (Tabla 3.22) mientras que el fluido producido por el sistema dacita-agua alcanzó valores de 7.12±0.01 en el mismo periodo de tiempo (Tabla 3.23). En ambos sistemas se observó una disminución de pH en el sexto mes de interacción a partir del cual tiende a incrementarse a valores neutros (Fig. 3.9a). Estos cambios observados sugieren un consumo de protones H^+ debido a la disolución progresiva de la roca generando la subsecuente liberación de iones hacia la solución la cual se manifiesta en las lecturas de conductividad eléctrica y en las concentraciones de las especies disueltas (Gysi y Stéfansson, 2012a).

Los cambios de conductividad eléctrica (λ) con el tiempo de reacción mantuvieron una forma de semi-parabola durante el desarrollo de los experimentos (Figura 3.9c). En los primeros tres meses de reacción se observó un rápido incremento de λ probablemente debido a las micropartículas finas, producidas por el proceso de triturado-cribado, que permanecieron en la roca a pesar del lavado en ultrasonido como se ha observado en otros trabajos de literatura reportados (Potter *et al.*, 1982; Savage *et al.*, 1992; Daux *et al.*, 1997; Yokoyama y Banfield, 2002; Hara y Tsuchiya, 2005, Flaathen *et al.*, 2010). La λ producida por el sistema dacita-agua alcanzó valores cercanos a los $34.28 \pm 0.08 \mu\text{S/cm}$ (Tabla 3.23) después de 24 meses de reacción, por otro lado, el sistema basalto-agua produjo valores de hasta $23.44 \pm 0.07 \mu\text{S/cm}$ (Tabla 3.22). Estos resultados sugieren una mayor velocidad de disolución para la dacita en comparación con rocas volcánicas basálticas.

Las rocas de basalto y dacita produjeron cantidades de SiO_2 entre 13.7 y 45.3 mg/mL respectivamente (Tabla 3.22 y Tabla 3.23). Esto sugiere que la sílice fue preferencialmente removida durante su disolución. El contenido de SiO_2 mostró una disolución rápida con una tendencia cuasi-lineal con ambos tipos de roca durante los primeros tres meses de reacción, al término de los 24 meses mostró un acercamiento lento hacia el estado estable con ambos tipos de roca (Fig. 3.10a). El sistema dacita-agua generó la concentración de SiO_2 más alta ($45.35 \pm 0.21 \text{ mg/L}$) en comparación con el sistema basalto-agua ($13.69 \pm 0.06 \text{ mg/L}$) debido a la disolución de cuarzo en la dacita.

Los cationes mayores identificados en el sistema basalto-agua a $23.8 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ fueron de mayor a menor: $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ (Tabla 3.22). El Ca mostró un rápido incremento en su concentración durante los primeros tres meses de reacción alcanzando condiciones de estado estable a partir de los 15 meses con valores cercanos a los $2.1 \pm 0.04 \text{ mg/L}$ (Fig. 3.10g). El Na^+ mostró un incremento ascendente de forma asintótica durante la duración del experimento alcanzando condiciones de estado estable a partir de los 18 meses de reacción con valores cercanos a $1.00 \pm 0.01 \text{ mg/L}$ (Tabla 3.22, Fig. 3.10c). La concentración de K^+ en el fluido también se incrementó en los primeros tres meses de reacción pero a diferencia del Ca^{2+} y Na^+ el contenido de K^+ disminuyó en el mes 6 manteniendo un valor constante de $0.5 \pm 0.04 \text{ mg/L}$ por 15 meses consecutivos (Figura 3.10e) lo que sugiere el alcance de un estado metaestable con los minerales presentes en la roca. Este mismo comportamiento se observó para el contenido de Mg^{2+} en el mismo periodo de tiempo (Figura 3.10i). La concentración del Mn mostró una tendencia ascendente durante el primer año de reacción (Fig. 3.10k) acercándose lentamente a un estado estable con valores cercanos a $0.04 \pm 0.001 \text{ mg/L}$ (Tabla 3.22).

Tabla 3.22. Composición química del fluido recolectado de la interacción basalto-agua desionizada a 23.8 ± 0.5 °C, las unidades están en mg/L. Los resultados son reportados con su incertidumbre.

θ (meses)	Muestra	pH	λ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	SiO ₂	Na	K	Ca	Mg	Mn	F	Cl	SO ₄	HCO ₃	Balance iónico %
	LOD			0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.01	0.01	0.07	0.1	
0	B0	6.00±0.03	2.31±0.01	<0.1	0.30±0.004	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.053±0.003	<0.07	3.13±0.18	
3	B11	6.34±0.01	12.56±0.01	7.70±0.02	0.80±0.04	0.60±0.04	2.00±0.04	0.50±0.01	0.03±0.001	0.056±0.001	0.297±0.009	0.229±0.003	9.41±0.02	6.03
6	B1	5.75±0.01	18.47±0.01	9.20±0.001	1.00±0.01	0.50±0.0003	1.90±0.001	0.50±0.0003	0.02±0.001	0.057±0.002	0.281±0.009	0.366±0.01	15.67±0.03	-17.59
9	B7	6.34±0.01	17.4±0.01	10.05±0.001	1.00±0.01	0.50±0.0003	2.00±0.001	0.50±0.0003	0.03±0.001	0.058±0.001	0.199±0.009	0.224±0.006	12.52±0.02	-4.85
12	B9	6.26±0.01	19.05±0.01	10.48±0.02	0.90±0.05	0.50±0.04	2.00±0.04	0.50±0.01	0.04±0.001	0.062±0.003	0.286±0.009	0.284±0.005	12.54±0.03	-6.82
15	B4	6.76±0.01	18.19±0.01	11.45±0.02	0.95±0.05	0.50±0.04	2.15±0.04	0.50±0.01	0.04±0.001	0.064±0.002	0.413±0.009	0.329±0.004	12.54±0.02	-5.42
15	B10	6.74±0.01	17.72±0.01	11.55±0.02	0.80±0.04	0.50±0.04	2.00±0.04	0.5±0.01	0.03±0.001	0.06±0.001	0.406±0.008	0.333±0.004	12.53±0.02	-8.95
18	B6	7.03±0.01	19.73±0.01	12.41±0.06	1.00±0.01	0.70±0.01	1.90±0.04	0.50±0.01	0.02±0.001	0.066±0.002	0.569±0.009	0.416±0.009	9.39±0.02	-4.21
21	B2	7.23±0.02	19.43±0.02	12.94±0.06	0.95±0.01	0.55±0.01	2.15±0.04	0.55±0.01	0.02±0.001	0.068±0.001	0.368±0.01	0.409±0.006	12.91±0.04	-5.74
21	B5	7.27±0.01	19.04±0.01	12.84±0.06	1.00±0.01	0.50±0.01	2.10±0.04	0.50±0.01	0.03±0.001	0.063±0.002	0.769±0.02	0.422±0.01	16.11±0.02	-18.85
24	B3	7.00±0.02	23.32±0.08	13.58±0.06	1.00±0.01	0.80±0.01	2.10±0.04	0.60±0.01	0.03±0.001	0.062±0.002	0.642±0.009	0.361±0.004	12.57±0.02	-3.45
24	B8	7.03±0.01	23.44±0.07	13.69±0.06	1.00±0.01	0.80±0.01	2.1±0.04	0.6±0.01	0.04±0.001	0.057±0.001	0.594±0.04	0.345±0.004	12.61±0.01	-3.10

Tabla 3.23. Composición química del fluido recolectado de la interacción dacita-agua desionizada a 23.8 ± 0.5 °C, las unidades están en mg/L. Los resultados son reportados con su incertidumbre.

θ (meses)	Muestra	pH	λ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	SiO ₂	Na	K	Ca	Mg	Mn	F	Cl	SO ₄	HCO ₃	Balance iónico %
	LOD	--	--	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.01	0.01	0.07	0.1	
0	D0	6.00±0.03	2.31±0.01	<0.1	0.3±1.45	<0.1	<0.1	<0.1	<0.01	<0.013	0.053±0.003	<0.070	3.13±0.18	
3	D11	6.15±0.01	30.86±0.05	36.80±0.08	1.3±0.07	1.0±0.07	1.8±0.03	1.7±0.4	<0.01	0.067±0.001	0.178±0.015	1.050±0.038	15.47±0.04	4.06
6	D5	5.82±0.01	28.54±0.05	38.72±0.004	1.2±0.02	0.9±0.01	1.9±0.04	1.7±0.01	<0.01	0.068±0.002	0.108±0.003	0.767±0.018	15.37±0.16	5.15
9	D9	6.16±0.01	30.13±0.08	39.15±0.004	1.1±0.02	0.9±0.01	2.2±0.04	1.7±0.01	0.01±0.001	0.075±0.003	0.162±0.002	0.830±0.033	18.71±0.03	-1.98
12	D7	6.18±0.01	31.77±0.05	41.29±0.09	1.3±0.07	2.3±0.07	2.3±0.05	1.8±0.4	<0.01±0.002	0.073±0.003	0.142±0.002	0.807±0.015	21.84±0.03	-0.80
15	D1	6.21±0.01	32.01±0.09	41.50±0.09	1.1±0.07	2.0±0.07	2.0±0.04	1.8±0.4	0.01±0.003	0.079±0.003	0.529±0.005	0.758±0.015	18.61±0.07	8.71
15	D10	6.33±0.01	32.65±0.05	43.21±0.10	1.0±0.07	2.1±0.07	2.1±0.04	1.9±0.4	0.01±0.003	0.084±0.003	1.572±0.015	1.064±0.032	18.61±0.07	-2.79
18	D3	6.95±0.01	32.82±0.05	43.43±0.02	1.31±0.02	0.9±0.01	2.0±0.04	1.8±0.03	0.01±0.003	0.076±0.002	4.314±0.118	0.827±0.040	12.33±0.07	-2.95
21	D2	7.05±0.01	32.12±0.17	43.43±0.02	1.21±0.02	0.8±0.01	2.0±0.04	1.8±0.03	0.01±0.003	0.087±0.003	0.197±0.006	0.523±0.012	19.22±0.03	-2.49
21	D6	7.04±0.02	33.61±0.12	44.50±0.21	1.21±0.02	1.0±0.01	2.1±0.04	1.9±0.03	0.01±0.003	0.087±0.002	0.392±0.008	0.786±0.022	18.85±0.03	-1.27
24	D4	7.12±0.01	35.31±0.09	45.57±0.21	1.21±0.02	1.1±0.01	2.1±0.04	1.9±0.03	0.01±0.003	0.081±0.002	0.483±0.005	0.948±0.023	18.79±0.03	-0.74
24	D8	7.07±0.01	34.28±0.08	45.35±0.21	1.21±0.02	1.0±0.01	2.0±0.04	1.9±0.03	0.01±0.003	0.083±0.003	0.665±0.017	0.970±0.014	18.81±0.03	-2.71

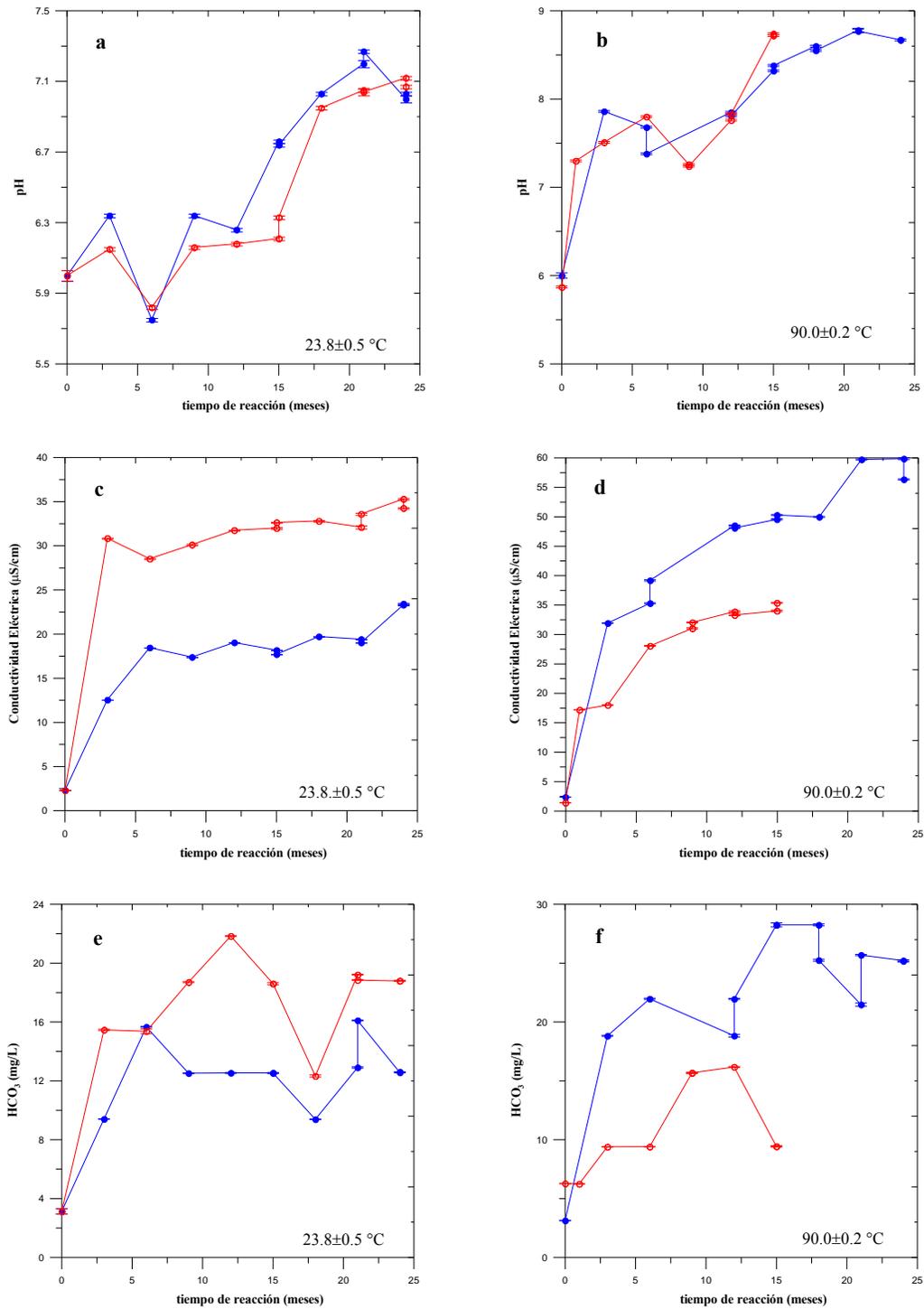


Fig. 3.9. Evolución del pH, conductividad eléctrica (λ) y contenido de bicarbonato de los fluidos experimentales recolectados 23.8±0.5 y 90.0±0.2°C. (○) Experimentos con Dacita; (●) Experimentos con Basalto. Todos los experimentos fueron realizados utilizando una relación W/R 5:1.

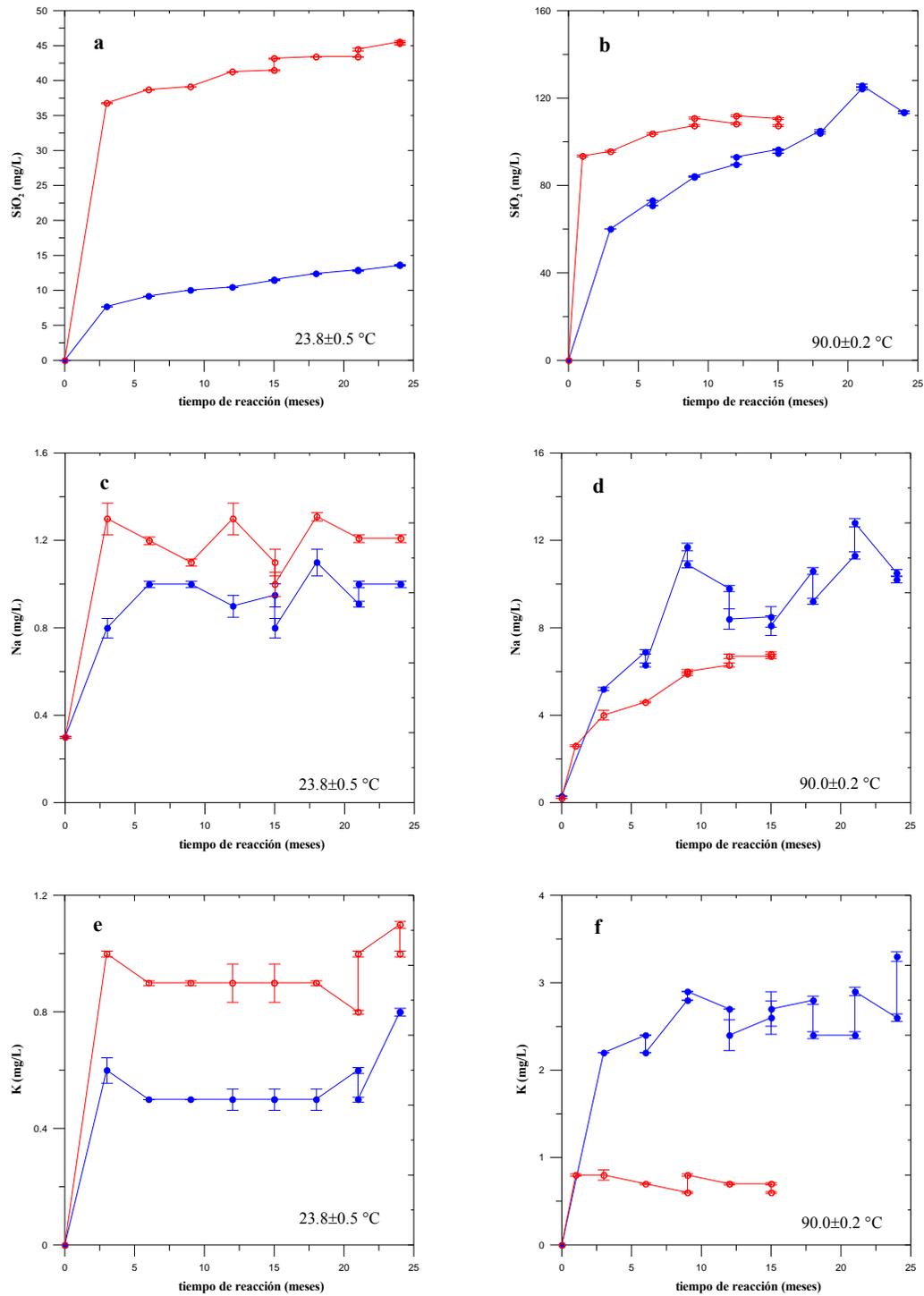


Fig. 3.10. Evolución de cationes mayores de los fluidos experimentales recolectados a 23.8 ± 0.5 y $90.0 \pm 0.2 \text{ } ^\circ\text{C}$. (○) experimentos realizados con Dacita; (●) experimentos realizados con Basalto. Todos los experimentos fueron realizados utilizando una relación W/R 5:1.

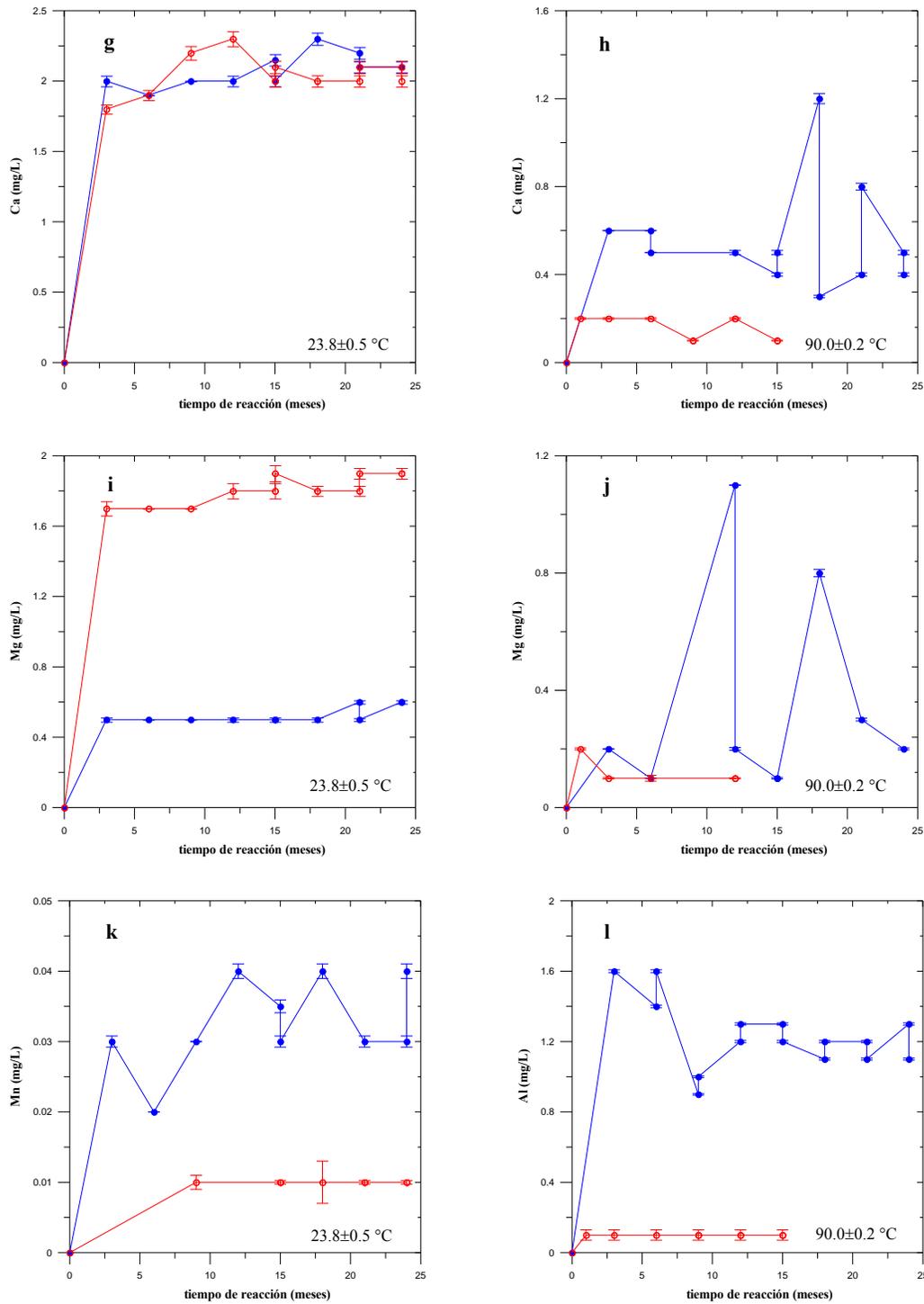


Fig. 3.10. (continuación) Evolución de cationes mayores de los fluidos experimentales recolectados a 23.8±0.5 y 90.0±0.2°C. (○) experimentos realizados con Dacita; (●) experimentos realizados con Basalto. Todos los experimentos fueron realizados utilizando una relación *W/R* 5:1.

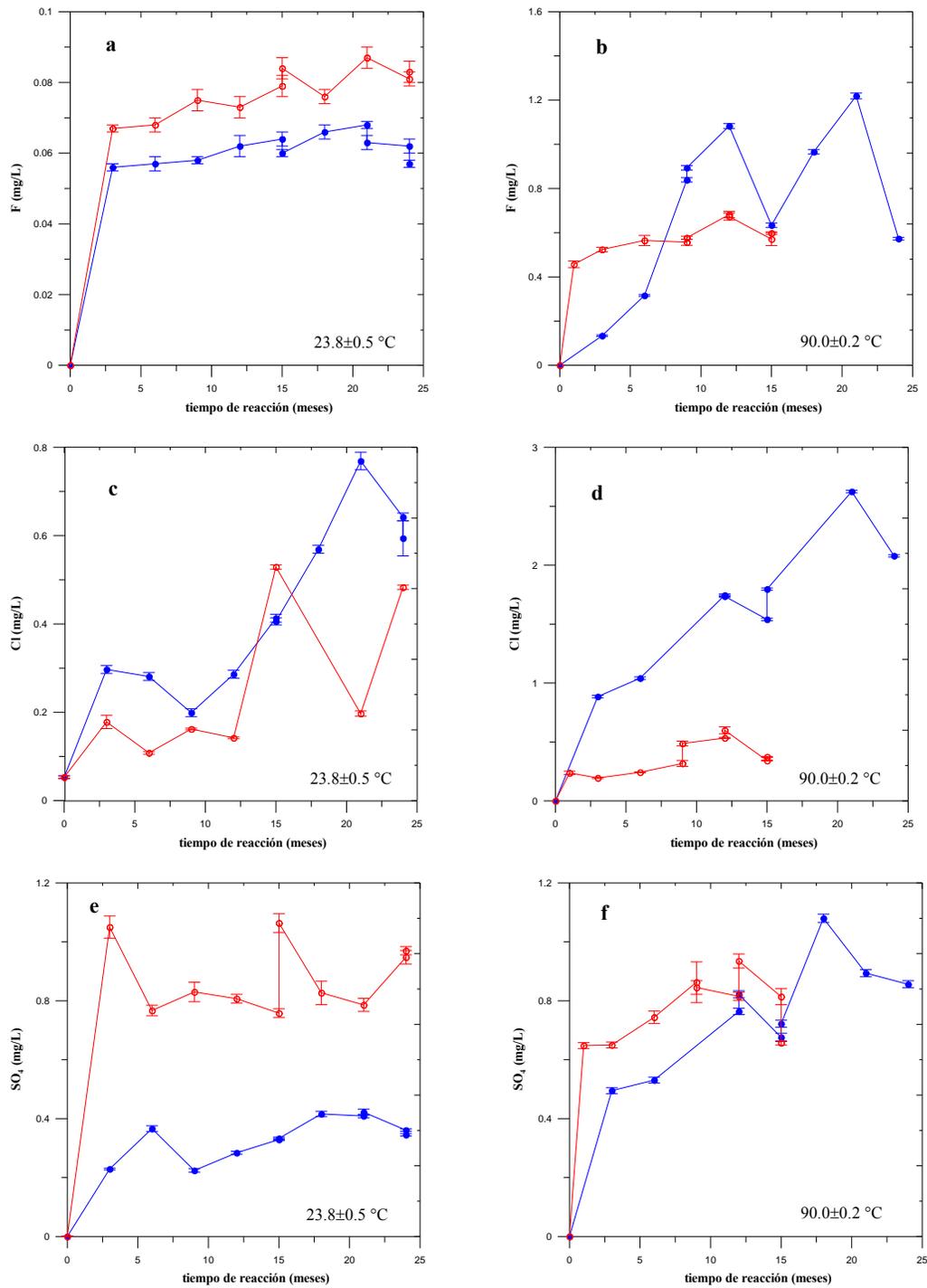


Fig. 3.11. Evolución de aniones de las fluidos experimentales recolectados a 23.8±0.5 y 90.0±0.2°C. (○) experimentos realizados con Dacita; (●) experimentos realizados con Basalto. Todos los experimentos fueron realizados utilizando una relación *W/R* 5:1.

Tabla 3.24. Análisis geoquímico de las rocas recolectadas durante la interacción experimental con agua desionizada a 23.8±0.5 °C, las unidades están en mg/L, los resultados son reportados con su incertidumbre. LOI = pérdida por ignición. Las unidades están en %.

θ (meses)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ (T)	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI
L.D.	0.01	0.01	0.01	0.001	0.01	0.01	0.01	0.01	0.001	0.01	
<i>Basalto-agua</i>											
0	51.98±0.69	16.13±1.09	9.18±2.33	0.143±2.91	6.80±2.66	8.50±1.67	3.81±1.57	1.19±1.78	1.843±2.11	0.62±4.45	-0.46
6	51.52±0.94	16.64±2.02	9.10±1.96	0.144±2.09	6.85±3.07	8.39±1.02	3.79±2.03	1.19±1.84	1.871±3.35	0.55±3.33	-0.44
15	52.55±0.94	16.61±2.02	9.04±1.96	0.144±2.09	6.74±3.07	8.39±1.02	3.87±2.03	1.21±1.84	1.863±3.35	0.56±3.33	-0.36
24	52.40±0.94	16.66±2.02	9.10±1.96	0.145±2.09	6.98±3.07	8.33±1.02	3.84±2.03	1.19±1.84	1.835±3.35	0.55±3.33	-0.33
<i>Dacita-agua</i>											
0	66.22±0.69	14.66±1.09	4.89±2.33	0.087±2.91	1.61±2.66	4.00±1.67	4.59±1.57	2.03±1.78	0.704±2.11	0.17±4.45	0.96
6	65.71±0.94	15.45±2.02	4.79±1.96	0.089±2.09	1.79±3.07	4.03±1.02	4.20±2.03	1.91±1.84	0.685±3.35	0.17±3.33	1.21
15	65.97±0.94	14.99±2.02	4.83±1.96	0.089±2.09	1.83±3.07	4.08±1.02	4.17±2.03	1.81±1.84	0.685±3.35	0.17±3.33	1.19
24	66.61±0.94	15.13±2.02	4.91±1.96	0.091±2.09	1.86±3.07	4.10±1.02	4.14±2.03	1.83±1.84	0.689±3.35	0.17±3.33	1.24

Tabla 3.25. Resultados del análisis mineralógico por XRD de las rocas obtenidas de los experimentos con un tiempo de reacción de 24 meses. B: basalto, D: dacita.

Muestra-°C	Minerales identificados
inicial	Albita desordenada (Na(Si ₃ Al)O ₈), Magnetita (Fe ₂ O ₃), Grosita (CaAl ₄ O ₇)
B3-25	Albita desordenada (Na(Si ₃ Al)O ₈), Magnetita (Fe ₂ O ₃), Grosita (CaAl ₄ O ₇), Cristobalita (SiO ₂)
B6-90	Albita desordenada (Na(Si ₃ Al)O ₈), Grosita (CaAl ₄ O ₇), Cristobalita (SiO ₂)
B8-90	Albita desordenada (Na(Si ₃ Al)O ₈), Magnetita (Fe ₂ O ₃), Grosita (CaAl ₄ O ₇), Cristobalita (SiO ₂)
B3-150	Albita desordenada (Na(Si ₃ Al)O ₈), Magnetita (Fe ₂ O ₃), Grosita (CaAl ₄ O ₇), Cristobalita (SiO ₂), Pirofanita (MnTiO ₃)
inicial	Cuarzo (SiO ₂), Albita desordenada (Na(Si ₃ Al)O ₈), Anortoclasa desordenada (Na,K)(Si ₃ Al)O ₈
D4-25	Cuarzo (SiO ₂), Albita desordenada (Na(Si ₃ Al)O ₈), Anortoclasa desordenada (Na,K)(Si ₃ Al)O ₈ , Magnetita (Fe ₂ O ₃), Grosita (CaAl ₄ O ₇), Cristobalita (SiO ₂)
D5-90	Cuarzo (SiO ₂), Albita desordenada (Na(Si ₃ Al)O ₈), Anortoclasa desordenada (Na,K)(Si ₃ Al)O ₈ , Magnetita (Fe ₂ O ₃), Grosita (CaAl ₄ O ₇), Cristobalita (SiO ₂)

Los difractogramas obtenidos se muestran el Anexo 3.

A diferencia de los fluidos producidos en el sistema basalto-agua los cationes mayores identificados en el sistema dacita-agua a 23.8 ± 0.5 °C fueron de mayor a menor: $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ (Tabla 3.23). Las concentraciones de Na^+ , K^+ y Mg^{2+} en los fluidos fueron mayores con el sistema dacita-agua, sin embargo, mostraron los mismos patrones de evolución observadas con el sistema basalto-agua (Fig. 3.10). El contenido de Ca^{2+} en el fluido mostró un máximo de 2.3 ± 0.05 mg/L en el primer año de reacción (Tabla 3.23) tiempo en el cual tiende a disminuir hacia un estado estable (Fig. 3.10g). Dicho comportamiento sugiere una posible precipitación de minerales secundarios. La concentración de Mn está presente en cantidades muy pequeñas lo que sugiere una mayor participación en las fases secundarias (Fig. 3.10k).

Las rocas de basalto y dacita produjeron fluidos enriquecidos con HCO_3^- , Cl^- , F^- y SO_4^{2-} (Tabla 3.22 y Tabla 3.23). Existe un incremento en la concentración de bicarbonato con ambos tipos de roca a partir del tercer mes de interacción (Figura 3.10e), sin embargo, a partir del sexto mes la concentración aumenta en los experimentos utilizando dacita y disminuye en los experimentos utilizando basalto. Por otro lado, en el mes 15 de interacción las concentraciones de bicarbonato disminuyen como se observó con otros elementos disueltos (p. ej., Ca). La concentración de F^- en solución mostró una tendencia ascendente de forma asintótica con ambos tipo de roca (Fig. 3.11a). El sistema dacita-agua generó la concentración de F^- más alta (0.083 ± 0.003 mg/L) por 24 meses en comparación con el sistema basalto-agua (0.062 ± 0.002 mg/L) indicando que la velocidad de disolución fue mayor en los experimentos realizados con dacita. El contenido de Cl^- en los fluidos fue menor a 1 mg/L con ambos tipos de roca, sin embargo, tiende a aumentar en función del tiempo generando una mayor concentración en los fluidos producidos por el sistema basalto-agua (Fig. 3.11c). La concentración de SO_4^{2-} en los fluidos fue mayor con la roca dacítica en comparación con el basalto, sin embargo, dicha concentración mostró un incremento de forma asintótica con el paso del tiempo de reacción para ambos tipos de roca (Fig. 3.11e).

El contenido de SiO_2 en la roca basáltica disminuyó durante los primeros 6 meses de reacción sin embargo este valor se incrementó por 1 orden de magnitud por los 24 meses restantes (Tabla 3.24). Dicho resultado sugiere una precipitación de cristobalita identificada por XRD (Tabla 3.25). Por otra parte, el contenido de CaO disminuyó en función al tiempo indicando una ganancia de Ca en el fluido debido a la disolución de grosita (CaAl_4O_7 , Tabla 3.25), el contenido de Na_2O disminuyó en los primeros 6 meses de reacción y aumentó ligeramente al final de la reacción debido a la disolución de Albita ($\text{Na}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$, Tabla 3.25). Este último comportamiento también fue observado para el MgO (Tabla 3.24). Dichas observaciones concuerdan con la evolución de cationes de los

fluidos producidos por la interacción basalto-agua (Fig. 3.10). Los óxidos restantes no presentaron cambios significativos durante el tiempo de reacción.

El contenido de SiO_2 en la roca dacítica disminuyó en los primeros 6 meses de reacción debido a la disolución de cuarzo (Tabla 3.25), sin embargo al término de los 24 meses se observó una mayor cantidad de éste óxido en la roca indicando una precipitación de cristobalita identificada mediante XRD (Tabla 3.25). El contenido de Na_2O y K_2O disminuyó durante los 24 meses indicando una ganancia de Na y K en el fluido (Fig. 3.10) debido a la disolución de Albita ($\text{Na}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$) y Ortoclasa ($\text{K}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$) presentes en la roca (Tabla 3.25). El contenido de MgO aumentó en función al tiempo de reacción sugiriendo una pérdida de Mg en el fluido producido (Figura 3.10k). Dicho comportamiento se observó también para Fe_2O_3 sugiriendo precipitación de minerales secundarios (posiblemente magnetita, Tabla 3.25). Los óxidos restantes no presentaron cambios significativos durante el tiempo de reacción.

3.6.2.2 Experimentos realizados a 90 °C.

La composición química de los fluidos producidos mostraron tendencias similares a los observados en los experimentos de 23.8 ± 0.5 °C. Dichos resultados difieren en la concentración de elementos ya que ésta se incrementó en función de la temperatura (Tabla 3.26 y Tabla 3.27). Además se observó la presencia de Fe en los fluidos producidos. El pH mostró una tendencia de aumentar su valor en función del tiempo de reacción (Fig. 3.9b). El pH del fluido producido por el sistema basalto-agua alcanzó valores de 8.67 ± 0.01 después de 24 meses de interacción (Tabla 3.26) mientras que el sistema dacita-agua produjo un pH del fluido cercano a 8.74 ± 0.01 después de 15 meses de reacción (Tabla 3.27).

En los primeros tres meses de reacción se observó un rápido incremento de la conductividad eléctrica (λ) probablemente debido a las micropartículas finas producidas por el proceso de triturado-cribado. Los cambios de conductividad eléctrica (λ) con el tiempo de reacción mantuvieron una forma de semi-parabola durante el desarrollo de los experimentos (Figura 3.9d). La λ producida por el sistema basalto-agua alcanzó valores cercanos a los 59.67 ± 0.09 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Tabla 3.26) después de 24 meses de reacción, por otro lado, el sistema dacita-agua produjo valores de hasta 35.30 ± 0.07 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Tabla 3.27). Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Takaya *et al.* (2006) y sugieren una mayor velocidad de disolución para el basalto.

Tabla 3.26. Composición química del fluido recolectado de la interacción basalto-agua desionizada a 90.0±0.2°C, las unidades están en mg/L. Los resultados son reportados con su incertidumbre.

θ (meses)	Sample	pH	λ (μS/cm)	SiO ₂	Na	K	Ca	Mg	Fe	Al	F	Cl	PO ₄	SO ₄	HCO ₃	Balance iónico %
	LOD			0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.01	0.1	0.01	0.01	0.05	0.07	0.1	
0	B0	6.00±0.03	2.31±0.01	<0.1	0.300±0.01	<0.1	<0.1	<0.1	<0.01	<0.1	<0.01	<0.01	<0.05	<0.07	3.133±0.003	
3	B21	7.86±0.01	31.87±0.05	60.11±0.02	5.2±0.08	2.2±0.01	0.6±0.01	0.20±0.01	0.05±0.01	1.6±0.01	0.134±0.003	0.885±0.010	0.595±0.027	0.495±0.010	18.82±0.04	-5.83
6	B11	7.68±0.01	39.12±0.12	70.81±0.02	6.3±0.09	2.2±0.01	0.5±0.01	<0.1	0.12±0.01	1.6±0.01	0.316±0.004	1.041±0.011	0.675±0.028	0.531±0.010	21.97±0.06	9.75
9	B4	7.73±0.01	96.11±0.01	83.86±0.02	11.7±0.17	2.8±0.01	4±0.01	3±0.01	0.13±0.01	0.9±0.01	0.839±0.010	2.491±0.010	0.628±0.030	2.172±0.010	50.23±0.14	5.84
9	B9*	7.86±0.01	84.54±0.05	84.29±0.02	10.9±0.16	2.9±0.01	3.1±0.01	2.3±0.01	0.34±0.01	1±0.01	0.894±0.010	2.457±0.010	0.67 ±0.030	1.970±0.010	47.07±0.10	2.73
12	B3	7.85±0.01	48.47±0.07	89.64±0.02	9.8±0.14	2.7±0.01	1.6±0.01	1.1±0.01	0.11±0.01	1.2±0.01	1.083±0.011	1.746±0.010	0.940±0.031	0.764±0.011	18.83±0.11	18.22
12	B12*	7.81±0.01	48.04±0.08	93.06±0.21	8.4±0.47	2.4±0.18	0.5±0.01	0.2±0.01	0.08±0.01	1.3±0.01	0.440±0.005	1.736±0.010	1.216±0.034	0.822±0.012	21.96±0.05	-2.03
15	B7	8.32±0.01	49.50±0.11	96.48±0.21	8.5±0.47	2.6±0.19	0.4±0.01	0.1±0.01	0.13±0.01	1.3±0.01	0.634±0.010	1.540±0.010	0.824±0.030	0.676±0.014	28.25±0.17	2.44
15	B17*	8.38±0.01	50.23±0.07	94.77±0.02	8.1±0.45	2.7±0.20	0.5±0.01	0.1±0.01	0.08±0.01	1.2±0.01	0.401±0.010	1.797±0.010	0.879±0.030	0.722±0.012	28.25±0.17	0.89
18	B15	8.55±0.01	49.91±0.07	105.04±0.49	10.6±0.16	2.8±0.05	1.2±0.02	0.8±0.01	0.05±0.01	1.1±0.01	0.966±0.010	5.658±0.010	1.151±0.033	1.080±0.014	28.25±0.08	3.20
21	B1	8.78±0.02	59.67±0.09	124.29±0.58	11.31±0.17	2.4±0.04	0.4±0.01	<0.1	0.11±0.01	1.2±0.01	1.219±0.013	2.625±0.010	1.258±0.035	0.894±0.012	21.48±0.13	-4.65
24	B8	8.67±0.01	56.29±0.09	113.60±0.53	10.51±0.16	2.6±0.04	0.5±0.01	0.2±0.01	0.23±0.01	1.3±0.01	0.573±0.006	2.079±0.010	0.942±0.031	0.856±0.012	25.18±0.08	4.20

*Duplicados

Tabla 3.27. Composición química del fluido recolectado de la interacción dacita-agua desionizada a 90.0±0.2 °C, las unidades están en mg/L. Los resultados son reportados con su incertidumbre.

θ (meses)	Sample	pH	λ (μS/cm)	SiO ₂	Na	K	Ca	Mg	Fe	Al	F	Cl	PO ₄	SO ₄	HCO ₃	Balance iónico %
	LOD			0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.01	0.1	0.01	0.01	0.05	0.07	0.1	
0	D0	5.87±0.01	1.35±0.01	<0.1	0.2±0.01	<0.1	<0.1	<0.1	<0.01	<0.1	<0.01	<0.01	<0.05	<0.07	6.28±0.02	
1	D2	7.30±0.01	17.13±0.01	93.49±0.43	2.6±0.01	0.8±0.01	0.2±0.004	0.2±0.01	0.01±0.001	0.1±0.03	0.457±0.015	0.238±0.014	0.461±0.015	0.648±0.010	6.25±0.01	1.88
3	D9	7.51±0.01	17.94±0.01	95.63±0.43	4.0±0.20	0.8±0.06	0.2±0.004	0.1±0.01	0.02±0.001	0.1±0.03	0.524±0.010	0.195±0.005	0.609±0.020	0.650±0.010	9.40±0.01	-0.5
6	D8	7.80±0.01	28.00±0.08	103.76±0.43	4.6±0.03	0.7±0.01	0.2±0.004	0.1±0.01	0.02±0.001	0.1±0.03	0.565±0.023	0.243±0.003	0.652±0.020	0.744±0.021	9.41±0.02	3.34
9	D4	7.26±0.01	30.98±0.10	107.39±0.43	5.9±0.07	0.6±0.01	0.1±0.002	<0.1	0.02±0.001	0.1±0.03	0.557±0.014	0.318±0.025	0.621±0.041	0.863±0.069	15.67±0.03	-7.80
9	D6*	7.24±0.01	31.99±0.09	110.82±0.43	6±0.08	0.8±0.01	0.1±0.002	<0.1	0.01±0.001	0.1±0.03	0.577±0.007	0.487±0.020	0.734±0.032	0.845±0.023	15.68±0.04	-7.63
12	D3	7.76±0.01	33.83±0.13	108.25±0.43	6.3±0.08	0.7±0.01	0.2±0.004	0.1±0.01	0.03±0.001	0.1±0.03	0.682±0.014	0.534±0.005	0.869±0.021	0.815±0.014	19.34±0.04	-13.01
12	D7*	7.83±0.01	33.24±0.11	111.89±0.43	6.7±0.09	0.7±0.01	0.2±0.004	0.1±0.01	0.02±0.001	0.1±0.03	0.673±0.016	0.599±0.029	0.832±0.033	0.935±0.024	16.18±0.05	-4.21
15	D5	8.72±0.01	35.30±0.07	110.60±0.43	6.7±0.09	0.7±0.01	0.1±0.002	<0.1	0.04±0.001	0.1±0.03	0.571±0.029	0.342±0.004	0.687±0.032	0.814±0.027	9.43±0.05	-2.21
15	D1*	8.74±0.01	33.95±0.13	107.39±0.43	6.8±0.1	0.6±0.01	0.1±0.002	<0.1	0.01±0.001	0.1±0.03	0.598±0.006	0.374±0.004	0.704±0.023	0.657±0.007	9.45±0.03	-1.25

*Duplicados

Tabla 3.28. Análisis geoquímico de las rocas recolectadas en la interacción con agua desionizada a 90.0±0.2°C. Los resultados se reportan con su incertidumbre. Las unidades están en %.

θ (meses)	Muestra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ (T)	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI
L.D.		0.01	0.01	0.01	0.001	0.01	0.01	0.01	0.01	0.001	0.01	
<i>Agua-basalto</i>												
0	inicial	51.98±0.70	16.13±1.09	9.18±2.33	0.143±2.91	6.80±2.66	8.50±1.67	3.81±1.57	1.19±1.78	1.84±2.11	0.62±3.73	-0.46
6	B11	52.41±0.94	16.57±2.02	9.02±1.96	0.143±2.09	6.71±3.54	8.32±1.20	3.88±2.03	1.21±1.84	1.85±3.35	0.56±3.33	-0.35
15	B7	52.28±0.94	16.04±2.02	8.78±1.96	0.140±2.09	6.56±3.54	8.15±1.20	3.65±2.03	1.15±1.84	1.79±3.35	0.54±3.33	-0.35
15	B17*	52.05±0.94	16.74±2.02	9.02±1.96	0.144±2.09	6.66±3.54	8.59±1.20	3.82±2.03	1.20±1.84	1.86±3.35	0.56±3.33	-0.34
24	B6	52.27±0.94	16.7±2.02	9.16±1.96	0.145±2.09	6.84±3.54	8.49±1.20	3.85±2.03	1.22±1.84	1.84±3.35	0.54±3.33	-0.3
24	B8*	52.27±0.94	16.72±2.02	9.12±1.96	0.146±2.09	6.89±3.54	8.55±1.20	3.83±2.03	1.21±1.84	1.82±3.35	0.54±3.33	-0.33
<i>Agua-dacita</i>												
0	inicial	66.22±0.70	14.66±1.09	4.89±2.33	0.087±2.91	1.61±2.66	4.00±1.67	4.59±1.57	2.03±1.78	0.704±2.11	0.17±3.73	0.96
1	D2	66.88±0.94	15.21±2.02	4.87±1.96	0.088±2.09	1.69±3.54	4.03±1.20	4.12±2.03	1.86±1.84	0.706±3.35	0.17±3.33	1.3
6	D4	66.78±0.94	15.13±2.02	4.80±1.96	0.088±2.09	1.69±3.54	4.07±1.20	4.10±2.03	1.84±1.84	0.696±3.35	0.17±3.33	1.2
9	D6	66.23±0.94	15.00±2.02	4.81±1.96	0.087±2.09	1.59±3.54	4.01±1.20	4.04±2.03	1.82±1.84	0.684±3.35	0.17±3.33	1.25
15	D5	65.98±0.94	15.00±2.02	4.64±1.96	0.086±2.09	1.57±3.54	3.94±1.20	4.06±2.03	1.87±1.84	0.671±3.35	0.16±3.33	1.16
15	D1*	66.66±0.94	15.54±2.02	4.81±1.96	0.087±2.09	1.67±5.04	3.95±1.20	4.17±2.03	1.93±1.84	0.691±3.35	0.17±3.33	1.25

*Duplicados

Tabla 3.29. Análisis geoquímico de las rocas recolectadas en la interacción con agua desionizada a 150.4±2.3 °C. Los resultados se reportan con su incertidumbre. Las unidades están en %.

θ (meses)	Muestra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ (T)	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI
L.D.		0.01	0.01	0.01	0.001	0.01	0.01	0.01	0.01	0.001	0.01	
0	inicial	51.98±0.70	16.13±1.09	9.18±2.33	0.143±2.91	6.80±2.66	8.50±1.67	3.81±1.57	1.19±1.78	1.843±2.11	0.62±3.73	-0.46
1	B1	52.50±0.94	16.61±2.02	9.05±1.96	0.144±2.09	6.89±3.54	8.31±1.20	3.89±2.03	1.22±1.84	1.846±3.35	0.54±3.33	-0.35
2	B2	52.12±0.94	16.94±2.02	9.02±1.96	0.143±2.09	6.71±3.54	8.42±1.20	3.87±2.03	1.23±1.84	1.827±3.35	0.54±3.33	-0.36
2	B2*	52.48±0.94	16.72±2.02	9.1±1.96	0.146±2.09	6.79±3.54	8.42±1.20	3.91±2.03	1.19±1.84	1.866±3.35	0.55±3.33	-0.35
3	B3	52.42±0.94	16.93±2.02	8.97±1.96	0.144±2.09	6.50±3.54	8.38±1.20	3.95±2.03	1.20±1.84	1.868±3.35	0.55±3.33	-0.34

*Duplicado

El sistema basalto-agua produjo soluciones enriquecidas con SiO_2 , Na^+ , K^+ , Cl^- y HCO_3^- , (Tabla 3.26) mientras que el sistema dacita-agua produjo soluciones enriquecidas con SiO_2 , Na^+ , K^+ , PO_4^{3-} y SO_4^{2-} (Tabla 3.27). La concentración de SiO_2 aumentó en los primeros tres meses de reacción mostró una tendencia hacia el estado estable de forma relajada con ambos tipos de roca (Figura 3.10b), sin embargo el sistema dacita-agua produjo los fluidos con la mayor concentración de SiO_2 comparado con basalto (Tabla 3.27) posiblemente debido a la presencia de cuarzo. Este mismo patrón fue observado con la concentración de Na^+ y de K^+ con ambos tipos de roca (Figura 3.10d y Figura 3.10f) no obstante la mayor concentración de Na^+ y K^+ se obtuvieron con el sistema basalto-agua. La concentración de Ca^{2+} en solución mostró un incremento inicial en los tres primeros meses de reacción disminuyendo su valor hacia el estado estable con ambos tipos de roca (Figura 3.10h). La transferencia de Ca^{2+} y Mg^{2+} en solución fue baja para ambos tipos de roca (Figura 3.10h, Figura 3.10j). El Al mostró un máximo inicial de 1.6 ± 0.01 mg/L con el basalto (Tabla 3.26) disminuyendo su concentración hacia el estado estable (Figura 3.10l). Este resultado indica que el Al disuelto forma parte de las fases secundarias formadas en la superficie de la roca.

La concentración de HCO_3^- en solución fue mayor en el sistema basalto-agua y se incrementa en función al tiempo de reacción (Figura 3.9f). Sin embargo, a partir del mes 15 la concentración de bicarbonato disminuye en los experimentos utilizando dacita. Por otro lado, el sistema basalto-agua generó la concentración de F más alta (0.634 ± 0.010 mg/L) durante 15 meses en comparación con el sistema dacita-agua (0.598 ± 0.006 mg/L) indicando que la velocidad de disolución fue mayor en los experimentos realizados con basalto. El contenido de Cl^- en los fluidos mostró un incremento de su concentración en función del tiempo y del tipo de roca. El basalto generó los fluidos con mayor cantidad de Cl^- en comparación con la dacita (Fig. 3.11d). Este mismo comportamiento se observó para la concentración de SO_4^{2-} sin embargo los fluidos con mayor concentración de sulfato se obtuvieron con la dacita (Fig. 3.10f). La mayor diferencia significativa en los experimentos fue la producción de PO_4^{3-} en el sistema dacita-agua el cual mostró un máximo en el primer año de reacción con una tendencia de disminuir su valor hacia un estado estable (Tabla 3.27).

En la dacita el SiO_2 , Al_2O_3 y MgO incrementaron su valor en función del tiempo de reacción (Tabla 3.29). Estos resultados sugieren la presencia de reacciones de precipitación durante el enfriamiento quench realizado al recolectar la muestra generando Magnetita, Grosita y Cristobalita identificadas con XRD (Tabla 3.25). Por otro lado, los óxidos de Fe_2O_3 , CaO , Na_2O y K_2O disminuyeron su concentración produciendo fluidos enriquecidos con Fe, Ca, Na y K mientras que el MnO , TiO_2 y el P_2O_5 no presentaron cambios significativos en la roca (Tabla 3.29).

3.6.2.3 Experimentos realizados a 150 °C.

La composición química del fluido se incrementó en función de la temperatura en comparación con los resultados obtenidos en los experimentos anteriormente descritos ($T = 23$ y 90 °C), sin embargo dicha composición cambió en función del tiempo de reacción (Tabla 3.30). El comportamiento de los elementos en solución no se vio afectado por el tipo de muestreo usado. La única diferencia observada fueron los órdenes de magnitud en la concentración de elementos disueltos en solución. El pH se incrementó rápidamente en el primer mes de reacción para posteriormente disminuir su valor por dos meses restantes (Figura 3.12a). Los valores más altos de pH se obtuvieron con el muestreo in situ del fluido. La conductividad eléctrica (λ) se incrementó de forma semi-parabólica aplicando el muestreo in situ (Figura 3.12b). La λ obtenida usando el muestreo quench mostró un máximo en el segundo mes de reacción. Lo anterior sugiere una liberación de iones H^+ al disminuir la temperatura con el muestreo quench. Dicha liberación de iones genera un reajuste de especies disueltas que aumentan por nueve unidades el valor de la conductividad eléctrica al finalizar el tercer mes de interacción indicando un posible reequilibrio del sistema debido al tipo de muestreo usado (Rimstidt y Barnes, 1980; Savage y Chapman, 1982; Savage 1986).

La concentración de bicarbonato se mantuvo por debajo de los 37.55 ± 0.08 mg/L con ambos tipos de muestreo (Tabla 3.12). El HCO_3^- aumentó rápidamente en el primer mes de reacción y después de tres meses de reacción bajó su concentración indicando una posible precipitación de fases secundarias enriquecidas con carbonatos (Figura 3.12c). El fluido recolectado con el muestreo quench mostró valores más elevados de HCO_3^- sugiriendo un efecto buffer en $pH 6.34 \pm 0.3$ (Tabla 3.30).

El SiO_2 mostró un incremento cuasi-lineal en los primeros dos meses de reacción acercándose al estado estable a partir del mes tres con ambos tipos de muestreo (Figura 3.13a). El valor total de SiO_2 en el fluido quench fue menor que el obtenido en el fluido in situ lo que sugiere un reequilibrio en la solubilidad de sílice.

Tabla 3.30. Composición química del fluido recolectado de la interacción basalto-agua desionizada a 150.4±2.3 °C, las unidades están en mg/L. Los resultados son reportados con su incertidumbre.

θ (meses)	Sample	pH	λ (μS/cm)	SiO ₂	Na	K	Ca	Mg	Fe	Al	F	Cl	PO ₄	SO ₄	HCO ₃	Balance iónico %
	LOD			0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.01	0.1	0.01	0.01	0.05	0.07	0.1	
0	Inicial (B1)	6.55±0.02	1.08±0.01	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.01	<0.1	0.035±0.001	<0.016	<0.045	<0.070	3.14±0.01	
0	Inicial (B2)	5.81±0.01	0.82±0.01	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.01	<0.1	<0.013	<0.016	<0.045	<0.070	3.14±0.01	
0	Inicial (B3)	5.58±0.01	0.85±0.01	0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	<0.01	<0.1	0.024±0.001	0.021±0.001	<0.045	<0.070	6.28±0.01	
Muestreo in situ																
1	B1	7.84±0.01	101.24±0.05	98.6±0.02	19.2±0.28	5.4±0.05	0.2±0.04	< 0.1	0.03±0.002	2.8±0.5	3.850±0.169	0.263±0.007	0.166±0.013	0.638±0.017	25.10±0.05	33.8
2	B2	7.22±0.01	104.30±0.08	209.4±0.4	22.3±1.24	4.6±0.34	0.1±0.002	< 0.1	0.05±0.004	1.7±0.5	8.359±0.254	6.988±0.192	1.07±0.050	2.095±0.085	28.24±0.06	4.23
3	B3	7.35±0.01	115.47±0.09	213.3±0.4	23.2±1.29	4.5±0.33	0.2±0.004	< 0.1	0.04±0.004	1.2±0.4	7.762±0.274	6.830±0.328	0.720±0.029	2.968±0.109	28.24±0.06	4.92
Muestreo quench																
1	B1	6.75±0.01	134.02±0.07	90.5±0.01	19.9±0.29	4.7±0.05	0.3±0.04	< 0.1	0.09±0.007	2.3±0.5	3.834±0.127	4.636±0.218	0.807±0.012	1.599±0.012	37.55±0.08	12.3
2	B2	6.19±0.01	123.33±0.08	200.7±0.4	23.2±1.29	3.4±0.25	0.4±0.008	0.1±0.05	0.08±0.007	1.4±0.4	8.006±0.266	7.862±0.370	1.136±0.017	2.086±0.015	34.49±0.06	0.78
3	B3	6.08±0.03	120.00±0.09	212.4±0.4	25.7±1.43	3.7±0.27	0.6±0.011	< 0.1	0.19±0.016	0.9±0.3	7.050±0.234	6.477±0.304	0.614±0.009	2.765±0.020	34.42±0.07	6.63

Tabla 3.31. Análisis geoquímico de las rocas recolectadas en la interacción con agua desionizada a 150.4±2.3 °C. Los resultados se reportan con su incertidumbre. LOI= pérdida por ignición. Las unidades están en %.

θ (meses)	Muestra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ (T)	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI
0	inicial	51.98±0.70	16.13±1.09	9.18±2.33	0.143±2.91	6.80±2.66	8.50±1.67	3.81±1.57	1.19±1.78	1.843±2.11	0.62±3.73	-0.46
1	B1	52.50±0.94	16.61±2.02	9.05±1.96	0.144±2.09	6.89±3.54	8.31±1.20	3.89±2.03	1.22±1.84	1.846±3.35	0.54±3.33	-0.35
2	B2	52.12±0.94	16.94±2.02	9.02±1.96	0.143±2.09	6.71±3.54	8.42±1.20	3.87±2.03	1.23±1.84	1.827±3.35	0.54±3.33	-0.36
2	B2*	52.48±0.94	16.72±2.02	9.1±1.96	0.146±2.09	6.79±3.54	8.42±1.20	3.91±2.03	1.19±1.84	1.866±3.35	0.55±3.33	-0.35
3	B3	52.42±0.94	16.93±2.02	8.97±1.96	0.144±2.09	6.5±3.54	8.38±1.20	3.95±2.03	1.20±1.84	1.868±3.35	0.55±3.33	-0.34

*Duplicado

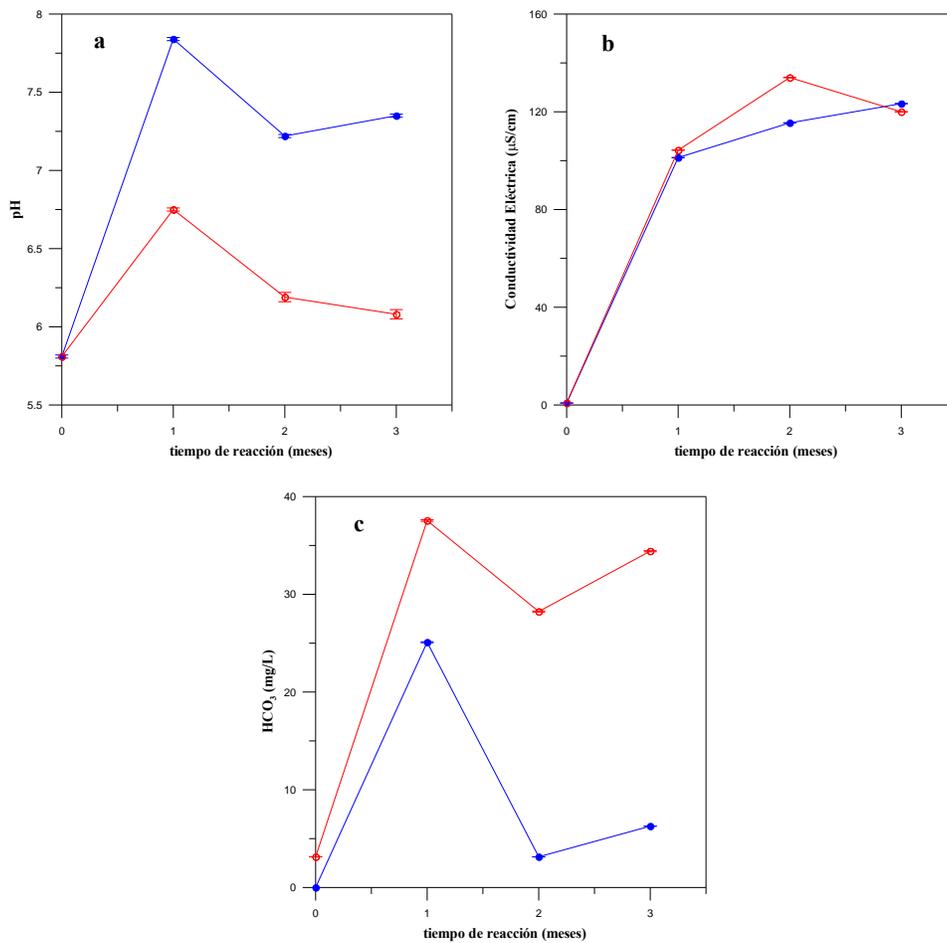


Fig. 3.12. Evolución del pH, conductividad eléctrica (λ) y contenido de bicarbonato de los fluido experimentales recolectados a $150.4 \pm 2.3^\circ\text{C}$: (●) Muestreo *in situ*; (○) Muestreo *quench*.

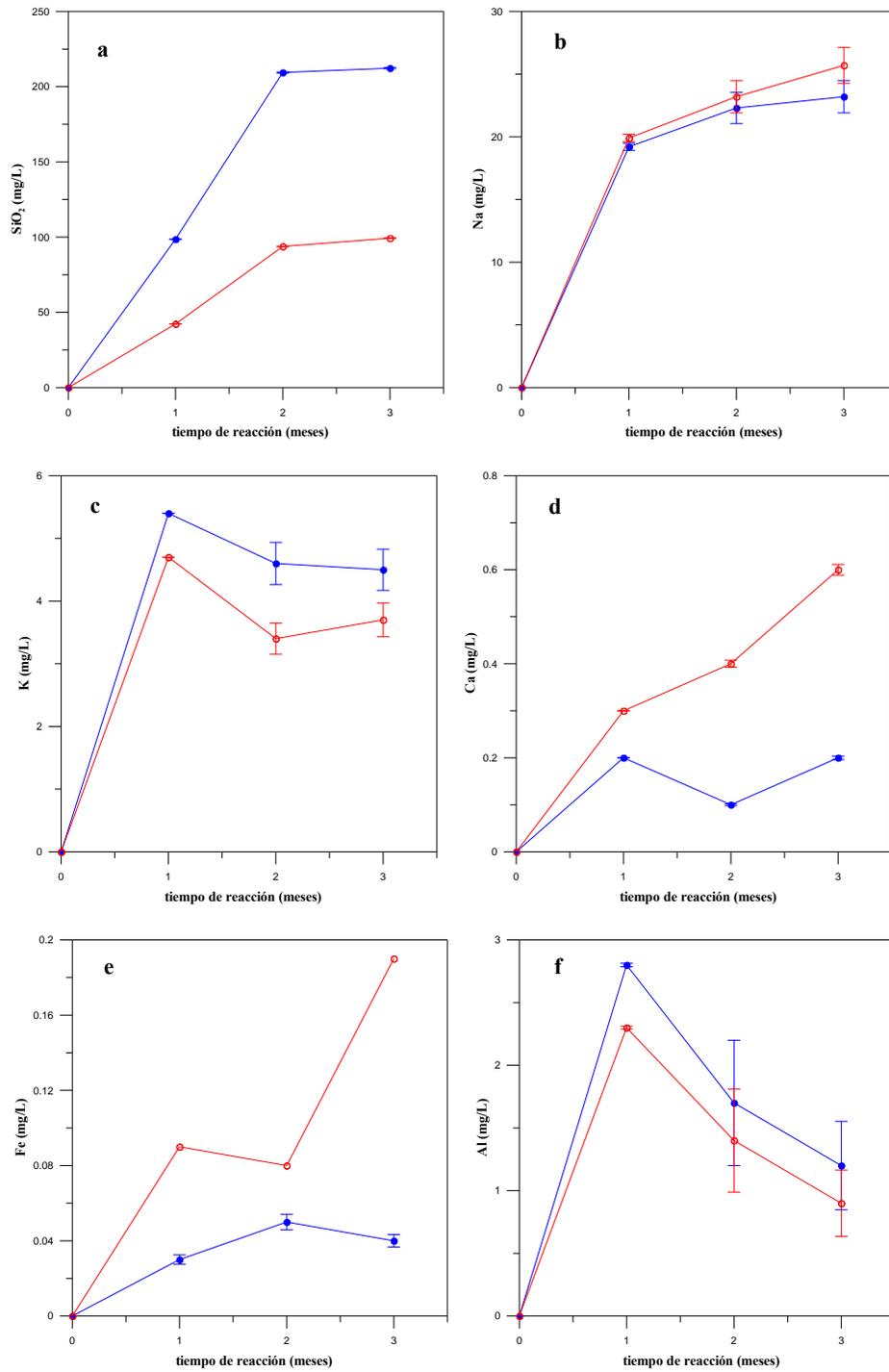


Fig. 3.13. Evolución de cationes mayores de los fluidos experimentales recolectados a $150.4 \pm 2.3^\circ\text{C}$: W/R 5:1. (●) Muestreo *in situ*; (○) Muestreo *quench*.

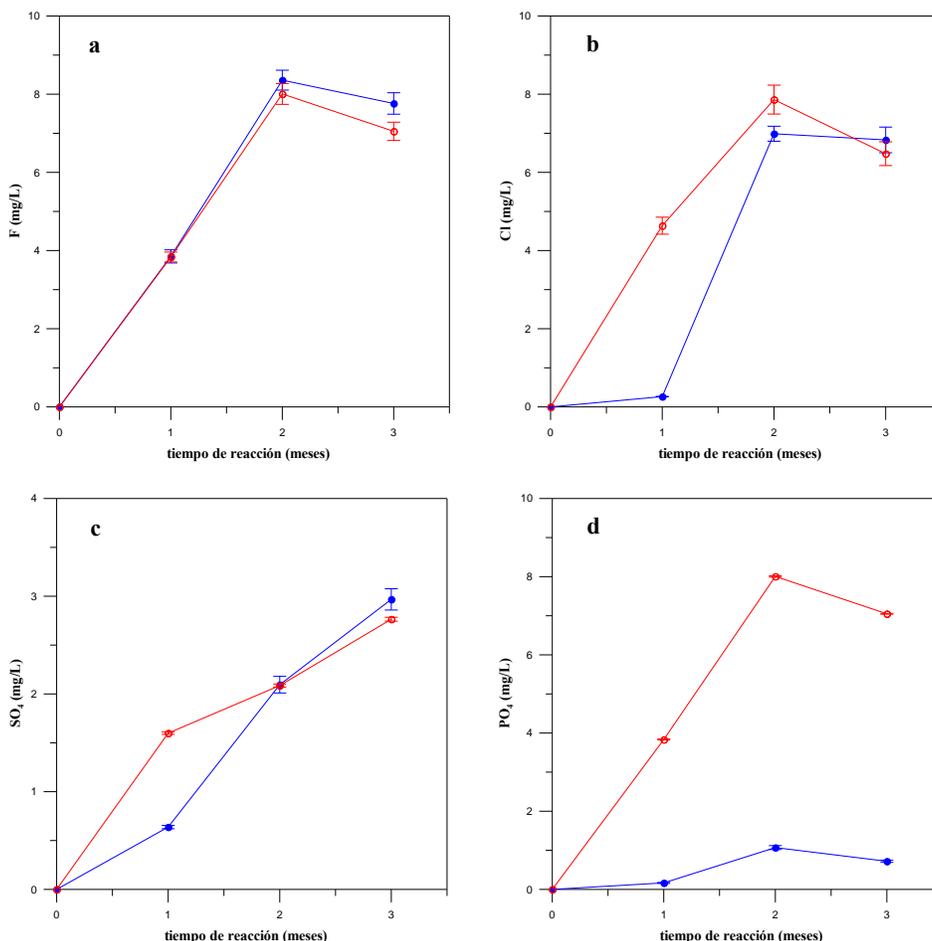


Fig. 3.14. Evolución de aniones de los fluidos experimentales recolectados a $150.4 \pm 2.3^\circ\text{C}$: (●) Muestreo *in situ*; (○) Muestreo *quench*.

El contenido de Na^+ reflejó un aumento de tendencia asintótica en función del tiempo de reacción con ambos tipos de muestreo (Fig. 3.13b). Sin embargo, el contenido total de Na^+ en el fluido quench fue mayor que el obtenido en el fluido insitu sugiriendo reacciones de retroceso de minerales enriquecidos con Na^+ . Este último comportamiento también fue observado para el Ca^{2+} (Fig. 3.13d). Por otro lado, la concentración de K^+ aumentó rápidamente durante el primer mes de reacción mostrando un decremento en su concentración de forma relajada durante los tres meses siguientes (Fig. 3.13c). La cantidad de K^+ en el fluido quench fue menor al observado en el fluido in situ reflejando un reequilibrio de la solubilidad de este elemento dentro del sistema.

La disolución de basalto generó fluidos con altas concentraciones de Al^{3+} en el primer mes de reacción y después de tres meses dicha concentración disminuyó de forma relajada indicando la precipitación de fases aluminosilicatos (Fig. 3.13f).

El sistema basalto-agua generó fluidos enriquecidos con F^- , Cl^- , SO_4^{2-} y PO_4^{3-} (Tabla 3.30). El contenido de F^- mostró un incremento cuasi-lineal en los primeros dos meses de reacción con ambos tipos de muestreo, sin embargo el fluido insitu generó valores ligeramente mayores (Fig. 3.14a). Este comportamiento fue también observado para el contenido de SO_4^{2-} acercándose a valores de 3 mg/L (Fig. 3.14.c). El Cl^- mostró mayor solubilidad durante el segundo mes de reacción alcanzando valores entre 6.988 ± 0.013 y 7.862 ± 0.37 con ambos tipos de muestreo (Figura 3.14b). El PO_4^{3-} mostró poca disolución con valores menores a 1.136 ± 0.20 mg/L durante los tres meses con el fluido *in situ*.

El contenido de SiO_2 en la roca se incrementó por 1 orden de magnitud durante los tres meses de reacción (Tabla 3.31). Este comportamiento se observó también con el contenido de Na_2O el cual aumentó ligeramente durante los tres meses de reacción. Estos resultados justifican los valores obtenidos en la química del fluido que indican posibles reacciones de retroceso durante el muestreo *quench* (Figura 3.13). Por otra parte, el contenido de CaO disminuyó en función al tiempo de reacción generando una ganancia de Ca en el fluido debido a la disolución de grosita (CaAl_4O_7 , Tabla 3.31). Este último comportamiento también fue observado para el MgO , Fe_2O_3 y P_2O_5 (Tabla 3.31). Los óxidos de Al_2O_3 , MnO , K_2O y TiO_2 no presentaron cambios significativos durante el experimento.

3.6.3 Alteración de rocas.

3.6.3.1 Mineralogía y morfología de cristales.

Los granos con mayor cambio en la superficie fueron seleccionados para analizar la posible formación de minerales secundarios. Los resultados obtenidos muestran que la intensidad de interacción agua-roca se llevó a cabo de forma selectiva. En la Fig. 3.15 se presenta las imágenes representativas de los principales minerales secundarios identificados usando microfotografía por SEM/EDX de los experimentos realizados con basalto a baja temperatura (90°C).

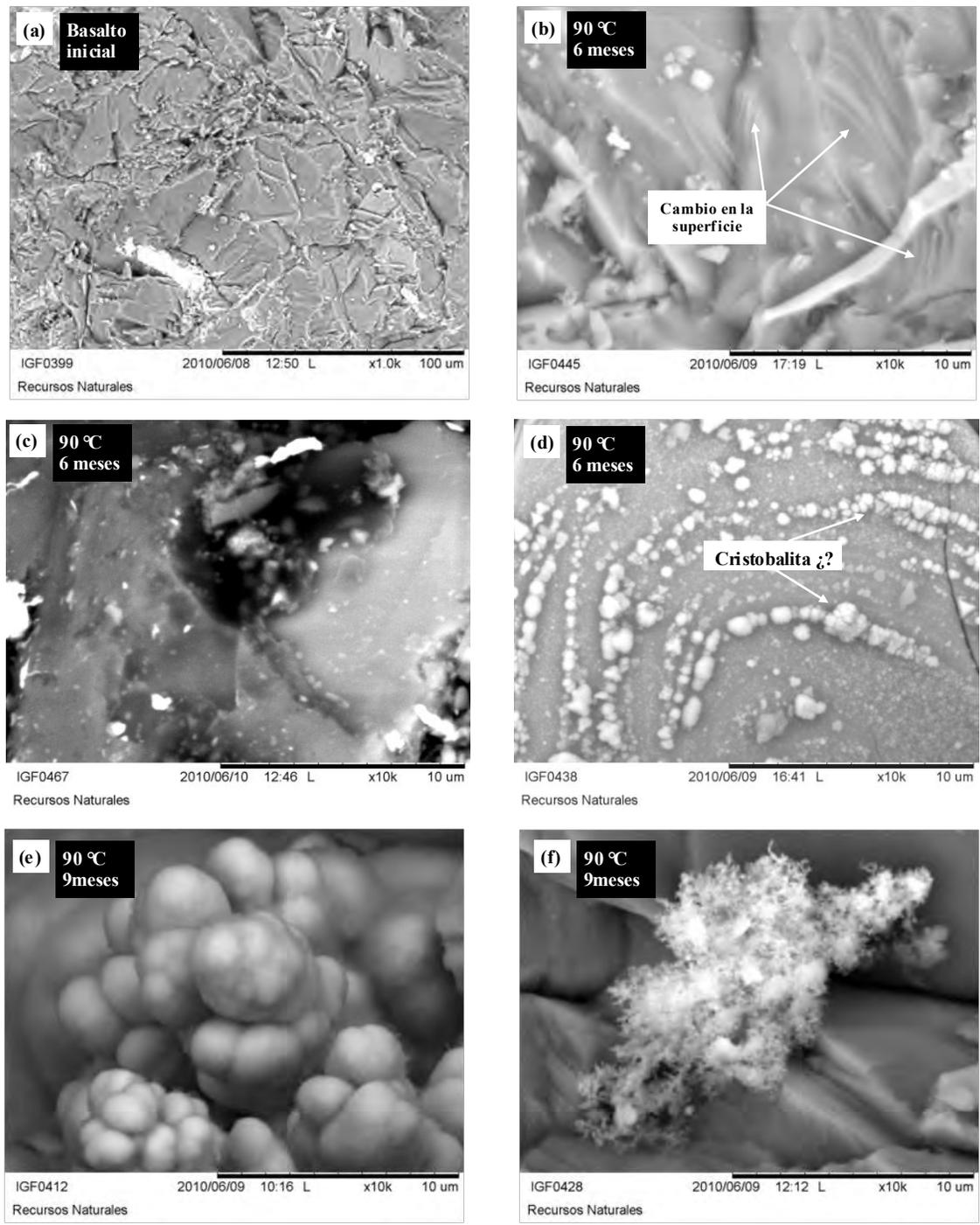


Fig. 3.15. Imágenes SEM obtenidas del basalto alterado experimentalmente a 90.0 ± 0.2 °C y una relación agua/roca de 5:1 después de 6 y 9 meses de reacción.

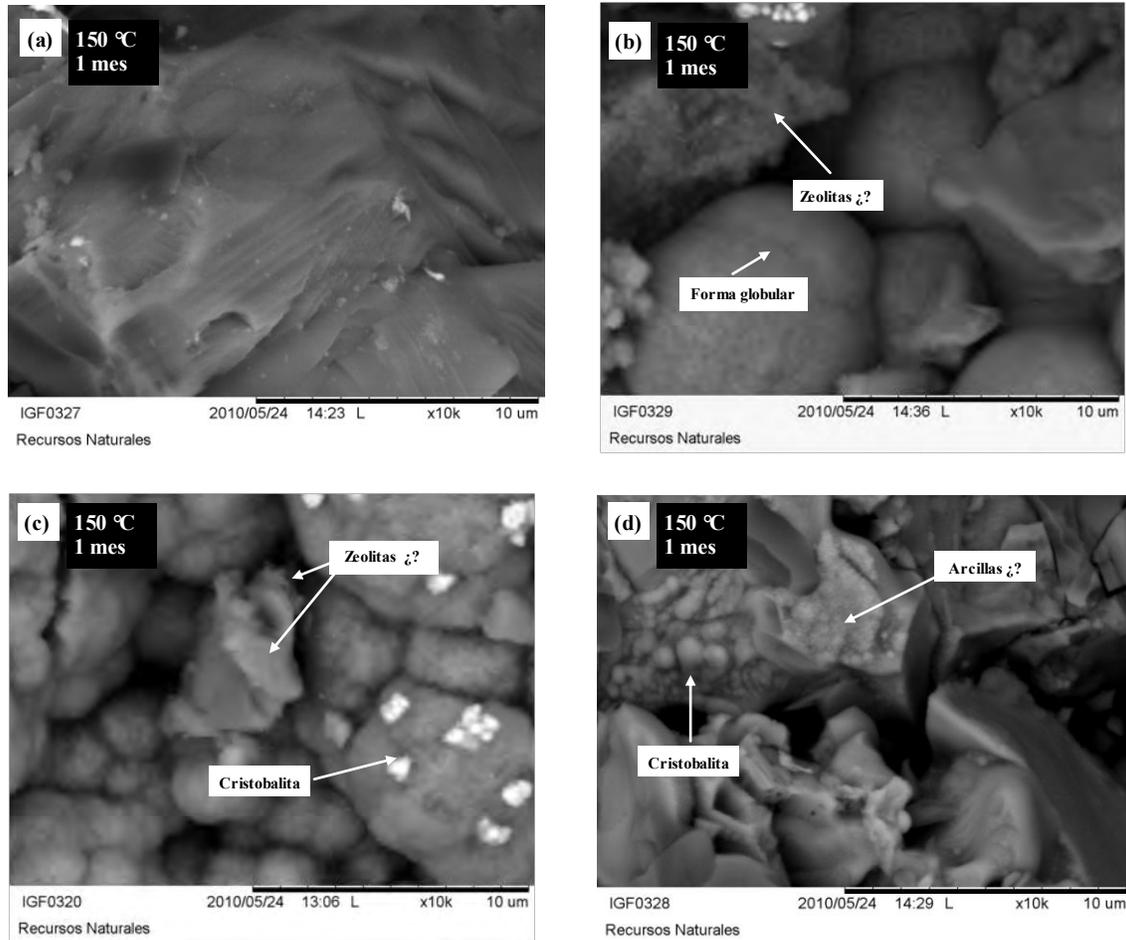


Fig. 3.16. Imágenes SEM obtenidas del basalto alterado experimentalmente a 150.4 ± 2.3 °C, 57.0 ± 5.0 psi y una relación agua/roca de 5:1 después de 1 mes de reacción.

La imágenes de SEM revelaron que los granos del basalto inicial tuvieron fracturas irregulares con pequeñas micropartículas sobre una superficie libre de alteración (Fig. 3.15a). Las imágenes también revelaron la existencia de pequeños huecos sobre la superficie con acumulación de micropartículas. Estas micropartículas fueron producidas por el proceso de tritura-cribado causando un rápido enriquecimiento de elementos disueltos en el fluido durante los primeros meses de interacción (Gislason y Eugster, 1987; Savage *et al.*, 1993; Schaefer y McGrail, 2009).

A 90 °C y al término de los 6 meses de reacción, la superficie del basalto presentó una fractura concoidal debido a las reacciones de interacción agua-roca (Fig. 3.15b). Esto genera evidencia sobre reacciones de hidrólisis ocurriendo en la interfase mineral-agua (Aagar y Helgeson, 1982) provocando la difusión de iones a través de una capa mientras que la red de aluminosilicatos se disuelve (Chou y Wollast, 1984). Por otro lado, las imágenes SEM también revelaron la presencia de minerales globulares con formación botrioidal y algunas fases amorfas sobre la superficie de la roca sugiriendo la posible formación de cristobalita (Fig. 3.15d). Al término de los 9 meses de reacción la acumulación de los minerales anteriormente identificados se intensificó sobre la superficie de la roca. Los minerales globulares con formación botrioidal identificados están enriquecidos con Si (Fig. 3.15) sugiriendo la presencia de cristobalita y posible hematita. También se observó un precipitado con formación dendrítica sugiriendo la formación de zeolitas (Fig. 3.15f) como se ha observado en experimentos a baja temperatura (Gislason y Eugster, 1987; Daux *et al.*, 1997).

A 150 °C y al término del primer mes de reacción las imágenes de SEM revelaron una mayor intensidad de la interacción agua-roca (Fig. 3.16.a) así como un cambio globular en la superficie sugiriendo una mayor disolución de elementos hacia la solución al incrementar la temperatura. Las imágenes también revelaron la presencia de minerales con un tamaño menor a 10 μm sobre la superficie sugiriendo la presencia de posibles zeolitas (Fig. 3.16b), precipitados globulares con formación botrioidal (cristobalita, Fig. 3.16c), así como una acumulación de minerales amorfos sugiriendo la posible presencia de arcillas (Fig. 3.16d). Estos minerales han sido observados en trabajos similares y reportados en literatura internacional (Dickson y Potter, 1982; Ghiara *et al.*, 1993; Robert y Goffé, 1993).

El estudio detallado de las fases secundarias es una parte importante para el mejor diagnóstico sobre los mecanismos de reacción. A pesar de los primeros esfuerzos aquí presentados aún es necesario realizar análisis más detallados de la superficie para determinar la química mineral y con esto identificar de forma más exacta los minerales secundarios generados por los experimentos de interacción agua-roca.

3.6.4 Diagramas de actividad y trayectorias de reacción.

Basado en la distribución de especies acuosas, los diagramas de actividad fueron construidos con el objetivo de evaluar las reacciones de equilibrio mineral-fluido que controlaron las concentraciones de especies disueltas en las soluciones obtenidas de los experimentos. Los cálculos de las actividades de dichas especies fueron realizados con el programa Geochemist's Workbench.

3.6.4.1 Basalto-agua desionizada.

Los diagramas de actividades de las soluciones a 23, 90 y 150 °C se muestran en la Fig. 3.17. En el diagrama $\text{Ca}^{2+}/\text{H}^+$ vs Na^+/H^+ a 23.8 °C y después de tres meses de reacción la solución cae en el campo de estabilidad de minerales óxidos representado por bohemita (Fig. 3.17a). La reacción progresiva de plagioclasas durante la disolución del basalto incrementó las relaciones de $\text{Ca}^{2+}/\text{H}^+$ y Na^+/H^+ en los fluidos a través del tiempo, a pesar de un decremento inicial a partir de los seis meses de reacción. Sin embargo, la solución final mostró una tendencia cuasi-lineal hacia el campo de zeolitas representado por clinoptilolita cálcica durante todo el tiempo de reacción (Fig. 3.17a). Dicha tendencia resultó ser paralela a la línea de equilibrio entre albita y clinoptilolita cálcica sugiriendo un posible estado metaestable entre zeolitas (Dibble y Tiller, 1981). Lo anterior indica que la relación Ca:Na en solución pudo estar controlada por procesos de intercambio iónico durante la duración del experimento. A 90 °C la solución se ubicó en el campo de zeolitas después de tres meses de reacción y presentó el mismo comportamiento de reacción progresiva observado a 23.8 °C por 21 meses de reacción (Fig. 3.17d). Sin embargo al término del experimento la relación $\text{Ca}^{2+}/\text{H}^+$ disminuyó y la relación Na^+/H^+ incrementó su valor ubicando la solución en el campo de estabilidad de la albita. Esto sugiere reacciones de precipitación de fases secundarias de Ca (probablemente calcita). Por otro lado, a 150 °C la solución también cae en el campo de las zeolitas después de tres meses de reacción, sin embargo los datos migraron hacia la línea de equilibrio entre la albita y bohemita sugiriendo reacciones de precipitación las cuales disminuyeron los valores de las relaciones $\text{Ca}^{2+}/\text{H}^+$ y Na^+/H^+ (Fig. 3.17g).

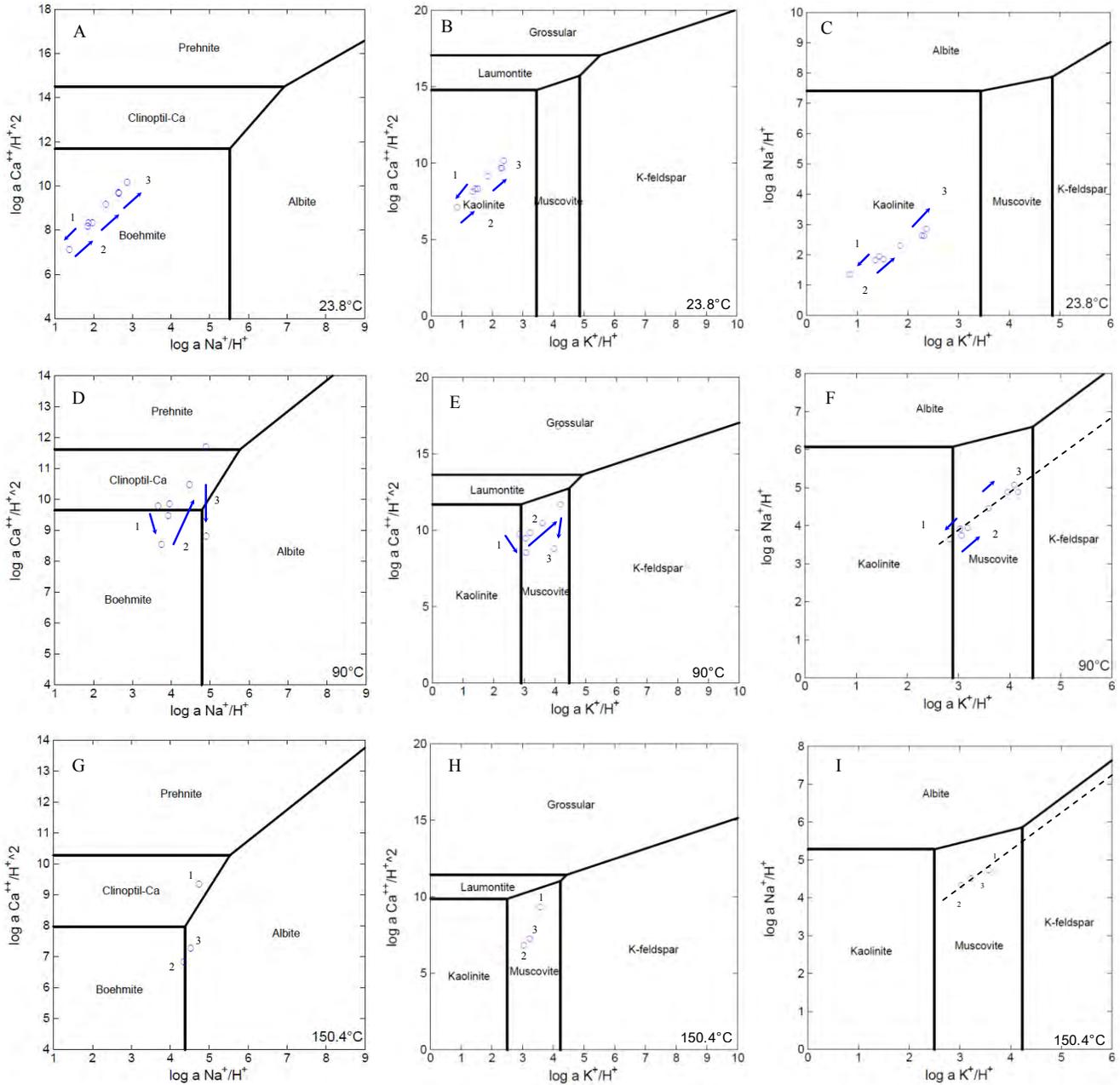


Fig. 3.17. Diagramas de actividades para la interacción basalto-agua desionizada a 23.8, 90 y 150 °C. Las flechas y números representan la reacción progresiva de la solución a través del tiempo de reacción: (1) dato inicial, (2) evolución de datos, (3) último dato obtenido.

En el diagrama $\text{Ca}^{2+}/\text{H}^+$ vs K^+/H^+ a 23.8 °C (Fig. 3.17b) la solución cae en el campo de estabilidad de los minerales óxidos (representados por la caolinita) durante tres meses de reacción, después de 24 meses de reacción la solución mostró una tendencia cuasi-lineal hacia el campo de minerales filosilicatos representado por muscovita. La reacción progresiva fue similar a la observada en el diagrama $\text{Ca}^{2+}/\text{H}^+$ vs Na^+/H^+ (Fig. 3.17a) el cual indica que la relación Ca:K en solución también

estuvo controlada por procesos de intercambio iónico durante la duración del experimento (Gardiner *et al.*, 1988).

A 90 °C el comportamiento de la disolución progresiva fue similar al observado en el diagrama de la Fig.3.17b. La solución se aproximó a la línea de equilibrio entre caolinita y moscovita en los primeros tres meses de reacción, posteriormente las relaciones catiónicas se incrementaron a través del tiempo de forma paralela a la línea de equilibrio entre plagioclasas y zeolitas permaneciendo en el campo de moscovita durante 21 meses de reacción (Fig.3.17). Al finalizar los 24 meses de reacción los valores de las relaciones $\text{Ca}^{2+}/\text{H}^+$ y K^+/H^+ disminuyeron sugiriendo una posible precipitación de fases secundarias enriquecidas con calcio. Estos resultados concuerdan con los la composición química del fluido (Tabla3.26). Dicho comportamiento también fue observado a 150°C durante los primeros dos meses de reacción donde la solución permaneció en el campo de moscovita (Fig. 3.17h).

En general todos los experimentos con basalto graficados en el diagrama Na^+/H^+ vs K^+/H^+ mostraron la misma tendencia de reacción progresiva la cual fue paralela a la línea de equilibrio entre feldespatos y plagioclasas. A 23.8 °C los datos permanecieron en el campo de los minerales óxidos (Fig. 3.17c) mientras que al aumentar la temperatura los datos se acercaron más a la línea de equilibrio (Fig. 3.17f, Fig.3.19i). Esto confirma las secuencias antes mencionadas donde se puede apreciar que la relación de Na:K en solución estuvo controlada por procesos de intercambio iónico entre plagioclasas y feldespatos durante la duración del experimento (Gardiner *et al.*, 1988).

3.6.4.2 Dacita-agua desionizada.

La reacción progresiva de plagioclasas incrementó las relaciones de $\text{Ca}^{++}/\text{H}^+$, Na^+/H^+ y K^+/H^+ en los fluidos a través del tiempo a 23 y 90 °C, (Fig. 3.18). A 23 °C las relaciones $\text{Ca}^{++}/\text{H}^+$ y Na^+/H^+ de la solución generaron una tendencia paralela a la línea de equilibrio entre albita y laumontita sugiriendo un posible estado metaestable entre zeolitas involucrando reacciones de intercambio iónico (Fig. 3.18a). Dicho comportamiento también fue observado con las relaciones $\text{Ca}^{++}/\text{H}^+$ y K^+/H^+ a la misma temperatura (Fig. 3.18c). Por otro lado, a 90 °C en el diagrama $\text{Ca}^{++}/\text{H}^+$ y Na^+/H^+ se observó un incremento de Na^+/H^+ mientras que $\text{Ca}^{++}/\text{H}^+$ permaneció constante por 12 meses de reacción (Fig. 3.18d). Al finalizar los 15 meses de reacción la solución mostró una tendencia hacia los minerales de mica a 23.8 °C (Fig 3.18b) y migró hacia el campo de moscovita a 90 °C (Fig. 3.18d).

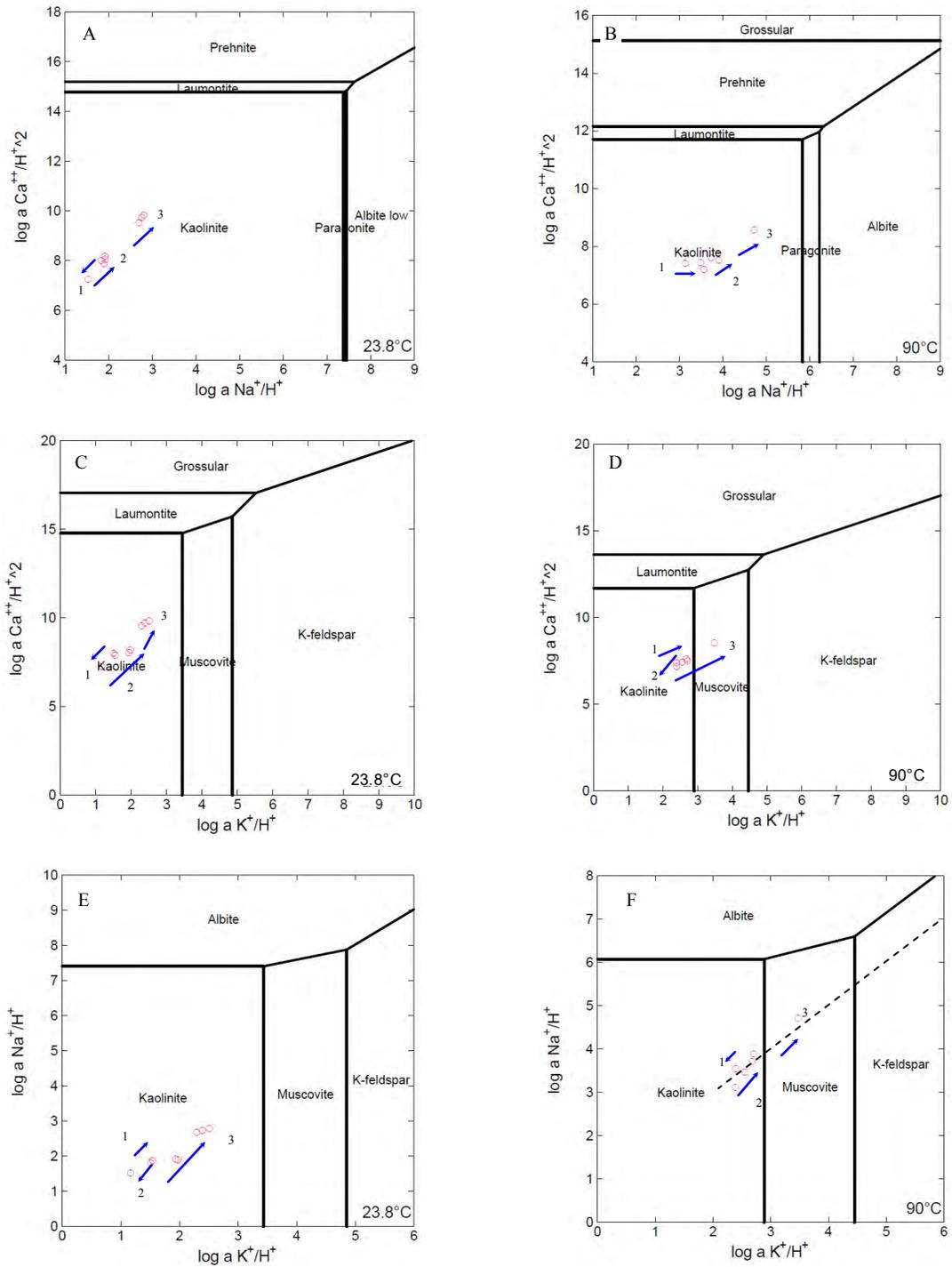


Fig. 3.18. Diagramas de actividades para la interacción dacita-agua desionizada a 23.8 y 90 °C. Las flechas y números representan la reacción progresiva de la solución a través del tiempo de reacción: (1) dato inicial, (2) evolución de datos, (3) último dato obtenido.

Con el diagrama Na^+/H^+ vs K^+/H^+ se obtuvieron resultados similares a los obtenidos con basalto. La solución se localizó en el campo de caolinita después de tres meses de reacción tanto a 23.8 °C como a 90 °C (Fig. 3.18e y Fig.3.18f respectivamente). Los datos se aproximaron al campo de moscovita al paso del tiempo de reacción. La tendencia de dicho acercamiento fue de forma *cuasi*-lineal y resultó paralelo a la línea de equilibrio entre albita y feldespato potásico. Esto puede ser interpretado como un estado metaestable entre plagioclasas y feldespatos el cual controló el contenido de las especies disueltas de Na^+ y K^+ por reacciones de intercambio iónico (Dibble y Tiller, 1981; Dickson y Potter, 1982).

3.6.4.3 Comportamiento de la sílice.

La disolución de rocas volcánicas con agua desionizada a temperatura ambiente generó soluciones con valores cercanos a la línea de saturación de cuarzo (Fig.3.19). La disolución de basalto con agua desionizada produjo soluciones con valores cercanos a la línea de solubilidad de cuarzo en las tres temperaturas experimentales. La disolución de dacita por otra parte mostró valores cercanos a la línea de solubilidad de cristobalita a 23.8 °C y valores cercanos a la línea de saturación de cuarzo a 90 °C.

En todos los experimentos el contenido de $\text{SiO}_{2(\text{ac})}$ aumentó su concentración en función de la temperatura, tipo de roca y concentración de solución. La roca dacita generó los valores más altos de $\text{SiO}_{2(\text{ac})}$. La tendencia parabólica de $\text{SiO}_{2(\text{ac})}$ (Fig. 3.10) durante la etapa inicial de interacción indica que la disolución fue selectiva (Crovisier *et al.*, 1987; Ghiara *et al.*, 1993) y la cristalización de fases, sugerida por la tendencia de sílice, fue confirmada por los análisis XRD identificadas como cristobalita (Tabla 3.25). La cristobalita se formó debido a los grados de sobresaturación ocurrida en los primeros meses de reacción debido a la rápida disolución de las micropartículas y de las superficies afectadas como resultados del muestreo, trituración, cribado y preparación de la muestra (Kacandes y Grandstaff, 1989).

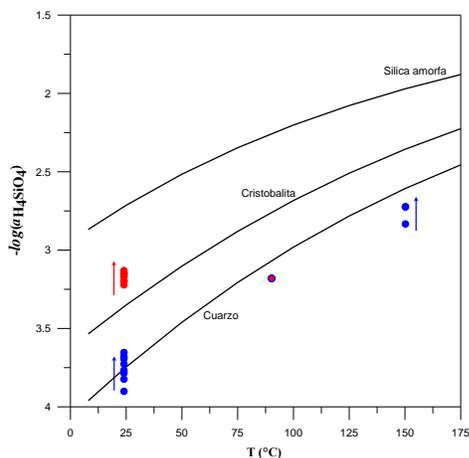


Fig. 3.19. Solubilidades de diversas formas de sílice comparadas con las actividades de las soluciones experimentales. (●) experimentos realizados con Dacita; (●) experimentos realizados con Basalto. Las curvas representan las líneas de solubilidad de diversas formas de sílice acorde a Gunnarsson y Arnórsson (2000).

3.6.5 Mecanismos de reacción.

Los resultados del análisis químico de elementos mayores en el fluido de cada sistema experimental fueron graficados en el diagrama de Piper (Piper, 1944; Fig. 3.20) a fin de identificar la caracterización química de las soluciones producidas por los experimentos. De acuerdo con dicho diagrama, las soluciones obtenidas con los experimentos a temperatura ambiente corresponden al tipo bicarbonatado-magnésico, los experimentos realizados a 90 °C produjeron soluciones del tipo bicarbonatado-sódico y finalmente los experimentos a 150 °C generaron soluciones de tipo clorurado-sódico. La alta concentración de bicarbonato en las soluciones producidas (entre 12 y 28 mg/L) sugiere la presencia de CO₂ en los sistemas experimentales desde el inicio del experimento debido a la ausencia de minerales carbonatados como parte inicial de ambos tipos de roca (Tabla 3.25).

La presencia de CO₂ generó los protones H⁺ hacia la solución explicando el comportamiento del pH bajo al inicio de la reacción y la alta concentración de bicarbonato mediante la formación de ácido carbónico (Dickson y Potter, 1982):



el H₂CO₃ se forma disociándose en el agua para formar el ion bicarbonato (HCO₃⁻) y el ión hidronio (H⁺) favoreciendo el inicio de la hidrólisis de los minerales:



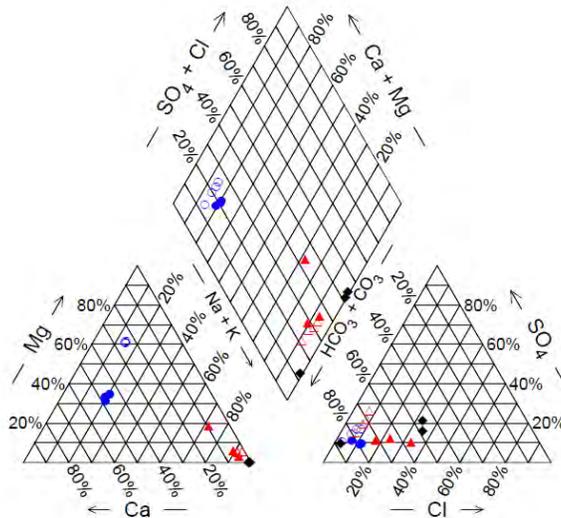
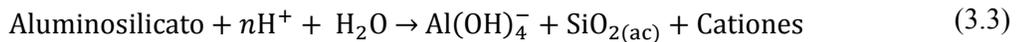


Fig. 3.20. Diagrama de Piper para la clasificación química de las soluciones producidas por los experimentos de interacción agua-roca. (●) experimentos a 23°C; (▲) experimentos a 90 °C; (◆) experimentos a 150°C. Los símbolos rellenos representan los sistemas basalto-agua mientras que los símbolos sin relleno representan los sistemas dacita-agua.

El mineral de mayor abundancia en ambas rocas fue la albita (entre 32-39 %) seguido de anortita (13-23%) y ortoclasas (7-12%). El cuarzo fue identificado en abundancia solamente en los experimentos con dacita. Dichos resultados nos permiten establecer la hipótesis de una reacción dominante llevada a cabo por la disolución entre plagioclasas y feldespatos con ambos tipos de roca. Aunque en los experimentos con dacita la disolución de cuarzo también es favorecida. En trabajos reportados, la hidrólisis de rocas ocurre por la formación de complejos en la superficie por la adsorción de H^+ , OH^- , H_2O , H_3O^+ o ligantes a partir de la solución donde la estructura de enlaces es destruida a través de la descomposición de dichas superficies complejas (Gislason y Eugster, 1987; Chen y Brantley, 1997; Daux *et al.*, 1997; Ganor *et al.*, 2005; Chardon *at al.*, 2006; Fu *et al.*, 2009; Gudbrandsson *et al.*, 2011; Declerq *et al.*, 2013). La ecuación general de hidrólisis de aluminosilicatos está dada por la siguiente ecuación (Sonney y Mountain, 2013):



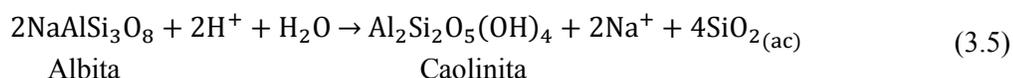
combinada con la precipitación de minerales secundarios y arcillas:



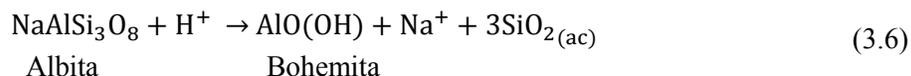
El modelo de comportamiento de reacción de la hidrólisis de feldespatos establece los siguientes puntos (Zhu y Lu, 2009): (1) la disolución de feldespatos primarios es la reacción limitante de velocidad irreversible y la que controla todo el proceso en el sistema; (2) la precipitación de todos los elementos de minerales secundarios es instantáneo; (3) la solución acuosa está en equilibrio (o

subsaturada) con respecto a todos los minerales secundarios en todo tiempo de reacción; (4) la química del fluido obedece la regla de fases la cual establece que un diagrama de actividad de dos dimensiones, a T y P constantes, si tres fases están presentes entonces el fluido debe seguir una línea frontera hasta que una de las fases sólidas no esté presente; y (5) los minerales secundarios se disuelven y precipitan en una secuencia paragénica mientras la química del agua evoluciona. Tomando en consideración estos puntos, en las siguientes secciones se resumen las reacciones y mecanismos de reacción de los principales minerales en los experimentos *W/R*.

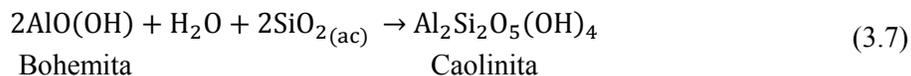
En los primeros meses de reacción la hidrólisis de albita puede ser ilustrada mediante la siguiente reacción (Fu *et al.*, 2009):



así la disolución de albita libera $\text{SiO}_{2(\text{aq})}$ y Na^+ dentro de la solución consumiendo H^+ . En reactores batch la concentración de SiO_2 y Na^+ se incrementa mientras H^+ disminuye como es el caso de los experimentos. Las condiciones relativamente ácidas del agua desionizada ($\text{pH} = 6.00 \pm 0.03$) inició la disolución de albita para generar minerales óxidos como la boehmita (Fig. 3.17) la cual puede ser ilustrada como:



Los cambios subsecuentes en la composición llevarían la solución en el campo de la caolinita debido a que ésta alcanza un estado estable con la sílice (Fig 3.18):

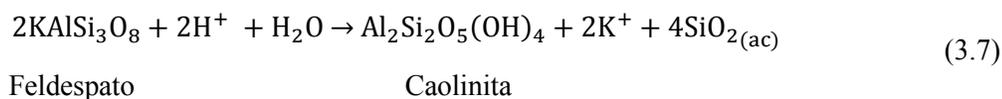


Diferentes trabajos reportados han demostrado que la disolución de albita genera la formación de una capa residual en la superficie del mineral donde se lleva a cabo el intercambio de Na^+ con H^+ y una pequeña liberación de Si y Al a temperaturas menores a los 100 °C (Hellman, 1994; Chen y Brantley, 1997). Mientras la capa se construye, la velocidad de disolución decrece rápidamente hasta alcanzar un estado cuasi-estable. Este estado cuasi-estable se debe a: (1) la velocidad de alteración del feldespato fresco el cual es dependiente de la difusión de los reactantes y productos a

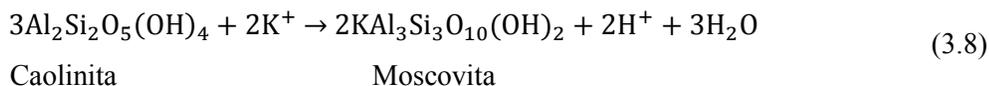
través de la capa y (2) la velocidad de disolución de la capa residual está controlada por una reacción de superficie en la interfase sólido-líquido (Chou y Wollast, 1984).

Las concentraciones de Al en la mayoría de las soluciones permanecieron cerca o por debajo de los límites de detección a través de los experimentos. Este comportamiento puede estar conectado a la formación de una capa alterada (Helgeson, 1971) las cuales se forman por la cristalización de geles aluminosilicatos (Bethke, 2008). En los experimentos el Al está controlado por un mecanismo de una rápida disolución-precipitación y se captura primero en la capa alterada y luego en las fases secundarias.

De forma similar, en los primeros meses de reacción la hidrólisis de feldespatos en fluidos moderadamente ácidos puede ser ilustrado como (Fu *et al.*, 2009):



Así la disolución de feldespato ubica la solución en el campo de los minerales arcillosos (Fig. 3.17 y Fig. 3.18). Caolinita es un mineral secundario dominante durante alteración de rocas volcánicas debido a la reactividad preferencial de albita. Los diagramas de actividad muestran una conversión de caolinita a moscovita sugiriendo la siguiente reacción:



Acorde con las reacciones 3.7 y 3.8 la disolución de feldespatos en fluidos moderadamente ácidos libera sílice y K^+ hacia la solución al consumir H^+ , incrementando el pH, hasta alcanzar el equilibrio entre moscovita-feldespato. Sin embargo, al finalizar el tiempo de reacción en todos los experimentos, dicho equilibrio no fue alcanzado (Fig. 3.17 y Fig.3.18).

En los experimentos a 90 y 150 °C las concentraciones de K^+ y Na^+ en las soluciones formadas tienden a disminuir y aumentar respectivamente al paso del tiempo de reacción. Las soluciones obtenidas de dichos experimentos graficadas en diagramas de actividad mostraron evidencia de un proceso de intercambio de iones que controla la actividad de Na, K y Ca. Sin embargo, sólo se observaron plagioclasas y zeolitas como minerales secundarios sugiriendo que las relaciones de los iones están controladas con valores cercanos a la línea de equilibrio entre albita y feldespato potásico aún cuando el feldespato no pudo ser identificado en los experimentos. Esto indica que la

precipitación de zeolitas remueve potasio de la solución y desplaza la línea de equilibrio entre feldespato potásico y albita generando un estado cuasi-estable en la solución a causa de reacciones de intercambio en la superficie de los minerales en los últimos meses de reacción.

El intercambio iónico entre plagioclasas y feldespatos es un proceso complejo involucrando rompimiento y reconstrucción de enlaces y disolución y precipitación con una discontinuidad en la interfase sólido-líquido (Stoffregen y Cygan, 1990). Algunos autores han reconocido que el complejo que controla la velocidad puede estar formado por reacciones de intercambio que rompen algunos de los enlaces de la estructura, resultando en un disturbio parcial de la estructura del mineral. En estos casos las velocidades de disolución han sido encontrada para depender de la afinidad química y de las concentraciones de Al (Oelkers *et al.*, 1994, Nagy y Lasaga 1993).

3.7 Conclusiones del Capítulo.

Atendiendo los objetivos propuestos en este trabajo de tesis y relacionados con el desarrollo de una nueva metodología geoquimiométrica para la realización de experimentos de interacción agua-roca, los resultados alcanzados en la fase experimental permitieron establecer las siguientes conclusiones:

El reactor Parr[®] 4520 fue instalado y calibrado de forma exitosa fijando las variables de control más importantes para el desarrollo de los experimentos por periodos de tiempo prolongado. Métodos estadísticos avanzados fueron exitosamente aplicados para la calibración del equipo produciendo un intervalo de incertidumbre entre 0.021-0.12 °C.

Las técnicas geoquimiométricas aplicadas generaron con éxito los resultados con la mejor exactitud y precisión en la medición de diferentes parámetros durante la recolecta de muestras iniciales, el tratamiento inicial de las muestras, la preparación y armado de los sistemas experimentales y en los análisis químicos y mineralógicos de los productos.

La interacción de rocas volcánicas (basalto y dacita) con agua desionizada a 23, 90 y 150 °C fue exitosamente evaluada usando reactores batch, un tamaño de grano entre 1000-500 µm, una relación agua/roca de 5:1 y un tiempo de reacción máximo de 24 meses.

Los datos obtenidos de los experimentos *W/R* sugieren que la composición de los fluidos se acercaron a valores de estado estable, sin embargo, la evidencia mineralógica y química indicó que dichas condiciones de estado estable no representan el equilibrio total a pesar de un tiempo de reacción de 24 meses.

Los experimentos de interacción basalto-agua desionizada a 23.8 ± 0.5 °C produjeron fluidos de tipo magnésico bicarbonatado con un pH de 7.03 ± 0.01 al finalizar los 24 meses de reacción. La variación de la concentración de iones en el fluido fue de tendencia parabólica, a partir de las primeras horas de interacción, con una conductividad eléctrica de 23.44 ± 0.07 $\mu\text{S/cm}$. La concentración de Ca en el fluido mostró un rápido incremento durante los primeros tres meses de reacción alcanzando condiciones de estado estable a partir de los 15 meses. El contenido de Na se incrementó de forma asintótica alcanzando condiciones de estado estable a partir de los 18 meses de reacción. La concentración de K en el fluido también se incrementó en los primeros tres meses manteniendo un valor constante de 0.5 ± 0.04 mg/L por 15 meses consecutivos indicando el alcance de un estado metaestable con los minerales de la roca. El contenido de $\text{SiO}_{2(\text{ac})}$ mostró una tendencia cuasi-lineal durante los primeros tres meses de reacción con un acercamiento lento hacia el estado estable y con valores cercanos a la solubilidad de cuarzo.

Los experimentos de interacción dacita-agua desionizada a 23.8 ± 0.5 °C produjeron fluidos de tipo magnésico bicarbonatado con un pH de 7.12 ± 0.01 . Los cambios en la concentración de iones en el fluido mostró la misma tendencia parabólica observada en los experimentos con basalto, sin embargo, la conductividad eléctrica fue mayor al finalizar el experimento (34.28 ± 0.08 $\mu\text{S/cm}$). El contenido de Na_2O y K_2O en la roca disminuyó durante los 24 meses indicando una ganancia de Na y K en el fluido debido a la disolución de los minerales iniciales de albita ($\text{Na}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$) y ortoclasa ($\text{K}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$). La presencia de cuarzo en la dacita produjo altas concentraciones de $\text{SiO}_{2(\text{ac})}$ en el fluido alcanzando valores de solubilidad de cristobalita.

Los experimentos realizados a 90.0 ± 0.2 °C produjeron fluidos sódico bicarbonatados con un pH entre 8.67 ± 0.01 - 8.74 ± 0.01 para basalto y dacita respectivamente. La composición química de los fluidos aumentó con la temperatura y el tiempo de reacción, sin embargo, las tendencias de disolución *semi*-parabólicas fueron las mismas a las obtenidas con 23.8 ± 0.5 °C. La conductividad eléctrica fue de 35.30 ± 0.07 $\mu\text{S/cm}$ para dacita y 59.67 ± 0.09 $\mu\text{S/cm}$ para basalto. La concentración de $\text{SiO}_{2(\text{ac})}$ aumentó en los primeros tres meses de reacción mostrando una tendencia hacia el estado estable de forma relajada alcanzando valores de solubilidad de cuarzo con ambos tipos de roca. Las concentraciones de Na y K aumentaron su concentración de forma asintótica hacia el estado estable durante todo el tiempo de reacción. La transferencia de Ca y Mg en solución fue baja en ambos tipos de roca. Por otra parte, los óxidos de Al_2O_3 incrementaron su concentración en las rocas indicando que el Al disuelto formó parte de las fases secundarias formadas al término del tiempo de reacción.

Los experimentos de interacción basalto-agua desionizada a 150.4 ± 2.3 °C formaron fluidos sódico bicarbonatado con un pH de 7.35 ± 0.01 . La composición química del fluido se incrementó en función de la temperatura y del tiempo de reacción. El comportamiento de los elementos en solución no fue afectado por el tipo de muestreo. Los valores más altos de pH fueron obtenidos con el muestreo in situ. El muestreo quench liberó iones H^+ al disminuir la temperatura produciendo un reajuste de especies disueltas que aumentaron por 9 unidades el valor de la conductividad eléctrica al finalizar el tercer mes de interacción indicando un posible reequilibrio. El $SiO_{2(ac)}$ mostró un incremento cuasi-lineal en los primeros dos meses de reacción acercándose al estado estable a partir del tercer mes con ambos tipos de muestreo. Este resultado produjo valores cercanos a la solubilidad de cuarzo. El contenido de Na en el fluido reflejó un aumento de forma asintótica en función del tiempo de reacción con ambos tipos de muestreo. La concentración de K aumentó rápidamente durante el primer mes de reacción mostrando un decremento en su concentración de forma relajada durante los dos meses siguientes. El contenido de Al en el fluido aumentó en el primer mes de reacción y después de tres meses dicha concentración disminuyó de forma relajada indicando la precipitación de fases aluminosilicatos.

La reacción dominante en la interacción de rocas volcánicas con agua desionizada fue la disolución de plagioclasas y feldespatos. La hidrólisis de albita liberó $SiO_{2(ac)}$, Na^+ y Ca^{++} consumiendo H^+ produciendo minerales óxidos durante los primeros tres meses de reacción. La disolución de feldespatos en agua moderadamente ácida liberó sílice y K^+ dentro de la solución al consumir H^+ , incrementando el pH hasta alcanzar condiciones de estado *cuasi*-estable.

La evidencia experimental confirmó la formación de una capa residual en la superficie de la roca donde se llevó a cabo el intercambio entre Na^+ , K^+ y H^+ al inicio de la reacción. Al paso del tiempo el fluido saturado con sílice probablemente generó la formación de minerales arcillosos debido a las bajas concentraciones de Al durante el acercamiento al estado estable (es decir, la velocidad de disolución de albita y feldespato decrece mientras la capa se construye por reacciones de superficie en la interfase sólido-líquido).

La cristobalita se formó debido a los grados de sobresaturación ocurrida en los primeros tres meses de reacción como consecuencia de la rápida disolución de las micropartículas y de las superficies afectadas como resultados del muestreo, trituración, cribado y preparación de las muestras.

En general los experimentos realizados con rocas volcánicas mostraron una reacción progresiva con tendencia cuasi-lineal y paralela a la línea de equilibrio entre feldespatos y plagioclasas en el diagrama de actividad Na^+/H^+ vs K^+/H^+ mientras que al aumentar la temperatura los datos se acercaron más a la línea de equilibrio. Al paso del tiempo de reacción en los experimentos a 90 y 150 °C las concentraciones de K^+ y Na^+ de las soluciones formadas disminuyeron y aumentaron respectivamente. Las soluciones obtenidas de dichos experimentos graficadas en diagramas de actividad generaron evidencia de un proceso de intercambio de iones que controló la actividad de Na y K. Sin embargo, los estudios SEM/EDX generaron evidencia de la posible formación de zeolitas como minerales secundarios sugiriendo que las relaciones de los iones estuvieron controladas con valores cercanos a la línea de equilibrio entre albita y feldespato potásico aún cuando el feldespato no pudo ser identificado en los experimentos.

La precipitación de zeolitas removió potasio de la solución y desplazó la línea de equilibrio entre feldespato potásico y albita generando un estado cuasi-estable en la solución a causa de reacciones de intercambio iónico en la capa formada sobre los minerales en los últimos meses de reacción.

CAPÍTULO 4

Nueva metodología geoquimiométrica para predecir la composición química y el tiempo de reacción en experimentos agua-roca bajo condiciones de estado cuasi-estable

4.1 Introducción.

Como se discutió en los capítulos 2 y 3 las principales variables que controlan la interacción agua-roca en laboratorio incluyen: (i) la temperatura, (ii) el área de superficie, (iii) la composición química y mineralógica inicial de los reactivos, (iv) la relación agua-roca y (v) el tiempo de reacción. Estas variables afectan el proceso de disolución y precipitación de minerales el cual se manifiesta en un estado cuasi-estable de las composiciones químicas del fluido a través del tiempo. En general se necesitan tiempos de reacción muy largos para alcanzar condiciones de estado cuasi-estable en experimentos a baja y mediana temperatura, sin embargo ninguna metodología ha sido propuesta hasta ahora para predecir el tiempo óptimo de reacción en el diseño de experimentos agua-roca. Los problemas de costos de operación y de reproducibilidad en dichos experimentos podrían resolverse al conocer el tiempo necesario para lograr condiciones de estado cuasi-estable si el tiempo de reacción se determina con alta precisión y exactitud.

El objetivo de este capítulo es el desarrollo y la descripción de una nueva metodología geoquimiométrica para predecir el tiempo de reacción y la concentración final más probable en experimentos agua-roca bajo condiciones de estado cuasi-estable. Dicha metodología está basada en modelos matemáticos-estadísticos. La concentración final de productos es evaluada a través de la estimación de $\log(Na/K)$ junto con la aplicación de geotermómetros de Na-K debidamente seleccionados. El tiempo de reacción esperado es evaluado asumiendo que la reacción entre feldespatos alcalinos es la más representativa en los experimentos. El procedimiento de validación, la evaluación de exactitud y su aplicación en nuevos datos experimentales también son descritos en el capítulo. Los resultados obtenidos del capítulo fueron sometidos en una revista internacional para su posible publicación:

Perez-Zarate D., Santoyo E., Guevara M., Torres-Alvarado I.S.[†], Peiffer L., and Martínez-Frías J. (2014). Water/rock experiments and geochemometrics modelling for the study of alkali-feldspars dissolution: Implications on the Na-K geothermal geothermometry. *Applied Thermal Engineering Journal* (submitted).

4.2 Desarrollo numérico.

4.2.1 Metodología general.

Un esquema de la metodología desarrollada se muestra en la Fig. 4.1. Este diagrama describe el procedimiento y las variables experimentales para estudiar el comportamiento cinético de los experimentos de interacción agua-roca mediante el monitoreo de las variables de composición química del Na , K así como del tiempo de reacción (θ).

El objetivo de la metodología es desarrollar un nuevo procedimiento geoquimiométrico que permita determinar el tiempo de reacción necesario, con alto grado de precisión y exactitud, para alcanzar condiciones de estado cuasi-estable en experimentos agua-roca aplicando geotermómetros de Na-K. La metodología incluyó la realización de las siguientes actividades:

- (i) Creación de una base de datos con información de estudios de disolución de rocas en laboratorio bajo condiciones hidrotermales. La base de datos fue elaborada con las composiciones químicas de fluidos provenientes de experimentos reportados en literatura internacional.
- (ii) Desarrollo de nuevos métodos para la estimación del tiempo de reacción bajo condiciones de estado cuasi-estable. Se evaluaron dos diferentes métodos para la determinación del tiempo de reacción: (1) el método polinomial racional (*MPR*); y (2) el método por transformación logarítmica (*MTL*).
- (iii) Realización de nuevos experimentos agua-roca por tiempos prolongados. Muestras de rocas volcánicas (basalto y dacita) fueron colocadas en reactores batch con agua desionizada a 90 y 150 °C, con una relación agua/roca de 5:1. Las muestras fueron analizadas antes y después de cada experimento por un periodo de 24 meses. La información experimental generada fue optimizada utilizando herramientas estadísticas sofisticadas para reproducir el comportamiento cinético de la disolución de elementos químicos con alta precisión y exactitud. El diseño y metodología experimental se presenta en el capítulo 3.
- (iv) Estimación del tiempo de reacción requerido para alcanzar condiciones de estado cuasi-estable en los experimentos. La metodología desarrollada fue aplicada en los nuevos datos experimentales obtenidos en este trabajo de tesis para predecir la concentración final más probable de productos y el tiempo de reacción esperado ($\theta \rightarrow \infty$).

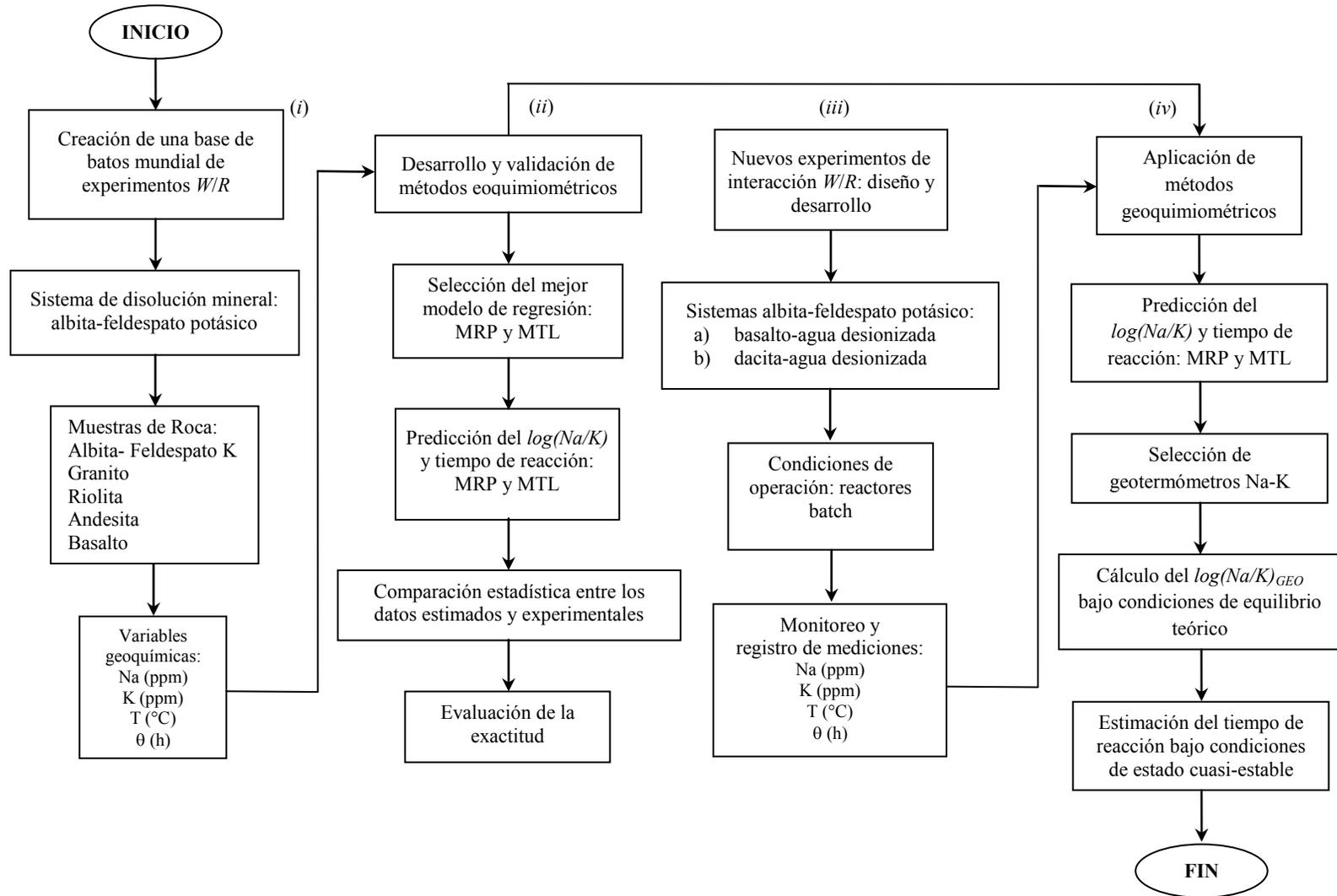


Fig. 4.1. Metodología general desarrollada para la estimación del tiempo de reacción (θ) requerido para alcanzar condiciones de estado *cuasi-estable* en experimentos de interacción agua-roca.

4.2.2 Creación de una base de datos mundial.

Una base de trabajo fue compilada a partir de publicaciones en revistas internacionales y reportes técnicos de experimentos W/R bajo condiciones hidrotermales. Las series de datos compiladas provienen de cinco experimentos W/R reportados en literatura. Detalles del procedimiento experimental y métodos usados en los experimentos seleccionados fueron discutidos en el capítulo 2 y pueden ser obtenidos de su publicación original. La serie de datos fue elaborada con las composiciones químicas del fluido, principalmente Na y K , y el tiempo de reacción (θ) reportados de los experimentos W/R . Los datos seleccionados mostraron un incremento asintótico en términos de $\log(Na/K)$ en función del tiempo de reacción (θ) para lograr condiciones de estado *cuasi*-estable debido a la disolución de feldespatos alcalinos (proceso más representativo en todos los experimentos seleccionados). Las series de datos fueron seleccionados de los siguientes experimentos:

- (1) Interacción entre andesita y una solución diluida de NaCl (Dickson y Potter, 1982). Dos experimentos fueron realizados con soluciones de 0.1% NaCl (v/v) en equipos Dickson a 200 °C, 500 bars y un tamaño de partícula $< 100 \mu\text{m}$. El primer experimento fue realizado con una relación W/R de 10:1 por 740 h y se reportaron 5 mediciones de la composición del fluido. El segundo experimento fue realizado con una relación W/R de 50:1 por 1375 h registrando 7 mediciones de la concentración de Na y K del fluido. Acorde a los autores, las soluciones reaccionaron rápidamente con la roca y las condiciones de estado estable fue alcanzada en pocos días.
- (2) Experimento granodiorita-agua ($n=5$ mediciones de la concentración Na/K , Charles y Bayhurts, 1983). Una granodiorita fue disuelta en agua destilada por 60 días a 310 °C, 333 bares dentro de un reactor de flujo continuo con una velocidad de flujo de $3 \text{ cm}^3/\text{min}$. Acorde a los autores la mayor fase identificada de la roca fue plagioclasa (38%), Cuarzo (25 %) y Feldespato potásico (15%). El potasio mostró la mayor disolución seguido por el sodio y el calcio. La concentración de estos elementos en la solución alcanzaron condiciones de estado estable después de 14 días, sin embargo también hubo precipitación de fases secundarias.
- (3) Interacción de un granito con agua destilada (Savage, 1986). El granito se hizo reaccionar con agua en celdas de oro con un equipo hidrotermal a 100 °C y 500 bares por 203 días. La roca fue triturada para obtener un tamaño de partícula entre 20-30 μm , el área de superficie fue de $1.9 \text{ m}^2/\text{g}$ y la relación agua-roca inicial fue de 10:1. Los autores realizaron 5 mediciones de la

concentración Na y K durante todo el tiempo de reacción. Los componentes químicos cambiaron el pH de la solución debido a la disolución de cuarzo, muscovita, feldespato potásico y calcita. La fase final del fluido fue subsaturada con aluminosilicatos de Na . Las concentraciones de Na y K alcanzaron condiciones de estado *cuasi* estable en el fluido después de 10 días.

- (4) Interacción entre granito y agua salobre (Savage *et al.*, 1993). Dos experimentos fueron realizados con granito y una salmuera a 200 °C y 500 bares. El primer experimento fue realizado con una relación agua-roca de 2:1, un área superficial de 27.7 m²/g y un tiempo de 1459 h. El segundo experimento fue realizado con una relación agua-roca de 10:1, un área superficial de 5.68 m²/g y por un periodo de 1150 h. En ambos experimentos se realizaron 8 mediciones de la concentración Na y K del fluido. Acorde a los autores, los cambios de concentración del Na en el fluido reveló la disolución de plagioclasa y feldespatos caracterizada por un rápido aumento de Na en la fase fluida con un acercamiento asintótico.
- (5) Interacción de una roca arenisca con un fluido hidrotermal (Sonney y Mountain, 2013). Una roca arenisca se hizo reaccionar con una salmuera de reinyección proveniente de una estación eléctrica en *Wairakei*, Nueva Zelanda, a 203 °C y 34.6 bares por 1,000 h dentro de un reactor de flujo continuo de alta temperatura. La solución es un fluido de tipo Na-K-Cl. La roca fue triturada para obtener un tamaño de partícula entre 1-2 mm utilizando una relación agua-roca de 0.6. Se reportaron 25 mediciones de la composición del fluido. Acorde a los autores, el fluido composicionalmente se localizó cerca de la línea del equilibrio entre albita y feldespato potásico observado en diagramas de actividad.

4.2.3 Desarrollo de nuevos métodos geoquimiométricos.

Dos métodos geoquimiométricos fueron exitosamente desarrollados para la predicción del tiempo de reacción necesario y lograr condiciones de estado *cuasi*-estable en experimentos W/R . El desarrollo de dichos métodos se muestra en la Figura 4.2. Este diagrama describe el procedimiento numérico y las variables experimentales usadas para el estudio del comportamiento cinético de los experimentos W/R mediante el monitoreo de las variables de Na , K y θ . Acorde a este diagrama, el proceso numérico incluyó las siguientes actividades importantes:

- (1) Evaluación del comportamiento cinético entre $\log(Na/K)$ y el tiempo de reacción (θ). El incremento asintótico del $\log(Na/K)$ en función del tiempo (θ) para alcanzar condiciones de estado *cuasi*-estable fue confirmado.
- (2) Desarrollo de métodos geoquimiométricos. Se desarrollaron y aplicaron exitosamente dos métodos geoquimiométricos en los experimentos *W/R* seleccionados. Estos métodos incluyeron funciones polinomiales racionales (*MRP*) y transformaciones logarítmicas naturales (*MTL*).
- (3) Aplicación del método racional polinomial. Diferentes funciones polinomiales racionales fueron evaluadas para generar el mejor ajuste de los datos experimentales usando coeficientes de Padé.
- (4) Aplicación del método por transformación logarítmica. Diferentes regresiones lineales y polinomiales fueron evaluadas para obtener el mejor ajuste de los datos experimentales usando transformaciones logarítmicas de la variable independiente (θ).
- (5) Evaluación de la exactitud. Ecuaciones de geotermómetros de Na-K fueron usadas para estimar el valor teórico del $\log(Na/K)_{GEO}$ bajo condiciones hipotéticas de equilibrio. Posteriormente la evaluación de exactitud se realizó entre los resultados inferidos a partir de los geotermómetros Na-K con los valores obtenidos con los métodos geoquimiométricos de aplicados.

4.2.3.1 Evaluación de la cinética entre $\log(Na/K)$ y el tiempo de reacción.

La base de datos compilada con información de experimentos *W/R* fue utilizada como datos de entrada durante el proceso numérico. Dicha base de datos fue elaborada con trabajos revisados y reportados en literatura internacional. El comportamiento de las concentraciones $\log(Na/K)$ mostraron una fase inicial de disolución rápida de los minerales feldespatos que está acompañada por un acercamiento lento al estado *cuasi*-estable.

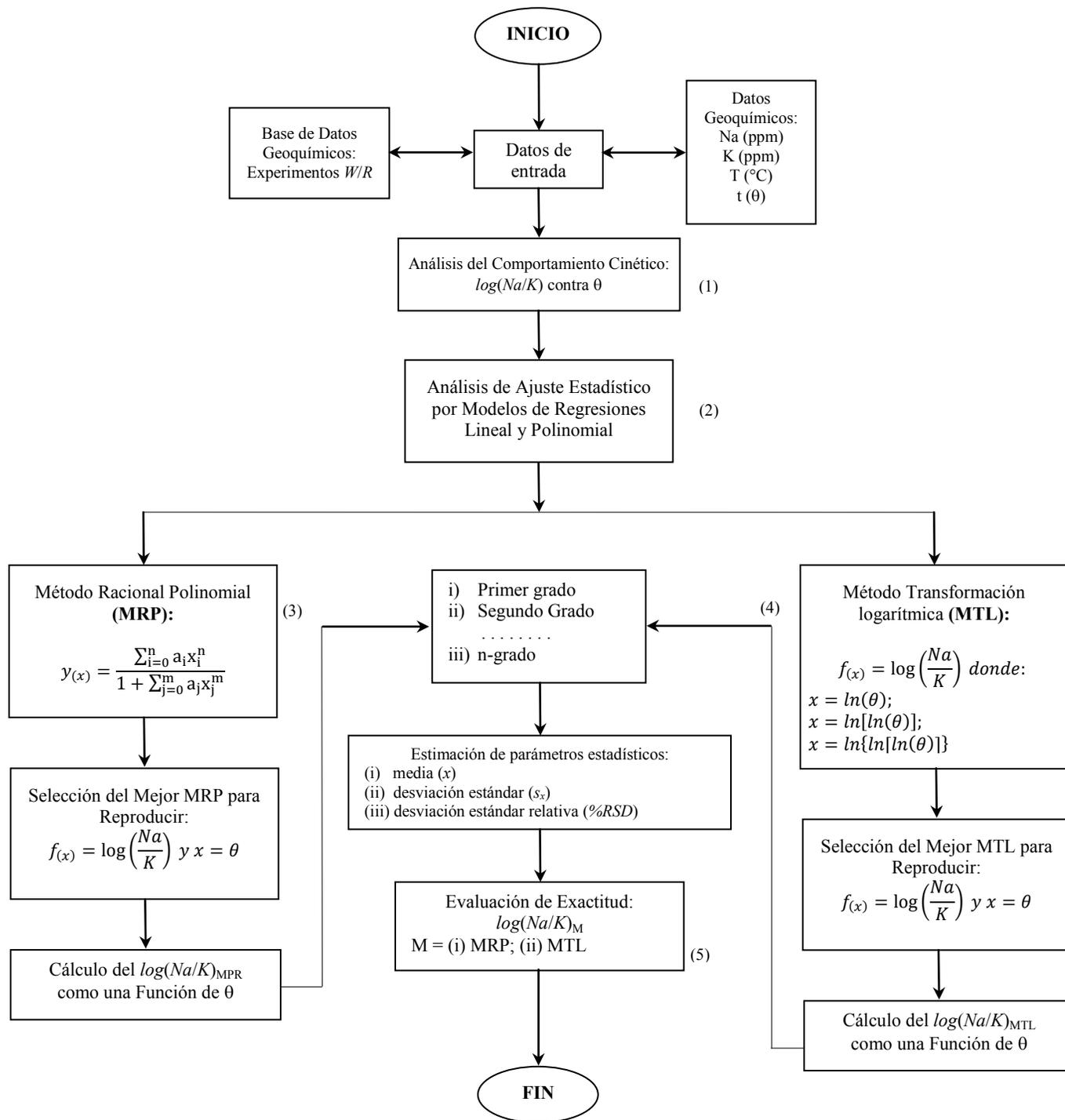


Fig. 4.2. Diagrama de flujo utilizado durante el desarrollo de los nuevos métodos geoquimiométricos para la estimación del tiempo de reacción en experimentos de interacción agua-roca.

4.2.3.2 Método racional polinomial.

Esté método ha sido utilizado de forma reciente para la estimación de temperaturas de fondo en sistemas geotérmicos (Wong-Loya *et al.*, 2012). El método racional polinomial (*MRP*) está basado en las aproximaciones de Padé y está definido en la determinación de sus coeficientes p_n y q_m :

$$f(x) = \frac{p_0 + p_1x + p_2x^2 + \dots + p_nx^n}{1 + q_0x + q_1x^2 + \dots + q_mx^m}$$

donde los coeficiente p_n y q_m pueden tener distintas especificaciones y ser evaluados por diferentes métodos numéricos. Sin embargo las aproximaciones más exactas para la función $f(x)$ son aquellas con $m=n$ o $m=n-1$ (Cohen, 2011). La principal condición para extrapolar la función cuando x tiende a infinito está definido por los últimos coeficientes p y q con el máximo grado del polinomio m y n , lo cual puede reducir la ecuación anterior a:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} f(x) = \frac{p_n x^n}{q_m x^m}$$

En este trabajo de investigación se propone una nueva aplicación del método *MRP* para simular de forma precisa los datos provenientes de experimentos *W/R* para predecir la composición del fluido en términos del $f(x) = \log(Na/K)_{MRP}$ bajo condiciones de estado estable (el tiempo de reacción es muy grande, $\theta \rightarrow \infty$). El desarrollo y aplicación del método racional polinomial incluyeron las siguientes actividades importantes:

- 1) Generación de pares de datos. Todos los datos provenientes de los experimentos debidamente seleccionados fueron graficados en términos de $\log(Na/K)$ contra el tiempo de reacción (θ). La gráfica resultante mostró un acercamiento asintótico a un estado *cuasi*-estable.
- 2) Determinación del grado de los polinomios de Padé. Se trabajó con diferentes combinaciones de datos para cada experimento en función al número total de datos registrados (Wong-Loya *et al.*, 2012), es decir, se requieren como mínimo 3 pares de datos para generar polinomios de primer orden, 5 pares de datos para obtener polinomios de segundo orden y 7 pares de datos para obtener polinomios de tercer orden. En este trabajo se aplicaron polinomios de primero y segundo orden.
- 3) Determinación de los coeficientes de Pade. En este paso se generaron matrices de 3 x 3 para polinomios de primer orden y matrices de 5 x 5 para los polinomios de segundo orden. Estos cálculos se hicieron utilizando el programa Matemática®.

- 4) Estimación de $\log(Na/K)_{MRP}$. Las ecuaciones obtenidas fueron evaluadas con los datos originales mediante el cálculo de la suma de cuadrados $NRSS$:

$$NRSS = \sum_{i=1} \left(\frac{y_i - \hat{y}_i}{y_i} \right)^2$$

donde \hat{y}_i representa el dato calculado mediante la ecuación racional polinomial $\log(Na/K)_{MRP}$ y y_i representa el dato $\log(Na/K)$ registrado del experimento. Las tres ecuaciones con los valores más bajos de $NRSS$ fueron entonces seleccionadas. El $\log(Na/K)_{MRP}$ fue estimado cuando el $\theta \rightarrow \infty$ dividiendo los coeficientes de Padé con el máximo grado de la ecuación ($m = n$):

$$\lim_{x \rightarrow \infty} f(x) = \frac{p_n}{q_m}$$

- 5) Cálculo de parámetros estadísticos. Con las tres mejores ecuaciones MRP seleccionadas se calcularon la media, desviación estándar y la desviación estándar relativa de $\log(Na/K)_{MRP}$.
- 6) Estimación del tiempo de reacción. La ecuación MRP con el valor más bajo de $NRSS$ fue seleccionada para calcular el tiempo de reacción infinito resolviendo la ecuación MRP con el valor estimado de $\log(Na/K)_{MRP}$.

4.2.3.3 Método por transformación logarítmica.

El método por transformación logarítmica (MTL) se fundamenta en la transformación de la variable dependiente por una transformación logarítmica cuando el patrón de los datos presenta una tendencia asintótica. Este método ha sido aplicado exitosamente en la obtención de valores críticos para pruebas de discordancia donde la distribución de los datos presenta un patrón asintótico (Verma y Quiroz-Ruiz, 2008); para la obtención de valores críticos en pruebas de discordancia F-t-student logrando la interpolación de datos mediante simulación numérica y proponiendo el uso de la doble y triple transformación logarítmica en los polinomios de ajuste (Verma, 2009) y para la estimación de la temperatura estabilizada de formación (TEF) en pozos geotérmicos y permafrost (Espinoza-Ojeda *et al.*, 2011). El procedimiento para el desarrollo y la aplicación del método se describe a continuación:

- 1) Elaboración de una base de datos. La base de datos contiene información de diferentes experimentos W/R cuya concentración de Na y K mostró un acercamiento al estado *cuasi*-estable. Todos los datos debidamente seleccionados fueron graficados en términos de $\log(Na/K)$ contra el tiempo de reacción (θ). La gráfica resultante mostró un acercamiento asintótico a un estado *cuasi*-estable.

- 2) Transformación logarítmica natural (T): Los valores del tiempo de reacción reportados por cada experimento fueron transformados usando logaritmos naturales. Durante este proceso tres transformaciones fueron realizadas para investigar si cada transformación logarítmica podría mejorar el modelo de regresión: $T_1: x=\ln(\theta)$; $T_2: x=\ln[\ln(\theta)]$; $T_3: x=\ln\{\ln[\ln(\theta)]\}$. Estas transformaciones logarítmica fueron aplicables para el ajuste de pares de datos provenientes de experimentos *W/R*.
- 3) Aplicación del criterio de aplicabilidad. Con la serie de pares de datos se estimó el máximo orden de la regresión usando un criterio de aplicabilidad (Espinoza-Ojeda *et al.*, 2011): $n \geq 2m + 1$. Este criterio permitió la selección del máximo orden de la ecuación, es decir, es necesario 3 pares de datos (n) como mínimo para generar ecuaciones de primer orden; 5 pares de datos para obtener ecuaciones de segundo orden, 7 pares de datos para obtener ecuaciones de tercer orden, 9 pares de datos para obtener ecuaciones de cuarto orden, etc.
- 4) Procesamiento de datos. Los coeficientes de regresión fueron calculados con el programa STATISTICA[®] para cada una de las tres transformaciones logarítmicas (T_1 , T_2 , y T_3). Se estimaron los siguientes parámetros estadísticos para la selección del mejor ajuste de los datos: el coeficiente de determinación (R^2), la suma de residuales normalizados ($RSSn$) y el porcentaje de desviación del ajuste: ($\%DEV$). Los estadístico $RSSn$ y $\%DEV$ fueron calculados mediante las siguientes ecuaciones:

$$RSSn = \frac{\sum_{i=0}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n} ; \%DEV = \sum_{i=0}^n \left[\frac{(y_i - \hat{y}_i)}{y_i} \times 100 \right]$$

donde y_i es el dato reportado del experimento y \hat{y}_i es el valor generado por el modelo de transformación logarítmica. Las regresiones que presentaban los valores más altos de R^2 y los valores más bajos en $RSSn$ y $\%DEV$ fueron elegidos como los mejores ajustes.

- 5) Estimación de $\log(Na/K)_{MTL}$. Los modelos de regresión seleccionados fueron usados para la estimación de los valores de $\log(Na/K)_{MTL}$ utilizando una extrapolación por diferencias absolutas (Espinoza-Ojeda *et al.*, 2011). En esta actividad el último dato de $\log(Na/K)_{MTL}$ reportado fue extrapolado aumentando el tiempo de reacción (θ) cada hora utilizando los modelos de regresión seleccionados. El resultado se comparó con el valor anterior calculando la diferencia dimensional absoluta ($\Delta\rho =$ valor anterior $-$ último valor estimado). Para esto se

hizo una rutina en el programa FORTRAN® para obtener las estimaciones finales de $\log(Na/K)_{MTL}$ y el tiempo de reacción final (θ) fijando un valor de $\Delta\rho=10^{-10}$.

4.2.4 Validación de los métodos.

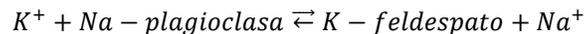
Los experimentos con más de 5 datos fueron seleccionados para la validación de los métodos *MRP* y *MTL*. El último par de datos de la serie fue elegido como desconocido (este dato representó el valor esperado bajo condiciones de estado *cuasi*-estable y no fue considerado en los cálculos durante la aplicación de los métodos); la exactitud fue estimada al comparar el desconocido con el obtenido aplicando los dos métodos de ajuste mediante la siguiente ecuación:

$$\%DEV = \frac{y_m - y_p}{y_m} \times 100$$

donde y_m es el valor $\log(Na/K)$ registrado en el experimento y y_p es el valor $\log(Na/K)$ estimado por ambos métodos de ajuste.

4.3 Predicción de la composición química del fluido bajo condiciones teóricas de equilibrio mediante geotermómetros de Na-K.

Los geotermómetros de Na-K emplean relaciones de iones en vez de concentraciones de una simple especie química con lo cual no se ven afectados por la pérdida de vapor o disolución con agua relativamente pura (Pope *et al.*, 1987; Arnórsson, 2000). La variación del sodio y potasio en el fluido depende del intercambio iónico de estos elementos entre un equilibrio termodinámico coexistiendo entre feldespatos alcalinos bajo condiciones geotérmicas, acorde a la siguiente reacción (Nicholson, 1993; Alekseyev, 1997):



donde la constante de equilibrio (K_{eq}) está dada en términos de la actividades termodinámicas:

$$K_{eq} = \frac{a_{K-feldspar} a_{Na^+}}{a_{Na-plagioclase} a_{K^+}}$$

si los minerales están en fase pura entonces la constante de equilibrio termodinámico de estos iones puede estimarse como:

$$K_{eq} \approx \frac{a_{Na^+}}{a_{K^+}}$$

donde a_i es la actividad de las especie i disuelta. Sin embargo, la constante verdadera de equilibrio no puede ser evaluada con exactitud en sistemas naturales debido a la gran incertidumbre de las

actividades en rocas naturales. La aproximación de la constante de equilibrio es entonces igual a las relaciones en concentración de Na y K donde la dependencia del $\log K_{Na/K}$ puede ser aproximada por la ecuación de Van't Hoff:

$$\log K_{eq} = - \frac{\Delta H^0}{2.303RT}$$

En esta ecuación ΔH^0 es la entalpía estándar de la reacción a la temperatura absoluta T (K) y R es la constante universal de los gases. Esta ecuación indica una relación lineal entre $\log K_{Na/K}$ y $1/T$, si ΔH^0 se mantiene constante sobre un rango de temperatura de 0-300 °C (Fournier, 1979). Sin embargo la ecuación de Van't Hoff es justificable solamente para propósitos geotermométricos debido a que no se puede justificar su uso en un amplio rango de temperaturas para evaluar datos termodinámicos (Arnórsson, 1983). Con las consideraciones expuestas hasta ahora, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\log \left(\frac{a_{Na^+}}{a_{K^+}} \right) = - \frac{\Delta H^0}{2.303RT}$$

la relación de actividades a_{Na^+}/a_{K^+} puede ser aproximadas por la relación de las concentraciones y resolver la ecuación para una temperatura dada (T en °C). Bajo esta suposición se obtiene la ecuación clásica de los geotermómetros Na-K:

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

donde los coeficientes a y b son inferidos a partir de regresiones lineales entre $\log K_{eq}$ and $1/T$.

En general los geotermómetros Na-K son aptos para reservorios con temperaturas en un rango de 180-350°C pero están limitados para bajas temperatura notablemente <120 °C (Nicholson, 1993). Dichas ecuaciones han sido mejoradas en los últimos 30 años para producir calibraciones más precisas las cuales han sido cuantificadas por algunos autores (Verma y Santoyo, 1997; Díaz-González *et al.*, 2008; Verma y Díaz-González, 2012).

En conclusión los geotermómetros Na-K asumen que las concentraciones de Na y K coexisten en equilibrio termodinámico y de intercambio iónico con feldespatos alcalinos. En base a esto diferentes geotermómetros de Na-K (Tabla 4.1) fueron aplicados para predecir la composición química más probable bajo condiciones teóricas de equilibrio ($\log(Na/K)_{GEO}$) en las series de datos de los experimentos *W/R*.

Tabla 4.1. Geotermómetros de Na-K usados para el cálculo del $\log(Na/K)_{GEO}$ mediante la composición del fluido de los experimentos *W/R* seleccionados.

Ecuación del geotermómetro (T, °C)	Rango de Temperatura (°C)	Abreviación	Referencia
{777/[log(Na/K)+0.7]}-273.15	--	FT73	Fournier y Truesdell (1973)
{1217/[log(Na/K)+1.483]}-273.15	>150	F79	Fournier (1979)
{1390/[log(Na/K)+1.75]}-273.15	>180	G88	Giggenbach (1988)
{1289(±76)/[log(Na/K)+1.615(±0.179)]}-273.15	80 to 350	VS97	Verma y Santoyo (1997)
733.6-			
770.551[log(Na _m /K _m)]+378.189[log(Na _m /K _m)] ² - 95.753 [log(Na _m /K _m)] ³ +9.544 [log(Na _m /K _m)] ⁴	0 to 350	A00*	Arnórsson (2000)
{876.3(±26.26)/[log(Na/K)+0.8775(0.0508)]}- 273.15	100 to 350	SDG10	Santoyo y Díaz-González (2010)

Concentraciones de cationes en mg/L; *Concentraciones en unidades molales

El error estándar relativo (*%RSE*) fue evaluado entre el valor calculado por los métodos geoquimiométricos ($\log(Na/K)_{CAL}$) y el valor obtenido mediante los geotermómetros de Na-K ($\log(Na/K)_{GEO}$) mediante la siguiente ecuación:

$$\%RSE = \frac{\log\left(\frac{Na}{K}\right)_{GEO} - \log\left(\frac{Na}{K}\right)_{CAL}}{\log\left(\frac{Na}{K}\right)_{GEO}} \times 100$$

Los geotermómetros de Na-K que generaron el valor más bajo de *%RSE* fueron seleccionados para estimar el valor más probable de la concentración del fluido bajo condiciones de equilibrio hipotéticas ($\log(Na/K)_{GEO}$).

4.4 Estimación del tiempo de reacción en experimentos agua-roca.

Los valores obtenidos de $\log(Na/K)_M$ por ambos métodos geoquimiométricos fueron utilizados para estimar el tiempo de reacción (θ) necesario para alcanzar condiciones de estado cuasi-estable en los cinco experimentos W/R estudiados. La estimación de θ se hizo resolviendo las ecuaciones lineales y polinomiales para la obtención de las raíces correspondientes en cada método.

Los métodos geoquimiométricos fueron aplicados en nuevas series de datos provenientes de experimentos de interacción entre rocas volcánicas y agua desionizada a baja y mediana temperatura (ver capítulo 3) para predecir la concentración final más probable del fluido (en términos de $\log(Na/K)$) y el tiempo de reacción necesario para lograr condiciones de estado *cuasi-estable* ($\theta \rightarrow \infty$). Los valores obtenidos de θ se muestran en la sección de resultados.

4.5 Resultados y discusión.

4.5.1 Análisis del comportamiento cinético de los experimentos seleccionados.

Las series de datos mostrando el comportamiento cinético entre el $\log(Na/K)$ y el tiempo de reacción (θ) se muestran en la Fig. 4.3. Como puede observarse en las gráficas la evolución del $\log(Na/K)$, en la mayoría de los datos, sugiere un comportamiento asintótico con una tendencia hacia las condiciones de un estado cuasi-estable a pesar de las diferentes variables experimentales usadas por los autores (p.ej. temperatura y relación agua/roca). Dicho comportamiento refleja la disolución de feldespatos alcalinos provocando un acercamiento lento hacia el estado estable (Fu *et al.*, 2009; Zhu y Lu, 2009). De estos resultados podemos considerar que en experimentos cortos (< 200 h) no se alcanzan condiciones de estado estable y periodos de tiempos largos son necesarios para lograr dichas condiciones. La estimación del tiempo de reacción para alcanzar condiciones de estado estable podría optimizar los costos de operación y los problemas de reproducibilidad en el desarrollo de los experimentos.

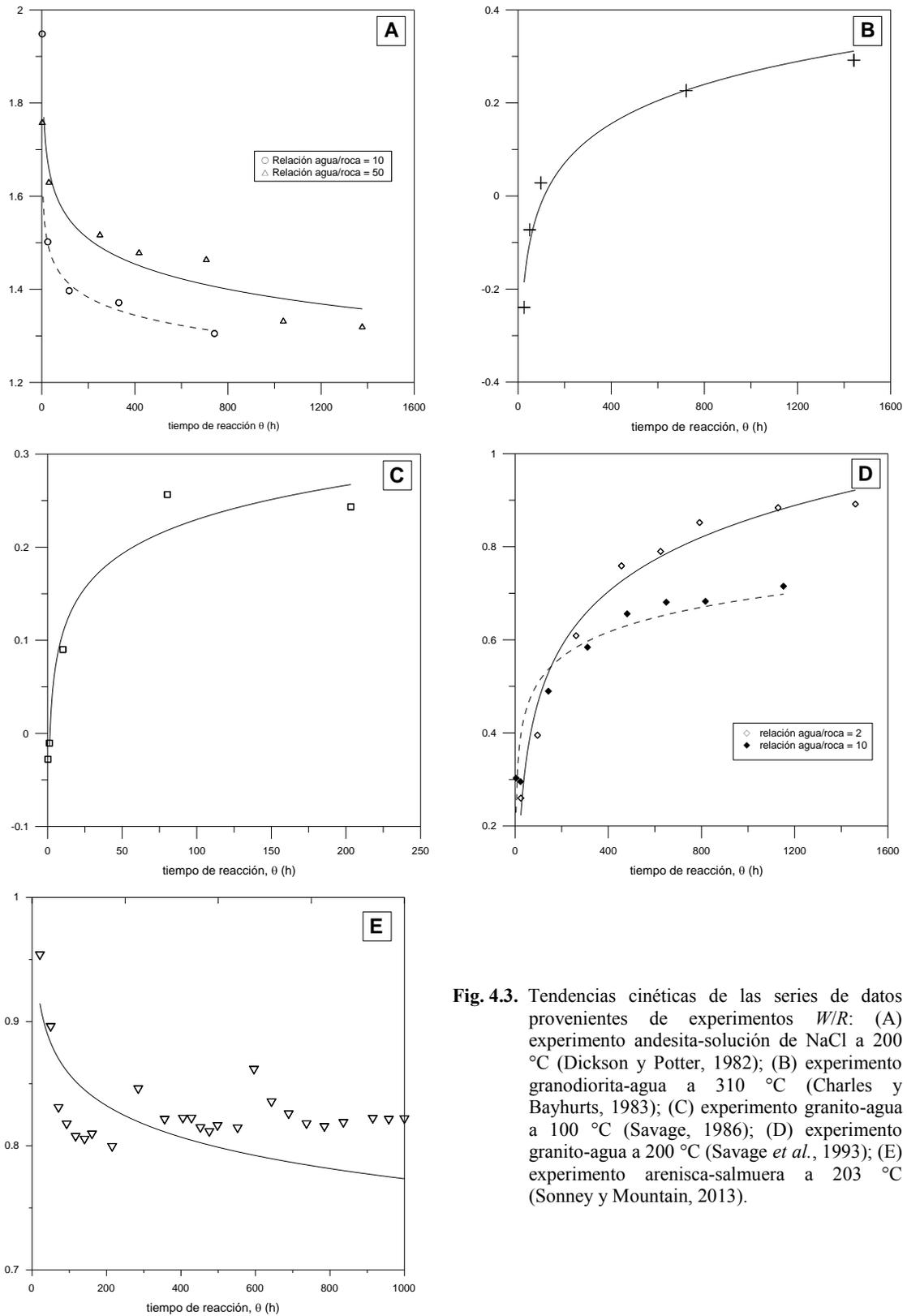


Fig. 4.3. Tendencias cinéticas de las series de datos provenientes de experimentos *W/R*: (A) experimento andesita-solución de NaCl a 200 °C (Dickson y Potter, 1982); (B) experimento granodiorita-agua a 310 °C (Charles y Bayhurts, 1983); (C) experimento granito-agua a 100 °C (Savage, 1986); (D) experimento granito-agua a 200 °C (Savage *et al.*, 1993); (E) experimento arenisca-salmuera a 203 °C (Sonney y Mountain, 2013).

4.5.2 Métodos geoquimiométricos desarrollados.

Las series de datos experimentales en términos del $\log(Na/K)$ en función del tiempo de reacción (θ) fueron ajustados de forma óptima utilizando ambos métodos geoquimiométricos (Fig. 4.4). Las Tabla 4.2 y Tabla 4.3 muestran los principales resultados obtenidos por los métodos *MRP* y *MTL* respectivamente, los cuales fueron aplicados en las series de datos generados por los experimentos consultados. Los resultados obtenidos están acompañados con sus parámetros estadísticos de tendencia central y de dispersión.

El método *MRP* generó los resultados con la más alta precisión ($\%RSD$ entre 0.2 y 8) en comparación con el método *MTL* ($\%RSD$ entre 0.6 y 25) y produjo las mejores predicciones con un error entre 0.01 y 13%. Estos resultados se justifican con las ecuaciones de ajuste las cuales mostraron valores bajos en *NRSS*. La suma de cuadrados es baja cuando el orden de la ecuación se incrementa (experimentos 5 y 7 de Tabla 4.2). Por otro lado, el uso del criterio de aplicabilidad con el método *MTL* permitió la selección de ecuaciones de hasta séptimo orden para el ajuste de los datos produciendo valores de R^2 entre 0.886-0.998. Dichos resultados generaron ecuaciones de ajuste con *RSS* del orden de 10^{-5} . A pesar de haber generado una suma de cuadrados muy baja las predicciones tuvieron errores elevados ($\%DEV$ entre 0.5-78). Estos resultados sugieren que el método *MTL* necesita una base de datos con un número de mediciones $n > 5$ para obtener ecuaciones más optimizadas que produzcan la mejor predicción de ajuste para la cinética del $\log(Na/K)$ a través del tiempo en los experimentos. La aplicación de ambos métodos en las series de datos experimentales seleccionados produjeron diferentes resultados para estimar los valores del $\log(Na/K)$. Los principales comportamientos se discuten a continuación:

- (i) El método *MRP* generó valores del $\log(Na/K)_{MRP}$ de 1.33 ± 0.04 y 1.31 ± 0.09 para los experimentos 1 y 2 (Tabla 4.2) con funciones polinomiales racionales de primer orden en experimentos de interacción entre andesita y una solución de NaCl a 200 °C con relaciones agua/roca de 10:1 y 50:1 respectivamente. Mientras que el método *MTL* produjo valores de $\log(Na/K)_{MTL}$ de 1.08 ± 0.04 y 0.61 ± 0.12 con funciones polinomiales de segundo orden y transformaciones de segundo logaritmo, $x = \ln[\ln(\theta)]$ para las mismas relaciones agua/roca (experimentos 1 y 2 de Tabla 4.3). Al parecer los mejores ajustes fueron obtenidos con la serie de datos mayor ($n=7$) en los experimentos con la relación agua/roca mayor produciendo valores de *NRSS* y $\%DEV$ de 0.006 y 0.4 respectivamente con el método *MRP* (Fig.4.4a). Estos resultados sugieren utilizar bases de datos con mediciones de $n > 5$ para generar mejores aproximaciones.

- (ii) Los valores obtenidos del $\log(Na/K)$ en el experimento de interacción entre granodiorita y agua a 310 °C fueron de 0.31 ± 0.03 y 0.50 ± 0.04 usando los métodos *MRP* y *MTL* respectivamente (experimento 3 de las Tablas 4.2 y 4.3). La aproximación obtenida por *MTL* produjo el error de ajuste más alto ($\%DEV = 14.08$) en comparación con el método *MRP*. A pesar de esto ambos métodos muestran un acercamiento al estado *cuasi*-estable a partir de las 800 h (Fig. 4.4b). Estos resultados pueden ser mejorados al utilizar bases de datos más grandes para aplicar funciones de segundo orden en *MRP* y de tercer orden en *MTL*.
- (iii) El método *MRP* estimó un valor de 0.26 ± 0.004 para $\log(Na/K)_{MRP}$ con funciones polinomiales racionales de primer orden para el experimento de interacción entre granito y agua a 100 °C (experimento 4 de Tabla 4.2). Mientras que el método *MTL* produjo valores del $\log(Na/K)_{MTL}$ de 0.47 ± 0.12 con funciones polinomiales de primer orden y una transformación logarítmica, $x = \ln(\theta)$ (experimentos 4 de Tabla 4.3). Los valores del $\log(Na/K)$ calculados por el método *MTL* tuvieron un error del 25 % el cual fue alto en comparación con el método *MRP*. Estos resultados sugieren una sobreestimación en la predicción del último dato con el método *MTL* debido al tiempo de reacción corto utilizado por los autores (Fig. 4.4c). Los resultados podrían ser optimizados al conocer el tiempo de reacción necesario para lograr condiciones de estado *cuasi*-estable y obtener valores más precisos para el $\log(Na/K)$ con ambos métodos.
- (iv) Los datos del experimento de interacción entre granito con una salmuera a 200 °C generaron resultados similares para el cálculo del $\log(Na/K)$ durante la aplicación de ambos métodos geoquimiométricos (Fig. 4.4d). Usando funciones polinomiales racionales de segundo orden el método *MRP* produjo valores del $\log(Na/K)_{MRP}$ de 1.04 ± 0.03 y 0.76 ± 0.03 para relaciones agua/roca de 2:1 y 10:1 respectivamente. Por otro lado, el método *MTL* produjo valores del $\log(Na/K)_{MTL}$ de 0.91 ± 0.006 y 0.72 ± 0.01 para las mismas relaciones agua/roca usando funciones polinomiales de cuarto orden. Estos resultados sugieren que el acercamiento al estado *cuasi*-estable es más rápido al usar relaciones altas en experimentos agua/roca. Sin embargo, este comportamiento se debe al efecto del área de superficie en la relación agua/roca ya que en los experimentos con una relación 10:1 el área de superficie fue de 5.68 m^2 mientras que con una relación 2:1 el área fue de 27.7 m^2 . Dichos resultados están de acuerdo con las observaciones hechas por algunos autores donde señalan que áreas de superficie bajas con volúmenes grandes de solución favorecen el lixiviado de los elementos (Mottl y Holland, 1978; Hajash y Chandler, 1981; Savage y Chapman, 1982; Seyfried y Mottl, 1982).

Tabla 4.2. Resultados obtenidos con el método *MRP* aplicado en las series de datos reportados de experimentos *W/R* seleccionados.

Referencia de los experimentos <i>W/R</i>		[1]	[2]	[3]	[4]	[5]	[6]	[7]
Numero de datos iniciales (<i>n</i>)		5	7	5	5	8	8	25
FPR (Primer grado)	Valor medio del $\log(Na/K)_{MRP}$	1.33	1.31	0.31	0.26	1.04	0.76	0.82
	$\pm SD$	0.04	0.09	0.03	0.004	0.03	0.03	0.002
	$\pm \%RSD$	3.2	6.5	8.3	1.5	2.7	3.17	0.21
	<i>NRSS</i>	0.002	0.006	0.133	0.034	0.004	0.022	0.56
	<i>%DEV</i>	4.7	0.4	13.4	1.9	1.8	0.95	0.10
FPR (Segundo grado)	Valor medio del $\log(Na/K)_{MRP}$	-	-	-	-	1.05	0.76	0.82
	$\pm SD$	-	-	-	-	0.007	0.05	0.01
	$\pm \%RSD$	-	-	-	-	0.65	6.9	0.68
	<i>NRSS</i>	-	-	-	-	0.002	0.023	0.47
	<i>%DEV</i>	-	-	-	-	2.6	0.8	0.01
FPR (seleccionada)	Primer Orden	Primer Orden	Primer Orden	Primer Orden	Segundo Orden	Segundo Orden	Segundo Orden	Segundo Orden

FRP: Función polinomial racional; (1) experimento con andesita y NaCl a 200 °C, relación *W/R* =10 (Dickson and Potter, 1982); (2) experimento con andesita y NaCl a 200 °C, relación *W/R* =50 (Dickson and Potter, 1982); (3) experimento con agua y granodiorita a 310 °C (Charles and Bayhurst, 1983); (4) experimento con granito y agua a 100 °C (Savage, 1986); (5) experimento con agua y granito a 200 °C, relación *W/R*= 2 (Savage *et al.*, 1993); (6) experimento con agua y granito a 200 °C, relación *W/R* =10 (Savage *et al.*, 1993); (7) experimento con arenisca y salmuera a 203 °C, relación *W/R* =0.6 (Sonney y Mountain, 2013).

Tabla 4.3. Resultados obtenidos con el método *MTL* aplicado en las series de datos de experimentos *W/R* seleccionados

Referencia de los experimentos <i>W/R</i>	[1]	[2]	[3]	[4]	[5]	[6]	[7]
Numero de datos iniciales (<i>n</i>)	5	7	5	5	8	8	25
$\log(Na/K)_{MTL}$	1.08	0.61	0.50	0.47	0.91	0.72	0.81
$\pm SD$	0.04	0.12	0.04	0.12	0.006	0.01	0.01
$\pm \%RSD$	4.08	20	8.6	25	0.6	1.4	0.9
R^2	0.974	0.953	0.998	0.951	0.998	0.998	0.886
$R_{ss} \times 10^{-5}$	13	1069	5	60	8.7	4.5	12
<i>%DEV</i>	0.46	14.2	14.08	78.96	7.24	6.39	21.4
Transformación logarítmica	$x=\ln(\theta)$	$x=\ln[\ln(\theta)]$	$x=\ln\{\ln[\ln(\theta)]\}$	$x=\ln(\theta)$	$x=\ln[\ln(\theta)]$	$x=\ln(\theta)$	$x=\ln[\ln(\theta)]$
Grado de la función polinomial (seleccionada)	2	2	2	1	4	4	7

(1) experimento con andesita y NaCl a 200 °C, relación *W/R* =10 (Dickson and Potter, 1982); (2) experimento con andesita y NaCl a 200 °C, relación *W/R* =50 (Dickson and Potter, 1982); (3) experimento con agua y granodiorita a 310 °C (Charles and Bayhurst, 1983); (4) experimento con granito y agua a 100 °C (Savage, 1986); (5) experimento con agua y granito a 200 °C, relación *W/R*=2 (Savage *et al.*, 1993); (6) experimento con agua y granito a 200 °C, relación *W/R* =10 (Savage *et al.*, 1993); (7) experimento con arenisca y salmuera a 203 °C, relación *W/R* =0.6 (Sonney y Mountain, 2013).

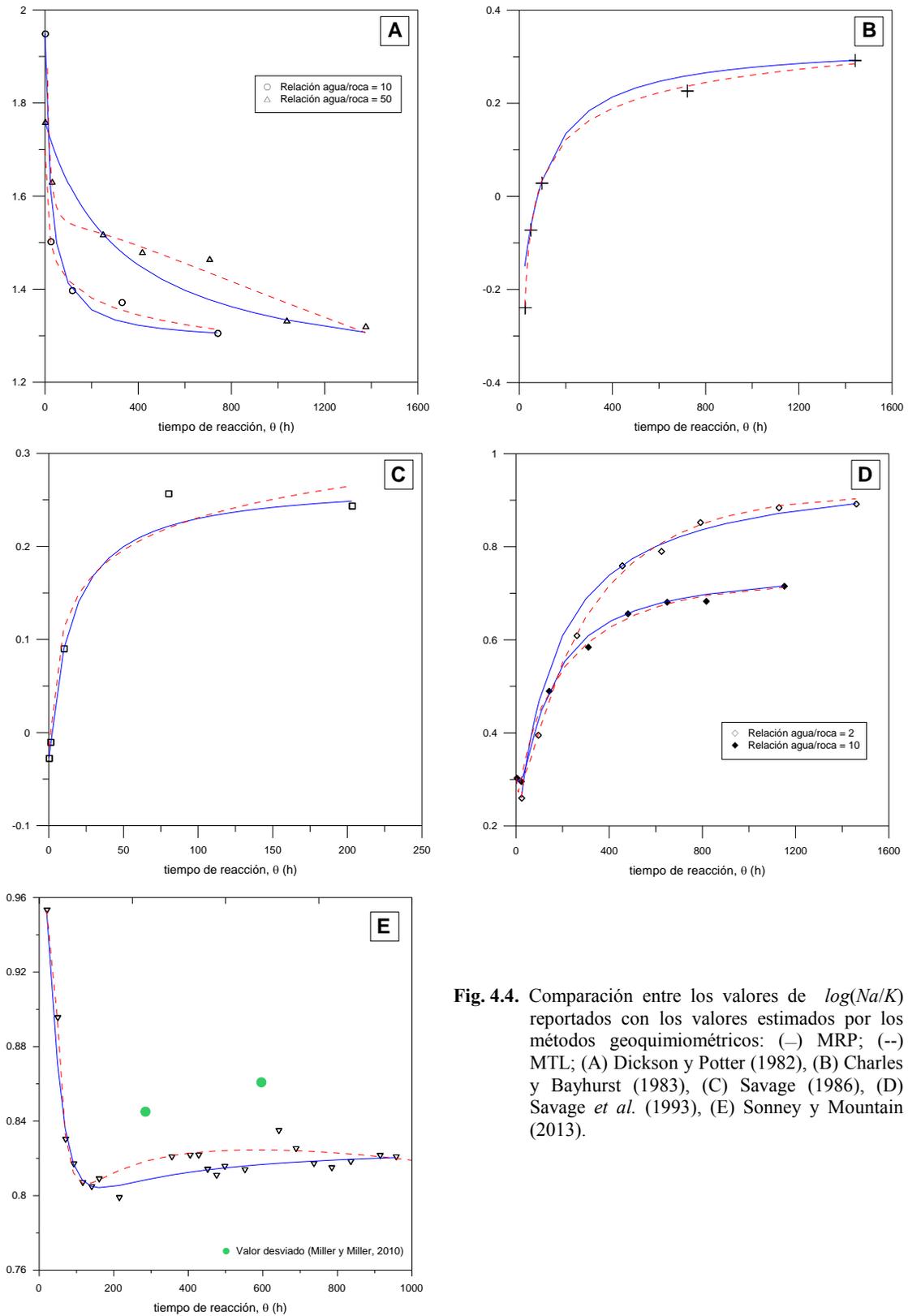


Fig. 4.4. Comparación entre los valores de $\log(Na/K)$ reportados con los valores estimados por los métodos geoquimiométricos: (—) MRP; (---) MTL; (A) Dickson y Potter (1982), (B) Charles y Bayhurst (1983), (C) Savage (1986), (D) Savage *et al.* (1993), (E) Sonney y Mountain (2013).

(v) Con las series de datos experimentales reportados por Sonney y Mountain (2013) un simple diagnostico de los datos fue realizado con una grafica de residuales individuales (*NRSS*) contra el número de muestra para identificar valores desviados (Fig. 4.5). Dicha gráfica muestra que los residuales se aproximaran de forma uniforme y distribuidos alrededor de cero (Miller y Miller, 2010). Sin embargo, las muestras 9 y 17 fueron identificadas como datos desviados produciendo un $NRSS \geq 0.001$ con ambos métodos.

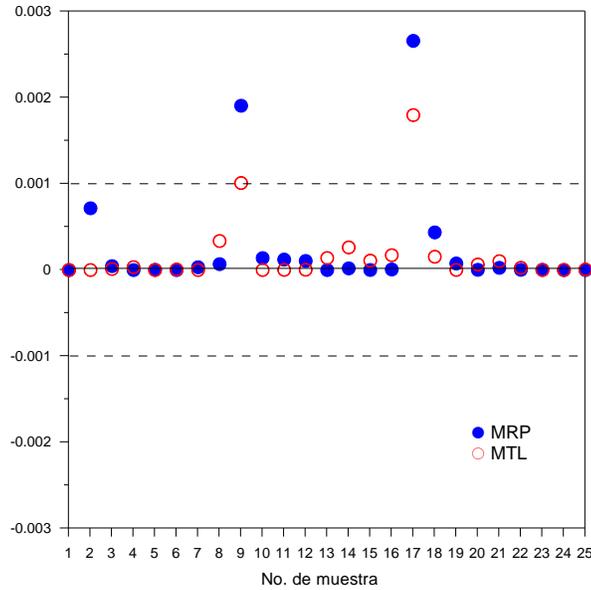


Fig. 4.5. Comparación de residuales de la serie de datos reportada por Sonney y Mountain (2013) para la identificación de valores desviados fijando un $NRSS_{max} = 0.001$.

(vi) La aplicación de ambos métodos geoquimiométricos en las series de datos reportados por Sonney y Mountain (2013) produjeron resultados similares para la estimación del $\log(Na/K)$. El método *MRP* generó valores de 0.82 ± 0.01 ($\%RSD = 0.68$, Tabla 4.2) usando funciones polinomiales racionales de segundo orden mientras que el método *MTL* produjo valores de 0.81 ± 0.01 ($\%RSD = 0.9$, Tabla 4.3) usando funciones de regresión de orden 7 y segunda transformación logarítmica, $x = \ln[\ln(\theta)]$. Estos resultados sugieren que utilizar bases de datos con el mayor número de mediciones posible ($n = 25$) mejora el ajuste de ambos métodos geoquimiométricos produciendo resultados similares, homogéneos y precisos ($\%RSD < 1\%$).

4.5.3 Validación de métodos.

Los datos reportados por Savage *et al.* (1993) fueron seleccionados para realizar la validación de los métodos *MRP* y *MTL* (Fig. 4.5 y Fig. 4.6 respectivamente). Dicho trabajo resume los resultados obtenidos de la interacción experimental de granito con una salmuera a 200 °C y relaciones agua/roca de 2:1 y 10:1. Los autores utilizaron la técnica de ICP-OES para los análisis de cationes pero no reportaron las incertidumbres en las series de mediciones realizadas. La técnica de ICP ha sido una poderosa herramienta incluso con errores cercanos al 1% (Broekaert, 2000). Considerando este porcentaje de error y aplicando la teoría de propagación de errores se obtuvo el error asociado en el $\log(Na/K)$ del último dato reportado el cual fue cercano a ± 0.014 unidades (Fig. 4.6).

En los experimentos realizados con una relación agua/roca de 2:1 el mejor ajuste producido por el método *MRP* se obtuvo con ecuaciones polinomiales racionales de segundo orden (Fig. 4.6a). Realizando un acercamiento del último dato reportado, el cual fue seleccionado como desconocido, se observa que los tres mejores ajustes se encuentran dentro del intervalo de exactitud considerando un error del 1% en los análisis químicos (Fig. 4.6b). Resultados similares fueron observados en los experimentos con una relación agua/roca de 10:1. El mejor ajuste se obtuvo con ecuaciones polinomiales racionales de segundo orden (Fig. 4.6c). Las tres mejores predicciones generaron valores por debajo del último dato seleccionado como desconocido, a pesar de esto, dichas predicciones se mantuvieron dentro del intervalo de exactitud al considerar un error del 1% en los análisis químicos reportados por los autores (Fig. 4.6d).

La validación del método *MTL* con una relación agua/roca de 2:1 generó ecuaciones de regresión de cuarto orden como las mejores predicciones del último dato (Fig. 4.7a). Dichas predicciones se encuentran dentro del intervalo de exactitud considerando en los análisis químicos. La primera transformación logarítmica $x=\ln(\theta)$ resultó ser la más cercana al dato fijado como desconocido (Fig. 4.7b). Por otra parte, las mejores predicciones con una relación agua/roca de 10:1 se obtuvieron con ecuaciones de regresión de tercer orden aplicando el método *MTL* (Fig. 4.7c). En este caso la mejor aproximación fue obtenida utilizando la tercera transformación logarítmica en los datos $x=\ln\{\ln[\ln(\theta)]\}$, sin embargo sólo dos predicciones se mantuvieron dentro del intervalo considerando el 1% de error en los análisis químicos (Fig. 4.7d).

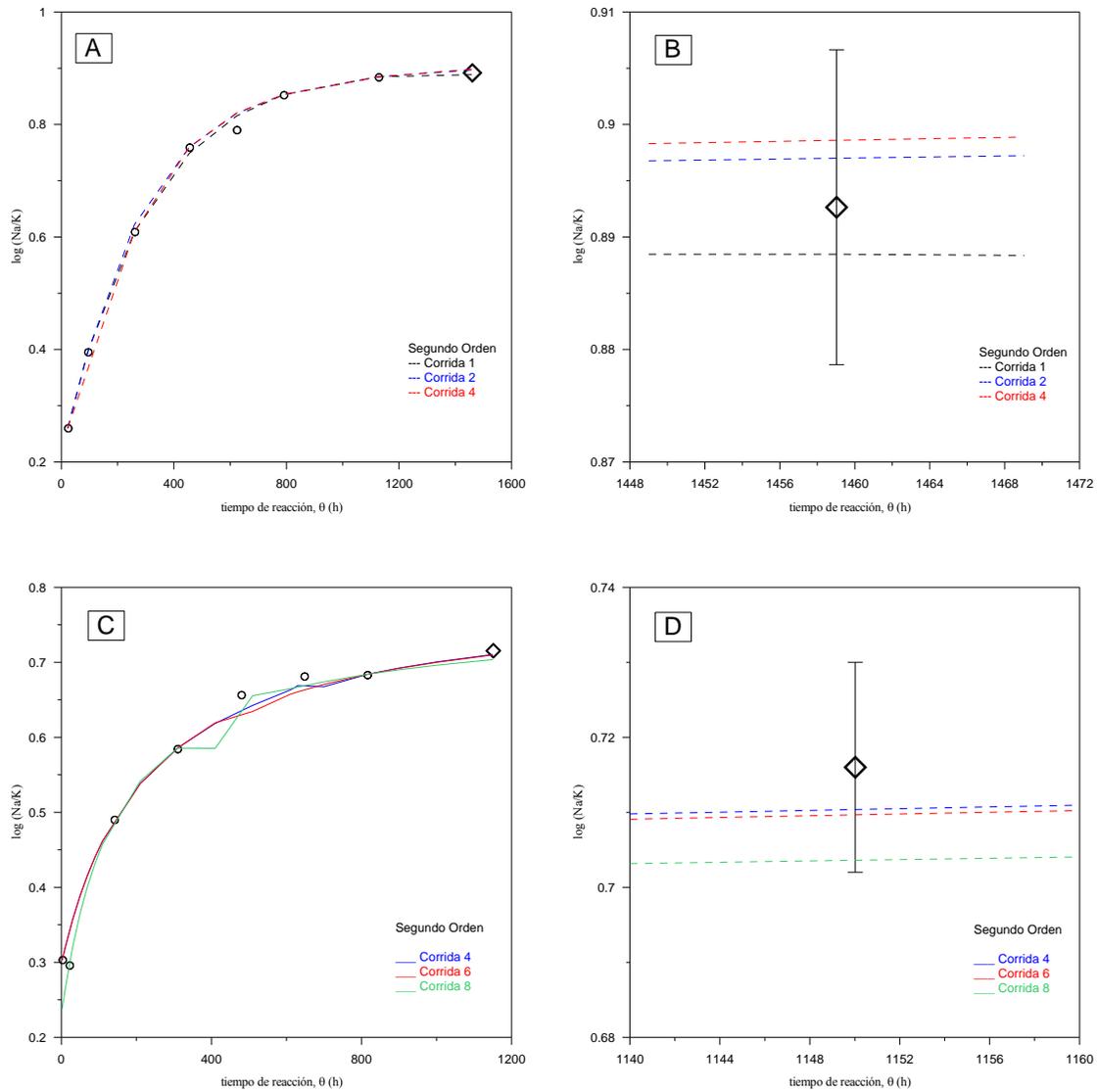


Fig. 4.6. Validación del método *MRP* usando los resultados del experimento granito-salmuera a 200 °C (Savage *et al.*, 1993): (A) ajuste de los datos con ecuaciones logarítmicas obtenidas por *MTL* (relación agua/roca 2:1), (B) predicción del último dato mediante *MRP*(relación agua/roca 2:1), (C) ajuste de los datos con ecuaciones logarítmicas obtenidas por *MRP* (relación agua/roca 10:1), (B) predicción del último dato mediante *MRP*(relación agua/roca 10:1)

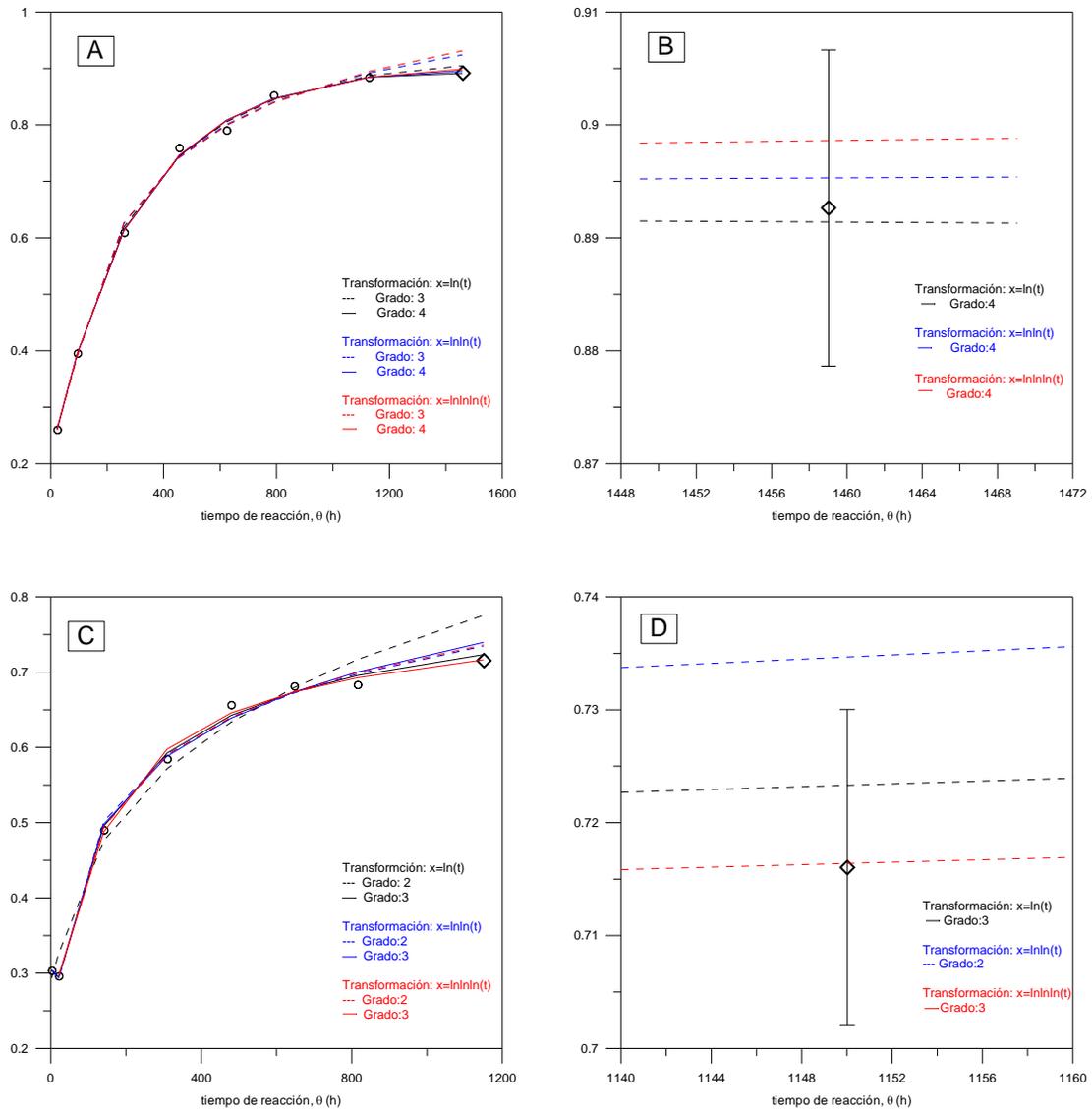


Fig. 4.7. Validación del método *MTL* usando los resultados del experimento granito-salmuera a 200 °C (Savage *et al.*, 1993): (A) ajuste de los datos con ecuaciones logarítmicas obtenidas por *MTL* (relación agua/roca 2:1), (B) predicción del último dato mediante *MTL* (relación agua/roca 2:1), (C) ajuste de los datos con ecuaciones logarítmicas obtenidas por *MTL* (relación agua/roca 10:1), (D) predicción del último dato mediante *MTL* (relación agua/roca 10:1).

4.5.4 Composición química del fluido más probable bajo condiciones teóricas de equilibrio y estimación del tiempo de reacción.

Acorde a la metodología geoquimiométrica desarrollada, un análisis estadístico comparativo fue realizado entre los valores del $\log(Na/K)$ (estimado por ambos métodos de regresión: MRP y MTL) y los valores de $\log(Na/K)_{GEO}$ (calculados por medio de geotermómetros bajo condiciones teóricas de equilibrio). La Tabla 4.4 muestra un resumen del análisis comparativo anteriormente mencionado.

Los geotermómetros Na-K seleccionados permitieron estimar las concentraciones químicas en términos del $\log(Na/K)_{GEO}$ y los métodos geoquimiométricos permitieron evaluar el tiempo de reacción (θ) para alcanzar condiciones de estado estable. La Tabla 4.4 resume los resultados de dichas predicciones en los experimentos seleccionados. En general los valores de $\log(Na/K)_{GEO}$ fueron menores cuando la temperatura experimental fue más alta (0.58-0.63 a 300 °C, 0.94-1.19 a 200 °C y 1.38-1.78 a 100 °C). El valor de la media de dichas estimaciones fueron estadísticamente comparadas con lo valores obtenidos por ambos modelos de ajuste (Tablas 4.2 y 4.3).

El mejor acercamiento de los valores $\log(Na/K)$ para los datos reportados por Dickson y Potter (1982) se obtuvo con el método *MTL*. Estos resultados sugieren un tiempo de reacción de 180 ± 1 años para lograr condiciones de equilibrio teórico con un error de estimación (%RSE) de 3% (Tabla 4.4). Resultados similares fueron obtenidos al ajustar los datos de Charles y Bayhurst (1983) los cuales pronostican un tiempo de reacción (θ) de 861 ± 8 años para lograr condiciones de equilibrio teórico con un valor de %RSE de 25%.

El análisis estadístico demuestra que los experimentos realizados a temperaturas menores a 200 °C las condiciones de equilibrio son muy difíciles de alcanzar debido a que las estimaciones del $\log(Na/K)$ obtenidas por ambos modelos son estadísticamente diferentes de aquellos valores inferidos de las ecuaciones geotermométricas. Los resultados de esta comparación sugieren que experimentos realizados con soluciones de composición semejante a los fluidos geotérmicos y temperaturas mayores a 100 °C pueden ser mejor ajustados con ambos métodos y generar una mejor aproximación con los valores teóricos estimados con geotermómetros de Na-K.

Tabla 4.4. Análisis comparativo entre los resultados de los métodos (*MRP* y *MTL*) con los valores teóricos esperados de $\log(Na/K)_{GEO}$.

Experimento	T (°C)	Parametro estadístico	$\log(Na/K)_{GEO}$	RPM	LTM	Predicción del tiempo de reacción a condiciones de equilibrio teórico (θ ; years)
[1]	200	Media	1.05	1.33	1.08	180±1
		Desviación estándar	0.096	0.04	0.04	
		H ₀ (prueba t)		A	A	
		%RSE		27	3	
[2]	200	Media	1.05	1.31	0.61	198±34
		Desviación estándar	0.096	0.09	0.12	
		H ₀ (prueba t)		A	R	
		%RSE		25	42	
[3]	310	Media	0.612	0.31	0.50	861±8
		Desviación estándar	0.021	0.03	0.04	
		H ₀ (prueba t)		R	A	
		%RSE		49	18	
[4]	100	Media	1.42	0.26	0.47	n.d.
		Desviación estándar	0.25	0.004	0.12	
		H ₀ (prueba t)		82	67	
		%RSE		R	R	
[5]	200	Media	1.05	1.05	0.91	37±4
		Desviación estándar	0.10	0.007	0.006	
		H ₀ (prueba t)		A	R	
		%RSE		0	13	
[6]	200	Media	1.05	0.76	0.72	34±9
		Desviación estándar	0.10	0.05	0.01	
		H ₀ (prueba t)		A	A	
		%RSE		28	31	
[7]	203	Media	1.03	0.82	0.81	29±5
		Desviación estándar	0.10	0.01	0.01	
		H ₀ (prueba t)		A	A	
		%RSE		20	21	

*ver Tabla 4.3 para referencias

En el caso del experimento realizado a 100 °C (Savage, 1986) las predicciones del $\log(Na/K)$ por ambos modelos de regresión fueron estadísticamente diferentes al calculado con los geotermómetros Na-K generando valores de %RSE entre 67 y 82% (Tabla 4.4).

En los experimentos de interacción granito y agua salobre a 200 °C (Savage *et al.*, 1993) los valores del $\log(Na/K)$ estimados con el MRP fueron estadísticamente iguales a los valores generados por los geotermómetros Na-K con valores de %RSE entre 0 y 28 % (Tabla 4.4). Los experimentos realizados con la relación W/R menor generaron un tiempo de reacción (θ) de 37 ± 4 años necesarios para alcanzar condiciones de equilibrio teórico con un valor de %RSE cercano a cero. Por otro lado las aproximaciones de los experimentos con una relación W/R mayor indican valores de θ de 34 ± 9 años con un error de aproximación de 28%. El método con las mejores aproximaciones hacia los valores teóricos fue el método *MRP* generando la predicción más confiable y precisa del tiempo de reacción (θ).

La comparación estadística entre el valor estimado [$\log(Na/K)$] y el obtenido por la aplicación de geotermómetros Na-K [$\log(Na/K)_{GEO}$] con el experimento de interacción entre una roca arenisca y agua proveniente de un campo geotérmico a 203 °C (Sonney y Mountain, 2013) mostró un mejor acercamiento usando ambos métodos de regresión generando resultados parecidos. Estos resultados sugieren que es necesario un tiempo de reacción de 29 ± 5 años para alcanzar condiciones de equilibrio (Tabla 4.4). Estos resultados también sugieren utilizar bases de datos con un número de mediciones grande ($n \geq 5$) para generar predicciones del tiempo de reacción (θ) similares y precisas usando ambos métodos geoquimiométricos.

Como resultado de este análisis estadístico, se demuestra que las condiciones de equilibrio son muy difíciles de lograr en los experimentos agua-roca a temperaturas <100 °C ya que el $\log(Na/K)$ estimado por los métodos *RPM* y *MTL* son estadísticamente diferentes a aquellos inferidos por las ecuaciones de los geotermómetros Na-K usados (Tabl 4.1). Acorde a las predicciones de ambos métodos, tiempos arriba de los 29 años son necesarios en los experimentos para alcanzar condiciones de equilibrio.

4.5.5 Aplicación de los métodos desarrollados en nuevos datos experimentales.

Los métodos geoquimiométricos desarrollados fueron aplicados exitosamente en los datos producidos por los experimentos de interacción entre rocas volcánicas y agua desionizada en reactores batch a 90 y 150 °C con un tiempo de residencia máximo de 2 años. La metodología y el desarrollo de dichos experimentos se describieron de forma detallada en el capítulo 3. Las series de datos experimentales en términos del $\log(\text{Na}/\text{K})$ en función del tiempo de reacción (θ) fueron ajustados de forma óptima utilizando ambos métodos geoquimiométricos (Fig. 4.8). Los principales resultados obtenidos por ambos métodos *MRP* y *MTL* se resumen en las Tabla 4.5 y Tabla 4.6 respectivamente.

La aplicación de ambos métodos geoquimiométricos en la nueva series de datos obtenidos en la interacción basalto-agua a 90 °C produjeron resultados similares y precisos para la estimación del $\log(\text{Na}/\text{K})$. El método *MRP* generó valores de 0.72 ± 0.06 (%*RSD*= 8.8, Tabla 4.5) usando funciones polinomiales racionales de segundo orden (Fig. 4.8a). Por otro lado el método *MTL* produjo valores de 0.68 ± 0.03 (%*RSD*= 3.7, Tabla 4.6) usando funciones de regresión de orden 3 con una tercera transformación logarítmica, $x = \ln\{\ln[\ln(\theta)]\}$. Estos resultados sugieren una predicción del tiempo de reacción (θ) entre 58 ± 2 y 2098 ± 587 años para lograr condiciones teóricas de equilibrio considerando la media de los resultados obtenidos por los geotermómetros Na-K.

Los datos del experimento de interacción entre dacita y agua desionizada a 90 °C generaron resultados similares a los anteriores para el cálculo del $\log(\text{Na}/\text{K})$ en la aplicación de ambos métodos geoquimiométricos (Fig. 4.4b). El método *MTL* produjo valores del $\log(\text{Na}/\text{K})_{\text{MTL}}$ de 1.02 ± 0.001 (%*RSD*= 0.1, Tabla 4.6) usando funciones polinomiales de tercer orden con una tercera transformación logarítmica, $x = \ln\{\ln[\ln(\theta)]\}$. El método *MRP* produjo valores del $\log(\text{Na}/\text{K})_{\text{MRP}}$ de 1.08 ± 0.01 (%*RSD*= 0.5, Tabla 4.5). Estos resultados sugieren un tiempo de reacción (θ) entre 60 ± 11 y 4619 ± 308 años para lograr condiciones teóricas de equilibrio considerando la media de los resultados obtenidos por los geotermómetros Na-K.

Finalmente en la interacción de basalto y agua desionizada a 150°C el mejor ajuste de los datos se obtuvo con el método *MTL* generando $\log(\text{Na}/\text{K})_{\text{MTL}}$ de 0.71 ± 0.001 (%*RSD*= 0.11, Tabla 4.6) usando ecuaciones polinomiales de orden con una segunda transformación logarítmica, $x = \ln[\ln(\theta)]$. Por su parte el método *MRP* produjo valores del $\log(\text{Na}/\text{K})_{\text{MRP}}$ de 0.83 ± 0.08 (%*RSD*= 9, Tabla 4.5). Estos datos sugieren un tiempo de reacción (θ) entre 38 ± 2 y 507 ± 240 años para lograr condiciones teóricas de equilibrio.

Tabla 4.5. Resultados para la estimación del $\log(Na/K)_{MRP}$ estimado por el método *MRP* para las muestras recolectadas en los nuevos experimentos agua-roca.

Experimento	Basalto-agua	Dacita-agua	Basalto-agua
Temperatura (°C)	90.0±0.2 °C	89.9±0.2 °C	150 ± 2 °C
Relación agua/roca inicial (g/g)	4.9987±0.0012	4.9997±0.0003	4.9974±0.0004
Número de datos iniciales (<i>n</i>)	6	6	3
<hr/>			
$\log(Na/K)_{MRP}$	0.72	1.09	0.83
FPR ± <i>SD</i>	0.09	0.02	0.08
(Primer-orden) ±% <i>RSD</i>	12.1	1.9	9.2
<i>NRSS</i>	0.005	0.008	1x10 ⁻⁰⁵
<hr/>			
$\log(Na/K)_{RPM}$	0.72	1.08	-
FPR ± <i>SD</i>	0.06	0.01	-
(Segundo-orden) ±% <i>RSD</i>	8.8	0.53	-
<i>NRSS</i>	1x10 ⁻⁵	0.001	-
FPR (seleccionada)	Segundo-orden	Segundo-orden	Primer-orden
<hr/>			
Valor medio del $\log(Na/K)_{GEO}$ esperado	1.77	1.77	1.33
± <i>SD</i>	0.24	0.24	0.09
Tiempo de reacción estimado a condiciones de estado cuasi-estable (θ , años)	8.0±0.2	1.0±0.5	6±2
Tiempo de reacción estimado a condiciones teóricas de equilibrio (θ , años)	2098±587	4619±308	507±240

FRP: Función polinomial racional

Tabla 4.6. Resultados para la estimación del $\log(Na/K)_{MTL}$ estimado por el método *MTL* para las muestras recolectadas en los nuevos experimentos agua-roca.

Experimento	Basalto-agua	Dacita-agua	Basalto-agua
Temperatura (°C)	90.0±0.2 °C	89.9±0.2 °C	150 ± 2 °C
Relación agua/roca inicial (g/g)	4.9987±0.0012	4.9997±0.0003	4.9974±0.0004
Número de datos iniciales (<i>n</i>)	6	6	3
<hr/>			
$\log(Na/K)_{MTL}$	0.68	1.02	0.71
± <i>SD</i>	0.03	0.001	0.001
±% <i>RSD</i>	3.7	0.12	0.11
<i>R</i> ²	0.968	0.998	0.999
<i>R</i> _{ss} x10 ⁻⁵	30	8	0.001
Transformation logarítmica	$x=\ln\{\ln[\ln(\theta)]\}$	$x=\ln\{\ln[\ln(\theta)]\}$	$x=\ln[\ln(\theta)]$
<hr/>			
Grado de la función polinomial (seleccionada)	3	3	2
<hr/>			
Valor medio del $\log(Na/K)_{GEO}$ esperado	1.77	1.77	1.33
± <i>SD</i>	0.24	0.24	0.09
Tiempo de reacción estimado a condiciones de estado <i>cuasi-estable</i> (θ , años)	7±3	1.5±0.1	0.28±0.01
Tiempo de reacción estimado a condiciones teóricas de equilibrio (θ , años)	58±2	60±1	38±2

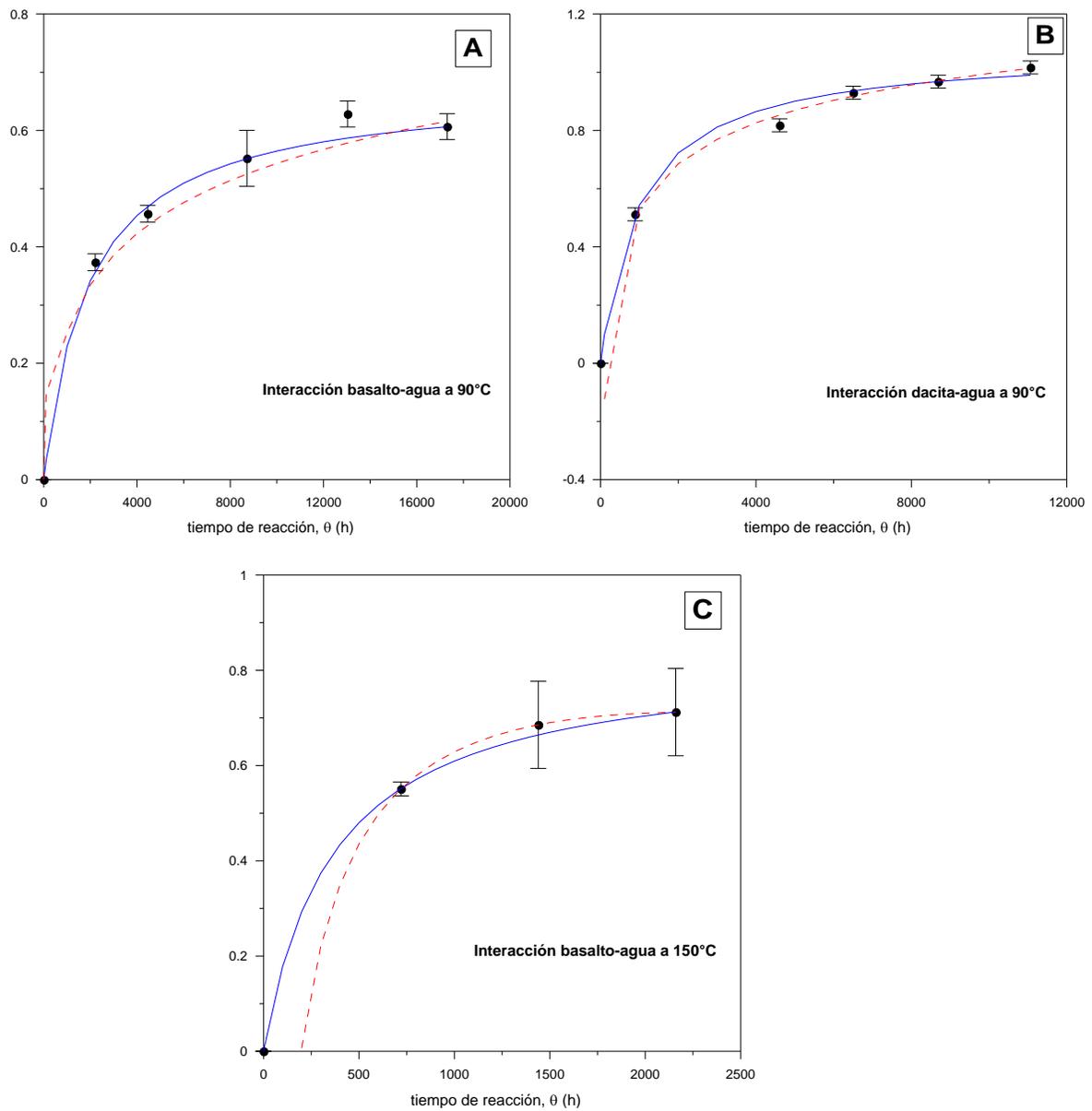


Fig. 4.8. Comparación de valores $\log(Na/K)$ estimados por los métodos geoquimiométricos: (—) *MRP*; (---) *MTL* en los datos provenientes de los nuevos experimentos de interacción agua/roca desarrollados en este trabajo de tesis.

El método *MRP* ajusta y describe de mejor manera la cinética de los datos experimentales (Fig.4.8). Esto fue debido a que el método *MTL* se ve limitado al no considerar matemáticamente el tiempo inicial 0 en la base de datos de trabajo debido a la transformación logarítmica (Fig. 4.8c).

4.6 Conclusiones del Capítulo.

Considerando los objetivos en este trabajo de tesis y relacionados con la aplicación de métodos geoquimiométricos para el ajuste de datos experimentales de interacción agua-roca así como de la predicción del tiempo de reacción para lograr condiciones de estado *cuasi*-estable, los resultados alcanzados durante el desarrollo numérico permitieron establecer las siguientes conclusiones:

- Se realizó exitosamente una compilación y análisis de literatura sobre resultados de experimentos *W/R* donde el comportamiento de las concentraciones $\log(Na/K)$ mostraron una fase inicial de disolución rápida de los minerales feldespatos acompañada por un acercamiento lento al estado *cuasi*-estable con tendencia asintótica. Dicho comportamiento reflejó la disolución de feldespatos alcalinos provocando un acercamiento lento hacia el estado estable a pesar de las diferentes variables experimentales usadas por los autores.
- Los métodos geoquimiométricos fueron desarrollados y aplicados de forma exitosa con las series de datos provenientes de experimentos *W/R* para predecir la concentración final más probable del fluido (en términos de $\log(Na/K)$) y el tiempo de reacción necesario para lograr condiciones de estado *cuasi*-estable ($\theta \rightarrow \infty$). En experimentos cortos (< 200 h) no se alcanzan condiciones de estado estable y periodos de tiempos largos son necesarios para lograr dichas condiciones. La estimación del tiempo de reacción para alcanzar condiciones de estado estable podría optimizar los costos de operación y los problemas de reproducibilidad en el desarrollo de experimentos *W/R*.
- El método *MRP* generó los resultados con la más alta precisión y produjo las mejores predicciones con el menor porcentaje de error de aproximación. La suma de cuadrados baja cuando el orden de la ecuación se incrementa. Por lo anterior, resulta necesario utilizar bases de datos con un número de mediciones elevadas ($n > 5$) para obtener los mejores resultados. Este método debe ser aplicado con cuidado ya que se pueden obtener ajustes discontinuos cuando el orden de la función racional es mayor del primer orden.

- El método *MTL* generó las predicciones del tiempo de reacción con la menor suma de cuadrados pero con errores altos. Esta fuente de error está asociada a la base de datos ya que el tiempo inicial 0 no puede ser considerado matemáticamente en la base de trabajo debido a las transformaciones logarítmicas generando desviaciones en el modelo de ajuste en las primeras horas de reacción. Esto sugiere la realización de experimentos largos para obtener mejores predicciones con el método. El coeficiente de determinación y la suma de cuadrados es optimizado al aumentar el número de transformación logarítmica.
- La aplicación de geotermómetros Na-K seleccionados permitieron estimar exitosamente las concentraciones de composición química en términos del $\log(Na/K)$ bajo condiciones hipotéticas de equilibrio. Los geotermómetros que más se acercaron a los valores predichos por los modelos fueron FT73, G88, VS97, y SDG10. Sin embargo, en experimentos realizados a temperaturas ≤ 150 °C se generaron los errores de aproximación más elevados debido a que los geotermómetros están calibrados en rangos de temperaturas entre 180-300 °C. La calibración experimental de un nuevo geotermómetro Na-K en un rango de baja y alta temperatura (p. ej. 50-400°C) ayudaría a estimar de mejor manera la temperatura de fondo en sistemas geotérmicos.
- Los métodos geoquimiométricos permitieron predecir exitosamente el tiempo de reacción (θ) para alcanzar condiciones de estado estable en experimentos de interacción entre rocas volcánicas y agua desionizada. El tiempo de reacción necesario para alcanzar condiciones de estado estable en la interacción de basalto con agua desionizada a 90 °C es de alrededor 7 ± 3 y 8 ± 0.2 años. A la misma temperatura el sistema dacita-agua desionizada requiere un tiempo de 1.0 ± 0.5 y 1.5 ± 0.1 años para alcanzar dichas condiciones. Finalmente la interacción de basalto y agua desionizada a 150°C necesitan un tiempo de reacción entre 0.28 ± 0.01 y 6 ± 2 años para el acercamiento al estado estable.

- En resumen ambos métodos geoquimiométricos desarrollados produjeron resultados con alto grado de exactitud y precisión pero requieren de al menos 5 datos registrados por periodos de tiempo mayores a las 1000 h para poder comparar los resultados con los obtenidos mediante geotermómetros de Na-K. Los métodos desarrollados pueden ser utilizados para la calibración de geotermómetros de soluto (especialmente Na-K) ya que se limitan a estudios de disolución de rocas ígneas donde la participación de plagioclasas y feldespatos alcalinos es predominante. Además una parte importante para el buen desempeño de las metodologías es la obtención más exacta y precisa de las composiciones químicas del fluido y la roca así como de todos los parámetros físico-químicos involucrados en la interacción agua-roca (es decir, temperatura, presión, pH, relación agua-roca y área superficial). Es importante mencionar la incongruencia generada por los geotermómetros de Na-K seleccionados al utilizar datos reportados de experimentos a temperaturas $< 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ya que la mayoría de dichos geotermómetros funcionan bien en rangos de temperatura $> 180\text{ }^{\circ}\text{C}$. Lo anterior sugiere la falta de datos confiables para la calibración de geotermómetros de Na/K en un rango de temperatura $< 180\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Conclusiones Finales

Acorde a los objetivos principales de este trabajo de tesis, los resultados alcanzados permitieron establecer las siguientes conclusiones principales:

- Una compilación y análisis de información, en el estado de arte, sobre la situación actual de la geotermia en México fue realizado el cual reveló que los principales retos en materia son: (1) la elaboración de un mapa de flujo de calor para evaluar el potencial geotérmico en el país, (2) explorar e identificar sistemas geotérmicos mejorados, (3) incrementar el aprovechamiento directo de los recursos geotérmicos de baja y mediana temperatura, (4) desarrollar bombas de calor geotérmicas y (5) realizar estudios experimentales de interacción agua-roca para comprender mejor los procesos termodinámicos y cinéticos de los yacimientos geotérmicos y poder resolver problemas con beneficio en la industria geotérmica.
- Se realizó una revisión en el estado del arte de trabajos previos sobre estudios experimentales de interacción agua-roca bajo condiciones de sistemas geotérmicos. Una nueva metodología experimental fue exitosamente obtenida como resultado de dicho análisis de literatura. La nueva metodología utiliza principios de geoquimiometría para controlar la reproducibilidad y repetibilidad de los experimentos *W/R* por periodos de tiempo prolongados.
- La interacción de rocas volcánicas (basalto y dacita) con agua desionizada a 23, 90 y 150 °C fue exitosamente evaluada usando reactores batch, un tamaño de grano entre 1000-500 μm , una relación agua/roca de 5:1 y un tiempo de reacción máximo de 24 meses. Métodos estadísticos avanzados fueron exitosamente aplicados durante la recolecta de muestras iniciales, el tratamiento inicial de las muestras, la preparación y armado de los sistemas experimentales, la recolecta de productos, la medición de parámetros fisicoquímicos, así como en los análisis químicos y mineralógicos de productos.
- Los resultados experimentales sugieren que la composición de los fluidos se acercó a valores de estado estable, sin embargo, la evidencia mineralógica y química sugiere que dichas condiciones de estado estable no representan el equilibrio total a pesar de un tiempo de reacción de 24 meses.

- Los experimentos de interacción basalto-agua desionizada produjeron fluidos de tipo: cálcico bicarbonatado con pH de 7.03 ± 0.01 (23.8 ± 0.5 °C), sódico bicarbonatado con pH de 8.67 ± 0.01 (90.0 ± 0.2 °C) y sódico clorurado con pH de 7.35 ± 0.01 (150.4 ± 2.3 °C). La composición química del fluido se incrementó en función de la temperatura y del tiempo de reacción. La variación de la concentración de iones en el fluido fue de tendencia parabólica. Las concentraciones de Na^+ y K^+ aumentaron su concentración de forma asintótica hacia el estado estable durante todo el tiempo de reacción.
- Los experimentos de interacción dacita-agua desionizada produjeron fluidos de tipo sódico bicarbonatado con pH de 7.12 ± 0.01 (23.8 ± 0.5 °C) y con pH de 8.74 ± 0.01 (90.0 ± 0.2 °C). Los cambios en la concentración de iones en el fluido tuvo la misma tendencia parabólica observada en los experimentos con basalto indicando la naturaleza de las rocas volcánicas. La composición química de los fluidos aumentó con la temperatura y el tiempo de reacción. Las concentraciones de Na^+ y K^+ aumentaron su concentración de forma asintótica hacia el estado estable durante todo el tiempo de reacción. La presencia de cuarzo en la dacita produjo altas concentraciones de sílice en el fluido alcanzando valores de solubilidad de cristobalita.
- La reacción dominante en los experimentos *W/R* fue la disolución de plagioclasas y feldespatos alcalinos. La hidrólisis de albita liberó sílice, Na^+ y Ca^{++} consumiendo H^+ y produciendo minerales óxidos durante los primeros meses de reacción. La disolución de ortoclasas liberó sílice y K^+ hacia la solución al consumir H^+ , incrementando el pH hasta alcanzar el estado estable. La evidencia experimental confirmó la formación de una capa residual en la superficie de la roca donde se llevó a cabo el intercambio entre los iones al inicio de la reacción.
- Las soluciones obtenidas de los experimentos a 90 y 150 °C mostraron una reacción progresiva con tendencia *cuasi*-lineal y paralela a la línea de equilibrio entre feldespatos y plagioclasas usando diagramas de actividad Na^+/H^+ vs K^+/H^+ generando evidencia de un proceso de intercambio de iones que controló la actividad de Na^+ y K^+ . Sin embargo, los primeros estudios SEM/EDX mostraron evidencia de posibles zeolitas formadas como minerales secundarios. Lo anterior sugiere que la precipitación de zeolitas remueve potasio de la solución y desplaza la línea de equilibrio entre feldespato potásico y albita generando un estado *cuasi*-estable en dicha solución a causa de reacciones de intercambio en la capa formada sobre los minerales en los últimos meses de reacción.

- Una nueva metodología numérica basada en modelos polinomiales racionales y de transformación logarítmica fue exitosamente desarrollada y aplicada para estimar el tiempo de reacción necesario para alcanzar condiciones de estado *cuasi*-estable en experimentos *W/R*. La metodología está fundamentada en funciones polinomiales y en la aplicación de geotermómetros de Na-K.
- La aplicación de geotermómetros Na-K seleccionados permitieron estimar exitosamente las concentraciones de composición química en términos del $\log(Na/K)$ bajo condiciones hipotéticas de equilibrio. Sin embargo, en experimentos realizados a temperaturas ≤ 150 °C se generaron los errores de aproximación más elevados debido a que los geotermómetros están calibrados en rangos de temperaturas entre 180-300 °C. La calibración experimental de un nuevo geotermómetro Na-K en un rango de baja y alta temperatura (p. ej. 50-400°C) ayudaría a estimar de mejor manera la temperatura de fondo en sistemas geotérmicos.
- Los métodos geoquimiométricos permitieron predecir exitosamente el tiempo de reacción (θ) para alcanzar condiciones de estado estable en experimentos de interacción entre rocas volcánicas y agua desionizada. El tiempo de reacción necesario para alcanzar condiciones de estado estable en la interacción de basalto con agua desionizada a 90 °C es de alrededor 7 ± 3 y 8 ± 0.2 años. A la misma temperatura el sistema dacita-agua desionizada requiere un tiempo de 1.0 ± 0.5 y 1.5 ± 0.1 años para alcanzar dichas condiciones. Finalmente la interacción de basalto y agua desionizada a 150°C necesitan un tiempo de reacción entre 0.28 ± 0.01 y 6 ± 2 años para el acercamiento al estado estable.
- Finalmente se puede establecer con base en los resultados que el desarrollo de experimentos *W/R* aplicando métodos geoquimiométricos constituye una excelente herramienta geoanalítica, confiable y reproducible capaz de evaluar los procesos cinéticos y geoquímicos de estado estable ocurriendo en sistemas geotérmicos naturales de baja y mediana temperatura. Esta capacidad de evaluación respaldará trabajos futuros para resolver diversos problemas encontrados en la industria geotérmica (p. ej. la calibración de geotermómetros de soluto en intervalos de baja y mediana temperatura para una mejor estimación de la temperatura de fondo en yacimientos geotérmicos).

Recomendaciones y trabajo futuro

En base con los resultados exitosos y obtenidos en este trabajo de tesis, se demostró un mejor control de la reproducibilidad y repetitividad de los experimentos *W/R* por periodos de tiempo prolongados al aplicar la nueva metodología experimental desarrollada. Con esta metodología se podrán realizar estudios experimentales *W/R* optimizados para solucionar problemas en la industria geotérmica que involucran una mejor comprensión de los procesos de interacción agua-roca. Con el objetivo de aplicar dichos experimentos y las nuevas metodologías producidas, a continuación se enlistan algunas recomendaciones sugeridas para el desarrollo de trabajos futuros experimentales:

Optimización del tiempo de reacción y logro de condiciones de estado estable a menor costo.

Se sugiere evaluar otras variables como el flujo de fluido (agitación), tamaño de grano (área superficial), relación agua/roca y la composición inicial del fluido (incluyendo los elementos traza). También se sugiere aplicar los métodos geoquimiométricos para la optimización de los costos de operación durante el desarrollo de los experimentos.

Calibración de geotermómetros Na-K a baja y mediana temperatura. Se sugiere trabajar con muestras minerales con alto grado de pureza (p. ej., albita y sanidina) y fluidos con composiciones similares a los observados en campos geotérmicos para propiciar reacciones de intercambio iónico en tiempos cortos. También se sugiere la aplicación de la metodología numérica para predecir la composición más probable en términos del $\log(Na/K)$ y generar una serie de datos experimentales (con tiempos de reacción optimizados) bajo condiciones de estado *cuasi*-estable para la calibración de un nuevo geotermómetro Na-K abarcando intervalos de baja y mediana temperatura.

Desarrollo de una nueva metodología para la identificación más exacta de minerales secundarios en experimentos *W/R*. Se recomienda evaluar diferentes técnicas para la identificación de minerales y desarrollar un nuevo método que permita el estudio de la superficie de los minerales secundarios a escala nanométrica. Con lo anterior se podrá determinar la química mineral con alta precisión y exactitud para obtener el mejor diagnóstico de los mecanismos de reacción en los experimentos *W/R*.

Medición optimizada del área de superficie para la determinación de parámetros cinéticos en experimentos *W/R*. Se recomienda evaluar los efectos de tamaño de partícula y porosidad de rocas naturales para la obtención del área superficial con mayor grado de exactitud y precisión aplicando la técnica BET. También se recomienda aplicar la metodología numérica para optimizar el tiempo de desgasificado.

Aspectos cinéticos de la disolución de rocas volcánicas cristalinas bajo condiciones de sistemas geotérmicos. Se recomienda aplicar la metodología experimental geoquimiométrica para evaluar con exactitud y precisión la velocidad de reacción, las constantes de velocidad y las energías de activación durante la disolución de rocas volcánicas bajo condiciones de sistemas geotérmicos. Esta información promoverá un mejor entendimiento y diagnóstico de los mecanismos de reacción involucrados en los experimentos *W/R*.

Regresión lineal ponderada y cromatografía iónica para el análisis químico de los fluidos recolectados en experimentos *W/R*. Se recomienda utilizar el tratamiento geoquimiométrico, la regresión lineal ponderada y simulaciones Montecarlo para obtener la composición química de las soluciones recolectadas de experimentos *W/R* con alto grado de exactitud y precisión usando cromatografía iónica.

Disolución de elementos traza en la interacción entre rocas volcánicas y agua desionizada a baja y mediana temperatura. Se recomienda realizar experimentos de lixiviado usando la metodología experimental desarrollada, rocas de composición conocida y trabajar con coeficientes de liberación relativos a la cantidad inicial de la roca para poder clarificar el comportamiento de elementos traza.

Aplicación de experimentos *W/R* en beneficio de la industria geotérmica. Se recomienda la elaboración de experimentos *W/R* como una herramienta para resolver problemas de interés en la industria geotérmica, por ejemplo: (i) la corrosión y erosión en pozos geotérmicos, (ii) la simulación de pozos geotérmicos, (iii) la evaluación de sistemas geotérmicos mejorados (roca seca caliente), (iv) la cinética de los geotermómetros de soluto, (v) la movilidad de elementos de tierras raras durante la interacción agua-roca y (vi) el secuestro de CO₂ bajo condiciones de sistemas geotérmicos.

BIBLIOGRAFÍA

- Aagaard, P., and Helgeson, H.C. (1982). Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. I. Theoretical considerations. *American Journal of Science*, **282**: 237-285.
- Afifi, A.A., Bricker, O.P., and Chemerys, J.C. (1985). Experimental chemical weathering of various bedrocks types different pH-values 1. Sandstone and granite. *Chemical Geology*, **49**: 87-113.
- AGEA-AGEG (2010). The Geothermal Reporting Code, Second Edition 2010. *Committee of the Australian Geothermal Energy Association (AGEA) and the Australian Geothermal Energy Group (AGEG)*: 34.
- Aguilar-Dumas, A. (2010). Situación Actual y Alternativas de Exploración y Explotación en el Campo Geotérmico de Cerro Prieto, BC. *Geotermia*, **23** (2): 33-40.
- Alekseev, V.A., and Medvedeva, L.S. (2000). Substitution of albite by sanidine: influence of the distance between minerals on the reaction rate. *Geochemistry International*, **38** (4): 353-364.
- Alekseev, V.A., Medvedeva, L.S., and Starshinova, N.P. (2008). Kinetics of silica precipitation on quartz seed crystals at 200°C. *Geochemistry International*, **46** (2): 203-209.
- Alekseyev, V.A. (1997). Kinetic characteristics of the Na/K geothermometer operation. *Geochem. Int.*, **35** (11): 997-1006.
- Alekseyev, V.A., Medvedeva, L.S., and Prisyagina, N.I. (1991). Pothash-Feldspar albitization kinetics: Change in reaction rate with approach to equilibrium. *Geokhimiya*, **9**: 1219-1229.
- Alekseyev, V.A., Medvedeva, L.S., and Prisyagina, N.I. (1993). Rates of Na-K Exchange between alkali Feldspars in Aqueous solution. *Geochem. Int.*, **30**: 120-134.
- Alonso, H. (1975). Potencial geotérmico de la República Mexicana. *Second united nations Symposium on the Development and use of Geothermal Resources*, **1**: 17-24.
- Alonso, H. (1985). Present and planned utilization of Geothermal Resources in Mexico. *Geothermal Resources Council Transactions*, **9**: 135-140.
- Alvarado-González, R. (2012). Geomorfología y evolución del volcán Ceboruco, Nayarit. *Universidad Nacional Autónoma de México. Tesis de Maestría, Posgrado en Geografía*: 100.
- Anbeek, C. (1992). The dependence of dissolution rates on grain size for some fresh and weathered feldspars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**: 3957-3970.
- André, M., Neretnieks, I., and Malmström, M.E. (2008). Measuring sorption coefficients and BET surface areas on intact drillcore and crushed granite samples. *Radiochimica Acta*, **96**: 673-677.
- Angelis-Dimakis, A.A., Biberacher, M., Dominguez, J., Fiorese, G., Gadocha, S., Gnansounou, E., Guariso, G., Kartalidis, A., Panichelli, L., Pinedo, I., and Robba, M. (2011). Methods and tools to evaluate the availability of renewable energy sources. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **15**: 1182-1200.
- Arango-Galván, C., Prol-Ledesma, R.M., Flores-Márquez, E.L., Canet, C., Villanueva-Estrada, R., (2011). Shallow submarine and subaerial, low-enthalpy hydrothermal manifestations in Punta Banda, Baja California, Mexico: Geophysical and Geochemical characterization. *Geothermics*, **40** (2): 102-111

- Arellano, V.M., García, A., Barragán, R.M., Izquierdo, G., Aragón, A., and Nieva, D. (2003). An updated conceptual model of the Los Humeros geothermal reservoir (Mexico). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **124**: 67-88.
- Arnórsson, S. (1983). Chemical equilibria in Icelandic geothermal systems— Implications for chemical geothermometry investigations. *Geothermics*, **12** (2-3): 119-128.
- Arnórsson, S., 2000. The quartz- and Na/K geothermometers: I. New thermodynamic calibration, World Geothermal Congress, Kyushu-Tohoku, Japan.
- Arnórsson, S., Bjarnason, J.O., Giroud, N., Gunnarsson, I., and Stefánsson, A. (2006). Sampling and analysis of geothermal fluids. *Geofluids*, **6**: 203-216.
- Arnórsson, S., Gunnlaugsson, E., and Svavarsson, H. (1983). The chemistry of geothermal waters in Iceland. III. Chemical geothermometry in geothermal investigations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**: 567-577.
- Arvidson, R.S., and Lutge, A. (2010). Mineral dissolution kinetics as a function of distance from equilibrium – New experimental results. *Chemical Geology*, **269**: 79-88.
- Azaroual, M., and Fouillac, C. (1997). Experimental study and modelling of granite-distilled water interactions at 180°C and 14 bars. *Applied Chemistry*, **12**: 55-73.
- Bacon, S., Culkin, F., Higgs, N., and Ridout, P. (2007). IAPSO Standard Seawater: Definition of the Uncertainty in the Calibration Procedure, and Stability of Recent Batches. *American Meteorological Society, Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, **24**: 1785-1799.
- Baeza, A. (2003). Microbureta a microescala total para titulometría. *Revista Chilena de Educación Científica*, **1** (2): 4-7.
- Bai, M., Reinicke, K.M., Teodoriu, C., and Fichter, C. (2012). Investigation on water–rock interaction under geothermal hot dry rock conditions with a novel testing method. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **90-91**: 26-30.
- Barbier, E. (2002). Geothermal Energy Technology and Current Status: an Overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **1**: 1-69.
- Barragán, R.M., Arellano, V.M., Heard, C.L., and Best, R. (1998). Experimental performance of ternary solution in an absorption heat transformer. *International Journal of Energy Research*, **22**: 73-83.
- Barragán, R.M., Arellano, V.M., Nieva, D., and Gutiérrez, H. (1998). Interacción agua-roca en el yacimiento geotérmico de Cerro Prieto, Baja California. *Ingeniería Hidráulica en México*, **10** (3): 7-19.
- Barragán, R.M., Iglesias, E., Arellano, V.M., and Ramírez, M. (2010). Fluid-Mineral equilibrium at Las Tres Vírgenes B.C.S. (México) Geothermal Reservoir. *Geothermal Resources Transactions*, **34**: 1-5.
- Barragán, R.M., Iglesias, E., Torres, R.J., Arellano, V.M., Reyes-Pizasso, N.R., Ramírez, M., Tapia, R., and Hernández, P. (2009). Mixing and Dilution Processes at the Las Tres Vírgenes (Mexico) Geothermal Reservoir Indicated by 1997-2007 Geochemical Data. *Geothermal Resources Transactions*, **33**: 1-7.
- Barringer, J.L., and Johnsson, P.A. (1996). Theoretical considerations and a simple method for measuring alkalinity and acidity in low-pH waters by Gran Titration. In: *U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations Report 89-4029*, p.
- Bayod-Rújula, A.A. (2009). Future development of the electricity systems with distributed generation. *Energy*, **34**: 377-383.

- Bayram, A.F. (2001). Application of an artificial neural network model to a Na-K geothermometers. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **12** (1-4): 75-81.
- Beardsmore, G.R., Rybach, L., and Blackwell, B.C. (2010). A protocol for estimating and mapping global EGS potential. *Geothermal Resources Council Transactions*, **24**: 301-312.
- Benjamin, T., Charles, R., and Vidale, R. (1983). Thermodynamic parameters and experimental data for the Na-K-Ca geothermometer. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **15**: 167-186.
- Bennetti, A.S. (1976). Conversion for in situ measurements of conductivity to salinity. *Deep-Sea Research*, **23** p: 157-165.
- Bernard, R., Taran, Y., Pennisi, M., Tello, E., and Ramirez, A. (2011). Chloride and Boron behavior in fluids of Los Humeros geothermal field (Mexico): A model base on the existence of deep acid brine. *Applied Geochemistry*, **26**: 2064-2073.
- Berner, R.A. (1978). Rate control of mineral dissolution under earth surface conditions. *American Journal of Science*, **278**: 1235-1252.
- Bertani, R. (2012). Geothermal Power Generation in the World 2005-2010 Update Report. *Geothermics*, **41**: 1-29.
- Best, R., Heard, C.L., Fernández, H., and Siqueiros, J. (1986). Developments in geothermal energy in Mexico- Part 5: The commissioning of an ammonia/water absorption cooler operating on low enthalpy geothermal energy. *Heat Recovery Systems and CHO*, **6** (3): 209-216.
- Best, R., Heard, C.L., Peña, P., Fernández, H., and Holland, F.A. (1990). Developments in geothermal energy in Mexico- Part 26: Experimental assessment of an ammonia/water absorption cooler operating on low enthalpy geothermal energy. *Heat Recovery Systems and CHO*, **10** (1): 61-70.
- Bethke, C.M., (2008). *Geochemical and Biogeochemical Reaction Modeling*, 2^a ed. Universidad de Cambridge, United Kingdom:523.
- Bevington, P.R., and Robinson, D.K., (2003). *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, 3^d ed. McGraw-Hill, New York, USA:320.
- Birkle, P., Merkel, B., Portugal, E., and Torres-Alvarado, I.S. (2001). The origin of reservoir fluids in the geothermal field of Los Azufres, Mexico-isotopical and hydrological indications. *Applied Geochemistry*, **16**: 1595-1610.
- Bishoff, J.L., and Dickson, F.W. (1975). Seawater-basalt interaction at 200 °C and 500 bars: implications for origin of sea-floor heavy-metal deposits and regulation of seawater chemistry. *Earth and Planetary Science Letters*, **25**: 385-397.
- Blake, R.E., and Walter, L.M. (1999). Kinetics of feldspar and quartz dissolution at 70–80°C and near-neutral pH: Effects of organic acids and NaCl. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63** (13/14): 2043-2059.
- Brantley, S.L., and Chen, Y. (1995). Chemical weathering rates of pyroxenes and amphiboles. *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy*, **31**: 119-168.
- Brantley, S.L., and Conrad, C.F., (2008). Analysis of Rate of Geochemical Reactions. , in: Brantley, S.L., Kubicki, J.D., A.F.White (Eds.), *Kinetics of Water-Rock Interaction*. Springer Science, pp. 1-36.
- Brantley, S.L., and Mellott, N.P. (2000). Surface area and porosity of primary silicate minerals. *American Mineralogist*, **85**: 1767-1783.

- Brantley, S.L., Kubicki, J.D., and White, A.E., (2008). Kinetics of Water-Rock Interaction. Springer Science+Business Media, New York:833.
- Broekaert, J.A.C. (2000). State-of art and trends of development in analytical atomic spectrometry with inductively coupled plasmas as radiation and ion sources. *Spectrochimica Acta Part B*: 739-751.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., and Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Contribution from the Bureau of Chemistry and Soils and George Washington University*: 309-319.
- Burkhard, D.J.M. (2005). Nucleation and growth rates of pyroxene, plagioclase, and Fe-Ti oxides in basalt under atmospheric conditions. *European Journal of Mineralogy*, **17**: 675–685.
- Busenberg, E., and Clemency, C.V. (1976). The dissolution of feldspars at 25 °C and 1 atm CO₂ partial pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **40**: 41-49.
- C.E.N.A.M. (2008a). Guía técnica sobre trazabilidad e incertidumbre en las mediciones analíticas que emplean la técnica de medición de pH. *Centro Nacional de Metrología, Entidad Mexicana de Acreditación A.C., México*: 49 p.
- C.E.N.A.M. (2008b). Guía técnica sobre trazabilidad e incertidumbre en las mediciones analíticas que emplean la técnica de medición de conductividad electrolítica. *Centro Nacional de Metrología, Entidad Mexicana de Acreditación A.C., México*: 49 p.
- Campos-Enríquez, J.O., Domínguez-Méndez, F., Lozada-Zumaeta, M., Morales-Rodríguez, H.F., and Andaverde-Arredondo, J.A. (2005). Application of the Gauss theorem to the study of silicic calderas: The calderas of La Primavera, Los Azufres, and Los Humeros (Mexico). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **147**: 39-67.
- Can, I. (2002). A new improved Na/K geothermometer by artificial neural networks. *Geothermics*, **31** (6): 751-760.
- Canet C., Hernández-Cruz B., Jiménez-Franco A., Pi T., Peláez B., Villanueva-Estrada R.E., Alfonso P. (2014). Combinig ammonium mapping and short-wave infrared (SWIR) reflectance spectroscopy to constrain a model of hydrothermal alteration for the Acoculco geothermal zone, Eastern Mexico. *Geothermics* (accepted)
- Capetti, G., Romagnoli, P., and Sabatelli, F. (2010). Geothermal Power Generation in Italy 2005-2009 update report. In: *Proceedings of the 2010 World Geothermal Congress*, Bali, Indonesia, Abril 25-30, 8 p.
- Cashman, K.V., and Marsh, B.D. (1988). Crystal size distribution (CSD) in rocks and the kinetics and dynamics of crystallization II: Makaopuhi lava lake. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **99**: 292-305.
- Cedillo, R.F. (2000). Hydrogeologic model of the geothermal resevoirs from Los Humeros, Puebla, Mexico. In: *Proceedings World Geothermal Congress*, Kysushu-Tohoku, Japón, 1639-1644 p.
- CFE (2011). Programa de Obras e Inversiones del Sector Eléctrico 2011-2025. *Subdirección de Programación, Coordinación de Planificación*: 312.
- Chamorro, C.R., Mondéjar, M.E., Ramos, R., Segovia, J.J., and Villamañán, M.A. (2012). World Geothermal Power Production Status: Energy, Environmental and Economic study of High Enthalpy Technologies. *Energy*, **42**: 10-18.

- Chandrasekharam, D., Ramanathan, A., and Selvakumar, R.L. (1992). Thermal springs in the Precambrian crystallines of the western continental margin of India: Field and experimental results. In: *Water-rock Interaction*, Balkema, Rotterdam, 1271-1274 p.
- Chardon, E.S., Livens, F.R., and Vaughan, D.J. (2006). Reactions of feldspar surfaces with aqueous solutions. *Earth Science Reviews*, **78**: 1-26.
- Charles, R.W., and Bayhurst, G.K. (1983). Rock-fluid interactions in a temperature gradient: biotite granodiorite + H₂O*. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **15**: 137-166.
- Charles, R.W., Experimental geothermal loop: I, 295°C study. Los Alamos scientific laboratory, Los Alamos, Nuevo México, USA, 1978. No. LA-7334-MS, pp. 48.
- Chen, Y., and Brantley, S. (2000). Dissolution of forsteritic olivine at 65°C and 2<pH<5. *Chemical Geology*, **165**: 267-281.
- Chen, Y., and Brantley, S.L. (1997). Temperature- and pH-dependence of albite dissolution rate at acid pH. *Chemical Geology*, **135**: 275-290.
- Chen, Y., and Brantley, S.L. (1998). Diopside and anthophyllite dissolution at 25° and 90°C and acid pH. *Chemical Geology*, **147**: 233-248.
- Chen, Y., Brantley, S.L., and Ilton, E.S. (2000). X-ray photoelectron spectroscopic measurement of the temperature dependence of leaching of cations from the albite surface. *Chemical Geology*, **163**: 115-128.
- Chou, L., and Wollast, R. (1984). Study of the weathering of albite at room temperature and pressure with a fluidized bed reactor. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**: 2205-2217.
- Chou, L., and Wollast, R. (1985). Steady-state kinetics and dissolution mechanisms of albite. *American Journal of Science*, **285**: 963-993.
- Chow, K.Y., and Grant, D.J.W. (1988). Surface analysis of griseofulvin powders by krypton adsorption: evaluation of specific surface area, BET constant C, and Polanyi Adsorption Potential. *Powder Technology*, **56**: 209-233.
- Clausen, L., and Fabricius, I. (2000). BET Measurements: Outgassing of Minerals. *Journal of Colloid and Interface Science*, **227**: 7-15.
- Cohen, H., (2011). Interpolation and Curve Fitting, in: Cohen, H. (Ed.), Numerical Approximation Methods p ~ 355/113. Springer Science, New York, U.S.A., pp. 1-29.
- Credoz, A., Bildstein, O., Jullien, M., Raynal, J., Trotignon, L., and Pokrovsky, O. (2011). Mixed-layer illite-smectite reactivity in acidified solutions: Implications for clayey caprock stability in CO₂ geological storage. *Applied Clay Science*, **53** (3): 402-408.
- Crovisier, J.L., Honnorez, J., and Eberhart, P. (1987). Dissolution of basaltic glass in seawater: Mechanism and rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**: 2977-2990.
- Crovisier, J.L., Thomassin, J.H., Juteau, T., Eberhart, J.P., Touray, J.C., and Baillif, P. (1983). Experimental seawater-basaltic glass interaction at 59°C. Study of early developed phases by electron microscopy and X-ray photoelectron spectrometry. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **47**: 377-387.
- Darma, S., Harsoprayito, S., Setiawan, B., Hadyanto, R., Sukhyar, R., Soedibjo, W., Ganefianto, N., and Stimac, J. (2010). Geothermal energy update: geothermal energy development and utilization in Indonesia. In: *Proceedings of the 2010 World Geothermal Congress*, Bali, Indonesia, April 25-30, 1-13 p.

- Dauphinee, T.M., Ancsin, J., Klein, H.P., and Phillips, J. (1980). The Electrical Conductivity of Weight Diluted and Concentrated Standard Seawater as a Function of Salinity and Temperature. *Journal of Oceanic Engineering*, **5** (1): 28-40.
- Daux, V., Guy, C., Advocat, T., Crovisier, J.L., and Stille, P. (1997). Kinetic aspects of basaltic glass dissolution at 90 °C: role of aqueous silicon and aluminium. *Chemical Geology*, **142**: 109-126.
- Davis, M.H., and Michaelides, E.E. (2009). Geothermal power production from abandoned oil wells. *Energy*, **34**: 866-872.
- Declerq, J., Diedrich, T., Perrot, M., Gislason, S.R., and Oelkers, E.H. (2013). Experimental determination of rhyolitic glass dissolution rates at 40–200 °C and $2 < \text{pH} < 10.1$. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **100**: 251-263.
- Delgado, H., Moreno, R., Cervantes, P., Nieto-Obregón, J., Cruz, R.L.-S., Macías-González, H.L., Mendoza-Rosales, C., and Silva-Romo, G. (1998). Geología del volcán Xitle en el sur de la ciudad de México-2000 años de edad del volcán monogenético en un área urbana. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, **15** (2): 115-131.
- Delmello, P., Villiérás, F., and Pelletier, M. (2005). Surface area, porosity and water adsorption properties of fine volcanic ash particles. *Bulletin of Volcanology*, **67**: 160-169.
- Díaz-González, L., Santoyo, E., and Reyes-Reyes, J. (2008). Tres nuevos geotermómetros mejorados de Na/K usando herramientas computacionales y geoquimiométricas: Aplicación a la predicción de temperaturas de sistemas geotérmicos. *Rev. Mex. Cienc. Geol.*, **25** (3): 465-482.
- Dibble, W.E., and Tiller, W.A. (1981). Non-equilibrium water/rock interactions-I. Model for interface-controlled reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **45**: 79-92.
- Dickson, A.G. (1981). An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data. *Deep-Sea Research* **28A** (6): 609-623.
- Dickson, F.W. (1977). The reaction of granite with seawater at 300 °C and 1000 bars. *American Geophysical Union, Transactions*, **58** (12): 1251 p.
- Dickson, F.W., and Potter, J.M., Rock-Brine Chemical Interactions. Research Project Report, Stanford University, California, U.S.A., 1982. No. EPRI: AP-2258, Project: 653-2, pp.
- Dickson, F.W., Blount, C.W., and Tunell, G. (1963). Use of hydrothermal solution equipment to determine the solubility of anhydrite in water from 100° to 275°C and from 1 bar to 1000 bars pressure. *American Journal of Science*, **261**: 61-78.
- DiPippo, R., (2008). Worldwide State of Geothermal Power Plant Development as May 2007, in: Butterworth-Heinemann (Ed.), *Geothermal Power Plants Second ed*, Oxford, pp. 413-432.
- Divir, O., Angert, A., and Kessel, R. (2012). Determining the composition of C-H-O liquids following high-pressure and high-temperature diamond-trap experiments. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **165** (3): 593-599.
- Doveri, M., Lelli, M., Marini, L., and Raco, B. (2010). Revision, calibration, and application of the volumen method to evaluate the geothermal potential of some recent volcanic areas of Latium Italy. *Geothermics*, **39**: 260-269.
- Eaton, A.D., Clescer, L.S., Rice, E.W., and Greenberg, A.E., (2005). Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 21 ed. American Public Health Association, Baltimore, Maryland, USA.

- Ellis, A.J. (1968). Natural hydrothermal system and experimental hot-water/rock interaction: reactions with NaCl solutions and trace metal extraction. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **32**: 1356-1363.
- Ellis, A.J., and Mahon, W.A.J. (1964). Natural hydrothermal systems and experimental hot-water/rock interactions. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **28**: 1323-1357.
- Ellis, A.J., and Mahon, W.A.J. (1967). Natural hydrothermal systems and experimental hot water/rock interactions (Part 2). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **31**: 519-539.
- EPRI. (1978). Geothermal energy prospects for the next 50 years. In: *Special Report No. ER-611-SR of the Electric Power Research Institute for the World Energy Conference*, 104 p.
- Espinoza-Ojeda O. (2011). Evaluación de modelos matemáticos y de transferencia de calor en el desarrollo de un nuevo método analítico para la determinación de temperaturas estabilizadas en sistemas geotérmicos (pozos geotérmicos, petroleros y permafrost). *Tesis de Doctorado, Posgrado en Ingeniería, UNAM*.
- F.E.U.M., (2011). *Volumetría, Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos*, 10 ed. Secretaria de Salud, México, pp. 488-492.
- Fernández-Vega-Márquez, T., Prol-Ledesma, R.M., and Orozco, G. (2001). Hydrothermal alteration and main structures mapping using TM images in La Primavera geothermal field (Mexico). *Geofísica Internacional*, **40** (3): 147-162.
- Flaathen, T.K., Gislason, S.R., and E.H., O. (2010). The effect of aqueous sulphate on basaltic glass dissolution rates. *Chemical Geology*, **277**: 345-354.
- Flaathen, T.K., Oelkers, E.H., Gislason, S.R., and Aagaard, P. (2011). The effect of dissolved sulphate on calcite precipitation kinetics and consequences for subsurface CO₂ storage. *Energy Procedia*, **4**: 5037-5043.
- Flores-Armenta, M., and Jaimes-Maldonado, G. (2001). The Las Tres Vírgenes Mexico Geothermal Reservoir. *Geothermal Resources Transactions*, **25**: 11 p.
- Fournier, R.O. (1979). A revised equation for the Na/K geothermometers. *Geoth. Res. T.*, **3**: 221-224.
- Fournier, R.O., and II, R.W.P. (1982). A revised and expanded silica (quartz) geothermometer. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43** (1543-1550).
- Fournier, R.O., and Rowe, J.J. (1966). Estimation of under ground temperatures from the silica content of water from hot springs and wet-steam wells. *Am. J. Sci.*, **264**: 685-697.
- Fournier, R.O., and Truesdell, A.H. (1970). Chemical indicators of subsurface temperature applied to hot spring water of Yellowstone National Park, Wyoming, U.S.A. . *Geothermics*, **43**: 529-535.
- Fournier, R.O., and Truesdell, A.H. (1973). An empirical Na-K-Ca geothermometers for natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**: 1255-1275.
- Frantz, J.D., and Popp, R.K. (1979). Mineral-solution equilibria-1. An experimental study of complexing and thermodynamic properties aqueous MgCl₂ in the system MgO-SiO₂-H₂O-HCl. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **43** (8): 1223-1239.
- Frantz, J.D., Zhang, Y.G., Hickmott, D.D., and Hoering, T.C. (1989). Hydrothermal reactions involving equilibrium between minerals and mixed volatiles. 1 Techniques for experimentally loading and analyzing gases and their application to synthetic fluid inclusions. *Chemical Geology*, **76** (1-2): 57-70.

- Frayse, F., Pokrovsky, O.S., and Meunier, J. (2010). Experimental study of terrestrial plant litter interaction with aqueous solutions. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **74** (1): 70-84.
- Freeston, D.H. (1996). Direct uses of geothermal energy 1995. *Geothermics*, **25** (2): 189-214.
- Frías, J.L., Siqueiros, J., Fernández, H., García, A., and Holland, F.A. (1991). Developments in geothermal energy in Mexico- Part 36: The commissioning of a heat pump assisted brine purification system. *Heat Recovery Systems and CHO*, **11** (4): 297-310.
- Fridleifsson, G.O., and Elders, W.A. (2005). The Iceland deep drilling project: A search for deep unconventional geothermal resources. *Geothermics*, **34**: 269-285.
- Fu, Q., Lu, P., Konishi, H., Dilmore, R., Xu, H., Jr., W.E.S., and Zhu, C. (2009). Coupled alkali-feldspar dissolution and secondary mineral precipitation in batch systems: 1. New experiments at 200 °C and 300 bars. *Chemical Geology*, **258**: 125-135.
- Galeczka, I., Wolff-Boenisch, D., Jonsson, T., Sigfusson, B., Stefansson, A., and Gislason, S.R. (2013). A novel high pressure column flow reactor for experimental studies of CO₂ mineral storage. *Applied Geochemistry*, **30**: 91-104.
- Gallup, D.L. (2009). Production Engineering in Geothermal Technology: A review. *Geothermics*, **38**: 326-334.
- Ganor, J., Roueff, E., Erel, Y., and Blum, J.D. (2005). The dissolution kinetics of a granite and its minerals— Implications for comparison between laboratory and field dissolution rates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69** (3): 607-621.
- García-Gutiérrez, A. (2009). Estado térmico inicial del campo geotérmico de Los Humeros, Puebla. *Geotermia*, **22** (1): 59-69.
- García-Gutiérrez, A., and Estrella, I.M.-. (2012). Estado actual de desarrollo de las bombas de calor geotérmico. *Geotermia*, **25** (2): 58-68.
- García-Gutiérrez, A., Barragán-Reyes, R.M., and Arellano-Gómez, V.M. (2010). Research and development on heat pump systems in Mexico using geothermal energy. *Current Applied Physics*, **10**: s123-s127.
- García-Palomo, A., Macías, J.L., Arce, J.L., Mora, J.C., Hughes, S., Saucedo, R., Espíndola, J.M., Escobar, R., and Layer, P. (2006). Geological evolution of the Tacaná Volcanic Complex, Mexico-Guatemala. *Geological Society of America Special Papers*, **412**: 39-57.
- Gardiner, M.A., Kacandes, G.H., Ulmer, G.C., and Grandstaff, D.E. (1988). Application and results of a reinjection technique for hydrothermal experiments in Dickson autoclaves. In: *Materials Research Society Proceedings*, **112**: 383-392 p.
- Garg, S.K., and Combs, J. (2011). A reexamination of USG volumetric “heat in place” method. In: *Thirty-Sixth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering*, Stanford, California, 5 p.
- Gautier, J.M., Oelkers, E.H., and Schott, J. (1994). Experimental study of K-feldspar dissolution rates as a function of chemical affinity at 150°C and pH 9. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58** (21): 4549-4560.
- Ghiara, M.R., and Petti, C. (1996). Chemical Alteration of Volcanic Glasses and Related Control by secondary Minerals: Experimental Studies. *Aquatic Geochemistry*, **1**: 329-354.
- Ghiara, M.R., Franco, E., Petti, C., Stanzione, D., and Valentino, G.M. (1993). Hydrothermal interaction between basaltic glass, deionized water and seawater. *Chemical Geology*, **104**: 125-138.

- Giggenbach, W.F. (1988). Geothermal solute equilibria, derivation Na-K-Mg-Ca geoindicators. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**: 2749-2765.
- Gislason, S.R., and Eugster, H.P. (1987). Meteoric water-basalt interaction. I: A laboratory study. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **51**: 2827-2840.
- Gislason, S.R., and Oelkers, E.H. (2003). Mechanism, rates, and consequences of basaltic glass dissolution: II. An experimental study of the dissolution rates of basaltic glass as a function of pH and temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67** (20): 3817-3832.
- Gislason, S.R., Veblen, D.R., and Livi, K.J.T. (1993). Meteoric water-basalt interaction: Characterization and interpretation of alteration products. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57** (7): 1459-1471.
- Goldstein, B.A., Hill, A.J., Long, A., Budd, A.R., Ayling, B., and Malavazos, M. (2009). Hot rocks down under – evolution of a new energy industry. *Geothermal Resources Council Transactions*, **33**: 185-198.
- Gómez-Ordóñez, E., Alonso, E., and Rupérez, P. (2011). A simple ion chromatography method for inorganic anion analysis in edible seaweeds. *Talanta*, **82**: 1313-1317.
- González-Partida, E., Tello-Hinajosa, E., and Verma, M.P. (2000). Análisis geoquímico e isotópico de aguas geotérmicas y manantiales para definir el estado de equilibrio agua-roca del reservorio de Los Azufres, Michoacán, México. *Ingeniería hidráulica en México*, **15** (3): 89-99.
- González-Partida, E., Tello-Hinajosa, E., and Verma, M.P. (2001a). Características geoquímicas de las aguas del reservorio del sistema hidrotermal actual de Las Tres Virgenes, Baja California Sur, México. *Ingeniería Hidráulica en México*, **16** (1): 47-56.
- González-Partida, E., Tello-Hinajosa, E., and Verma, M.P. (2001b). Interacción agua geotérmica-manantiales en el campo geotérmico de Los Humeros, Puebla, México. *Ingeniería Hidráulica en México*, **16** (2): 185-194.
- González-Partida, E., Carrillo-Chávez A., Levresse G., Tello-Hinajosa, E., Venegas-Salgado S., Ramirez-Silva G., and Verma, M.P. (2005). Hydro-geochemical and isotopic fluid evolution of the Los Azufres geothermal field, Central Mexico. *Applied Geochemistry*, **20**: 23-39.
- Gudbrandsson, S., Wolff-Boenisch, D., Gislason, S.R., and Oelkers, E.H. (2011). An experimental study of crystalline basalt dissolution from $2 < \text{pH} < 11$ and temperatures from 5 to 75 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **75**: 5496-5509.
- Guevara, M., Verma, S.P., Velasco-Tapia, F., Cruz, R.L.S., and Giron, P. (2005). Comparison of linear regression models for quantitative geochemical analysis: An example using X-ray fluorescence spectrometry. *Geostandards and Geoanalytical Research*, **29** (271-284).
- Gutierrez, A., and Aumento, F. (1982). The Los Azufres, Michoacán, Mexico, Geothermal Field. *Journal of Hydrology*, **56**: 137-162.
- Gutiérrez-Negrín, L.C.A. (1988). The La Primavera, Jalisco, Mexico, Geothermal Field. *Geothermal Resources Transactions*, **12**: 6 p.
- Gutiérrez-Negrín, L.C.A. (2012). Update of the Geothermal Electric Potential in Mexico. *Geothermal Resources Council Transactions*, **36**: 671-677.
- Gutiérrez-Negrín, L.C.A., and Izquierdo, G.M. (2010). Review and Update of the Main Features of the los Humeros Geothermal Field, Mexico. In: *Proceedings World Geothermal Congress*, Bali, Indonesia, 7 p.

- Gutiérrez-Negrín, L.C.A., Ramírez-Silva, G.R., Martínez-Méñez, and López-López, C. (2002). Hydrographic Characterization of the La Primavera, Mexico, Geothermal Field. *Geothermal Resources Transactions*, **26**: 6 p.
- Güven, N., Lafon, G.M., and Lee, L.J. (1982). Experimental hydrothermal alteration of albite to clays preliminary results. *International Clay Conference* **1981**: 495-511.
- Gysi, A.P., and Stefánsson, A. (2012a). Experiments and geochemical modeling of CO₂ sequestration during hydrothermal basalt alteration. *Chemical Geology*, **306-307**: 10-28.
- Gysi, A.P., and Stefánsson, A. (2012b). Mineralogical aspects of CO₂ sequestration during hydrothermal basalt alteration — An experimental study at 75 to 250 °C and elevated pCO₂. *Chemical Geology*, **306-307**: 146-159.
- Hajash, A., and Archer, P. (1980). Experimental seawater/basalt interaction: effects of cooling. *Contribution to Mineral and Petrology*, **75**: 1-13.
- Hajash, A., and Chandler, G.W. (1981). An experimental investigation of high-temperature interaction between seawater and rhyolite, andesite, basalt and peridotite. *Contribution to Mineral and Petrology*, **78**: 240-254.
- Hamilton, J.P., Brantley, S.L., Pantano, C.G., Criscenti, L.J., and Kubicki, J.D. (2001). Dissolution of nepheline, jadeite, and albite glasses: Toward better models for aluminosilicate dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**: 3683-3702.
- Hara, J., and N.Tsuchiya (2005). An experimental and modeling study of Na-rich hydrothermal alteration. *Geofluids*, **5**: 251-263.
- Hawkins, D.B., and Roy, R. (1963). Experimental hydrothermal studies on rock alteration and clay mineral formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **27**: 1047-1054.
- Helgeson, H.C. (1968). Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions-I. Thermodynamic relations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **32**: 853-877.
- Helgeson, H.C. (1971). Kinetics of mass transfer among silicates and aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **35**: 421-469.
- Helgeson, H.C., Garrels, R.M., and Mackenzie, F.T. (1969). Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions-II. Applications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **33**: 455-481.
- Helgeson, H.C., Murphy, W.M., and Aagaard, P. (1984). Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. II. Rate constants, effective surface area, and the hydrolysis of feldspar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**: 2405-2432.
- Hellman, R. (1994). The albite-water system: Part I. The kinetics of dissolution as a function of pH at 100, 200, and 300°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58** (2): 595-611.
- Hill, C.G., (1977). Thermodynamics of chemical reactions, An introduction to chemical engineering kinetics & reactor design. John Wiley & Sons, New York, USA, pp. 5-23.
- Hill, K.D., Dauphinee, T.M., and Woods, D.J. (1986). The Extension of the Practical Salinity Scale 1978 to Low Salinities. *Journal of Oceanic Engineering*, **11** (1): 109-112.

- Hiriart, G., and Sánchez, E. (1985). Behavior of Simplified Geothermal Reservoirs. In: *Proceedings Tenth workshop on Geothermal Reservoir Engineering*, Standford University, Standford, California, 22-24 p.
- Hiriart, L.B.G., Gutiérrez-Negrín, L.C.A., Quijano-León, J.L., Ornelas-Celis, A., Espíndola, S., and Hernández, I. (2011). Evaluación de la Energía Geotérmica en México. In: *Informe para el Banco Interamericano de Desarrollo y la Comisión Reguladora de Energía*, D.F., México, 167 p.
- Hoareau, J.L., Nicolini, E., Fritz, B., and Delcher, E. (2005). Geochemical signature of underground waters in a basaltic tropical environment. Experimental approach. *Bulletin de la Societe Geologique de France*, **173** (3): 257-267.
- I.E.A. (2007). Energy Balances. In: *International Energy Agency*, Vienna, Australia, 82 p.
- Iglesias, E.R., and Torres, R.J. (2009). Primera estimación de las reservas geotérmicas de temperatura intermedia a baja en veinte estados de México. *Geotermia*, **22** (2): 54-65.
- Iglesias, E.R., Torres, R.J., Martínez-Estrella, J.I., and Reyes-Picasso, N. (2011). Resumen de la evaluación 2010 de los recursos geotérmicos mexicanos de temperatura intermedia a baja. *Geotermia*, **24** (2): 39-48.
- Iglesias-Rodríguez, E., Arellano-Gómez, V., and Torres, R.J. (2005). Estimación del recurso y prospectiva tecnológica de la geotermia en México. In: *Informe IIE/11/3753/I 01/P*, Instituto de Investigaciones Eléctricas, 63 p.
- Ito, K., Nomura, R., Fujii, T., Tanaka, M., Tsumura, T., Shibata, H., and Hirokawa, T. (2012). Determination of nitrite, nitrate, bromide, and iodide in seawater by ion chromatography with UV detection using dilauryldimethylammonium-coated monolithic ODS columns and sodium chloride as an eluent. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **404** (8): 2513-2517.
- Izquierdo, G., Flores, M., and Ramírez, M. (2010). Laboratory work on the response of reservoir rocks from the Los Humeros geothermal field, Puebla, Mexico, with acid solutions. In: *Proceedings of the 13th International Conference on Water-Rock Interaction*, Guanajuato, Mexico, Agosto, 161-164 p.
- Izquierdo, G.M., Aragón, A.A., and Díaz, D.M. (2011). Evidence of deep Acid fluids in the Los Humeros Geothermal System, Mexico. *Geothermal Resources Council Transactions*, **35**: 7 p.
- Izquierdo, G.M., Arellano, V.M., and Aragón, A.A. (2007). The Los Humeros Geothermal Reservoir, Puebla, Mexico. *Geothermal Resources Council Transactions*, **31**: 7 p.
- Jackson, P.E. (2001). Determination of inorganic ions in drinking water by ion chromatography. *Trends in analytical chemistry*, **20** (6-7): 320-329.
- Kaasalainen, H., and Stefánsson, A. (2011). Chemical analysis of sulfur species in geothermal waters. *Talanta*, **85**: 1897-1903.
- Kacandes, G.H., and Grandstaff, D.E. (1989). Differences between geothermal and experimentally derived fluids: How well do hydrothermal experiments model the composition of geothermal reservoir fluids? *Geochimica Cosmochimica Acta*, **53**: 343-358.
- Kamel, S. (2012). Application of selected geothermometers to Continental Intercalaire thermal water in southern Tunisia. *Geothermics*, **41**: 63-73.
- Kennedy, V.C., Zellweger, G.W., and Jones, B.F. (1974). Filter pore-size effects in the analysis of Al, Fe, Mn, and Ti in water. *Water Resources Research*, **10** (4): 785-790.

- Khodorevskaya, L.I., and Zharikov, V.A. (1996). Experimental simulation of amphibolites and ultrabasic rock interaction in subduction zones. *Petrology*, **5** (1): 2-7.
- Konchetkova, N.V., Dergacheva, N.P., Fomichev, S.V., and Krenev, V.A. (2009). Interaction of basalt with hydrochloric acid. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **54** (6): 842-847.
- Kuo, G. (2012). Geothermal Energy. *World Future Review*, **4** (1): 5-7.
- Lane, D.L., Rawson, S.A., Allen, C.C., and Burnelli, J.R. (1989). Coupled transport and chemical reaction in basalt groundwater flow-through experiments: 1. Alteration phase distribution and theoretical considerations. *Chemical Geology*, **76**: 327-340.
- Lasaga, A.C. (1984). Chemical kinetics of water-rock interactions. *Journal of Geophysical Research*, **89** (B6): 4009-4025.
- Lenzen, M. (2010). Current State of Development of Electricity-Generating Technologies: A Literature Review. *Energies*, **3**: 462-591.
- Levenspiel, O., (1987). Ingeniería de las reacciones químicas. REPLA, D.F., México:634.
- Lewis, E.L. (1980). The practical Salinity Scale 1978 and its Antecedents. *Journal of Oceanic Engineering*, **5** (1): 3-8.
- Li, J., and Duan, Z. (2011). A Thermodynamic model for the prediction of phase equilibria and speciation in the H₂O-CO₂-NaCl-CaCO₃-CaSO₄ system from 0 to 250 °C, 1 to 1000 bar with NaCl concentrations up to halite saturation. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **75**: 4351-4376.
- Li, L., Peters, C.A., and Celia, M.A. (2007). Applicability of averaged concentrations in determining geochemical reaction rates in heterogeneous porous media. *American Journal of Science*, **307**: 1146-1166.
- Li, L., Steefel, C.I., and Yang, L. (2008). Scale dependence of mineral dissolution rates within single pores and fractures *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **72**: 360-377.
- Lin, H., Fuji, T., Takisawa, R., Takahashi, T., and Hashida, T. (2008). Experimental evaluation of interactions in supercritical CO₂/water/rock minerals system under geologic CO₂ sequestration conditions. *Journal of Materials Science*, **43**: 2307-2315.
- Liu, D., Chen, Z., Xu, L., Zhand, Z., Ju, B., and Cheng, W. (2011). Ion Chromatographic Determination of Cations and Anions in Tap Water. *Advance Materials Research*, **225-226**: 128-131.
- Liu, L., Suto, Y., Bignall, G., N.Yamasaki, and Hashida, T. (2003). CO₂ injection to granite and sandstone in experimental rock/hot water systems. *Energy Conversion and Management*, **44**: 1399-1410.
- Locsey, K.L., Grigorescu, M., and Cox, M.E. (2012). Water-rock interactions: An investigation of the relationships between mineralogy and groundwater composition and flow in a subtropical basalt aquifer. *Aquatic Geochemistry*, **18**: 45-75.
- López-Hernández, A. (2009). Evolución volcánica del complejo Tulancingo-Acozulco y su sistema hidrotermal, estados de Hidalgo y Puebla, México. *Universidad Nacional Autónoma de México. Tesis de Doctorado, Programa de Posgrado en Ciencias de La Tierra*: 185 p.
- López-Hernández, A., and Castillo-Hernández, D. (1997). Exploratory Drilling at Acozulco, Puebla, Mexico: A hydrothermal system with only nonthermal manifestations. *Geothermal Resources Council Transactions*, **21**: 6 p.

- López-Ruíz, B. (2000). Advances in the determination of inorganic anions by ion chromatography. *Journal of Chromatography A*, **881**: 607-627.
- Lu, P., Fu, Q., Seyfried, J.W.E., Hereford, A., and Zhu, C. (2011). Navajo sandstone-brine-CO₂ interaction: Implications for geological carbon sequestration. *Environmental Earth Sciences*, **62** (1): 101-118.
- Luhr, J.F., Nelson, S., Allan, J., and Carmichael, J. (1985). Active rifting in South-western Mexico: Manifestations of an incipient fastward spreading-ridge jump. *Geology*, **13**: 54-57.
- Lund, H. (2007). Renewable energy strategies for sustainable development. *Energy*, **32**: 9-12.
- Lund, J.W., and Freeston, D.H. (2001). World-wide direct uses of geothermal energy 2000. *Geothermics*, **30**: 29-68.
- Lund, J.W., Freeston, D.H., and Boyd, T.L. (2005). Direct application of geothermal energy: 2005 Worldwide review. *Geothermics*, **34**: 691-727.
- Lund, J.W., Freeston, D.H., and Boyd, T.L. (2011). Direct utilization of geothermal energy 2010 Worldwide review. *Geothermics*, **40**: 159-180.
- Lund, J.W., Gawell, K., Boyd, T.L., and Jennejohn, D. (2010). The United State of America country update the 2010. In: *Proceedings of the 2010 World Geothermal Congress*, Bali, Indonesia, April 25-30, 18 p.
- M.I.T. (2006). The Future of Geothermal Energy: Impact of Enhanced Geothermal Systems (EGS) on the United States in the 21st Century. In: *Special report, Massachusetts Institute of Technology*, Idaho National Laboratory, and U.S. Department of Energy, 372 p.
- Mahon, K.L. (1996). The New “York” regression: application of an improved statistical method to geochemistry. *International Geology Review*, **38**: 293-303.
- Mahood, G.A. (1980). Geological Evolution of a Pleistocene Rhyolitic Center: Sierra La Primavera, Jalisco, México. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **8**: 199-230.
- Márquez, A., and Ignacio, C.D. (2002). Mineralogical and geochemical constraints for the origin and evolution of magmas in Sierra Chichinautzin, Central Mexican Volcanic Belt. *Lithos*, **62**: 35-62.
- Martínez-Serrano, R. (2002). Chemical variation in hydrothermal minerals of the Los Humeros geothermal system, Mexico. *Geothermics*, **31**: 579-612.
- Maya-González, R., and Gutiérrez-Negrín, L.C.A. (2007). Recursos Geotérmicos para Generar Electricidad en México. *Revista Digital Universitaria UNAM*, **8** (12): 13 p.
- McCleskey, R.B. (2011). Electrical Conductivity of Electrolytes Found in Natural Waters from (5 to 90) °C. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **56** (2): 317-327.
- McCleskey, R.B., Clor, L.E., Lowenstern, J.B., Evans, W.C., Nordstrom, D.K., Heasler, H., and Huebner, M.A. (2012a). Solute and geothermal flux monitoring using electrical conductivity in the Madison Firehole, and Gibbon Rivers Yellowstone National Park. *Applied Geochemistry*, **27**: 2370-2381.
- McCleskey, R.B., Nordstrom, D.K., and Ryan, J.N. (2011). Electrical conductivity method for natural waters. *Applied Geochemistry*, **26**: s227-s229.
- McCleskey, R.B., Nordstrom, D.K., and Ryan, J.N. (2012b). Comparison of electrical conductivity calculation methods for natural waters. *Limnology and Oceanography: Methods*, **10**: 952-967.

- Mckeon, G.L., Thornton, E.C., Halko, D.J., and Wood, M.I. (1987). Experimental interaction of basalt, bentonite, and water: implications for groundwater chemistry in waste package packing material in a nuclear waste repository. In: *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **112**: 435-439 p.
- McManus, J., Collier, R.W., Chen, C.T.A., and Dymod, J. (1992). Physical properties of Crater Lake, Oregon: A method for the determination of a conductivity-and temperature-dependent expression for salinity. *Limnology and Oceanography: Methods*, **37** (1): 41-53.
- Mercado, S. (1976). The Geothermal Potential Evaluation of Mexico by Geothermal Chemistry. In: *Proceedings of the International Congress on Thermal Waters, Geothermal Energy and Vulcanism of the Mediterranean Area*, Atenas, Grecia, 19 p.
- Mercado, S., Sequeiros, J., and Fernández, H. (1985). Low Enthalpy Geothermal Reservoirs in Mexico and Field Experimentation on Binary-Cycle Systems. *Geothermal Resources Council Transactions*, **9**: 523-526.
- Merchand-Reyes, G. (2010). Implementación de una metodología para el estudio químico de cationes y bicarbonatos en manantiales de Bahía Concepción (Baja California Sur, México). *Tesis de Maestría, Posgrado en Ciencias Químicas, UNAM*: 143 p.
- Metrohm, (2011). Theory of ion Chromatography. User's manual Metrohm. <http://www.metrohm.com>.
- Miller, J.N., and Miller, J.C., (2002). Statistics and chemometrics for analytical chemistry. Prentice-Hall, Pearson Education, Harlow, England: 271 p.
- Mironenko, M.V., and Zolotov, M.Y. (2012). Equilibrium-Kinetic Model of Water-Rock Interaction. *Geochemistry International*, **50** (1): 1-7.
- Mock, J.E., Tester, J.W., and Wright, P.M. (1997). Geothermal Energy from the Earth: Its Potential Impact as an Environmentally Sustainable Resource. *Annual Review Energy Environment*, **22**: 305-356.
- Monttl, M.J., and Holland, H.D. (1978). Chemical Exchange during hydrothermal alteration of basalt by seawater -1 Experimental results for major and minor components of seawater. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **42**: 103-115.
- Moore, E.L., Ulmer, G.C., and Grandstaff, D.E. (1985). Hydrothermal interaction of Columbia Plateau basalt from the Umtanum flow (Washington, U.S.A.) with its coexisting groundwater. *Chemical Geology*, **49**: 53-71.
- Morganti, A., Becagli, S., Castellano, E., Severi, M., Traversi, R., and Udisti, R. (2007). An improved flow analysis-ion chromatography method for determination of cationic and anionic species at trace levels in Antarctic ice cores. *Analytica Chimica Acta*, **603**: 190-198.
- Mottl, M.J., and Holland, H.D. (1978). Chemical exchange during hydrothermal alteration of basalt by seawater-1. Experimental results for major and minor components of seawater. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **42** (8): 1103-1115.
- Muffler, P., and Cataldi, R. (1978). Methods for regional assessment of geothermal resources. *Geothermics*, **7**: 53-89.
- Murphy, W.M., and Helgeson, H.C. (1987). Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. III. Activated complexes and the pH-dependence of the rates of feldspar, pyroxene, wollastonite, and olivine hydrolysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**: 3137-3153.
- Nagy, K.L., Lasaga, A.C. (1991). Simultaneous precipitation kinetics of kaolinite at 80 °C and pH 3. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**: 4329-4336.

- Nelson, S.A. (1980b). Geology and petrology of Volcán Ceboruco, Nayarit, Mexico Part II. *Geological Society of America Bulletin*, **91**: 2290-2431.
- Nelson, S.A. (1986). Geología del Volcán Ceboruco, Nayarit, con una estimación de riesgo de erupciones futuras. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, **6**: 243-258.
- Nelson, S.A. (1980a). Geology and petrology of Volcán Ceboruco, Nayarit, Mexico: Summary. *Geological Society of America Bulletin*, **91**: 639-643.
- Nicholson, K., (1993). Geothermal fluids: Chemistry and exploration techniques, First ed. Springer-Verlag, New York: 263 p.
- Nieva, D., and Nieva, R. (1987). Developments in geothermal energy in Mexico - part twelve: a cationic geothermometer for prospecting of geothermal resources. *Heat. Recov. Syst.*, **7**: 243-258.
- Ocampo-Díaz, J.D., and Rojas-Bribiesca, M. (2004). Production problems review of Las Tres Virgenes Geothermal Field, Mexico. *Geothermal Resources Council Transactions*, **28**: 5 p.
- Oelkers, E.H., and Gislason, S. (2001). The mechanism, rates, and consequences of basaltic glass dissolution: I. An experimental study of the dissolution rates of basaltic glass as a function of aqueous Al, Si and oxalic acid concentration at 25°C and pH 3 and 11. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**: 3671-3681.
- Oelkers, E.H., and Schott, J. (1995). Experimental study of anorthite dissolution and the relative mechanism of feldspar hydrolysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59** (24): 5039-5053.
- Ogena, M.S., Maria, R.B.S., Stark, M.A., Oca, R.A.V., Reyes, A.N., Fronda, A.D., and Bayon, F.E.B. (2010). Philippine country update: 2005-2010 geothermal energy development. In: *Proceedings of the 2010 World Geothermal Congress*, Bali, Indonesia, April 25-30, 10 p.
- Ohmoto, H., Hayashi, K.I., and Kajisa, Y. (1994). Experimental study of the solubilities of pyrite in NaCl bearing aqueous solutions at 250-350 °C. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **58** (10): 2169-2185.
- Ordaz-Méndez, C.A., Flores-Armenta, M., and Ramírez-Silva, G. (2011). Potencial geotérmico de la República Mexicana. *Geotermia*, **24** (1): 50-58.
- Ostergaard, P.A. (2009). Reviewing optimization criteria for energy system analysis of renewable energy integration. *Energy*, **34**: 1236-1245.
- Pandarínath, K. (2011). Solute geothermometry of springs and wells of the Los Azufres and Las Tres Virgenes geothermal fields, Mexico. *International Geology Review*, **53** (9): 1032-1058.
- Pandarínath, K., Dulski, P., Torres-Alvarado, I.S., and Verma, S.P. (2008). Element mobility during the hydrothermal alteration of rhyolitic rocks of the Los Azufres geothermal field, Mexico. *Geothermics*, **37**: 53-72.
- Parkhurst, D.L., and Appelo, C.A.J., (2013). Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3—A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations, in: USGS (Ed.), *Modeling Techniques*, Denver, Colorado, p. 497.
- Pauwels, H., Fouillac, C., and Criaud, A. (1992). Water-rock interactions during experiments within the geothermal Hot Dry Rock borehole GPK1, Soultz-Forets, Alsace, France. *Applied Geochemistry*, **7**: 243-255.
- Pawlowicz, R. (2008). Calculating the conductivity of natural waters. *Limnology and Oceanography: Methods*, **6**: 489-501.

Peiffer L., Romero R.B., Perez-Zarate D., Guevara M., and Santoyo E. (2014). Geochemical exploration of a promissory Enhanced Geothermal System (EGS): the Acochulco caldera, Mexico. European Geosciences Union General Assembly 2014, Vienna, Austria.

Pérez, J.R., Pal, S., Terrell, D.J., Urrutia, F.J., López, M.M (1979). Preliminary report on the analysis of some "in-house" geochemical reference samples from Mexico. *Geofísica Internacional*, **18** (2): 197-209.

Pérez-Zárate, D. (2008). Diseño de experimentos de interacción fluido-roca bajo condiciones de un sistema geotérmico y la optimización de las variables de control en un reactor tipo batch. *Tesis de Maestría, Posgrado en Ingeniería, UNAM*.

Pokrovsky, O.S., and Schott, J. (2000). Kinetics and mechanism of forsterite dissolution at 25°C and pH from 1 to 12. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**: 3313-3325.

Pokrovsky, O.S., Shirokova, L.S., Bénézeth, P., Schott, J., and Golubev, S.V. (2009). Effect of organic ligands and heterotrophic bacteria on wollastonite dissolution kinetics. *American Journal of Science*, **309** (8): 731-772.

Polak, B.G., Kononov, V.I., Prasolov, E.M., Sharkov, I.V., Prol-Ledesma, R.M., González, A., Razo, A., and Molina-Berbeyer, R. (1985). First estimations of terrestrial heat flow in the TMVB and adjacent areas based on isotopic composition of natural helium. *Geofísica Internacional*, **24** (3): 465-476.

Polemio, M., and Bufo, S. (1980). Evaluation of ionic strength and salinity of groundwaters: effects of the ionic composition. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **44**: 809-814.

Pope, L.A., Hajash, A., and Popp, R.K. (1987). An experimental investigation of the quartz, Na-K, Na-K-Ca geothermometers and the effects of fluid composition. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **31**: 151-161.

Porowski, A., and Dowgiallo, J. (2008). Application of selected geothermometers to exploration of low-enthalpy thermal water: the Sudetic Geothermal Region in Poland. *Environ. Geol.*, **58** (8): 1629-1638.

Portugal, E., Birkle, P., Barragán, R.M., Arellano, V.M., Tello, E., and Tello, M. (2000). Hydrochemical-isotopic and hydrogeological conceptual model of the Las Tres Virgenes geothermal field, Baja California Sur, México. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **101** (3-4): 223-244.

Posey-Dowty, J., Crerar, D., Hellmann, R., and Chang, C.D. (1986). Kinetics of mineral-water reactions; theory, design and application of circulating hydrothermal equipment. *American Mineralogist*, **71**: 85-94.

Potter, J., Dibble, W., Parks, W., and Nur, A., Improvements in geothermometry. Technical Report, Stanford University, California, U.S.A., 1982. No. DOE-ID-12147, 68 p.

Prol-Ledesma, R.M. (1998). Pre-and post-exploitation variation in hydrothermal activity in Los Hornos geothermal field, Mexico. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **83**: 313-333.

Prol-Ledesma, R.M., (1991). Terrestrial heat flow in Mexico, in: Cremák, V., Rybach, L. (Eds.), Exploration of the Deep Continental Crust. Springer-Verlag Berlin, pp. 475-485.

Prol-Ledesma, R.M., Canet, C., Torres-Vera, M.A., Forrest, M.J., and Armienta, M.A. (2004). Vent fluid chemistry in Bahía Concepción coastal submarine hydrothermal system, Baja California Sur, México. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **137**: 311-328.

Pulido, C.L., Flores-Armenta, M., and Ramírez-Silva, G. (2010). Characterization of the Acochulco Geothermal Zone as a HDR system. *Geothermal Resources Council Transactions*, **34**: 369-372.

- Pulido, C.L., Flores-Armenta, M., and Ramírez-Silva, G. (2011). Caracterización de un yacimiento de roca seca caliente en la zona geotérmica de Acapulco, Pue. *Geotermia*, **24** (1): 59-69.
- Purwin, H., Lauterbach, S., Brey, G.P., Woodland, A.B., and Kleebe, H.J. (2013). An experimental study of the Fe oxidation states in garnet and clinopyroxene as a function of temperature in the system CaO-FeO-Fe₂O₃-MgO-Al₂O₃-SiO₂: implications for garnet-clinopyroxene geothermometry. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **165** (4): 623-639.
- Ramírez-Domínguez, E., Verma, M.P., and Nieva, D. (1988). Ebullición y mezcla en procesos de formación de fuentes termales en Los Azufres, Michoacán. *Geotermia*, **4**: 59-77.
- Richards, H.G., and Savage, D. (1992). Granite-water reactions in an experimental Hot Dry Rock geothermal reservoir, Rosemanowes test site, Cornwall, U.K. *Applied Geochemistry*, **7**: 193-222.
- Rimstidt, J.D., and Dove, P.M. (1986). Mineral solution reaction rates in a mixed flow reactor: Wollastonite hydrolysis. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **50** (11): 2509-2516.
- Robert, C., and Goffé, B. (1993). Zeolitization of basalts in subaqueous freshwater settings: Field observations and experimental study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**: 3597-3612.
- Rose, P., Tianfu, X., Fayer, S., and Pruess, K. (2010). Chemical simulation for EGS: the use of chelating agents at high pH for the simultaneous dissolution of calcium carbonate, silicas, and silicates. In: *Proceedings World Geothermal Congress*, Bali, Indonesia, 5 p.
- Rosso, J.J., and Rimstidt, J.D. (2000). A high resolution study of forsterite dissolution rates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**: 797-811.
- Rouwet, D., Inguaggiato, S., Taran, Y., Varley, N., and Santiago, J.A. (2009). Chemical and isotopic compositions of thermal springs, fumaroles and bubbling gases at Tacaná Volcano (Mexico-Guatemala): implications for volcanic surveillance. *Bolletín of Volcanology*, **71**: 319-335.
- Rybach, L. (2010). The future of geothermal energy and its challenges. In: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Bali, Indonesia, April 25-29, 4 p.
- Sakai, H. (1982). Experimental studies of hydrothermal interaction between deep-seated crustal materials and seawater-measurement of hydrogen fugacity in the hot water. *Journal of the Japanese Association of Mineralogists, Petrologists & Economic Geologists*, **special issue** (3): 305-310.
- Saldi, G.D., Schott, J., Pokrovsky, O.S., Gautier, Q., and Oelkers, E.H. (2012). An experimental study of magnesite precipitation rates at neutral to alkaline conditions and 100-200°C as a function of pH, aqueous solution composition and chemical affinity. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **83**: 93-109.
- Salehikhoo, F., Li, L., and Brantley, S.L. (2013). Magnesite dissolution rates at different spatial scales: The role of mineral spatial distribution and flow velocity. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **108**: 91-106.
- Sanchez-Upton, P., and Santoyo, E. (2004). Weighted Linear Regression (WLR) Program, Version: 2.0. . *Centro de Investigación en Energía, UNAM*: Abril 2012-comunicación directa.
- Sánchez-Velasco, R.A. (2003). Update of the Cerritos Colorados Geothermal Project, Mexico. *Geothermal Resources Council Transactions*, **27**: 6 p.
- Santoyo, B.E., Watson, F.A., and Holland, F.A. (1983). Study of the operating characteristics of a reversed absorption heat pump system (heat transformer). *Chemical Engineering Research and Design*, **61**: 283-289.

Santoyo, E., and Díaz-González, L., 2010. A new proposal of the Na/K geothermometer to estimate deep equilibrium temperatures and their uncertainties in geothermal systems, World Geothermal Congress, Bali, Indonesia.

Santoyo, E., and Torres-Alvarado, I.S. (2010). Escenario Futuro de Explotación de la Energía Geotérmica: Hacia un Desarrollo Sustentable. *Revista Digital Universitaria UNAM*, **11** (10): 26 p.

Santoyo, E., and Verma, S.P. (2003). Determination of lanthanides in synthetic standards by reversed-phase high-performance liquid chromatography with the aid of a weighted least-squares regression model: Estimation of method sensitivities and detection limits. *Journal of Chromatography A*, **997**: 171-182.

Santoyo, E., García, R., Galicia-Alanis, K.A., Verma, S.P., Aparicio, A., and Santoyo-Castelazo, A. (2007). Separation and quantification of lanthanides in synthetic standards by capillary electrophoresis: A new experimental evidence of the systematic “odd–even” pattern observed in sensitivities and detection limits. *Journal of Chromatography A*, **1149**: 12-19.

Santoyo, E., Guevara, M., and Verma, S.P. (2006). Determination of lanthanides in international geochemical reference materials by reversed-phase high-performance liquid chromatography using error propagation theory to estimate total analysis uncertainties. *Journal of Chromatography A*, **1118**: 73-81.

Santoyo, E., Verma, S.P., Nieva, D., and Portugal, E. (1991). Variability in the gas phase composition of fluids discharged from Los Azufres geothermal field, Mexico. *Journal of volcanology and Geothermal Research*, **47**: 161-181.

Sanyal, S.K. (2010). Future of Geothermal Energy. In: *Proceedings of the thirty-fifth Workshop on Geothermal Reservoir Engineerin*, Stanford, California, February 1-3, 6 p.

Savage, D. (1986). Granite-water interaction at 100 °C, 50 MPa: An experimental study. *Chemical Geology*, **54**: 81-95.

Savage, D., and Chapman, N.A. (1982). Hydrothermal behaviour of simulated waste glass-an waste-rock interactions under repository conditions. *Chemical Geology*, **36**: 59-86.

Savage, D., Bateman, K., and Richards, H.G. (1992). Granite-water interactions in a flow-through experimental system with applications to the Hot Dry Rock geothermal system at Rosemanowes, Cornwall, U.K. *Applied Chemistry*, **7**: 223-241.

Savage, D., Bateman, K., Milodowski, A.E., and Hughes, C.R. (1993). An experimental evaluation of the reaction of granite with streamwater, seawater and NaCl solutions at 200 °C. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **57**: 167-191.

Schaef, H.T., and Mcgrail, B.P. (2009). Dissolution of Columbia River Basalt under mildly acidic conditions as a function of temperature: Experimental results relevant to the geological sequestration of carbon dioxide. *Applied Chemistry*, **24**: 980-987.

Scislewski, A., and Zuddas, P. (2010). Estimation of reactive mineral surface area during water–rock interaction using fluid chemical data. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74**: 6996-7007.

SENER-CONACYT (2013). Fondo Sectorial de Sustentabilidad Energética SENER-CONACYT. México D.F: www.conacyt.gob.mx/FondosyApoyos/Sectoriales/InvestigacionBasicaAplicada/FondosSectorialesEnergia/EnergeticaSENER/Paginas/default.aspx

Seyfried, W.E., and Monttl, M. (1982). Hydrothermal alteration of basalt by seawater under seawater-dominated conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **46**: 985-1002.

- Seyfried, W.E., Foustoukos, D.I., and Fu, Q. (2007). Redox evolution and mass transfer during serpentinization: an experimental and theoretical study at 200 C, 500 bar with implications for ultramafic-hosted hydrothermal systems at Mid-Ocean Ridges. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **71**: 3872–3886.
- Seyfried, W.E.J., and Bischoff, J.L. (1979). Low temperature basalt alteration by seawater: an experimental study at 70 °C and 150 °C. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **43**: 1937-1947.
- Shiraki, R., and Dunn, T.L. (2000). Experimental study on water–rock interactions during CO₂ flooding in the Tensleep Formation, Wyoming, USA. *Applied Geochemistry*, **15**: 265-279.
- Sonney, R., and Mountain, B.W. (2013). Experimental simulation of greywacke-fluid interaction under geothermal conditions. *Geothermics*, **47**: 27-39.
- Sorensen, J.A., and Glass, G.E. (1987). Ion and Temperature Dependence of Electrical Conductance for Natural Waters. *Analytical Chemistry*, **59** (13): 1594-1597.
- Stefánsson, A., and Arnórsson, S. (1999). Feldspar saturation state in natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64** (15): 2567-2584.
- Stillings, L.L., and Brantley, S.L. (1995). Feldspar dissolution at 25 degrees C and pH 3; reaction stoichiometry and the effect of cations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**: 1483-1496.
- Stockmann, G.J., Wolff-Boenisch, D., Gislason, S.R., and Oelkers, E.H. (2011). Do carbonate precipitates affect dissolution kinetics? 1: Basaltic glass. *Chemical Geology*, **284** (3-4): 306-316.
- Stoffregen, R.E., Cygan, G.L. (1990). An experimental study of Na-K change between alunite and aqueous sulfate solutions. *American Mineralogist*, **75**: 209-220.
- Stromberg, B., and Banwart, S. (1994). Kinetic modelling of geochemical processes at the aitik mining waste rock site in northern sweden. *Applied Geochemistry*, **9** (5): 583-595.
- Sugama, T., Gill, S., Ecker, L., Butcher, T., and Bour, D. (2011). Susceptibility of Granite Rock to scCO₂ / Water at 200°C and 250°C. *Geothermal Resources Council Transactions*, **35**: 540-546.
- Suto, Y., Tsuchiya, N., and Hashida, T. (2007). Dissolution and deposition behavior of granite and clac-silicate rock in CO₂-saturated hydrothermal system. In: *Water-rock interaction proceedings*, London, 647-649 p.
- Suzuki, Y., and Kirino, Y. (1984). Reactions between natural serpentinite and quartz under hydrothermal conditions (1)- on synthesis of diopside fibre under hydrothermal condition. *Mineralogical Journal (Japan)*, **12** (2): 47-63.
- Takaya, Y., Hatta, T., and Matsukura, Y. (2006). Temperature dependence of reaction rate at the initial stage of water-rock interaction in a closed system experiment. *Transactions Japanese Geomorphological Union*, **27** (2): 245-258.
- Telfer, M.G., Preston, C.D., and Rothery, P. (2002). A general method for meaasuring relative change in range size from biological atlas data. *Biological Conservation*, **107** (1): 99-109.
- Tello-Hinojosa, E., Verma, M.P., and González-Partida, E. (2005). Geochemical Characteristics of Reservoir Fluids in the Las Tres Virgenes, BCS, Mexico. In: *Proceedings World Geothermal Congress*, Antalya, Turkey, 11 p.
- Tello-Hinojosa, E., Verma, M.P., and Tovar, A.R. (2000). Origin of acidity in the Los Humeros, Mexico, Geothermal Reservoir. In: *Proceedings World Geothermal Congress*, Kysushu-Tohoku, Japón, 9 p.

- Tester, J., Blackwell, D., Petty, S., Richards, M., Moore, M., Anderson, B., Livesay, B., Augustine, C., DiPippo, R., Nichols, K., Veatch, R., Drake, E., Toksoz, N., Baria, R., Batchelor, A.S., and Garnish, K. (2007). The future of geothermal energy: an assessment of the energy supply potential of engineered geothermal systems (EGS) for the United States. In: *Proceedings of the thirty-second workshop on Geothermal Reservoir Engineering*, Stanford, California, USA, January 22-24, p.
- Tonani, F., 1980. Some remarks on the application of geochemical techniques in geothermal exploration, 2nd Symposium on Advances in European Geothermal Research, Strasbourg
- Torres-Alvarado, I.S. (2002). Chemical Equilibrium in hydrothermal Systems: The Case of Los Azufres Geothermal Field, Mexico. *International Geology Review*, **44**: 639-652.
- Torres-Alvarado, I.S., Pandarinath, K., Verma, S.P., and Dulski, P. (2007). Mineralogical and geochemical effects due to hydrothermal alteration in the Los Azufres geothermal field, Mexico. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, **24** (1): 15-24.
- Truesdell, A.H., 1976. Geochemical techniques in exploration (Summary of Section III), 2nd United Nations Symposium on the Development and Use of Geothermal Resources, San Francisco, CA, USA.
- Truesdell, A.H., Thompson, J.M., Coplen, T.B., Nehring, N.L., and Janik, J. (1981). The Origin of the Cerro Prieto Geothermal Brine. *Geothermics*, **10** (3-4): 225-238.
- Tsuchiya, N., and Hirano, N. (2007). Chemical reaction diversity of geofluids revealed by hydrothermal experiments under sub- and supercritical states. *Island Arc*, **16**: 6-15.
- U.N.D.P., (2004). World Energy Assessment: 2004 Update, World Energy Council. United Nations Development Programme, United Nations Department of Economic and Social Affairs, New York, NY, USA, p. 88 p.
- Velasco-Tapia, F., and Verma, S.P. (2001). Estado actual de la investigación geoquímica en el campo monogénico de la Sierra de Chichinautzin: análisis de información y perspectivas. *Rev. Mex. Cienc. Geol.*, **18** (1): 1-36.
- Verlaguet, A., and Brunet, F. (2007). Effect of incongruent dissolution on mineral solubility data derived from quench experiments. *Eur. J. Mineral.*, **19**: 783-789.
- Verma, M.P. (2000). Chemical thermodynamics of silica: A critique on its geothermometer. *Geothermics*, **29** (3): 323-346.
- Verma, S.P. (2009). Evaluation of polynomial regression models for the Student t and Fisher F critical values, the best interpolation equations from double and triple natural logarithm transformation of degrees of freedom up to 1000, and their applications to quality control in science and engineering. *Rev. Mex. Cienc. Geol.*, **26** (1): 79-92.
- Verma, S.P. (2012). Geochemometrics. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, **29** (1): 276-298.
- Verma, S.P., (2002). Optimization of the exploration and evaluation of geothermal resources, in: Chandrasekharam, D., Bundschuh, J. (Eds.), *Geothermal Energy Resources for Developing Countries*. Taylor & Francis, Rotterdam
- Verma, S.P., (2005). Estadística básica para el manejo de datos experimentales: aplicación en la geoquímica (geoquimiometría). Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F.:186 p.

- Verma, S.P., and Díaz-González, L. (2010). DODESYS: Discordant outlier detection and elimination system and its application to quality control in science and engineering. In: *Curso de Estadística Avanzada para el manejo de datos experimentales* Centro de Investigación en Energía, UNAM, Agosto 2-6, 100 p.
- Verma, S.P., and Díaz-González, L. (2012). Application of the discordant outlier detection and separation system in the geosciences. *International Geology Review*, **54** (5): 593-614.
- Verma, S.P., and Quiroz-Ruiz, A. (2008). Critical values for 33 discordancy test variants for outliers in normal samples of very large sizes from 1,000 to 30,000 and evaluation of different regression models for the interpolation and extrapolation of critical values. *Rev. Mex. Cienc. Geol.*, **25** (3): 369-381.
- Verma, S.P., and Santoyo, E. (1997). New improved equations for Na/K, Na/Li and SiO₂ geothermometers by outlier detection and rejection. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **79**: 9-23.
- Verma, S.P., Arredondo-Parra, U.C., Andaverde, J., Gómez-Arias, E., and Guerrero-Martínez, F.J. (2012). Three-dimensional temperature field simulation of a cooling of a magma chamber, La Primavera caldera, Jalisco, Mexico. *International Geology Review*, **54** (7): 833-843.
- Verma, S.P., Pandarinath, K., and Santoyo, E. (2008). SolGeo: A new computer program for solute geothermometers and its application to Mexican geothermal fields. *Geothermics*, **37**: 597-621.
- Verma, S.P., Pandarinath, K., Santoyo, E., González-Partida, E., Torres-Alvarado, I.S., and Tello-Hinojosa, E. (2006). Fluid chemistry and temperatures prior to exploitation at the Las Tres Vírgenes geothermal field, Mexico. *Geothermics*, **35**: 156-180.
- Verma, S.P., Torres-Alvarado, I.S., and Sotelo-Rodríguez, Z.T. (2002). SINCLAS: standard igneous norm and volcanic rock classification system. *Comput. Geosci.*, **28**: 711-715.
- Viggiano-Guerra, J., and Gutiérrez-Negrín, L.C.A. (1994). Firths results of deep exploratory drilling in the El Ceboruco geothermal zone. *Geothermal Resources Council Transactions*, **18**: 7 p.
- Viggiano-Guerra, J.C., Flores-Armenta, M., and Ramírez-Silva, G. (2011). Evolución del sistema geotérmico de Acapulco, Pue., México: un estudio con base en estudios petrográficos del pozo EAC-2 y en otras consideraciones. *Geotermia*, **24** (1): 14-24.
- Villanueva, R.E., Prol-Ledesma, R.M., Torres-Vera, M.A., Canet, C., Armienta, M.A., and C.E.J De-Ronde, C.E.J. (2006). Comparative study of sampling methods and in situ and laboratory analysis for shallow-water submarine hydrothermal systems. *Journal of Geochemical Exploration*, **89**: 414-419.
- W.E.A. (2004). World Energy Assessment: Overview 2004 Update. In: *UNDP, UN-DESA and the World Energy Council and United Nations Development Programme*, New York, NY, USA, 88 p.
- W.E.C. (2007). 2007 Survey of Energy Resources. In: *World Energy Council*, London, UK, 427-437 p.
- Wandrey, M., Fischera, S., Zemke, K., Liebschera, A., Scherfb, A.K., Hillebrandb, A.V., Zettlitzerc, M., and Würdemann, H. (2011). Monitoring petrophysical, mineralogical, geochemical and microbiological effects of CO₂ exposure—results of long-term experiments under in situ conditions. *Energy Procedia*, **4**: 3644–3650.
- Wei-Jen, H., Yongchen, W., and Wei-Jun, C. (2012). Assessment of sample storage techniques for total alkalinity and dissolved inorganic carbon in seawater. *Limnology and Oceanography: Methods*, **10**: 711-717.
- White, A.F., and Brantley, S.L. (2003). The effect of time on the weathering of silicate minerals: why do weathering rates differ in the laboratory and field? *Chem. Geol.*, **202**: 479-506.

- White, A.F., and Brantley, S.L., (1995). Chemical weathering rates of silicate minerals an overview, in: White, A.F., Brantley, S.L. (Eds.), *Reviews in Mineralogy*. Mineralogical Society of America, California, U.S.A., pp. 1-6.
- White, A.F., Blum, A.E., Bullen, T.D., Vivit, D.V., Schulz, M., and Fitzpatrick, J. (1999). The effect of temperature on experimental and natural chemical weathering rates of granitoid rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63** (19/20): 3277-3291.
- White, D.E. (1957). Magmatic, connate, and metamorphic waters. *Geol. Soc. Am. Bull.*, **68** (12): 1659-1682.
- Wilkin, R.T., and Barnes, H.L. (1999). Thermodynamics of hydration of Na- and K-clinoptilolite to 300 °C. *Phys Chem Minerals*, **26**: 468-477.
- Williams, C.F., Reed, M.J., and Mariner, R.H. (2008). A review of methods applied by the U.S. Geological Survey in the assessment of identified geothermal resources. *U.S. Geological Survey Open-file Report 2008-1296*: 27 p.
- Williamson, J.H. (1968). Least-squares fitting of a straight line. *Canadian Journal of physics*, **46**: 1845-1847.
- Wolery, T.J., Jackson, K.J., Bourcier, W.L., Bruton, C.J., Viani, B.E., Knauss, K.G., and Delany, J.M. (1990). Current Status of the EQ3/6 Software Package for Geochemical Modeling. *American Chemical Society Symposium Series*, **416**: 104-116.
- Wollast, R. (1967). Kinetics of the alteration of K-feldspar in buffered solutions at low temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **31**: 685-648.
- Wong-Loya, J.A., Andaverde, J., and Santoyo, E. (2012). A new practical method for the determination of static formation temperatures in geothermal and petroleum wells using a numerical method based on rational polynomial functions. *J. Geophys. Eng.*, **9**: 711-728.
- Xu, T., Sonnenthal, E., Spycher, N., and Pruess, K. (2006). TOUGHREACT—A simulation program for non-isothermal multiphase reactive geochemical transport in variably saturated geologic media: Applications to geothermal injectivity and CO₂ geological sequestration. *Computers and Geosciences*, **32** (145-165).
- Yadav, S.K., and Chakrapani, G.J. (2006). Dissolution kinetics of rock–water interactions and its implications. *Current Science*, **90** (7): 932-937.
- Yakoyama, T., and Banfield, J.F. (2002). Direct determinations of the rates of rhyolite dissolution and clay formation over 52,000 years and comparison with laboratory measurements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66** (15): 2665-2681.
- York, D. (1966). Least-squares fitting of a straight line. *Canadian Journal of physics*, **44**: 1079-1086.
- York, D. (1969). Least-squares fitting of a straight line with correlated errors. *Earth Planetary Science Letters*, **5**: 320-324.
- Yu, Z., Liu, L., Yang, S., Li, S., and Yang, Y. (2012). An experimental study of CO₂-brine-rock interaction at in situ pressure-temperature reservoir conditions. *Chemical Geology*, **326-327**: 88-101.
- Zhang, R., Zhang, X., and Hu, S. (2011). Experimental study on water-rock interactions at temperatures up to 435 °C and implications for geophysical features in upper mid-crust condition. *Tectonophysics*, **52**: 276-292.
- Zhang, Z., Li, M., and Zhou, W. (2005). Experimental and modeling study of water-rock interaction in active geothermal fields: Los Azufres, Mexico. In: *Proceedings World Geothermal Congress*, Antalya, Turkey, 24-29 April, 1-8 p.

Zhu, C., and Lu, P. (2009). Alkali feldspar dissolution and secondary mineral precipitation in batch systems: 3. Saturation states of product minerals and reaction paths. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**: 3171-3200.

Zivojinovic, D.Z., and Rajakovic, L.V. (2011). Application and validation of ion chromatography for the analysis of power plants water: Analysis of corrosive anions in conditioned water-steam cycles. *Desalination*, **275**: 17-25.

Zudas, P. (2010). Water-Rock interaction processes seen through Thermodynamics. *Elements*, **6**: 305-308.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

ANEXOS

**DESARROLLO DE EXPERIMENTOS DE INTERACCIÓN AGUA-ROCA Y
MODELACIÓN GEOQUIMIOMÉTRICA PARA EL ESTUDIO DE LA DISOLUCIÓN
DE FELDESPATOS ALCALINOS Y SUS IMPLICACIONES EN LA CALIBRACIÓN
DEL GEOTERMÓMETRO Na/K A BAJA Y MEDIANA TEMPERATURA**

INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES

Departamento de Sistemas Energéticos

Coordinación de Geoenergía

ANEXO I

Instalación y calibración del reactor

 **4520**

Tipo Bach



A1.1. INSTALACIÓN DEL CONTROLADOR 4856 A LA PC.

Antes de empezar se debe tener cuidado que el controlador no debe estar conectado a la corriente durante la instalación del *driver*. Los pasos a seguir para la instalación correcta del equipo en la PC fueron los siguientes:

1. Instalación del driver USB.

Se conecta la entrada USB del dispositivo *ByB-electronics*[®] modelo USOTL-4 a la PC. Una vez que esté prendida la PC, se inserta el disco de instalación. Al meter el disco de instalación, aparecerá el asistente de Windows para agregar nuevo *hardware*, se siguen los pasos del asistente de Windows. El *driver* se llama *Ftdibus.inf* y la dirección es: CD-Room://USB-SerialPort Adapter/BB-Elec/USOTL4/USB to Serial/Ftdibus.inf.

Encontrado el *driver* se da click en finalizar y se reinicia la PC.

2. Instalación del programa *CALGrafix*[®].

En este paso el controlador 4856 debe estar encendido.

Se inserta el CD de instalación, el programa debe “auto-correr”, si no es así, manualmente se selecciona “CD-Room://Calogix/Calgrafix PROV300/setup.exe “ y se siguen las instrucciones que aparecen en la pantalla.

3. Instalación de la interface entre el Controlador 4856 con la PC utilizando *CALGrafix*[®].

Se da click en *Inicio* de la barra de tareas de Windows. Se selecciona el programa: *CALGrafix/CALServer*. Cuando aparece la ventana de *CALServer*, en la parte de arriba se selecciona: “add>auto detect devices” para que el equipo busque por sí mismo la conexión del controlador. Aparecerá una pantalla “*Select Comms Port*” donde se selecciona la COM apropiada para la PC (Figura A1.1a) y se presiona *siguiente*. Después aparecerá la venta “*Communication Setup*” para configurar los parámetros de configuración (Figura A1.1b), estos parámetros de comunicación para el controlador 4856 deben ser: (i) *Baud rate* = 9600, (ii) *Parity* = *None*, (iii) *Stop bits* = 1, (iv), *Timeout* = 1000, (v) *Transaction gap* = 0.

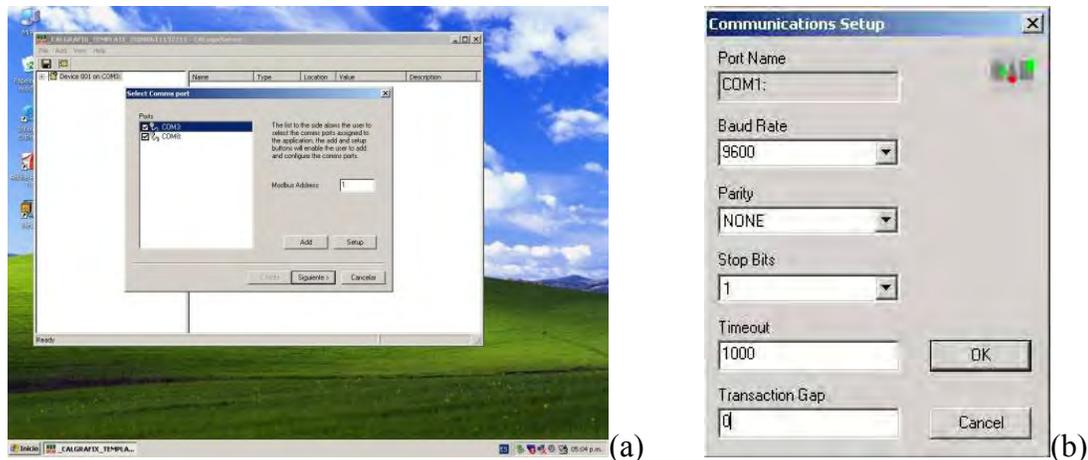


Fig. A1.1. Instalación de la interfase. (a) ventana *Select Comms Port* para seleccionar el puerto *COM* que aparece en pantalla, en este caso se seleccionó el *COM3*, (b) ventana *Communications Setup* y parámetros para detectar la comunicación del controlador.

Una vez seleccionado los parámetros correctos de control se da click en *aceptar*. El programa debe encontrar el controlador y mostrarlo en pantalla (Figura A1.2), si no es así, se da click en *regresar*, se verifican las conexiones y se asegura que el controlador 4856 esté encendido.

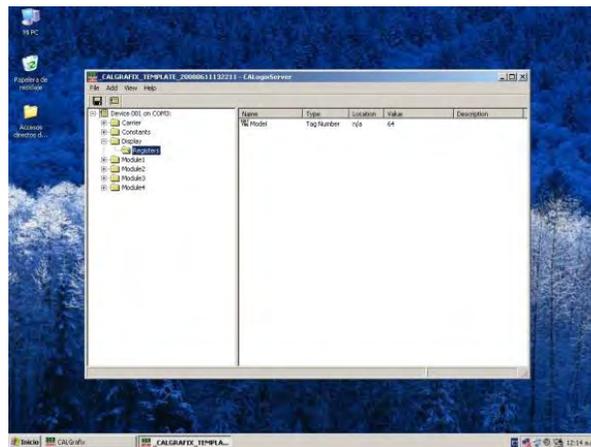


Fig. A1.2. Ventana *Communications Setup* y parámetros para detectar la comunicación del controlador

Una vez que haya encontrado el controlador se da click en *siguiente*, aparece una pantalla de “*manual configuration*” si se desea, se presiona “*configure*” para darle un nombre al controlador. Se da click en “*finish*”, se guarda en la carpeta de *CALServer*, se sale del programa y se reinicia la PC. Con estos pasos se finaliza la instalación del software en la PC.

4. Instalación del reactor *Parr*[®] 4520 a la PC utilizando *CALGrafix*[®].

Se da click en *Inicio* de la barra de tareas de Windows y se selecciona el programa *CALGrafix*. En la ventana de Windows se mostrará el menú del programa *Calgrafix*, para instalar el reactor *Parr*[®] 4520 se da click en el segundo icono “*New instrument*” que aparece arriba en la barra de herramienta. Aparecerá la ventana “*Select device*” en la cual se selecciona la opción de *Browse* con la cual se mostraran los dispositivos encontrados por el sistema (Figura A1.3). Se busca y selecciona el nombre del dispositivo que se puso en el paso 3. En este caso la instalación se muestra *Device 0001 on COM3 (CALogix)*. Al dar click en *browse*, *CalGrafix*[®] entonces mostrará el dispositivo detectado y se da click en *Aceptar*.



Fig. A1.3. Ventanas *Select device* y *Browse Server Devices* mostrando la detección del reactor *Parr* como *Device 0001* en *COM 3*.

Finalmente *CALgrafix*[®] mostrará el panel de control que contiene los tres módulos de operación del reactor (Figura A1.4): Temperatura (Módulo 1), Presión (Módulo 2) y Agitación (Módulo 3). Este panel de control mostrará que los tres módulos se encuentran en modo *PARK (stand by)* lo que indica que el reactor se encuentra listo para ser utilizado.



Fig. A1.4. Interface de usuario para controlar la variables en el reactor Parr® 4520.

Cada módulo se controla con seis opciones de control, las cuales pueden ser visualizadas y modificadas por medio de una ventana de diálogo que surge al presionar con la tecla derecha del ratón sobre cualquiera de los módulos:

1. Datos de entrada (*input settings*). En esta sección se determina el tipo de sensor utilizado así como sus valores límites de operación. Existe un parámetro llamado *Zero offset* que permite escribir un factor numérico para determinar la correcta calibración de temperatura, presión y rpm en el reactor utilizando una unidad de referencia.
2. Datos de salida (*output settings*). En esta sección se determina los parámetros de salida del equipo como lo son: el estado de calentamiento y los valores deseados (*setpoint*) vistos en pantalla.
3. Valor deseado (*setpoint*). En esta sección se determina el modo de operación que puede ser proporcional (*P*), proporcional-integral (*PI*), proporcional-diferencial (*PD*) o proporcional-integral-diferencial (*PID*). Se determina el ancho de banda para reducir el rebase al valor deseado (*overshoot*).
4. Programa estándar (*auto tune setting*). En esta sección se pone en marcha un programa estándar que sirve para verificar el funcionamiento del equipo.
5. Valor deseado 2 (setpoint 2). En esta sección se cambian las variables para el funcionamiento de la bomba solenoide responsable del enfriamiento de los sensores y serpentín ubicado dentro del reactor.
6. Programador (*programer*). En esta sección se ponen en marcha los programas elaborados por el usuario para procesos especiales.

El manejo y control del equipo se realizó con el panel de control desde la PC (Fig. A1.4). Este panel muestra tres módulos de control para las variables de Temperatura (Modulo1), Presión (Módulo 2) y Agitación (Módulo 3). En el Modulo 1 se localizan las variables de operación para el termopar y el sistema de calentamiento.

El trabajo de calibración del termopar fue realizado con un calibrador *Jofra*[®] modelo D55SE 3/4" (Fig. A1.5a) para asegurar la exactitud y precisión en las mediciones de temperatura antes de iniciar un experimento en el reactor. La temperatura de referencia se mantuvo en 95°C debido a los límites de operación del calibrador ($T_{lim}=100^{\circ}C$). La calibración del termopar se realizó modificando la variable de control *Zero offset* dentro de las opciones de *input settings* del Módulo 1. La Fig. A1.5b muestra un ejemplo de la distribución de los datos durante la calibración del termopar. Los valores obtenidos de las calibraciones realizadas se resumen en la Tabla A1.1.

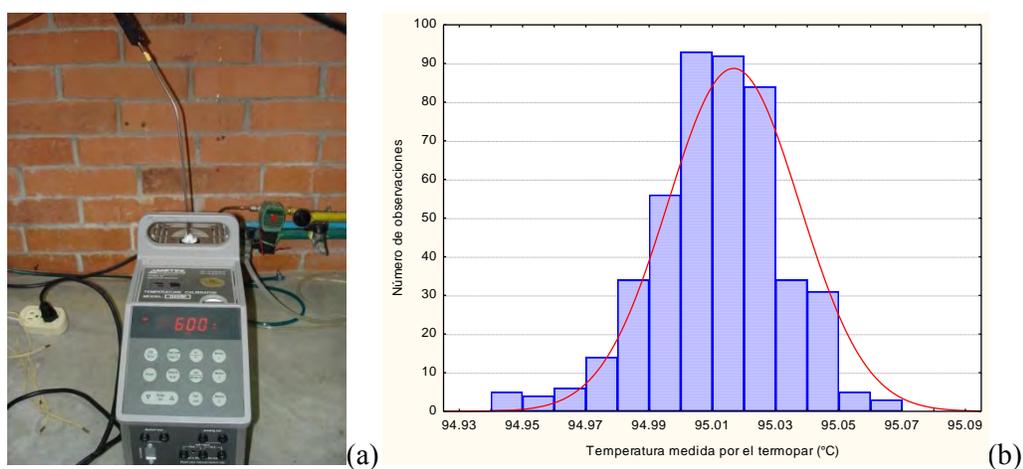


Fig. A1.5. Calibración de termopar. (a) Calibrador *Jofra*[®] modelo D55SE 3/4" utilizado para la calibración del Modulo 1: (b) Distribución de las mediciones de temperatura durante la calibración del termopar a 95°C. Temperatura final = 95.016 ± 0.021 (n=461).

Tabla A1.1 Valores obtenidos para la calibración del termopar en la realización de los experimentos a 150°C. Las mediciones se reportan con desviación estándar.

Calibración	Tiempo de reacción programado (días)	Número de Mediciones (n)	T _{referencia} (°C)	T _{termopar} (°C)
1	30	32	95	94.91±0.12
2	60	237	95	94.987±0.019
3	90	461	95	95.016±0.021

La calibración 1 mostró un error del 1% con una precisión de 0.12 unidades de temperatura al usar 32 mediciones (Tabla A1.1). Por su parte las calibraciones 2 y 3 generaron errores de 0.02 y 0.01% al utilizar 237 y 461 mediciones, respectivamente. La desviación estándar en estas calibraciones se aproximó a 0.020°C. Este valor concuerda con el obtenido en la tesis de maestría (Pérez-Zárate, 2008). Con esta calibración se demuestra que es necesario un número de mediciones ≥ 200 para disminuir los errores aleatorios durante la medición de la temperatura y asegurar la mayor exactitud y precisión durante el experimento.

Con el termopar debidamente calibrado se realizaron tres pruebas de análisis para establecer las variables de control óptimas durante el calentamiento del sistema experimental antes de iniciar cada uno de los experimentos. Estas pruebas consistieron en calentar 600 mL de agua desionizada (18M Ω /cm) durante 3 días conforme al procedimiento propuesto en mi tesis de maestría (Pérez-Zárate, 2008). La Tabla A1.2 muestra un resumen general de las variables de control seleccionadas para operar adecuadamente el reactor durante los experimentos agua-roca a 150°C.

Las variables de control más importantes para realizar los experimentos *W/R* a 150 °C fueron: *setpoint*: 147, modo de operación: PID, tiempo integral: 2, tiempo diferencial: 10. Las variables de operación para la presión se localizan en el Módulo 2 del panel de control. La presión fue evaluada a temperatura ambiente manteniendo la presión = 0 psi. No se requirió evaluar las rpm en el módulo 3 ya que los experimentos fueron realizados sin agitación. En trabajos futuros se recomienda realizar las calibraciones utilizando un calibrador con mayor rango de operación para definir la temperatura experimental deseada (ver Tabla A1.2).

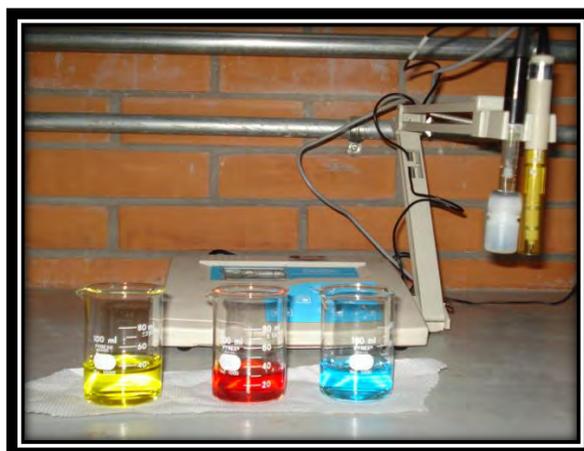
Tabla A1.2 Variables de control seleccionadas en el Módulo 1 para la correcta operación y calibración del reactor durante los experimentos *W/R* realizados a 150°C.

MÓDULO 1	Valores de fabrica	1M	2M	3M
<i>Input settings</i>				
Sensor	Type j	Type j	Type j	Type j
Display Resolution	0.01	0.01	0.01	0.01
Setpoint Upper Limit	800	800	800	800
Setpoint Lower Limit	0	0	0	0
Span Offset	0.1	0.1	0.1	0.1
Zero Offset	4.64	<u>4.72</u>	<u>4.52</u>	<u>4.40</u>
Linear High	50	50	50	50
Linear Low	10	10	10	10
Linear High scale	1000	1000	1000	1000
Linear Low Scale	0	0	0	0
<i>Set point 1 control</i>				
Setpoint	50	<u>147</u>	<u>147.5</u>	<u>147</u>
Mode	PID	PID	PID	PID
Band	25	<u>0.2</u>	<u>0.2</u>	<u>0.2</u>
Integral Time	5	<u>2</u>	<u>2</u>	<u>2</u>
Deriv. Time	25	<u>10</u>	<u>10</u>	<u>10</u>
DAC	2	4	4	4
Deriv. Sensitivity	0.5	<u>0.2</u>	<u>0.2</u>	<u>0.2</u>
Cycle Time	2	<u>5</u>	<u>5</u>	<u>5</u>
Control Offset	-12.4	0.1	0.1	0.1
Maximum Power	100	100	100	100
Minimum Power	0	0	0	0
Output Power	0	0	0	100
Manual Power	OFF	OFF	OFF	OFF

Nota: Los valores subrayados indican los cambios realizados para la operación del equipo. 1M: experimento de 1 mes, 2M: experimento de dos meses, 3M: experimento de tres meses.

ANEXO II

Métodos analíticos para la determinación de parámetros fisicoquímicos



A2.1 Potenciometría

La acidez o alcalinidad de una solución está determinada por la concentración de los iones H^+ y OH^- , sin embargo estas concentraciones son muy pequeñas y resulta difícil trabajar con ellas. En la práctica se trabaja con el pH el cual se define como el logaritmo negativo de la concentración del ión hidrógeno (CENAM, 2008a):

$$pH = -\log[H^+] \quad (2.1)$$

El valor de \log negativo proporciona un valor positivo para el pH. La concentración de H^+ se puede medir directamente y ser expresada en mol/L pero a nivel mundial los laboratorios estiman el pH mediante electrodos de membrana de vidrio por comparación con soluciones reguladoras de concentraciones conocidas. La técnica de medición de pH se fundamenta en la existencia de una diferencia de potencial entre las dos caras de una membrana de vidrio expuestas a disoluciones acuosas que difieren en su valor de pH. En primera aproximación, a temperatura constante, la magnitud de esta diferencia de potencial es directamente proporcional a la diferencia de pH entre dichas disoluciones (CENAM, 2008a). En dicha técnica de medición, se utiliza un electrodo de membrana de vidrio y otro de referencia. Debido a que los electrodos tienen un comportamiento imperfecto, es preciso calibrar el sistema de medición de pH con dos disoluciones patrón.

Determinación del pH

a) *Metodología geoquimiométrica*

Todas las lecturas de pH de los fluidos se realizaron aplicando la metodología geoquimiométrica expuesta en el capítulo 3 (Figura 3.7). Las mediciones realizadas fueron sometidas a 13 pruebas de discordancia utilizando el programa DODESSYS para determinar la existencia de datos desviados antes de estimar los parámetros de tendencia central y de dispersión. Los valores de pH medidos de los fluidos recolectados de los experimentos de interacción agua-roca se muestran de la Tabla 2.1 a la Tabla 2.8.

La determinación de pH en los fluidos colectados fueron realizadas utilizando un medidor OAKTON[®] pH-CON 510. Este equipo fue verificado con soluciones estándares OAKTON[®] con los siguientes valores de pH: 4.000 ± 0.002 , 7.000 ± 0.002 , 10.000 ± 0.002 . Los valores de la media y desviaciones estándares obtenidas durante la verificación del equipo se muestran en la Tabla A2.9.

A2.2 Conductimetría

La conductividad eléctrica (λ) ha sido un parámetro estándar para evaluar la salinidad, la fuerza iónica y la concentración de sólidos totales disueltos (TDS) en sistemas acuosos (Bennetti, 1976; Polemio y Bufo, 1980, Sorensen y Glass, 1987; McManus *et al.*, 1992; Pawlowicz, 2008; McCleskey, 2011; McCleskey *et al.*, 2011, 2012a, 2012b).

La conductividad eléctrica (λ) en medios líquidos está relacionada con la presencia de sales en solución cuya disociación genera iones (cationes y aniones) capaces de transportar la energía eléctrica si se somete el líquido a un campo eléctrico. En un material conductor de forma cilíndrica de longitud (L), sección transversal (A) y resistencia eléctrica (R), su conductividad eléctrica (λ) está dada por la siguiente ecuación (CENAM, 2008b):

$$\lambda = \frac{L}{R * A} \quad (2.2)$$

Las características geométricas de la celda se agrupan en un solo término denominado constante de celda λ_{celda} :

$$\lambda_{\text{celda}} = \frac{L}{R} \quad (2.3)$$

La conductividad resulta entonces como:

$$\lambda = \frac{\lambda_{\text{celda}}}{R} \quad (2.4)$$

donde la constante de celda debe ser ajustada empleando un material de referencia certificado.

Determinación de la conductividad eléctrica (λ)

a) Metodología geoquimiométrica

Todas las lecturas de λ de los fluidos se realizaron aplicando la metodología geoquimiométrica expuesta en el capítulo 3 (Fig. 3.2) utilizando un electrodo de conductividad conectado al medidor OAKTON® pH-CON 510. Los resultados de estas mediciones se muestran de la Tabla 2.1 a Tabla 2.8. El equipo fue verificado con soluciones estándares ColePalmer® con las siguientes conductividades: 9.66 ± 0.75 , 100.6 ± 0.87 , y 997 ± 3 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Los valores promedio y desviaciones estándares resultantes durante la verificación del equipo se muestran en la Tabla A2.10. Realizando una prueba de significancia de comparación de medias en todas las verificaciones (verdadera *vs* experimental) no se observó evidencia de errores sistemáticos durante las verificaciones del dispositivo ya que ambas medias son significativamente iguales al 99 % de confianza.

A2.3 LECTURAS DE pH Y CONDUCTIVIDAD

Tabla A2.1 Lecturas de pH y conductividad eléctrica de los experimentos de interacción agua desionizada-basalto a temperatura ambiente.

Blanco inicial (t=0)					B11 (t=3)					B1 (t=6)				
n	pH	T _{pH}	λ	T _λ	n	pH	T _{pH}	λ	T _λ	n	pH	T _{pH}	λ	T _λ
1	5.98	25.8	2.32	25.8	1	6.35	24.6	12.56	24.9	1	5.74	23.4	18.47	23.5
2	6.06	25.7	2.31	25.9	2	6.34	24.6	12.56	24.9	2	5.74	23.6	18.46	23.5
3	5.99	25.8	2.31	25.9	3	6.33	24.7	12.55	24.9	3	5.76	23.5	18.46	23.6
4	6.00	25.9	2.31	25.9	4	6.34	24.7	12.57	24.9	4	5.75	23.6	18.47	23.5
5	5.98	25.8	2.32	26.0	5	6.36	24.7	12.57	25.0	5	5.76	23.5	18.47	23.6
6	5.96	25.8	2.32	26.0	6	6.34	24.7	12.56	25.0	6	5.74	23.4	18.47	23.5
7	5.97	25.8	2.31	26.0	7	6.34	24.7	12.57	25.0	7	5.74	23.6	18.46	23.5
8	5.98	25.8	2.31	25.8	8	6.35	24.8	12.58	25.1	8	5.76	23.5	18.46	23.6
9	6.06	25.7	2.31	25.9	9	6.34	24.8	12.57	25.1	9	5.75	23.6	18.47	23.5
10	5.99	25.8	2.32	25.9	10	6.34	24.8	12.55	25.1	10	5.76	23.5	18.47	23.6
\bar{x}	6.00	25.79	2.31	25.91	\bar{x}	6.34	24.71	12.56	24.99	\bar{x}	5.75	23.52	18.47	23.54
sd	0.03	0.06	0.01	0.07	sd	0.01	0.07	0.01	0.09	sd	0.01	0.08	0.01	0.05

pH: potencial de hidrógeno del fluido, **T_{pH}**: temperatura de la muestra al medir el pH (°C), **λ**: conductividad eléctrica (μS/cm), **T_λ**: temperatura de la muestra al medir la conductividad, **n**: número de medición, **t**: tiempo de reacción (meses), \bar{x} : media, **sd**: desviación estándar.

Tabla A2.1 (continuación).

B7 (t=9)					B9 (t=12)					B10 (t=15)				
n	pH	T _{pH}	λ	T _λ	n	pH	T _{pH}	λ	T _λ	n	pH	T _{pH}	λ	T _λ
1	6.34	24.7	17.40	24.7	1	6.25	25.1	19.04	24.7	1	6.73	24.2	17.73	25.0
2	6.34	24.7	17.40	24.7	2	6.27	25.1	19.05	24.7	2	6.73	24.1	17.70	24.9
3	6.32	24.7	17.41	24.7	3	6.26	25.2	19.06	24.7	3	6.74	24.2	17.73	25.0
4	6.35	24.7	17.40	24.7	4	6.25	25.2	19.03	24.8	4	6.74	24.2	17.72	25.0
5	6.33	24.7	17.41	24.7	5	6.24	25.3	19.04	24.8	5	6.74	24.1	17.72	25.0
6	6.34	24.8	17.39	24.7	6	6.24	25.3	19.05	24.8	6	6.74	24.2	17.70	25.0
7	6.33	24.8	17.40	24.7	7	6.25	25.3	19.06	24.9	7	6.75	24.1	17.73	25.0
8	6.34	24.8	17.39	24.8	8	6.26	25.3	19.03	24.9	8	6.73	24.2	17.73	24.9
9	6.33	24.8	17.41	24.8	9	6.27	25.4	19.05	24.9	9	6.75	24.2	17.71	24.9
10	6.34	24.8	17.40	24.8	10	6.26	25.4	19.04	24.9	10	6.74	24.2	17.71	25.0
\bar{x}	6.34	24.75	17.40	24.73	\bar{x}	6.26	25.26	19.05	24.81	\bar{x}	6.74	24.17	17.72	24.97
sd	0.01	0.05	0.01	0.05	sd	0.01	0.11	0.01	0.09	sd	0.01	0.05	0.01	0.05

pH: potencial de hidrógeno del fluido, **T_{pH}**: temperatura de la muestra al medir el pH (°C), **λ**: conductividad eléctrica (μS/cm), **T_λ**: temperatura de la muestra al medir la conductividad, **n**: número de medición, **t**: tiempo de reacción (meses), \bar{x} : media, **sd**: desviación estándar.

Tabla A2.1 (continuación).

B4 (t=15)					B6 (t=18)					B2 (t=21)				
n	pH	T _{pH}	λ	T _{λ}	n	pH	T _{pH}	λ	T _{λ}	n	pH	T _{pH}	λ	T _{λ}
1	6.75	24.2	18.19	24.4	1	7.04	22.7	19.73	24.4	1	7.18	24.2	19.40	24.8
2	6.76	24.3	18.20	24.4	2	7.03	22.7	19.74	24.4	2	7.2	24.2	19.42	24.8
3	6.76	24.3	18.20	24.4	3	7.03	22.7	19.72	24.4	3	7.19	24.3	19.42	24.9
4	6.75	24.3	18.20	24.5	4	7.04	22.7	19.73	24.5	4	7.21	24.3	19.43	24.9
5	6.75	24.3	18.18	24.4	5	7.02	22.7	19.74	24.4	5	7.17	24.3	19.46	24.9
6	6.76	24.3	18.19	24.5	6	7.03	22.7	19.73	24.5	6	7.2	24.3	19.44	24.9
7	6.75	24.1	18.18	24.4	7	7.02	22.8	19.74	24.4	7	7.22	24.3	19.42	24.9
8	6.77	24.3	18.18	24.4	8	7.03	22.8	19.74	24.4	8	7.2	24.3	19.43	24.9
9	6.76	24.2	18.18	24.5	9	7.03	22.8	19.74	24.5	9	7.22	24.3	19.46	24.9
10	6.76	24.2	18.20	24.4	10	7.04	22.8	19.72	24.4	10	7.2	24.3	19.40	24.8
\bar{x}	6.76	24.25	18.19	24.43	\bar{x}	7.03	22.74	19.73	24.43	\bar{x}	7.20	24.28	19.43	24.87
sd	0.01	0.07	0.01	0.05	sd	0.01	0.05	0.01	0.05	sd	0.02	0.04	0.02	0.05

pH: potencial de hidrógeno del fluido, T_{pH}: temperatura de la muestra al medir el pH (°C), λ : conductividad eléctrica (μ S/cm), T _{λ} : temperatura de la muestra al medir la conductividad, n: número de medición, t: tiempo de reacción (meses), \bar{x} : media, sd: desviación estándar.

Tabla A2.1 (continuación).

B5 (t=21)					B8 (t=24)					B3 (t=24)				
n	pH	T _{pH}	λ	T _{λ}	n	pH	T _{pH}	λ	T _{λ}	n	pH	T _{pH}	λ	T _{λ}
1	7.25	23.9	19.06	24.5	1	7.04	24.2	23.50	25.0	1	7.02	24.5	23.20	25.2
2	7.26	23.9	19.03	24.5	2	7.02	24.3	23.40	25.0	2	7.00	24.5	23.30	25.2
3	7.28	24	19.06	24.6	3	7.03	24.3	23.30	25.1	3	7.02	24.6	23.30	25.2
4	7.27	24	19.06	24.6	4	7.01	24.3	23.50	25.1	4	7.00	24.6	23.40	25.2
5	7.29	24	19.03	24.6	5	7.05	24.4	23.40	25.1	5	6.98	24.6	23.30	25.2
6	7.27	24	19.04	24.6	6	7.04	24.4	23.50	25.2	6	7.01	24.7	23.30	25.2
7	7.26	24	19.06	24.6	7	7.02	24.4	23.40	25.2	7	6.99	24.7	23.20	25.3
8	7.27	24	19.03	24.6	8	7.03	24.5	23.50	25.2	8	7.02	24.8	23.40	25.3
9	7.29	24	19.04	24.6	9	7.04	24.5	23.40	25.2	9	7.00	24.8	23.40	25.3
10	7.29	24	19.03	24.6	10	7.02	24.5	23.50	25.2	10	6.98	24.8	23.40	25.3
\bar{x}	7.27	23.98	19.04	24.58	\bar{x}	7.03	24.38	23.44	25.13	\bar{x}	7.00	24.66	23.32	25.24
sd	0.01	0.04	0.01	0.04	sd	0.01	0.10	0.07	0.08	sd	0.02	0.12	0.08	0.05

pH: potencial de hidrógeno del fluido, T_{pH}: temperatura de la muestra al medir el pH (°C), λ : conductividad eléctrica (μ S/cm), T _{λ} : temperatura de la muestra al medir la conductividad, n: número de medición, t: tiempo de reacción (meses), \bar{x} : media, sd: desviación estándar.

Tabla A2.2 Lecturas de pH y conductividad eléctrica de los experimentos de interacción agua desionizada-dacita a temperatura ambiente.

Blanco inicial (t=0)					D11 (t=3)					D5 (t=6)				
n	pH	T _{pH}	λ	T _{λ}	n	pH	T _{pH}	λ	T _{λ}	n	pH	T _{pH}	λ	T _{λ}
1	5.98	25.8	2.31	25.8	1	6.15	24.3	30.8	24.8	1	5.82	23.6	28.5	23.60
2	6.06	25.7	2.31	25.9	2	6.13	24.3	30.9	24.8	2	5.81	23.5	28.6	23.60
3	5.99	25.8	2.31	25.9	3	6.13	24.3	30.9	24.8	3	5.83	23.6	28.5	23.50
4	6.00	25.9	2.31	25.9	4	6.15	24.3	30.8	24.8	4	5.82	23.5	28.5	23.50
5	5.98	25.8	2.32	26.0	5	6.14	24.3	30.8	24.8	5	5.83	23.5	28.6	23.60
6	5.96	25.8	2.32	26.0	6	6.15	24.4	30.8	24.9	6	5.82	23.6	28.5	23.60
7	5.97	25.8	2.31	26.0	7	6.15	24.4	30.9	24.9	7	5.81	23.5	28.6	23.60
8	5.98	25.8	2.31	25.8	8	6.15	24.4	30.9	24.9	8	5.83	23.6	28.5	23.50
9	6.06	25.7	2.31	25.9	9	6.15	24.4	30.9	24.9	9	5.82	23.5	28.5	23.50
10	5.99	25.8	2.31	25.9	10	6.15	24.4	30.9	24.9	10	5.83	23.5	28.6	23.60
\bar{x}	6.00	25.79	2.31	25.91	\bar{x}	6.15	24.35	30.86	24.85	\bar{x}	5.82	23.54	28.54	23.56
sd	0.03	0.06	0.00	0.07	sd	0.01	0.05	0.05	0.05	sd	0.01	0.05	0.05	0.05

pH: potencial de hidrógeno del fluido, T_{pH}: temperatura de la muestra al medir el pH (°C), λ : conductividad eléctrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$), T _{λ} : temperatura de la muestra al medir la conductividad, n: número de medición, t: tiempo de reacción (meses), \bar{x} : media, **sd**: desviación estándar.

Tabla A2.2 (continuación).

D9 (t=9)					D7 (t=12)					D1 (t=15)				
n	pH	T _{pH}	λ	T _{λ}	n	pH	T _{pH}	λ	T _{λ}	n	pH	T _{pH}	λ	T _{λ}
1	6.15	24.2	30.3	24.3	1	6.17	24.6	31.8	24.1	1	6.20	24.1	32.1	24.7
2	6.16	24.1	30.2	24.3	2	6.18	24.6	31.7	24.1	2	6.21	24.1	31.9	24.7
3	6.16	24.2	30.1	24.3	3	6.18	24.7	31.8	24.1	3	6.22	24.1	32.1	24.7
4	6.15	24.3	30.0	24.3	4	6.17	24.6	31.8	24.2	4	6.20	24.1	32.0	24.7
5	6.16	24.3	30.1	24.4	5	6.18	24.6	31.8	24.2	5	6.21	24.1	32.1	24.7
6	6.15	24.3	30.1	24.3	6	6.18	24.7	31.7	24.2	6	6.20	24.2	32.0	24.8
7	6.15	24.3	30.1	24.4	7	6.18	24.6	31.8	24.2	7	6.22	24.2	32.0	24.8
8	6.17	24.3	30.1	24.4	8	6.17	24.7	31.8	24.2	8	6.21	24.2	31.9	24.8
9	6.16	24.3	30.1	24.4	9	6.18	24.7	31.7	24.2	9	6.20	24.2	31.9	24.8
10	6.17	24.3	30.2	24.4	10	6.17	24.7	31.8	24.2	10	6.20	24.2	32.1	24.8
\bar{x}	6.16	24.26	30.13	24.35	\bar{x}	6.18	24.65	31.77	24.17	\bar{x}	6.21	24.15	32.01	24.75
sd	0.01	0.07	0.08	0.05	sd	0.01	0.05	0.05	0.05	sd	0.01	0.05	0.09	0.05

pH: potencial de hidrógeno del fluido, T_{pH}: temperatura de la muestra al medir el pH (°C), λ : conductividad eléctrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$), T _{λ} : temperatura de la muestra al medir la conductividad, n: número de medición, t: tiempo de reacción (meses), \bar{x} : media, **sd**: desviación estándar.

Tabla A2.2 (continuación).

D10 (t=15)					D3 (t=18)					D2 (t=21)				
n	pH	T _{pH}	λ	T _λ	n	pH	T _{pH}	λ	T _λ	n	pH	T _{pH}	λ	T _λ
1	6.33	24.3	32.6	24.5	1	6.96	22.8	32.9	22.8	1	7.05	24.2	32.1	24
2	6.32	24.3	32.7	24.5	2	6.95	22.9	32.8	22.8	2	7.06	24.2	31.9	24.6
3	6.32	24.4	32.6	24.6	3	6.95	22.9	32.7	22.9	3	7.04	24.2	31.8	24.6
4	6.32	24.4	32.6	24.6	4	6.96	22.9	32.9	22.9	4	7.07	24.2	32.3	24.6
5	6.33	24.4	32.7	24.6	5	6.96	22.9	32.8	22.9	5	7.05	24.2	32.1	24.9
6	6.33	24.4	32.7	24.6	6	6.95	22.8	32.9	22.9	6	7.06	24.2	32.3	24.6
7	6.33	24.4	32.6	24.6	7	6.94	22.8	32.9	22.9	7	7.04	24.1	32.1	24.9
8	6.32	24.5	32.7	24.6	8	6.95	22.8	32.8	22.9	8	7.06	24.1	32.3	24.9
9	6.33	24.5	32.7	24.7	9	6.96	22.8	32.8	22.9	9	7.04	24.2	32.2	24.9
10	6.33	24.5	32.6	24.7	10	6.94	22.8	32.7	22.9	10	7.04	24.1	32.1	25.0
\bar{x}	6.33	24.41	32.65	24.60	\bar{x}	6.95	22.84	32.82	22.88	\bar{x}	7.05	24.17	32.12	24.70
sd	0.01	0.07	0.05	0.07	sd	0.01	0.05	0.08	0.04	sd	0.01	0.05	0.17	0.29

pH: potencial de hidrógeno del fluido, T_{pH}: temperatura de la muestra al medir el pH (°C), λ: conductividad eléctrica (μS/cm), T_λ: temperatura de la muestra al medir la conductividad, n: número de medición, t: tiempo de reacción (meses), \bar{x} : media, **sd**: desviación estándar.

Tabla A2.2 (continuación).

D6 (t=21)					D4 (t=24)					D8 (t=24)				
n	pH	T _{pH}	λ	T _λ	n	pH	T _{pH}	λ	T _λ	n	pH	T _{pH}	λ	T _λ
1	7.06	24.4	33.7	24.7	1	7.12	24.1	35.4	24.5	1	7.08	24.5	34.2	25.1
2	7.04	24.4	33.5	24.7	2	7.11	24.1	35.2	24.5	2	7.06	24.5	34.2	25.1
3	7.02	24.4	33.5	24.7	3	7.11	24.2	35.3	24.5	3	7.05	24.5	34.2	25.1
4	7.06	24.5	33.5	24.7	4	7.11	24.2	35.2	24.6	4	7.06	24.5	34.4	25.2
5	7.05	24.5	33.5	24.7	5	7.13	24.2	35.3	24.6	5	7.05	24.5	34.3	25.2
6	7.07	24.5	33.7	24.6	6	7.13	24.2	35.2	24.6	6	7.06	24.6	34.3	25.2
7	7.03	24.5	33.5	24.7	7	7.11	24.2	35.4	24.6	7	7.08	24.6	34.2	25.2
8	7.06	24.6	33.8	24.6	8	7.12	24.2	35.3	24.6	8	7.08	24.6	34.3	25.2
9	7.01	24.6	33.7	24.6	9	7.11	24.2	35.4	24.6	9	7.08	24.6	34.3	25.2
10	7.02	24.6	33.7	24.6	10	7.13	24.2	35.4	24.6	10	7.06	24.6	34.4	25.2
\bar{x}	7.04	24.50	33.61	24.66	\bar{x}	7.12	24.18	35.31	24.57	\bar{x}	7.07	24.55	34.28	25.17
sd	0.02	0.08	0.12	0.05	sd	0.01	0.04	0.09	0.05	sd	0.01	0.05	0.08	0.05

pH: potencial de hidrógeno del fluido, T_{pH}: temperatura de la muestra al medir el pH (°C), λ: conductividad eléctrica (μS/cm), T_λ: temperatura de la muestra al medir la conductividad, n: número de medición, t: tiempo de reacción (meses), \bar{x} : media, **sd**: desviación estándar.

Tabla A2.3 Lecturas de pH y conductividad eléctrica del blanco final y duplicado en los experimentos W/R a temperatura ambiente

B01 (t=24)					B02 (t=24)				
n	pH	T _{pH}	λ	T _λ	n	pH	T _{pH}	λ	T _λ
1	5.68	23.6	4.00	24.8	1	5.03	23.4	5.87	24.7
2	5.70	23.6	4.01	24.8	2	5.03	23.5	5.89	24.7
3	5.72	23.6	3.99	24.8	3	5.01	23.5	5.89	24.7
4	5.68	23.6	4.01	24.8	4	4.99	23.5	5.87	24.7
5	5.7	23.6	4.00	24.7	5	5.03	23.6	5.88	24.7
6	5.72	23.5	4.02	24.7	6	5.01	23.6	5.87	24.7
7	5.7	23.5	4.01	24.7	7	4.99	23.6	5.86	24.8
8	5.72	23.5	4.01	24.8	8	4.97	23.6	5.86	24.8
9	5.71	23.5	4.02	24.8	9	5.01	23.6	5.86	24.8
10	5.73	23.5	4.02	24.8	10	4.99	23.6	5.86	24.8
\bar{x}	5.71	23.55	4.01	24.77	\bar{x}	5.01	23.55	5.87	24.74
sd	0.02	0.05	0.01	0.05	sd	0.02	0.07	0.01	0.05

B01: blanco del sistema, **B02:** duplicado del blanco, **pH:** potencial de hidrógeno del fluido, **T_{pH}:** temperatura de la muestra al medir el pH (°C), **λ:** conductividad eléctrica (μS/cm), **T_λ:** temperatura de la muestra al medir la conductividad, **n:** número de medición, **t:** tiempo de reacción (meses).

Tabla A2.4 Lecturas de pH y conductividad eléctrica de los experimentos de interacción agua desionizada-basalto a 90°C.

Blanco inicial (t=0)					B21 (t=3)					B18 (t=6)				
n	pH	T _{pH}	λ	T _λ	n	pH	T _{pH}	λ	T _λ	n	pH	T _{pH}	λ	T _λ
1	5.98	25.8	2.31	25.8	1	7.85	26.1	31.9	25.8	1	7.39	24.0	39.3	24.1
2	6.06	25.7	2.31	25.9	2	7.86	26.1	31.9	25.9	2	7.38	23.9	39.0	24.0
3	5.99	25.8	2.31	25.9	3	7.85	26.0	31.9	26.0	3	7.38	23.8	39.1	24.1
4	6.00	25.9	2.31	25.9	4	7.87	26.0	31.8	25.9	4	7.37	23.8	39.2	24.0
5	5.98	25.8	2.32	26.0	5	7.86	25.9	31.9	26.0	5	7.38	23.9	39.0	24.0
6	5.96	25.8	2.32	26.0	6	7.87	25.9	31.8	25.9	6	7.39	24.0	39.3	24.1
7	5.97	25.8	2.31	26.0	7	7.86	25.9	31.9	26.0	7	7.38	23.9	39.0	24.0
8	5.98	25.8	2.31	25.8	8	7.87	25.9	31.8	26.0	8	7.38	23.8	39.1	24.1
9	6.06	25.7	2.31	25.9	9	7.86	25.9	31.9	26.0	9	7.37	23.8	39.2	24.0
10	5.99	25.8	2.31	25.9	10	7.87	25.9	31.9	26.0	10	7.38	23.9	39.0	24.0
\bar{x}	6.00	25.79	2.31	25.91	\bar{x}	7.86	25.96	31.87	25.95	\bar{x}	7.38	23.88	39.12	24.04
sd	0.03	0.06	0.00	0.07	sd	0.01	0.08	0.05	0.07	sd	0.01	0.08	0.12	0.05

pH: potencial de hidrógeno del fluido, **T_{pH}:** temperatura de la muestra al medir el pH (°C), **λ:** conductividad eléctrica (μS/cm), **T_λ:** temperatura de la muestra al medir la conductividad, **n:** número de medición, **t:** tiempo de reacción (meses), \bar{x} : media, **sd:** desviación estándar.

Tabla A2.4 (continuación)

B11 (t=6)					B4 (t=9)					B9 (t=9)				
n	pH	T _{pH}	λ	T _λ	n	pH	T _{pH}	λ	T _λ	n	pH	T _{pH}	λ	T _λ
1	7.67	24.30	35.30	24.60	1	7.72	21.3	96.3	22.2	1	7.87	22.0	84.6	22.6
2	7.68	24.20	35.10	24.40	2	7.74	21.3	96.2	22.3	2	7.86	22.1	84.5	22.6
3	7.69	24.30	35.30	24.60	3	7.71	21.3	96.1	22.3	3	7.86	22.0	84.6	22.6
4	7.69	24.30	35.20	24.60	4	7.74	21.3	96.1	22.3	4	7.85	22.0	84.6	22.6
5	7.68	24.20	35.30	24.50	5	7.71	21.3	96.0	22.4	5	7.86	22.1	84.5	22.7
6	7.67	24.30	35.30	24.60	6	7.73	21.3	96.0	22.4	6	7.85	22.0	84.5	22.7
7	7.68	24.20	35.10	24.40	7	7.74	21.3	96.1	22.4	7	7.86	22.0	84.5	22.7
8	7.69	24.30	35.30	24.60	8	7.72	21.4	96.1	22.4	8	7.85	22.1	84.6	22.8
9	7.69	24.30	35.20	24.60	9	7.74	21.4	96.2	22.5	9	7.87	22.0	84.6	22.7
10	7.68	24.20	35.30	24.50	10	7.71	21.4	96.0	22.5	10	7.87	22.0	84.5	22.8
\bar{x}	7.68	24.26	35.24	24.54	\bar{x}	7.73	21.33	96.11	22.37	\bar{x}	7.86	22.03	84.55	22.68
sd	0.01	0.05	0.08	0.08	sd	0.01	0.05	0.10	0.09	sd	0.01	0.05	0.05	0.08

pH: potencial de hidrógeno del fluido, T_{pH}: temperatura de la muestra al medir el pH (°C), λ: conductividad eléctrica (μS/cm), T_λ: temperatura de la muestra al medir la conductividad, n: número de medición, t: tiempo de reacción (meses), \bar{x} : media, **sd**: desviación estándar.

Tabla A3.4 (continuación)

B3 (t=12)					B12 (t=12)					B7 (t=15)				
n	pH	T _{pH}	λ	T _λ	n	pH	T _{pH}	λ	T _λ	n	pH	T _{pH}	λ	T _λ
1	7.86	22.9	48.5	24.0	1	7.80	25.3	48.1	25.1	1	8.32	20.1	49.4	22.5
2	7.85	22.9	48.5	23.9	2	7.81	25.3	48.1	25.0	2	8.33	20	49.5	22.5
3	7.85	23.0	48.5	24.0	3	7.80	25.3	48.1	25.1	3	8.33	20.1	49.5	22.6
4	7.85	23.0	48.6	24.0	4	7.82	25.3	48.0	25.0	4	8.30	20.3	49.6	22.6
5	7.85	23.0	48.4	23.9	5	7.81	25.3	47.9	25.0	5	8.31	20.3	49.6	22.6
6	7.84	23.0	48.4	24.0	6	7.80	25.3	48.1	25.1	6	8.30	20.3	49.4	22.6
7	7.86	23.1	48.4	24.1	7	7.80	25.4	47.9	25.1	7	8.32	20.4	49.3	22.6
8	7.85	23.1	48.5	24.1	8	7.81	25.4	48.1	25.0	8	8.31	20.4	49.6	22.6
9	7.85	23.1	48.4	24.1	9	7.82	25.4	48.1	25.1	9	8.33	20.4	49.6	22.7
10	7.85	23.1	48.5	24.2	10	7.80	25.4	48.0	25.1	10	8.31	20.4	49.5	22.7
\bar{x}	7.85	23.02	48.47	24.03	\bar{x}	7.81	25.34	48.04	25.06	\bar{x}	8.32	20.27	49.50	22.60
sd	0.01	0.08	0.07	0.09	sd	0.01	0.05	0.08	0.05	sd	0.01	0.15	0.11	0.07

pH: potencial de hidrógeno del fluido, T_{pH}: temperatura de la muestra al medir el pH (°C), λ: conductividad eléctrica (μS/cm), T_λ: temperatura de la muestra al medir la conductividad, n: número de medición, t: tiempo de reacción (meses), \bar{x} : media, **sd**: desviación estándar.

Tabla A2.4 (continuación)

B17 (t=15)					B15 (t=18)					B10 (t=18)				
n	pH	T _{pH}	λ	T _λ	n	pH	T _{pH}	λ	T _λ	n	pH	T _{pH}	λ	T _λ
1	8.38	20.6	50.3	23.7	1	8.54	20.9	67.9	23.4	1	8.60	21.3	50.0	23.0
2	8.37	20.7	50.2	23.6	2	8.56	20.9	68.2	23.2	2	8.59	21.4	49.9	23.0
3	8.38	20.7	50.2	23.7	3	8.55	21	67.9	23.3	3	8.59	21.4	49.9	23.0
4	8.39	20.8	50.2	23.8	4	8.56	21	68.0	23.3	4	8.61	21.5	50.0	23.2
5	8.37	20.8	50.2	23.8	5	8.54	21.1	68.0	23.2	5	8.60	21.5	49.9	23.2
6	8.39	20.8	50.2	23.8	6	8.56	21.1	67.9	23.2	6	8.59	21.5	49.8	23.2
7	8.38	20.9	50.1	23.8	7	8.54	21.2	68.0	23.2	7	8.61	21.6	50.0	23.3
8	8.37	20.9	50.3	23.9	8	8.54	21.3	68.1	23.2	8	8.60	21.6	49.8	23.3
9	8.38	20.9	50.3	23.9	9	8.56	21.3	68.0	23.2	9	8.61	21.7	49.9	23.3
10	8.38	20.9	50.3	23.9	10	8.55	21.4	67.9	23.2	10	8.59	21.7	49.9	23.3
\bar{x}	8.38	20.80	50.23	23.79	\bar{x}	8.55	21.12	67.99	23.24	\bar{x}	8.60	21.52	49.91	23.18
sd	0.01	0.11	0.07	0.10	sd	0.01	0.18	0.10	0.07	sd	0.01	0.13	0.07	0.13

pH: potencial de hidrógeno del fluido, T_{pH}: temperatura de la muestra al medir el pH (°C), λ: conductividad eléctrica (μS/cm), T_λ: temperatura de la muestra al medir la conductividad, n: número de medición, t: tiempo de reacción (meses), \bar{x} : media, **sd**: desviación estándar.

Tabla A2.4 (continuación)

B1 (t=21)					B14 (t=21)					B6 (t=24)				
n	pH	T _{pH}	λ	T _λ	n	pH	T _{pH}	λ	T _λ	n	pH	T _{pH}	λ	T _λ
1	8.80	17.3	59.7	19.8	1	8.79	20.1	72.5	22.4	1	8.67	24.5	59.9	26.0
2	8.78	17.3	59.6	19.8	2	8.75	20.2	72.6	23.0	2	8.67	24.4	59.9	26.0
3	8.76	17.3	59.8	19.8	3	8.75	20.5	72.5	23.0	3	8.69	24.6	59.6	25.8
4	8.78	17.4	59.5	19.9	4	8.76	20.2	72.4	23.2	4	8.67	24.5	59.7	25.8
5	8.78	17.4	59.7	19.9	5	8.75	20.3	72.5	23.2	5	8.67	24.4	59.6	25.8
6	8.78	17	59.6	19.9	6	8.78	20.3	72.6	23.2	6	8.66	24.5	59.7	25.9
7	8.80	17	59.7	20.2	7	8.78	20.3	72.5	23.4	7	8.68	24.6	59.7	25.9
8	8.82	17	59.6	20.3	8	8.78	20.3	72.4	23.3	8	8.67	24.5	59.9	25.9
9	8.77	16.7	59.7	20.3	9	8.75	20.5	72.4	23.4	9	8.66	24.5	60.0	26.0
10	8.77	16.7	59.8	19.7	10	8.76	20.5	72.5	23.5	10	8.68	24.5	60.0	26.0
\bar{x}	8.78	17.11	59.67	19.96	5.50	8.77	20.32	72.49	23.16	5.50	8.67	24.50	59.80	25.91
sd	0.02	0.27	0.09	0.22	3.03	0.02	0.14	0.07	0.31	3.03	0.01	0.07	0.16	0.09

pH: potencial de hidrógeno del fluido, T_{pH}: temperatura de la muestra al medir el pH (°C), λ: conductividad eléctrica (μS/cm), T_λ: temperatura de la muestra al medir la conductividad, n: número de medición, t: tiempo de reacción (meses), \bar{x} : media, **sd**: desviación estándar.

Tabla A2.4 (continuación)

B8 (t=21)					Blanco final (t=24)				
n	pH	T _{pH}	λ	T _λ	n	pH	T _{pH}	λ	T _λ
1	8.67	24.7	56.4	26.2	1	4.75	22.7	6.74	23.3
2	8.66	24.7	56.2	26.4	2	4.74	22.7	6.73	23.3
3	8.67	24.7	56.4	26.4	3	4.74	22.7	6.74	23.3
4	8.66	24.7	56.2	26.4	4	4.75	22.7	6.73	23.3
5	8.66	24.6	56.3	26.4	5	4.74	22.6	6.73	23.3
6	8.68	24.6	56.2	26.4	6	4.74	22.6	6.72	23.3
7	8.67	24.6	56.2	26.4	7	4.75	22.6	6.72	23.2
8	8.67	24.7	56.3	26.4	8	4.74	22.6	6.73	23.2
9	8.66	24.7	56.4	26.5	9	4.75	22.6	6.72	23.2
10	8.68	24.7	56.3	26.5	10	4.75	22.6	6.72	23.2
\bar{x}	8.67	24.67	56.29	26.40	\bar{x}	4.75	22.64	6.73	23.26
sd	0.01	0.05	0.09	0.08	sd	0.01	0.05	0.01	0.05

pH: potencial de hidrógeno del fluido, T_{pH}: temperatura de la muestra al medir el pH (°C), λ: conductividad eléctrica (μS/cm), T_λ: temperatura de la muestra al medir la conductividad, n: número de medición, t: tiempo de reacción (meses), \bar{x} : media, sd: desviación estándar.

Tabla A2.5 Lecturas de pH y conductividad eléctrica de los experimentos de interacción agua desionizada-dacita a 90°C.

inicial (t=0)					D2 (t=1)					D9 (t=3)				
n	pH	T _{pH}	λ	T _λ	n	pH	T _{pH}	λ	T _λ	n	pH	T _{pH}	λ	T _λ
1	5.87	29.0	1.34	29.0	1	7.31	29.6	17.12	29.4	1	7.49	20.8	17.93	21.3
2	5.87	28.9	1.35	28.9	2	7.29	29.5	17.13	29.4	2	7.50	20.8	17.93	21.3
3	5.86	29.0	1.35	29.0	3	7.30	29.5	17.12	29.4	3	7.51	20.8	17.95	21.3
4	5.88	29.0	1.36	29.0	4	7.31	29.6	17.13	29.4	4	7.51	20.8	17.94	21.3
5	5.87	28.9	1.35	28.9	5	7.29	29.5	17.13	29.4	5	7.52	20.8	17.94	21.4
6	5.87	29.0	1.34	29.0	6	7.29	29.6	17.12	29.3	6	7.50	20.8	17.93	21.4
7	5.88	29.0	1.35	29.0	7	7.31	29.5	17.13	29.3	7	7.51	20.9	17.93	21.4
8	5.88	28.9	1.36	28.9	8	7.29	29.5	17.13	29.3	8	7.49	20.9	17.95	21.4
9	5.86	29.0	1.35	29.0	9	7.29	29.5	17.12	29.3	9	7.52	20.9	17.94	21.4
10	5.87	29.0	1.35	29.0	10	7.31	29.5	17.13	29.3	10	7.50	21.0	17.94	21.5
\bar{x}	5.87	28.97	1.35	28.97	\bar{x}	7.30	29.53	17.13	29.35	\bar{x}	7.51	20.85	17.94	21.37
sd	0.01	0.05	0.01	0.05	sd	0.01	0.05	0.01	0.05	sd	0.01	0.07	0.01	0.07

pH: potencial de hidrógeno del fluido, T_{pH}: temperatura de la muestra al medir el pH (°C), λ: conductividad eléctrica (μS/cm), T_λ: temperatura de la muestra al medir la conductividad, n: número de medición, t: tiempo de reacción (meses), \bar{x} : media, sd: desviación estándar.

Tabla A2.5 (continuación)

D8 (t=6)					D4 (t=9)					D6 (t=9)				
n	pH	T _{pH}	λ	T _λ	n	pH	T _{pH}	λ	T _λ	n	pH	T _{pH}	λ	T _λ
1	7.80	22.3	28.1	22.5	1	7.24	16.0	31.1	19.5	1	7.24	15.4	31.9	18.2
2	7.81	22.5	28	22.5	2	7.25	16.9	30.9	19.6	2	7.23	15.4	31.9	18.2
3	7.80	22.2	28	22.5	3	7.27	16.9	30.9	19.6	3	7.25	15.5	32.0	18.1
4	7.80	22.5	27.9	22.5	4	7.25	17.0	31.0	19.6	4	7.24	17.3	31.9	18.2
5	7.80	22.4	27.9	22.5	5	7.25	17.1	31.1	19.6	5	7.26	17.3	32.1	18.1
6	7.81	22.4	28	22.6	6	7.26	17.1	31.0	19.6	6	7.25	17.3	32.1	18.2
7	7.79	22.3	28.1	22.5	7	7.28	17.4	30.9	19.5	7	7.22	17.3	32.0	18.3
8	7.79	22.2	28.1	22.5	8	7.25	17.6	30.8	19.7	8	7.22	17.3	32.1	18.3
9	7.80	22.5	27.9	22.6	9	7.27	17.6	31.0	19.7	9	7.25	17.3	32.0	18.3
10	7.79	22.3	28	22.6	10	7.26	17.7	31.1	19.7	10	7.23	17.3	31.9	18.3
\bar{x}	7.80	22.36	28.00	22.53	\bar{x}	7.26	17.13	30.98	19.61	\bar{x}	7.24	16.74	31.99	18.22
sd	0.01	0.12	0.08	0.05	sd	0.01	0.50	0.10	0.07	sd	0.01	0.90	0.09	0.08

pH: potencial de hidrógeno del fluido, T_{pH}: temperatura de la muestra al medir el pH (°C), λ: conductividad eléctrica (μS/cm), T_λ: temperatura de la muestra al medir la conductividad, n: número de medición, t: tiempo de reacción (meses), \bar{x} : media, **sd**: desviación estándar.

Tabla A2.5 (continuación)

D7 (t=12)					D3 (t=12)					D5 (t=15)				
n	pH	T _{pH}	λ	T _λ	n	pH	T _{pH}	λ	T _λ	n	pH	T _{pH}	λ	T _λ
1	7.83	25.2	33.2	23.7	1	7.76	22.7	33.6	23.1	1	8.71	23.9	35.3	23.9
2	7.84	25.2	33.4	23.7	2	7.77	22.7	33.9	23.1	2	8.72	24.0	35.4	24.0
3	7.82	25.2	33.2	23.7	3	7.76	22.7	33.7	23.1	3	8.73	24.0	35.4	24.0
4	7.82	25.3	33.1	23.8	4	7.79	22.7	34	23.2	4	8.72	24.0	35.3	24.0
5	7.83	25.3	33.3	23.8	5	7.76	22.8	33.8	23.2	5	8.71	24.0	35.3	24.0
6	7.81	25.3	33.2	23.8	6	7.74	22.8	33.9	23.2	6	8.71	24.0	35.3	23.9
7	7.83	25.4	33.2	23.8	7	7.78	22.8	33.7	23.2	7	8.69	24.0	35.2	24.0
8	7.84	25.4	33.4	23.8	8	7.76	23	33.9	23.2	8	8.71	24.0	35.3	24.0
9	7.82	25.4	33.1	23.9	9	7.77	23	33.8	23.2	9	8.73	24.1	35.2	24.0
10	7.82	25.4	33.3	23.9	10	7.75	23	34	23.2	10	8.73	24.1	35.3	24.0
\bar{x}	7.83	25.31	33.24	23.79	\bar{x}	7.76	22.82	33.83	23.17	\bar{x}	8.72	24.01	35.30	23.98
sd	0.01	0.09	0.11	0.07	sd	0.01	0.13	0.13	0.05	sd	0.01	0.06	0.07	0.04

pH: potencial de hidrógeno del fluido, T_{pH}: temperatura de la muestra al medir el pH (°C), λ: conductividad eléctrica (μS/cm), T_λ: temperatura de la muestra al medir la conductividad, n: número de medición, t: tiempo de reacción (meses), \bar{x} : media, **sd**: desviación estándar.

Tabla A2.5 (continuación)

D1 (t=15)					Blanco final (t=24)				
n	pH	T _{pH}	λ	T _λ	n	pH	T _{pH}	λ	T _λ
1	8.72	25.8	34.2	25.7	1	4.75	22.7	6.74	23.3
2	8.74	25.8	34.0	25.7	2	4.74	22.7	6.73	23.3
3	8.72	25.8	34.1	25.7	3	4.74	22.7	6.74	23.3
4	8.74	25.8	33.9	25.8	4	4.75	22.7	6.73	23.3
5	8.76	25.8	33.9	25.7	5	4.74	22.6	6.73	23.3
6	8.76	25.8	34.0	25.7	6	4.74	22.6	6.72	23.3
7	8.74	25.8	33.9	25.8	7	4.75	22.6	6.72	23.2
8	8.73	25.8	33.8	25.8	8	4.74	22.6	6.73	23.2
9	8.73	25.7	33.8	25.8	9	4.75	22.6	6.72	23.2
10	8.73	25.7	33.9	25.8	10	4.75	22.6	6.72	23.2
\bar{x}	8.74	25.78	33.95	25.75	\bar{x}	4.75	22.64	6.73	23.26
sd	0.01	0.04	0.13	0.05	sd	0.01	0.05	0.01	0.05

pH: potencial de hidrógeno del fluido, T_{pH}: temperatura de la muestra al medir el pH (°C), λ: conductividad eléctrica (μS/cm), T_λ: temperatura de la muestra al medir la conductividad, n: número de medición, t: tiempo de reacción (meses), \bar{x} : media, sd: desviación estándar.

Tabla A2.6 Lecturas de pH y conductividad eléctrica de los experimentos de interacción agua desionizada-dacita a 150°C.

B1 (t=0)					B2 (t=0)					B3 (t=0)				
n	pH	T _{pH}	λ	T _λ	n	pH	T _{pH}	λ	T _λ	n	pH	T _{pH}	λ	T _λ
1	6.57	24.8	1.09	24.9	1	5.80	25.1	0.81	22.4	1	5.57	25.0	0.85	25.0
2	6.54	24.7	1.07	24.8	2	5.82	25.2	0.83	22.3	2	5.58	25.0	0.85	24.9
3	6.57	24.8	1.07	24.9	3	5.83	25.1	0.81	22.4	3	5.58	25.0	0.84	24.7
4	6.53	24.8	1.08	24.8	4	5.81	25.2	0.82	22.6	4	5.59	25.1	0.86	24.9
5	6.54	24.8	1.07	24.9	5	5.83	25.1	0.81	22.6	5	5.57	25.1	0.86	24.7
6	6.57	24.7	1.08	24.8	6	5.80	25.2	0.81	22.5	6	5.57	25.0	0.85	25.0
7	6.53	24.8	1.07	24.9	7	5.80	25.1	0.83	22.3	7	5.58	25.0	0.85	24.9
8	6.54	24.8	1.08	24.8	8	5.82	25.2	0.81	22.5	8	5.58	25.0	0.84	24.7
9	6.54	24.8	1.07	24.9	9	5.81	25.1	0.82	22.3	9	5.59	25.1	0.86	24.9
10	6.54	24.8	1.08	24.8	10	5.82	25.2	0.83	22.5	10	5.57	25.1	0.86	24.7
\bar{x}	6.55	24.78	1.08	24.85	5.50	5.81	25.15	0.82	22.44	5.50	5.58	25.04	0.85	24.84
sd	0.02	0.04	0.01	0.05	3.03	0.01	0.05	0.01	0.12	3.03	0.01	0.05	0.01	0.13

pH: potencial de hidrógeno del fluido, T_{pH}: temperatura de la muestra al medir el pH (°C), λ: conductividad eléctrica (μS/cm), T_λ: temperatura de la muestra al medir la conductividad, n: número de medición, t: tiempo de reacción (meses), \bar{x} : media, sd: desviación estándar.

Tabla A2.7 Lecturas de pH y conductividad eléctrica de los experimentos de interacción agua desionizada-dacita a 150°C aplicando el muestreo *in situ*.

B1 (t=1)					B2 (t=2)					B3 (t=3)				
n	pH	T _{pH}	λ	T _{λ}	n	pH	T _{pH}	λ	T _{λ}	n	pH	T _{pH}	λ	T _{λ}
1	7.83	21.4	101.2	22.4	1	7.21	22.4	115.4	23.6	1	7.33	21.1	123.3	22.4
2	7.83	21.4	101.3	22.3	2	7.24	22.4	115.6	23.5	2	7.35	21.7	123.4	22.3
3	7.85	21.4	101.3	22.4	3	7.20	22.4	115.4	23.6	3	7.33	20.8	123.3	22.4
4	7.83	21.4	101.2	22.3	4	7.22	22.5	115.5	23.6	4	7.33	21.3	123.3	22.6
5	7.85	21.3	101.2	22.3	5	7.21	22.5	115.5	23.6	5	7.36	21.3	123.3	22.6
6	7.83	21.4	101.2	22.3	6	7.22	22.5	115.4	23.5	6	7.36	22.0	123.2	22.5
7	7.83	21.3	101.2	22.4	7	7.22	22.5	115.4	23.5	7	7.36	22.1	123.4	22.3
8	7.85	21.4	101.3	22.3	8	7.20	22.6	115.6	23.5	8	7.35	22.1	123.5	22.5
9	7.85	21.4	101.3	22.4	9	7.24	22.6	115.4	23.5	9	7.34	22.0	123.4	22.3
10	7.84	21.3	101.2	22.3	10	7.21	22.6	115.5	23.5	10	7.36	22.0	123.2	22.5
\bar{x}	7.84	21.37	101.24	22.34	\bar{x}	7.22	22.50	115.47	23.54	\bar{x}	7.35	21.64	123.33	22.44
sd	0.01	0.05	0.05	0.05	sd	0.01	0.08	0.08	0.05	sd	0.01	0.48	0.09	0.12

pH: potencial de hidrógeno del fluido, **T_{pH}**: temperatura de la muestra al medir el pH (°C), **λ** : conductividad eléctrica ($\mu\text{S/cm}$), **T _{λ}** : temperatura de la muestra al medir la conductividad, **n**: número de medición, **t**: tiempo de reacción (meses), \bar{x} : media, **sd**: desviación estándar.

Tabla A2.8 Lecturas de pH y conductividad eléctrica de los experimentos de interacción agua desionizada-dacita a 150°C aplicando el muestreo *quench*.

B1 (t=1)					B2 (t=2)					B3 (t=3)				
n	pH	T _{pH}	λ	T _{λ}	n	pH	T _{pH}	λ	T _{λ}	n	pH	T _{pH}	λ	T _{λ}
1	6.74	28.4	104.2	28.4	1	6.16	23.4	134.1	24.5	1	6.03	21.9	120.0	23.9
2	6.74	28.3	104.3	28.3	2	6.18	23.1	134.1	24.4	2	6.05	21.9	120.0	23.9
3	6.75	28.4	104.3	28.3	3	6.22	22.7	134.1	24.1	3	6.09	22.0	119.9	23.9
4	6.74	28.3	104.3	28.4	4	6.16	23.3	134.0	24.2	4	6.04	22.1	119.9	23.9
5	6.76	28.4	104.2	28.3	5	6.23	22.4	134.0	24.5	5	6.10	22.1	120.1	23.9
6	6.74	28.3	104.3	28.3	6	6.16	23.0	134.0	24.4	6	6.11	22.1	120.1	23.9
7	6.74	28.3	104.3	28.3	7	6.17	23.2	133.9	24.3	7	6.10	22.2	119.9	24.0
8	6.76	28.3	104.4	28.4	8	6.16	23.2	133.9	24.6	8	6.10	22.2	120.1	24.0
9	6.74	28.4	104.3	28.3	9	6.24	22.4	134.0	24.1	9	6.13	22.2	119.9	24.0
10	6.75	28.3	104.4	28.4	10	6.17	23.3	134.1	24.3	10	6.07	22.2	120.1	24.0
\bar{x}	6.75	28.34	104.30	28.34	5.50	6.19	23.00	134.02	24.34	5.50	6.08	22.09	120.00	23.94
sd	0.01	0.05	0.07	0.05	3.03	0.03	0.37	0.08	0.17	3.03	0.03	0.12	0.09	0.05

pH: potencial de hidrógeno del fluido, **T_{pH}**: temperatura de la muestra al medir el pH (°C), **λ** : conductividad eléctrica ($\mu\text{S/cm}$), **T _{λ}** : temperatura de la muestra al medir la conductividad, **n**: número de medición, **t**: tiempo de reacción (meses), \bar{x} : media, **sd**: desviación estándar.

Tabla A2.9 Calibraciones realizadas en el pH-metro con soluciones estándares para la medición de pH en los experimentos *W/R*. Los estándares utilizados fueron OAKTON®: 4.000±0.002, 7.000±0.002, 10.000±0.002

Calibración	pH:4	T _{pH4}	pH:7	T _{pH7}	pH:10	T _{pH10}
1 (n=10)	4.06±0.02	25.97±0.12	7.07±0.01	26.18±0.14	10.09±0.01	26.18±0.14
2 (n=10)	4.04±0.01	23.55±0.05	7.02±0.05	23.25±0.05	10.01±0.01	23.75±0.05
3 (n=10)	3.98±0.02	25.58±0.06	6.99±0.02	25.29±0.74	9.99±0.01	25.59±0.07
4 (n=10)	4.00±0.02	24.35±0.37	7.00±0.01	24.28±0.18	10.02±0.01	25.05±0.08
5 (n=10)	3.99±0.02	24.08±0.18	6.98±0.01	23.95±0.11	10.00±0.03	25.05±0.08
6 (n=10)	4.06±0.01	23.97±0.05	7.00±0.01	23.81±0.12	10.02±0.01	23.56±0.59
7 (n=10)	4.06±0.01	27.25±0.05	7.01±0.01	27.19±0.09	10.03±0.01	27.16±0.05
8 (n=5)	3.95±0.01	24.66±0.34	7.00±0.01	23.98±0.20	9.99±0.02	23.68±0.19
9 (n=10)	3.98±0.02	25.58±0.06	6.99±0.02	25.53±0.07	9.99±0.01	26.34±0.07
10 (n=10)	3.99±0.02	23.50±0.15	7.00±0.01	23.89±0.18	9.95±0.02	24.96±0.05
11 (n=5)	4.01±0.01	25.43±0.15	7.29±0.94	24.67±0.12	10.01±0.01	25.13±0.46
12 (n=5)	4.03±0.01	25.16±0.05	7.01±0.02	24.83±0.02	10.00±0.01	25.23±0.05
13 (n=10)	---	---	7.01±0.01	24.73±0.05	10.02±0.01	24.47±0.05
14 (n=10)	---	---	7.00±0.01	25.13±0.08	10.00±0.01	25.52±0.04

pH: potencial de hidrógeno de la solución estándar comercial, T_{pH}: temperatura del estándar al medir el pH (°C), n: número de mediciones.

Tabla A2.10 Calibraciones realizadas en el conductímetro con soluciones estándares para la medición de conductividad eléctrica (λ) en los experimentos *W/R*.

Calibración	λ_{10}	T _{λ_{10}}	λ_{100}	T _{λ_{100}}	λ_{1000}	T _{λ_{1000}}
1 (n=10)	10.00±0.01	24.15±0.05	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2 (n=10)	9.66±0.01	25.14±0.05	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
3 (n=10)	9.97±0.01	26.33±0.07	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
4 (n=10)	9.66±0.01	24.95±0.13	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
5 (n=10)	9.67±0.01	24.94±0.05	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
6 (n=10)	9.68±0.01	24.45±0.05	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
7 (n=10)	9.64±0.01	24.12±0.04	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
8 (n=5)	9.68±0.01	24.97±0.05	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
9 (n=10)	9.70±0.01	24.96±0.11	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
10 (n=10)	9.97±0.01	26.34±0.11	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
11 (n=5)	9.63±0.01	24.88±0.04	100.02±0.13	24.48±0.15	n.d.	n.d.
12 (n=10)	9.66±0.01	24.96±0.05	99.73±0.12	24.91±0.12	n.d.	n.d.
13 (n=10)	9.70±0.01	25.42±0.05	100.52±0.08	25.26±0.11	997.90±0.88	25.17±0.22
14 (n=10)	9.76±0.01	25.32±0.04	101.50±0.09	25.71±0.13	997.90±0.88	25.17±0.22

λ : conductividad eléctrica de la solución estándar ($\mu\text{S}/\text{cm}$), T _{λ} : temperatura de la solución estándar al medir la conductividad, n: número de mediciones, n.d.: no determinado.

Tabla A2.11 Verificación de la balanza analítica utilizada para el armado y muestreo de los sistemas experimentales. La pesa utilizada fue *KERN & SOHN*[®] F1-2000 g con sensibilidad reportada por el fabricante de ± 0.01 g.

Verificaciones										
n	F1-2000 (g)									
1	2000.01	1999.99	1999.99	1999.99	2000.01	1999.99	1999.99	2000.00	2000.00	1999.99
2	2000.00	2000.01	2000.00	2000.00	2000.00	2000.00	2000.00	2000.01	1999.99	2000.01
3	2000.01	2000.02	2000.01	1999.99	2000.01	1999.99	1999.98	2000.02	1999.99	1999.99
4	1999.99	1999.98	2000.02	1999.99	2000.00	2000.00	1999.99	2000.00	1999.99	2000.01
5	1999.99	2000.01	2000.01	2000.00	1999.99	1999.99	1999.99	2000.01	2000.00	1999.99
6	2000.00	2000	1999.98	1999.99	1999.99	1999.99	1999.98	2000.00	2000.01	2000.01
7	1999.99	1999.99	1999.99	1999.99	2000.00	2000.00	1999.99	2000.01	1999.99	1999.99
8	2000.01	2000	1999.99	2000.00	1999.99	1999.99	2000.00	2000.02	2000.00	2000.01
9	2000.00	1999.99	2000.00	1999.99	2000.01	2000.00	1999.99	2000.01	1999.99	1999.99
10	1999.99	2000	1999.99	2000.00	2000.00	2000.01	1999.98	2000.01	1999.99	2000.00
\bar{x}	1999.999	1999.999	1999.998	1999.994	2000.000	1999.996	1999.989	2000.009	1999.995	1999.999
sd	0.009	0.012	0.012	0.005	0.008	0.007	0.007	0.007	0.007	0.01
%DER	5×10^{-3}	6×10^{-3}	6×10^{-3}	3×10^{-3}	4×10^{-3}	4×10^{-3}	4×10^{-3}	3×10^{-3}	4×10^{-3}	5×10^{-3}

ANEXO III

Métodos analíticos para la determinación de componentes disueltos y minerales



A3.1 Titulometría

Durante la titulación volumétrica de bicarbonatos se lleva a cabo una reacción de tipo ácido-base entre una base débil y un ácido fuerte usando un indicador visual para llegar al punto final. El comportamiento de la curva de titulación dependerá de la fuerza iónica del ácido y de las bases involucradas para modificar el pH de la muestra. La Fig. A3.1 muestra el diagrama de distribución de las especies disueltas de $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ en función del pH.

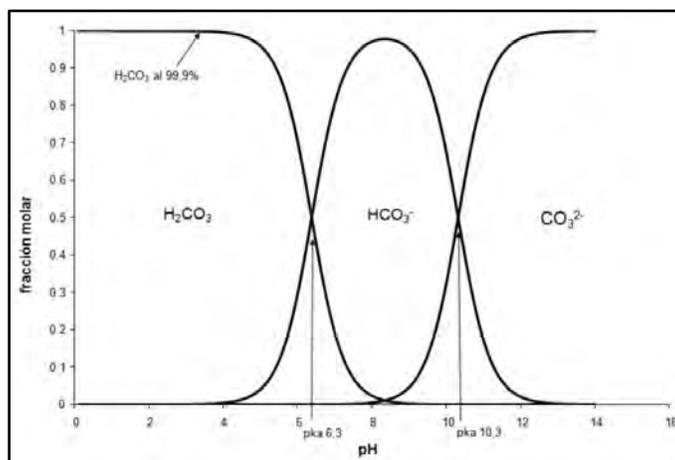


Fig. A3.1. Diagrama de distribución de las especies $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ a 25 °C en función del pH. Se presentan dos constantes de acidez pka diferentes: $pka = 6.3$ corresponde al equilibrio entre HCO_3^- y H_2CO_3 y para $pka=10.3$ corresponde al equilibrio entre CO_3^{2-} y HCO_3^- .

A) Determinación de la alcalinidad

La alcalinidad de una agua natural se define como el número de equivalentes de un ácido fuerte para neutralizar 1 kg de muestra hasta el punto final correspondiente a la formación de ácido carbónico a partir de bicarbonatos (Dickson, 1981). En muestras de agua que contienen solamente la especie carbonato la determinación de la alcalinidad generalmente es sencilla. Sin embargo cuando existe una desgasificación de CO_2 en la muestra, una inestabilidad en el pH se observa (Barriger y Johnsson, 1996). Este pH se ve afectado por los cambios en concentración del CO_2 disuelto acorde a la ecuación:



donde el ácido carbónico se disocia en el agua para formar el ion bicarbonato (HCO_3^-) y el ión hidronio (H^+):



En aguas ricas de elementos metálicos (p.ej. Fe), la desgasificación de CO_2 puede producir una fase sólida que pueda precipitar (p.ej. FeOH_3 , CaCO_3) alterando el pH y la alcalinidad total (Barriger y Johnsson, 1996). Además la interacción de CO_2 , la acción microbiana y las técnicas de almacenamiento inadecuadas también incrementan el error en el contenido de bicarbonato de una muestra (Villanueva *et al.*, 2006; Merchand-Reyes, 2010; Wei-Jen *et al.*, 2012). Por lo anterior es necesario realizar los análisis de bicarbonatos en los fluidos de forma *in situ* para disminuir los errores que puedan interferir en el comportamiento del pH (Villanueva *et al.*, 2006).

La determinación de HCO_3^- y CO_3^{2-} en las muestras recolectadas se realizó con titulación volumétrica utilizando los métodos directo y por retroceso (Merchand-Reyes, 2010). Inicialmente la titulación se realizó con una microbureta elaborada con una jeringa de insulina de 1 mL en el laboratorio (Baeza, 2003, Fig. A3.2) y después se utilizó una microbureta digital Metrohm® Dosimat 776 en el laboratorio de interacción fluido-roca del IER-UNAM. Para controlar la precisión durante el procedimiento de titulación se llevaron a cabo las siguientes actividades: (i) los agentes titulantes NaOH y HCl fueron debidamente normalizados (ver secciones B y C), (ii) los mL colectados para la medición fueron pesados y (iii) la titulación se realizó por triplicado de forma *in situ* (máximo 24 horas después de la recolecta de muestra almacenada de 0 a 4°C; Villanueva *et al.*, 2006).



Fig. A3.2. Microbureta utilizada para la determinación del contenido de HCO_3^- en las muestras obtenidas en la fase inicial de los experimentos de interacción agua-roca.

Método Directo

Los resultados de las mediciones realizadas con este método en los experimentos agua-roca se muestran a partir de la Tabla A3.1. La cuantificación de bicarbonato se realizó seleccionando como agente titulante un ácido fuerte (0.02 - 0.025N HCl) debidamente normalizado (ver sección B). Este cambio se lleva a cabo a un pH = 6.3 y puede ser observado mediante la aplicación de un indicador visual adecuado (p. ej., naranja de metilo). Antes que el HCl sea añadido solo existe la base débil en la muestra (Merchand-Reyes, 2010):



Al titular y antes del punto de equivalencia (pH=6.3) el valor del pH puede estimarse como:



En el punto de equivalencia la base débil se convierte en su ácido conjugado donde el punto de equivalencia presenta un pH bajo:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pka}_1 - \log[\text{HCO}_3^-]) \quad (3.5)$$

Finalmente pasando el punto de equivalencia el ácido fuerte es el principal agente que determina el pH y puede ser determinado mediante la ecuación 3.6:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] \quad (3.6)$$

Estas ecuaciones de pH son parecidas para la determinación de carbonato con la excepción que el punto de equivalencia se encuentra a pH=8.3 y el cambio puede ser observado con fenolftaleína.

El método directo para la cuantificación de bicarbonato y carbonato consistió de los siguientes pasos (Eaton *et al.*, 2005; Merchand-Reyes, 2010, FEUM, 2011):

- 1) En 5 mL de muestra pesados se agregaron 3 gotas de fenolftaleína para verificar la presencia de carbonatos (la misma cantidad de gotas fue agregada en todas las réplicas). Si cambiaba de color a rosa se llevaba a cabo la titulación con HCl anotando el volumen gastado para posteriormente corregir las concentraciones por presencia de carbonatos. Inmediatamente después fueron agregadas 3 gotas de naranja de metilo y se procedía con el paso 2.

- 2) Se realizó la titulación con HCl 0.02 N (ver sección b) hasta observar el cambio de color (vire de amarillo a naranja claro).
- 3) La concentración de bicarbonato en la muestra fue evaluada mediante la siguiente ecuación (Merchand-Reyes, 2010) usando anaranjado de metilo:

$$\frac{mg}{L} [HCO_3^-] = \frac{mL \text{ gastados HCl} * (\frac{molHCl}{L})}{5mL} * \frac{61.01 g HCO_3}{1 mol HCO_3} * \frac{1000 mg HCO_3}{1 g HCO_3} * \frac{1 mol HCO_3}{1 mol HCl} \quad (3.7)$$

donde $\frac{molHCl}{L}$ indica la concentración de ácido clorhídrico utilizado.

- 4) La concentración de carbonato presente en la muestra se calculó con la siguiente ecuación (Merchan-Reyes, 2010) usando como indicador fenolftaleína:

$$\frac{mg}{L} [CO_3^{-2}] = \frac{mL \text{ gastados HCl} * (\frac{molHCl}{L})}{5mL} * \frac{60.0 g CO_3}{1 mol CO_3} * \frac{1000 mg CO_3}{1 g CO_3} * \frac{1 mol CO_3}{1 mol HCl} \quad (3.8)$$

Método por retroceso

Los resultados de las mediciones realizadas con este método en los experimentos agua-roca se muestran en la Tabla A3.7. En dicho método es necesario agregar un reactivo en exceso a la muestra para llevar el analito de interés a una sola especie en total, permitiendo la cuantificación del reactivo en exceso por una segunda especie. Las especies de carbonato brindan la posibilidad de realizar una valoración por retroceso agregando un exceso de ácido clorhídrico de concentración conocida.

Por ejemplo, al calentar una muestra el ácido carbónico puede liberarse en forma de dióxido de carbono:



El pH de esta muestra se modifica debido a la reducción en la concentración de los iones hidronio (H^+) al perder ácido carbónico (H_2CO_3). Este cambio en la concentración de H^+ puede ser cuantificada mediante la adición de hidróxido de sodio (NaOH). La diferencia entre las concentraciones inicial y final da lugar a las concentraciones de bicarbonato considerando que ambas especies CO_3^{-2} y HCO_3^- generan H_2CO_3 . Las reacciones que se llevan a cabo durante este proceso son las siguientes (Merchand-Reyes, 2010):



El punto de equivalencia para la reacción 3.12 (por retroceso) se realiza en $\text{pH} \sim 7$. La detección del punto final se puede observar con un indicador que cambie de color entre $4.0 < \text{pH} < 10$ (p.ej., fenolftaleína). Es indispensable la elaboración de un blanco que contenga la misma cantidad de las muestras con el reactivo en exceso (HCl), así como también, la cuantificación del volumen de NaOH necesario para la neutralización.

Durante el proceso de titulación volumétrica se utilizó una solución de hidróxido de sodio (NaOH) con una concentración entre 0.02 - 0.025N debidamente normalizada (ver sección C). La titulación se realizó por triplicado debido al volumen limitado de muestra obtenida de los experimentos W/R. El procedimiento consistió de cuatro pasos (Eaton *et al.*, 2005, FEUM, 2011):

- 1) Preparación de un blanco. En 5 mL pesados de agua desionizada se agregaron 2.5 mL de HCl 0.02-0.025 N. El volumen de agua desionizada debe ser igual al volumen de la muestra.
- 2) Preparación de la muestra: En 5 mL pesados de muestra se agregaron 2.5 ml de HCl 0.02-0.025 N.
- 3) Liberación CO_2 . El blanco y la muestra preparados en los pasos anteriores se llevaron a ebullición (100°C por 2 minutos) agitando de forma uniforme para liberar el CO_2 formado. Se agregaron 3 gotas de fenolftaleína después de la ebullición.
- 4) Neutralización. El blanco y la muestra fueron titulados con la solución NaOH 0.02-0.025 N hasta observar el cambio de color (vire de incoloro a rosa claro).
- 5) La concentración de bicarbonato en las soluciones fue entonces evaluada mediante la siguiente ecuación (Merchan-Reyes, 2010):

$$\frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{HCO}_3^- = \left(\frac{\text{molH}^+}{\text{mL}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol HCO}_3^-}{1 \text{ mol H}^+} \right) \left(\frac{61.01 \text{ g HCO}_3^-}{1 \text{ mol HCO}_3^-} \right) \left(\frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \right) \left(\frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \right) \quad (3.13)$$

donde:

$$\frac{\text{molH}^+}{\text{mL}} = \left(\frac{\text{mLgastados OH}^-_{\text{blanco}} - \text{mLgastados OH}^-_{\text{muestra}}}{\text{mL muestra}} \right) \left(\text{Con. NaOH} \frac{\text{mol OH}^-}{1000 \text{ ml OH}^-} \right) \quad (3.14)$$

B) Preparación y valoración de la solución 0.02N HCl

La solución de ácido clorhídrico se preparó disolviendo 1.7 mL de HCl 37%(v/v) en 200 mL agua desionizada y posteriormente se aforó en 1 litro. La valoración de la solución de HCl recién preparada se realizó con los siguientes pasos (Farmacopea, 2004):

- 1) Preparación de un blanco. A 5 mL de agua desionizada se adicionaron 3 gotas de indicador anaranjado de metilo. Este blanco es necesario para calcular el volumen total sin contar la aportación de carbonatos del agua desionizada preparada.
- 2) Preparación de reactivo. Carbonato de sodio anhidro (Na_2CO_3) fue deshidratado a 270 °C por 1 hora. Una vez seco a temperatura ambiente se disolvieron 25 mg en 5 mL de agua. Posteriormente 3 gotas de anaranjado de metilo fueron agregadas.
- 3) Valoración. Tanto el blanco y el reactivo se titularon con el ácido HCl hasta el *vire* de amarillo rojizo (color durazno, usando el inidcador anaranjado de metilo).
- 4) Tanto el blanco y el reactivo fueron calentados hasta ebullición y la titulación se realizó hasta que el color rojizo permanecía.

El volumen real (en L) utilizado en la titulación se evaluó con la siguiente ecuación:

$$\text{Volumen real (VR}_{\text{HCl}}) = (\text{L de HCl en la muestra}) - (\text{L gastado de HCl en el blanco})$$

La concentración real del HCl fue evaluada con la siguiente ecuación:

$$\text{N HCl} = \frac{\text{eq HCl}}{\text{VR}_{\text{HCl}} \text{ gastados}}$$

donde:

$$\text{eq HCl} = (\text{mg Na}_2\text{CO}_3) \left(\frac{1 \text{ meq Na}_2\text{CO}_3}{106 \text{ mg Na}_2\text{CO}_3} \right) \left(\frac{2 \text{ meq HCl}}{1 \text{ meq Na}_2\text{CO}_3} \right) \left(\frac{1 \text{ eq HCl}}{1000 \text{ meq HCl}} \right)$$

Nota: El volumen gastado de HCl en las valoraciones realizadas en este trabajo de tesis fue aproximadamente de 18 mL.

C) Preparación y valoración de la solución 0.02N NaOH

El agua utilizada para este proceso debe estar libre de CO₂ para evitar la precipitación de posibles carbonatos y con esto obtener la mayor exactitud durante el proceso. Esto se realiza previamente al hervir agua desionizada por 15 min y enfriada hasta temperatura ambiente. La solución de NaOH se preparó disolviendo 0.8 g (800 mg) de NaOH en 500 mL de agua desionizada y posteriormente se llevó a un aforo de 1 litro. La valoración de la solución de NaOH recién preparada se realizó con los siguientes pasos (Farmacopea, 2004):

- 1) Preparación de un blanco. En 5 mL de agua desionizada se agregaron 3 gotas de indicador fenolftaleína para calcular el volumen total sin contar la aportación de carbonatos del agua desionizada preparada.
- 2) Preparación de reactivo. Biftalato de potasio (KHC₈H₄O₄) se dejó secar a 105 °C por 1 hora. Una vez seco, se disolvieron 20.4 mg de KHC₈H₄O₄ en 5 mL de agua desionizada y 3 gotas de fenolftaleína fueron adicionadas a la solución.
- 3) Valoración. El blanco y reactivo con la solución de NaOH previamente elaborada fueron valoradas hasta que el *virre* fuera de color rosa claro.

El volumen real utilizado en la titulación se evalúa con la siguiente ecuación:

$$\text{Volumen real en mililitros } (VR_{NaOH}) = (\text{mL de NaOH gastados en la muestra}) - (\text{mL NaOH gastados en el blanco})$$

La concentración real del NaOH fue evaluada con la siguiente ecuación:

$$N \text{ NaOH} = \left(\frac{\text{g KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4}{VR_{NaOH}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4}{204.22 \text{ g KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4} \right) \left(\frac{1000 \text{ mL}}{\text{L}} \right)$$

Nota: En las valoraciones realizadas en este trabajo de tesis los mL gastados de NaOH fueron cercanos a 4.6 mL.

A.3.2 Medición de bicarbonato y carbonato

Tabla A3.1 Concentración de bicarbonatos en los fluidos producidos por los experimentos de interacción agua desionizada-basalto a temperatura ambiente (Método Directo).

Blanco inicial (t=0)					B11 (t=3)					B1 (t=6)				
n	M ₁	V ₂	γ	φ	n	M ₁	V ₂	γ	φ	n	M ₁	V ₂	γ	φ
1	5.01	0.01	0.0257	3.130	1	5.01	0.04	0.0257	12.528	1	5.01	0.06	0.0257	18.780
2	5.01	0.01	0.0257	3.132	2	5.00	0.04	0.0257	12.545	2	5.00	0.06	0.0257	18.818
3	5.00	0.01	0.0257	3.136	3	4.99	0.04	0.0257	12.562	3	4.99	0.06	0.0257	18.843
B7 (t=9)					B9 (t=12)					B10 (t=15)				
n	M ₁	V ₂	γ	φ	n	M ₁	V ₂	γ	φ	n	M ₁	V ₂	γ	φ
1	5.01	0.05	0.0257	15.650	1	5.01	0.05	0.0257	15.650	1	5.01	0.05	0.0257	15.650
2	5.01	0.05	0.0257	15.660	2	5.00	0.05	0.0257	15.681	2	5.01	0.05	0.0257	15.660
3	5.00	0.05	0.0257	15.681	3	4.99	0.05	0.0257	15.702	3	5.00	0.05	0.0257	15.681
B4 (t=15)					B6 (t=18)					B2 (t=21)				
n	M ₁	V ₂	γ	φ	n	M ₁	V ₂	γ	φ	n	M ₁	V ₂	γ	φ
1	5.01	0.05	0.0257	15.650	1	5.01	0.04	0.0257	12.520	1	5.01	0.05	0.0263	16.015
2	5.00	0.05	0.0257	15.681	2	5.01	0.04	0.0257	12.528	2	5.00	0.05	0.0263	16.047
3	4.99	0.05	0.0257	15.702	3	5.00	0.04	0.0257	12.545	3	4.99	0.05	0.0263	16.069
B5 (t=21)					B8 (t=24)					B3 (t=24)				
n	M ₁	V ₂	γ	φ	n	M ₁	V ₂	γ	φ	n	M ₁	V ₂	γ	φ
1	5.01	0.06	0.0263	19.218	1	5.03	0.05	0.0258	15.732	1	5.02	0.05	0.0257	15.690
2	5.01	0.06	0.0263	19.231	2	5.00	0.05	0.0258	15.742	2	4.99	0.05	0.0257	15.763
3	5.00	0.06	0.0263	19.257	3	5.00	0.05	0.0258	15.742	3	5.02	0.05	0.0257	15.690

M₁: masa promedio de 5 mL de muestra (g, n=3), V₂: volumen adicionado del titulante (mL), γ: concentración del titulante HCl (mol/L), φ: concentración de bicarbonato (mg/L), n: número de medición, t: tiempo de reacción (meses).

Tabla A3.2 Concentración de bicarbonatos en los fluidos producidos por los experimentos de interacción agua desionizada-dacita a temperatura ambiente (Método Directo).

Blanco inicial (t=0)					D11 (t=3)					D5 (t=6)				
n	M ₁	V ₂	γ	φ	n	M ₁	V ₂	γ	φ	n	M ₁	V ₂	γ	φ
1	5.01	0.01	0.0257	3.130	1	5.01	0.06	0.0257	18.793	1	5.01	0.06	0.0257	18.780
2	5.01	0.01	0.0257	3.132	2	5.00	0.06	0.0257	18.818	2	5.00	0.06	0.0257	18.818
3	5.00	0.01	0.0257	3.136	3	4.99	0.06	0.0257	18.843	3	4.99	0.06	0.0257	18.843
D9 (t=9)					D7 (t=12)					D1 (t=15)				
n	M ₁	V ₂	γ	φ	n	M ₁	V ₂	γ	φ	n	M ₁	V ₂	γ	φ
1	5.01	0.07	0.0257	21.910	1	5.01	0.08	0.0257	25.040	1	5.01	0.06	0.0257	18.780
2	5.01	0.07	0.0257	21.925	2	5.00	0.08	0.0257	25.090	2	5.01	0.06	0.0257	18.793
3	5.00	0.07	0.0257	21.954	3	4.99	0.08	0.0257	25.124	3	5.00	0.06	0.0257	18.818
D10 (t=15)					D3 (t=18)					D2 (t=21)				
n	M ₁	V ₂	γ	φ	n	M ₁	V ₂	γ	φ	n	M ₁	V ₂	γ	φ
1	5.01	0.07	0.0257	21.910	1	5.01	0.05	0.0257	15.650	1	5.01	0.07	0.0263	22.422
2	5.00	0.07	0.0257	21.954	2	5.01	0.05	0.0257	15.660	2	5.00	0.07	0.0263	22.466
3	4.99	0.07	0.0257	21.983	3	5.00	0.05	0.0257	15.681	3	4.99	0.07	0.0263	22.496
D6 (t=21)					D4 (t=24)					D8 (t=24)				
n	M ₁	V ₂	γ	φ	n	M ₁	V ₂	γ	φ	n	M ₁	V ₂	γ	φ
1	5.01	0.07	0.0263	22.422	1	5.00	0.07	0.0258	22.039	1	5.00	0.07	0.0257	22.039
2	5.01	0.07	0.0263	22.436	2	5.00	0.07	0.0258	22.039	2	4.99	0.07	0.0257	22.069
3	5.00	0.07	0.0263	22.466	3	5.00	0.07	0.0258	22.025	3	5.00	0.07	0.0257	22.033

M₁: masa promedio de 5 mL de muestra (g, n=3), V₂: volumen adicionado del titulante (mL), γ: concentración del titulante HCl (mol/L), φ: concentración de bicarbonato (mg/L), n: número de medición, t: tiempo de reacción (meses).

Tabla A3.3 Concentración de bicarbonatos en los fluidos producidos por los experimentos de interacción agua desionizada-basalto a 90°C (Método Directo).

Blanco inicial (t=0)					B21 (t=3)					B11 (t=6)				
n	M ₁	V ₂	γ	φ	n	M ₁	V ₂	γ	φ	n	M ₁	V ₂	γ	φ
1	5.01	0.01	0.0257	3.130	1	5.01	0.06	0.0257	18.780	1	4.98	0.07	0.0257	22.027
2	5.01	0.01	0.0257	3.132	2	4.99	0.06	0.0257	18.855	2	4.99	0.07	0.0257	21.983
3	5.00	0.01	0.0257	3.136	3	5.00	0.06	0.0257	18.818	3	5.01	0.07	0.0257	21.910
B4 (t=9)					B9 (t=9)					B3 (t=12)				
n	M ₁	V ₂	γ	φ	n	M ₁	V ₂	γ	φ	n	M ₁	V ₂	γ	φ
1	4.98	0.16	0.0257	50.348	1	4.98	0.15	0.0257	47.107	1	5.03	0.06	0.0257	18705
2	4.99	0.16	0.0257	50.247	2	5.01	0.15	0.0257	46.950	2	4.97	0.06	0.0257	18.918
3	5.01	0.16	0.0257	50.080	3	4.99	0.15	0.0257	47.138	3	4.98	0.06	0.0257	18.868
B12 (t=12)					B7 (t=15)					B17 (t=15)				
n	M ₁	V ₂	γ	φ	n	M ₁	V ₂	γ	φ	n	M ₁	V ₂	γ	φ
1	4.99	0.07	0.0257	21.983	1	5.03	0.09	0.0257	28.058	1	5.00	0.09	0.0263	28.058
2	5.01	0.07	0.0257	21.910	2	4.97	0.09	0.0257	28.378	2	5.01	0.09	0.0263	28.378
3	4.99	0.07	0.0257	21.998	3	4.98	0.09	0.0257	28.302	3	4.99	0.09	0.0263	28.302
B15 (t=18)					B10 (t=18)					B1 (t=21)				
n	M ₁	V ₂	γ	φ	n	M ₁	V ₂	γ	φ	n	M ₁	V ₂	γ	φ
1	4.98	0.09	0.0263	28.321	1	5.00	0.08	0.0258	25.321	1	5.03	0.07	0.0257	22.332
2	4.99	0.09	0.0263	28.264	2	5.01	0.08	0.0258	25.264	2	4.97	0.07	0.0257	22.587
3	5.01	0.09	0.0263	28.170	3	4.99	0.08	0.0258	25.170	3	4.98	0.07	0.0257	22.526
B14 (t=21)					B6 (t=24)					B8 (t=24)				
n	M ₁	V ₂	γ	φ	n	M ₁	V ₂	γ	φ	n	M ₁	V ₂	γ	φ
1	4.99	0.08	0.0263	25.710	1	4.98	0.08	0.0258	25.272	1	4.98	0.08	0.0258	25.272
2	5.01	0.08	0.0263	25.625	2	4.99	0.08	0.0258	25.238	2	5.01	0.08	0.0258	25.137
3	4.99	0.08	0.0263	25.727	3	5.01	0.08	0.0258	25.137	3	5.01	0.08	0.0258	25.137

M₁: masa promedio de 5 mL de muestra (g, n=3), V₂: volumen adicionado del titulante (mL), γ: concentración del titulante HCl (mol/L), φ: concentración de bicarbonato (mg/L), n: número de medición, t: tiempo de reacción (meses).

Tabla A3.4 Concentración de bicarbonatos en los fluidos producidos por los experimentos de interacción agua desionizada-dacita a 90°C (Método Directo).

Blanco inicial (t=0)					D2 (t=1)					D9 (t=3)				
n	M ₁	V ₂	γ	φ	n	M ₁	V ₂	γ	φ	n	M ₁	V ₂	γ	φ
1	5.01	0.02	0.0257	6.260	1	5.01	0.04	0.0257	12.520	1	5.007	0.05	0.0257	15.660
2	5.00	0.02	0.0257	6.304	2	5.007	0.04	0.0257	12.528	2	5.00	0.05	0.0257	15.681
3	4.99	0.02	0.0257	6.281	3	5.00	0.04	0.0257	12.545	3	4.99	0.05	0.0257	15.702
D8 (t=6)					D4 (t=9)					D6 (t=9)				
n	M ₁	V ₂	γ	φ	n	M ₁	V ₂	γ	φ	n	M ₁	V ₂	γ	φ
1	4.99	0.05	0.0257	15.702	1	5.01	0.07	0.0257	21.910	1	4.99	0.065	0.0257	21.983
2	5.01	0.05	0.0257	15.650	2	5.00	0.07	0.0257	21.954	2	5.01	0.07	0.0257	21.910
3	4.99	0.05	0.0257	15.713	3	4.99	0.07	0.0257	21.983	3	4.99	0.07	0.0257	21.983
D3 (t=12)					D7 (t=12)					D5 (t=15)				
n	M ₁	V ₂	γ	φ	n	M ₁	V ₂	γ	φ	n	M ₁	V ₂	γ	φ
1	5.00	0.08	0.0263	25.676	1	5.01	0.07	0.0263	22.422	1	5.00	0.05	0.0258	15.742
2	5.01	0.08	0.0263	25.608	2	54.99	0.07	0.0263	22.511	2	5.01	0.05	0.0258	15.700
3	5.02	0.08	0.0263	25.574	3	5.007	0.07	0.0263	22.436	3	5.02	0.05	0.0258	15.680
D1 (t=15)														
n	M ₁	V ₂	γ	φ										
1	5.00	0.05	0.0258	15.742										
2	5.00	0.05	0.0258	15.742										
3	5.01	0.05	0.0258	15.700										

M₁: masa promedio de 5 mL de muestra (g, n=3), V₂: volumen adicionado del titulante (mL), γ: concentración del titulante HCl (mol/L), φ: concentración de bicarbonato (mg/L), n: número de medición, t: tiempo de reacción (meses).

Tabla A3.5 Concentración de bicarbonatos en los fluidos producidos por los experimentos de interacción agua desionizada-basalto a 150°C (Método Directo).

Blanco inicial B1 (t=0)					B1 _{in} (t=1)					B1 _q (t=1)				
n	M ₁	V ₂	γ	φ	n	M ₁	V ₂	γ	φ	n	M ₁	V ₂	γ	φ
1	5.01	0.01	0.0257	3.130	1	4.99	0.08	0.0257	25.123	1	5.00	0.12	0.0257	37.635
2	5.00	0.01	0.0257	3.136	2	5.01	0.08	0.0257	25.040	2	5.01	0.12	0.0257	37.535
3	4.99	0.01	0.0257	3.140	3	4.99	0.08	0.0257	25.140	3	5.02	0.12	0.0257	37.485
Blanco inicial B2 (t=0)					B2 _{in} (t=2)					B2 _q (t=2)				
n	M ₁	V ₂	γ	φ	n	M ₁	V ₂	γ	φ	n	M ₁	V ₂	γ	φ
1	5.01	0.01	0.0257	3.130	1	4.99	0.09	0.0257	28.264	1	5.01	0.11	0.0257	34.430
2	5.00	0.01	0.0257	3.136	2	5.01	0.09	0.0257	28.170	2	5.00	0.11	0.0257	34.498
3	4.99	0.01	0.0257	3.140	3	4.99	0.09	0.0257	28.282	3	4.99	0.11	0.0257	34.544
Blanco inicial B3 (t=0)					B3 _{in} (t=3)					B3 _q (t=3)				
n	M ₁	V ₂	γ	φ	n	M ₁	V ₂	γ	φ	n	M ₁	V ₂	γ	φ
1	4.99	0.02	0.0257	6.280	1	4.99	0.09	0.0263	28.264	1	5.00	0.11	0.0258	34.498
2	5.01	0.02	0.0257	6.260	2	5.01	0.09	0.0263	28.170	2	5.01	0.11	0.0258	34.407
3	4.99	0.02	0.0257	6.285	3	4.99	0.09	0.0263	28.282	3	5.02	0.11	0.0258	34.361

M₁: masa promedio de 5 mL de muestra (g, n=3), V₂: volumen adicionado del titulante (mL), γ: concentración del titulante HCl (mol/L), φ: concentración de bicarbonato (mg/L), n: número de medición, t: tiempo de reacción (meses).

Tabla A3.6 Muestras que mostraron presencia de carbonatos durante el muestreo de los sistemas W/R (Método directo).

B1 ₉₀ (t=21)					B14 ₉₀ (t=21)					B6 ₉₀ (t=24)				
n	M ₁	V ₂	γ _{NaOH}	φ	n	M ₁	V ₂	γ _{NaOH}	φ	n	M ₁	V ₂	γ _{HCl}	φ
1	5.03	3.390	0.01776	6.275	1	4.99	3.390	0.01776	6.275	1	4.98	0.0258	0.01	3.107
2	4.97	3.890	0.01776	6.347	2	5.01	3.89	0.01776	6.347	2	4.99	0.0258	0.01	3.107
3	4.98	3.388	0.01776	6.330	3	4.99	3.388	0.01776	6.330	3	5.01	0.0258	0.01	3.09
D5 ₉₀ (t=24)					D1 ₉₀ (t=24)					B8 ₉₀ (t=24)				
n	M ₁	V ₂	γ _{NaOH}	φ	n	M ₁	V ₂	γ _{HCl}	φ	n	M ₁	V ₂	γ _{HCl}	φ
1	5.00	2.91	0.0212	3.096	1	5.00	0.01	0.0263	3.096	1	4.98	0.0258	0.01	3.09
2	5.01	2.91	0.0212	3.057	2	5.00	0.01	0.0263	3.065	2	5.01	0.0258	0.01	3.103
3	5.02	2.91	0.0212	3.084	3	5.01	0.01	0.0263	3.088	3	5.01	0.0258	0.01	3.096

M₁: masa promedio de 5 mL de muestra (g, n=3), V₂: volumen adicionado del titulante (mL), γ: concentración del titulante HCl (mol/L), φ: concentración de bicarbonato (mg/L), n: número de medición, t: tiempo de reacción (meses).

Tabla A3.7 Contenido de bicarbonato en los blancos finales para los experimentos *W/R* (Método por retroceso).

B01_{Tamb} (t=24)					D0_{Tamb} (t=24)				
n	M₁	V₂	γ_{NaOH}	φ	n	M₁	V₂	γ_{NaOH}	φ
1	4.99	3.390	0.0177	5.204	1	5.007	3.371	0.0177	2.381
2	5.00	3.389	0.0177	5.418	2	5.000	3.72	0.0177	2.167
3	5.00	3.388	0.0177	5.634	3	4.993	3.372	0.0177	2.170
B02₉₀ (t=24)					D02₉₀ (t=24)				
n	M₁	V₂	γ_{NaOH}	φ	n	M₁	V₂	γ_{HCl}	φ
1	5.00	3.422	0.0177	2.600	1	5.01	2.91	0.0212	7.760
2	5.01	3.422	0.0177	2.595	2	5.02	2.91	0.02212	7.740
3	4.99	3.422	0.0177	2.602	3	5.00	2.91	0.0212	7.730
B0₁₅₀* (t=1)									
n	M₁	V₂	γ_{HCl}	φ					
1	5.01	0.01	0.0263	3.203					
2	5.00	0.01	0.0263	3.209					
3	5.02	0.01	0.0263	3.197					

M₁: masa promedio de 5 mL de muestra (g, n=3), **V₂**: volumen adicionado del titulante (mL), **γ**: concentración del titulante (mol/L), **φ**: concentración de bicarbonato (mg/L), **n**: número de medición, **t**: tiempo de reacción (meses). * El bicarbonato contenido en el blanco B0₁₅₀ se estimó con el método directo. Los blancos de los sistemas a 90 °C no presentaron contenido de bicarbonato.

A.3.3 Metodología para el análisis de aniones en los fluidos

La Cromatografía Iónica (*CI*) es un método eficaz para la separación y determinación de iones en muestras líquidas basado en el uso de resinas de intercambio iónico (López-Ruiz, 2000; Jackson, 2001; Morganti *et al.*, 2007). Cuando una muestra atraviesa estas columnas, los iones presentes se separan debido a la carga de la resina y la naturaleza de la fase móvil pueden ser observados determinados por el tiempo de retención (Gómez-Ordóñez *et al.*, 2010; Zivojinovic y Rajakovic, 2011).

A) Descripción del equipo y condiciones de operación

El equipo utilizado para el análisis de los aniones consiste de un sistema automatizado de cromatografía iónica marca *Metrohm*[®]. Este sistema está conformado la siguiente manera: (i) un cromatógrafo compacto con detector de conductividad modelo *ProfIC-881*, (ii) un detector ultravioleta visible modelo *UV/Vis-887*, (iii) un procesador de muestras modelo *SP-858* y (iv) instrumentos periféricos. En la Fig. A3.3 se describe de forma general el equipo el cual se encuentra en operación en el laboratorio de cromatografía del Edificio 8 ubicado en el Instituto

de Ingeniería de la UNAM. El automuestreador profesional transporta 5 mL de muestra a través de un sistema de filtros con tamaño de poro de 0.45 μm , posteriormente inyecta 50 μL de muestra en la columna cromatográfica donde los aniones son separados por intercambio iónico. La muestra es transportada hacia el supresor químico donde los cationes son reemplazados por protones de la fase móvil y los aniones fluyen hacia el detector de conductividad. Finalmente la información del detector es traducida como área de pico, altura de pico y tiempos de retención utilizando el programa de *MagicNetTM* en el procesador de datos.

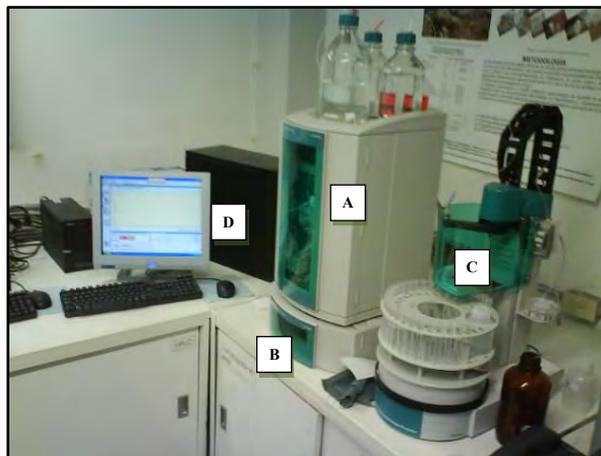
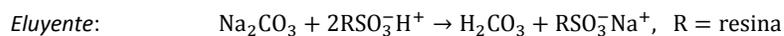


Fig. A3.3. Sistema de cromatografía iónica profesional para la determinación de aniones marca Metrohm[®]. **A:** cromatógrafo compacto con detector de conductividad; **B:** detector ultravioleta visible inteligente con lámpara de halógeno; **C:** procesador de muestras profesional y **D:** Unidad de procesamiento de datos con el programa *MagicNetTM*.

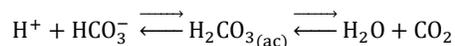
El supresor químico para aniones funciona con una resina de intercambio catiónico en un ambiente ácido. Su trabajo es remover cationes y remplazarlos con iones H^+ (Metrohm, 2011):



Al utilizar Na_2CO_3 como fase móvil, el ión Na^+ es reemplazado por el protón H^+ generando ácido carbónico en el supresor:



Esto genera como resultado una mejor señal de conductividad de cada anión. El catión del eluyente carbonato/bicarbonato (con alta conductividad) es neutralizado por los protones H^+ (provenientes del ácido sulfúrico) y forma ácido carbónico diluido (con baja conductividad). El ácido carbónico formado durante la supresión se encuentra en equilibrio con el CO_2 disuelto en el agua:



El supresor está conformado por tres unidades de operación dentro de un cilindro con eje rotatorio. La primera unidad está limpia y lista para ser utilizada, la segunda unidad está regenerada con ácido para su uso posterior y la tercera unidad está lavada con agua ultra pura y en espera para ser utilizada. La Fig. A3.4 muestra un esquema general del supresor utilizado para el análisis de aniones (Metrohm, 2011).

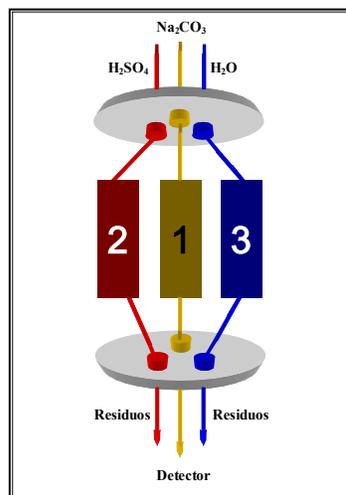


Fig. A3.4. Configuración del supresor utilizado durante el análisis de aniones: 1: unidad lista para análisis, 2: unidad regenerada con ácido sulfúrico, y 3: unidad lavada con agua ultra pura.

El funcionamiento del supresor se divide en tres fases:

Fase 1: El proceso empieza con una unidad limpia y conectada al detector (unidad 1). La muestra y la fase móvil fluyen a través de esta unidad donde los protones H⁺ de la resina son intercambiados por los cationes mientras que los aniones fluyen hacia el detector.

Fase 2: El cilindro cambia de posición para regenerar el supresor con ácido sulfúrico (100mmol/L H₂SO₄) disolviendo los cationes presentes en la resina y sustituyéndolos por protones H⁺.

Fase 3: La unidad regenerada con ácido sulfúrico es lavada con agua para que la unidad permanezca limpia y conectada al detector. Con lo anterior siempre estará lista una unidad para inyectar la muestra (unidad 3).

El uso de supresor entre la columna y el detector mejora la calidad de los cromatogramas durante el análisis de una muestra. El supresor incrementa la sensibilidad de detección de los aniones y al mismo tiempo reduce el ruido (*background*) producido por la fase móvil y no se ve afectado

por los metales de transición que pueden causar problemas de precipitación. Los beneficios de utilizar el supresor es disminuir el ruido y la robustez de la línea base. Las condiciones de operación del equipo en general se muestran en la Tabla A3.8.

Tabla A3.8. Condiciones de operación del cromatógrafo *ProfIC-881* para el análisis de aniones en los fluidos recolectados de los experimentos.

Concepto	Condiciones
Columna cromatográfica	Metrosep A Supp 7 con 250mm de largo y 40 mm de diámetro interno
Supresor	MSM y 853 MCO
Temperatura de columna	45 °C
Fase móvil	Solución de 3.6 mM Na ₂ CO ₃
Velocidad de flujo (fase móvil)	0.7 mL/min
Volumen de la muestra	5 mL
Volumen inyectado (<i>loop</i>)	50 µL
Conductividad (línea base)	1.5 µS/cm
Presión en el sistema	9.54 MPa
Tiempo de análisis	32 min
Agua desionizada	18 MΩ
Integración	Automática

B) Calibración del equipo

La metodología general para la calibración del equipo se muestra en la Fig. A3.5. Dicha metodología es similar a la presentada por Galicia-Alanis (2006) para la caracterización geoquímica de lantánidos y sus implicaciones en sistemas geoenergéticos aplicando la teoría de propagación de errores para estimar las incertidumbres de análisis total. Básicamente esta metodología consiste en preparar las disoluciones de trabajo a partir de estándares primarios utilizando como variable principal la masa y no el volumen como se acostumbra tradicionalmente en la mayor parte de trabajos de calibración. Con esta metodología se logró la correcta preparación de las disoluciones de trabajo obteniendo los parámetros de tendencia central y de desviación. Este procedimiento incluyó las siguientes tareas importantes:

- (i) Preparación de solución stock. Dos soluciones de concentración conocida (STDP1 y STDP2) fueron preparadas utilizando la masa como variable control para el cálculo de la concentración total. El programa DODESYS fue usado para la determinación de datos desviados (Verma y Díaz-González, 2010).

- (ii) Preparación de disoluciones de trabajo. Las disoluciones fueron preparadas calculada a partir de las soluciones stock utilizando también la masa como variable control para el cálculo de las concentraciones. El programa DODESYS fue usado también para la determinación de datos desviados (Verma y Díaz-González, 2010).
- (iii) Evaluación de curvas de calibración. Dos curvas de calibración fueron obtenidas mediante la lectura de seis disoluciones de trabajo por triplicado. Los datos obtenidos fueron utilizados para la aplicación de la regresión lineal ponderada (*RLP*).
- (iv) Lecturas de muestra. Los fluidos recolectados de los experimentos agua-roca fueron analizados generando como resultado: las concentraciones, áreas de pico, ordenada al origen y la pendiente con su respectiva incertidumbre asociada.

Preparación de soluciones stock

La metodología para la preparación de las soluciones stock se muestra en la Fig. A3.6. Se prepararon dos soluciones stock (STDP1 y STDP2) con el objetivo de elaborar dos curvas de calibración para la evaluación de linealidad, sensibilidad, exactitud y precisión del equipo utilizado. El material utilizado para la preparación de estos estándares fueron los siguientes:

- (i) Balanza analítica digital de alta precisión *AND*[®]. La balanza tiene una capacidad máxima de 120 g.
- (ii) Pipetas y micropipetas *Transferpette*[®] de émbolo con alta precisión. Las pipetas fueron apropiadas para recolectar y medir volúmenes entre 20 y 200 μL ; 100 y 1000 μL . Las puntas fueron lavadas y reposadas por 12 horas con ácido nítrico al 10 % v/v para eliminar impurezas que pudieran ser fuente de contaminación e interferir en los análisis químicos.
- (iii) Botellas de vidrio de 50 mL. Estas botellas fueron utilizadas para la preparación y almacenamiento de los estándares de trabajo.
- (iv) Guantes antiestáticos y de teflón. Este material se utilizó para evitar la contaminación de las botellas de vidrio con grasa, partículas sólidas pequeñas o sudor durante el proceso de pesado.
- (v) Estándares primarios de cromatografía iónica para aniones *Alltech*[®]. Todos los estándares utilizados estuvieron certificados por los laboratorios *Alltech*. Las concentraciones de los aniones fueron cercanas a los 200 $\mu\text{g/mL}$ y con densidades $\sim 1 \text{ g/mL}$ como se aprecia en la Tabla A3.9.

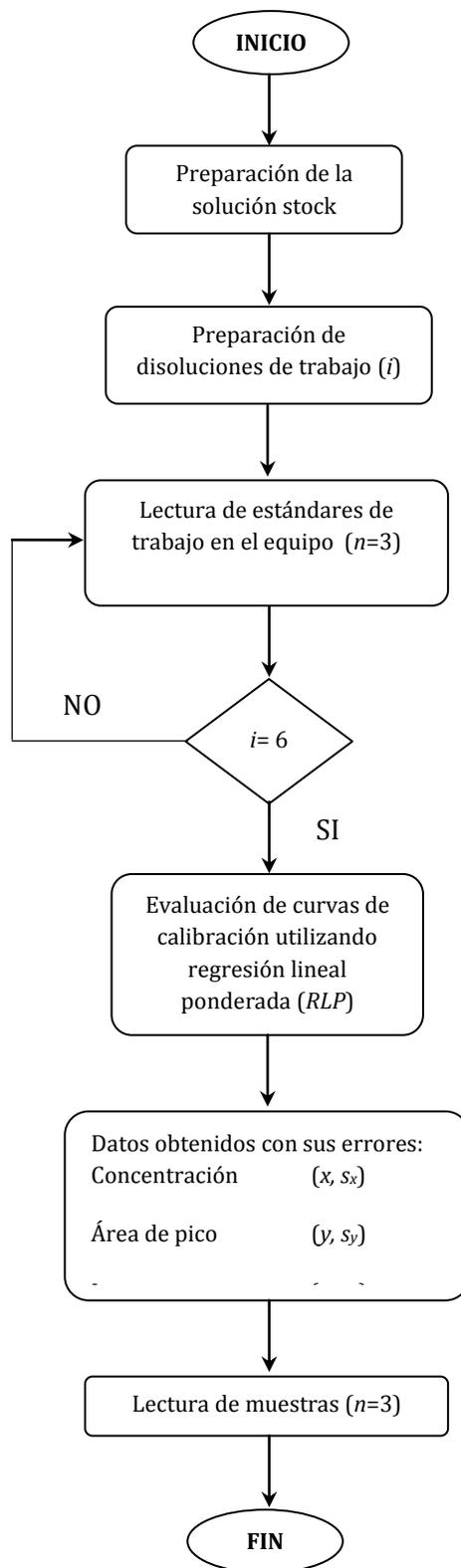


Fig. A3.5. Diagrama de flujo para el análisis de aniones en los fluidos experimentales utilizando cromatografía iónica y regresión lineal ponderada (RLP).

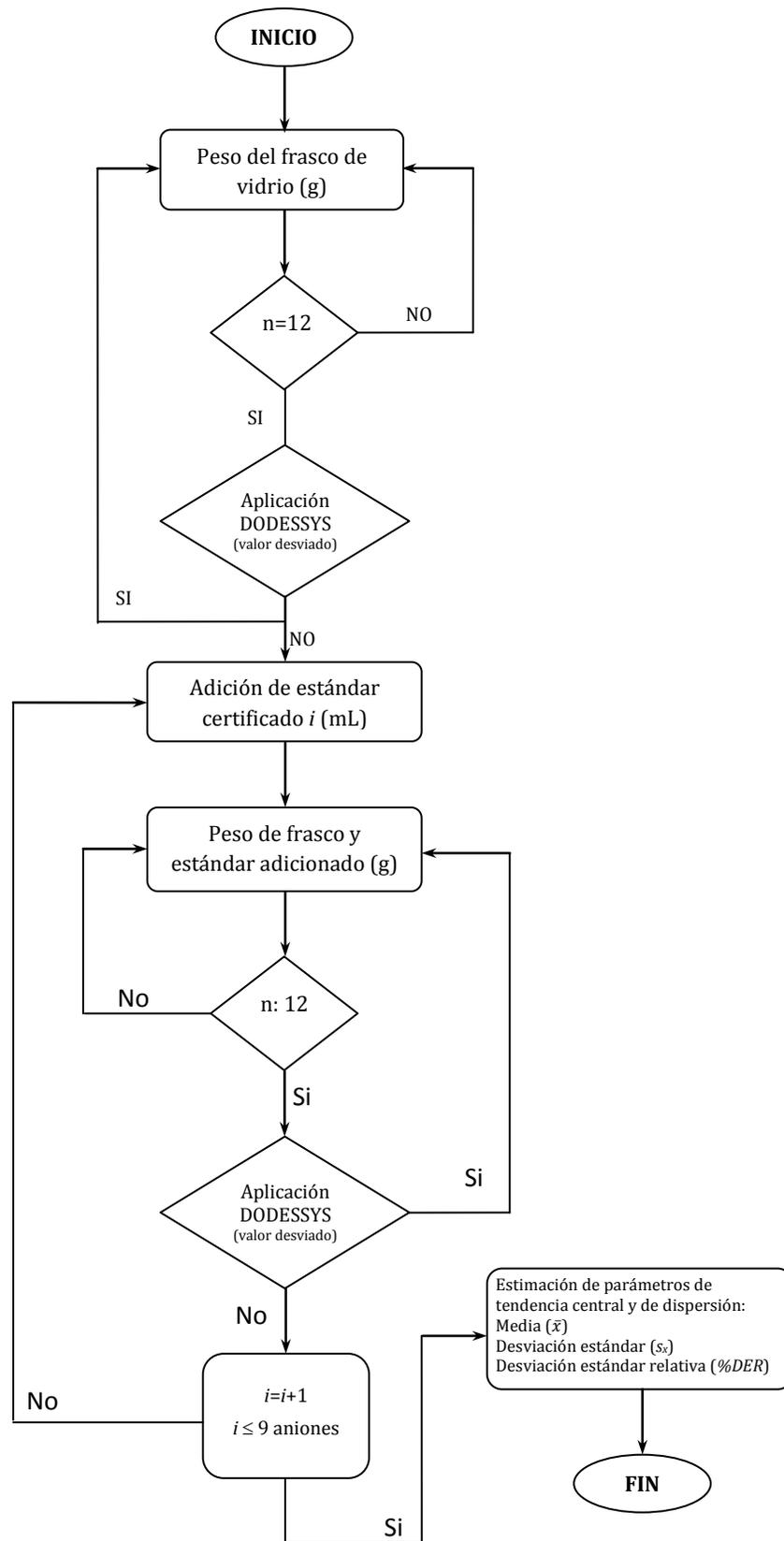


Fig. A3.6. Diagrama de flujo para la elaboración de la solución stock.

- (vi) Software estadístico DODESSYS (Verma y Díaz-González, 2010, 2012). Se utilizó este programa para someter los datos obtenidos con 13 pruebas de discordancia y detectar posibles datos desviados en las series de datos registradas durante la preparación de los sistemas experimentales.
- (vii) Agua desionizada con calidad de $18 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ obtenida de un des-ionizador *ELGA*[®] modelo Purelab-UHQ.

Tabla A3.9. Concentraciones y densidades de las soluciones patrón utilizadas para la preparación del estándar primario.

Anión	Concentración ($\mu\text{g/mL}$)	Densidad (g/mL)
Fluoruro (F)	198 \pm 1	0.998
Cloruro (Cl)	201 \pm 1	0.998
Clorato (ClO₃)	200 \pm 1	0.998
Bromuro (Br)	200 \pm 1	0.998
Bromato (BrO₃)	203 \pm 1	0.998
Nitrito (NO₂)	199 \pm 1	0.998
Nitrato (NO₃)	198 \pm 1	0.997
Fosfato (PO₄)	200 \pm 1	0.997
Sulfato (SO₄)	996 \pm 1	0.999

La metodología consistió en medir la masa del frasco de vidrio a través de una serie de 12 réplicas anotando la lectura en la bitácora de laboratorio. Una vez determinada la masa de la botella, se adicionaron los gramos de la primera solución certificada y se midió nuevamente el peso del frasco con la solución añadida utilizando el mismo número de réplicas. Posteriormente se adicionaron los gramos de la segunda solución y se evaluó nuevamente el peso del frasco con ambas soluciones. Este procedimiento se realizó con 9 soluciones estándar manteniendo el siguiente orden: 1. Fluoruros (F⁻), 2. Cloruros (Cl⁻), 3. Cloratos (ClO₃⁻), 4. Bromuros (Br⁻), 5. Bromatos (BrO₃⁻), 6. Nitrito (NO₂⁻), 7. Nitrato (NO₃⁻), 8. Fosfato (PO₄⁻³) y 9. Sulfatos (SO₄⁻²). Finalmente la base de datos resultante fue sometida a 13 pruebas de discordancia para detectar posibles valores discordantes durante la preparación del estándar primario usando el programa *DODESSYS* (Verma y Díaz-González, 2010). Las lecturas de masa obtenidas durante la elaboración de los estándares primarios I (*STDP-1*) y II (*STDP-2*), aplicando la metodología de la Fig. A3.6 se muestran en la Tabla A3.10 y Tabla 3.12 respectivamente. Los resultados de las

masas adicionadas de cada anión en *STDP-1* y en *STDP-2* son mostrados en la Tabla A3.11 y Tabla A3.13 respectivamente. La concentración de cada anión en los estándares primarios fue calculada mediante la siguiente ecuación (Galicia-Alanis, 2006):

$$CA_i \left[\frac{\mu g}{g} \right] = \frac{J_i [g] \times CP_i \left[\frac{\mu g}{mL} \right] \times \rho_i^{-1} \left[\frac{mL}{g} \right]}{PT_i [g]}$$

donde *CA* indica la concentración estimada del anión *i* en el estándar primario; *J* indica la masa adicionada del anión *i*; *CP* indica la concentración del anión *i* de la solución patrón certificada; ρ_i : indica la densidad de la solución patrón del anión *i* y *PT* es la masa total del estándar primario. Las concentraciones obtenidas de los estándares *STDP-1* y *STDP-2*, con sus parámetros de tendencia central y dispersión (media, desviación estándar y desviación estándar relativa), son mostrados en la Tabla A3.14 y Tabla A3.15 respectivamente. La desviación estándar relativa en ambos procedimientos se mantuvo entre 0.001 y 0.011% lo que garantiza la calidad del proceso cuidadoso de preparación del estándar primario.

Tabla A3.10. Lecturas de masa obtenidas para la elaboración de la solución stock *STDP-1*. Los datos representan mediciones del frasco con las soluciones adicionadas.

n	Frasco (g)	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	49.1839	54.2379	60.2756	65.2827	70.3192	75.345	80.3639	85.3679	86.3758	89.3829
2	49.1838	54.2380	60.2757	65.2827	70.3191	75.345	80.3638	85.3678	86.3759	89.3828
3	49.1839	54.2379	60.2755	65.2826	70.3192	75.3449	80.3639	85.3679	86.3757	89.3829
4	49.1838	54.238	60.2757	65.2825	70.3190	75.3449	80.3638	85.3678	86.3758	89.3828
5	49.1839	54.2379	60.2757	65.2826	70.3191	75.345	80.3637	85.3677	86.3757	89.3829
6	49.1838	54.2378	60.2756	65.2827	70.3191	75.3448	80.3637	85.3677	86.3758	89.3828
7	49.1839	54.2379	60.2757	65.2826	70.3190	75.3449	80.3638	85.3676	86.3757	89.3827
8	49.1838	54.2378	60.2755	65.2825	70.3189	75.3448	80.3637	85.3678	86.3756	89.3829
9	49.1839	54.2377	60.2756	65.2825	70.3190	75.3447	80.3638	85.3677	86.3755	89.3828
10	49.1837	54.2378	60.2755	65.2824	70.3190	75.3448	80.3637	85.3676	86.3756	89.3826
11	49.1838	54.2377	60.2756	65.2825	70.3191	75.3447	80.3636	85.3676	86.3756	89.3827
12	49.1837	54.2377	60.2755	65.2824	70.3189	75.3447	80.3637	85.3676	86.3755	89.3826
-	49.1838	54.2378	60.2756	65.2826	70.3191	75.3449	80.3638	85.3677	86.3757	89.3828
s_x	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
%DER	0.0002	0.0002	0.0001	0.0002	0.0001	0.0002	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001

Alicuotas de aniones adicionadas sucesivamente:

A:F(5mL); **B:**F + Cl (6mL); **C:** F + Cl + ClO₃ (5mL); **D:** F + Cl + ClO₃ + Br (5mL); **E:** F + Cl + ClO₃ + Br + BrO₃ (5mL); **F:** F + Cl + ClO₃ + Br + BrO₃ + NO₂ (5mL); **G:** F + Cl + ClO₃ + Br + BrO₃ + NO₂ + NO₃ (5mL); **H:** F + Cl + ClO₃ + Br + BrO₃ + NO₂ + NO₃ + SO₄ (5mL); **I:** F + Cl + ClO₃ + Br + BrO₃ + NO₂ + NO₃ + SO₄ + PO₄ (5mL).

Tabla A3.11. Masas individuales obtenidas durante la elaboración de la solución stock *STDP-1*. Estos resultados se obtuvieron restando consecutivamente los elementos de acuerdo a la Tabla A3.10.

Anión	Masa adicionada (\bar{x} , g)	Desviación estándar (s_x , n:12)	%DER
Fluoruro	5.0540	0.0001	0.002
Cloruro	6.0378	0.0001	0.001
Clorato	5.0070	0.0001	0.002
Bromuro	5.0365	0.0001	0.001
Bromato	5.0258	0.0001	0.002
Nitrito	5.0189	0.0001	0.002
Nitrato	5.0040	0.0001	0.002
Fosfato	3.0071	0.0001	0.004
Sulfato	1.0080	0.0001	0.012
TOTAL	40.1990	0.0001	0.002

Tabla A3.12. Lecturas de masa obtenidas para la elaboración la solución stock *STDP-2*. Los datos representan mediciones del frasco con las soluciones adicionadas.

n	Frasco (g)	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	49.3291	58.4517	63.0266	67.5671	72.0983	76.7161	81.1071	85.6133	86.5287	90.3214
2	49.3293	58.4518	63.0267	67.5671	72.0982	76.7162	81.1072	85.6133	86.5288	90.3213
3	49.3292	58.4517	63.0265	67.567	72.0982	76.7163	81.1072	85.6133	86.5287	90.3214
4	49.3293	58.4517	63.0267	67.5672	72.0983	76.7162	81.1071	85.6134	86.5287	90.3213
5	49.3293	58.4518	63.0268	67.5671	72.0983	76.7162	81.1073	85.6134	86.5287	90.3214
6	49.3291	58.4517	63.0266	67.5671	72.0982	76.7161	81.1072	85.6135	86.5288	90.3214
7	49.3292	58.4518	63.0267	67.5672	72.0981	76.7162	81.1073	85.6133	86.5288	90.3213
8	49.3291	58.4517	63.0266	67.5672	72.0983	76.7163	81.1072	85.6133	86.5289	90.3215
9	49.3292	58.4516	63.0266	67.567	72.0982	76.7162	81.1072	85.6134	86.5289	90.3215
10	49.3292	58.4516	63.0268	67.5672	72.0981	76.7163	81.1073	85.6135	86.5287	90.3213
11	49.3293	58.4518	63.0266	67.5672	72.0983	76.7162	81.1073	85.6135	86.5288	90.3214
12	49.3293	58.4516	63.0266	67.5673	72.0982	76.7161	81.1072	85.6133	86.5289	90.3214
-	49.3292	58.4517	63.0267	67.5671	72.0982	76.7162	81.1072	85.6134	86.5288	90.3214
s_x	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
%DER	0.0002	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001

Alicuotas de aniones adicionadas sucesivamente:

A:F(5mL); **B:**F + Cl (6mL); **C:** F + Cl + ClO₃ (5mL); **D:** F + Cl + ClO₃ + Br (5mL); **E:** F + Cl + ClO₃ + Br + BrO₃ (5mL); **F:** F + Cl + ClO₃ + Br + BrO₃ + NO₂ (5mL); **G:** F + Cl + ClO₃ + Br + BrO₃ + NO₂ + NO₃ (5mL); **H:** F + Cl + ClO₃ + Br + BrO₃ + NO₂ + NO₃ + SO₄ (5mL); **I:** F + Cl + ClO₃ + Br + BrO₃ + NO₂ + NO₃ + SO₄ + PO₄ (5mL).

Tabla A3.13. Masas individuales obtenidas durante la elaboración la solución stock *STDP-2*. Estos resultados se obtuvieron restando consecutivamente los elementos de acuerdo a la Tabla A3.12.

Anión	Masa adicionada (\bar{C} , g)	Desviación estándar ($s_s, n:12$)	%DER
Fluoruro	9.1225	0.0001	0.001
Cloruro	4.5749	0.0001	0.002
Clorato	4.5405	0.0001	0.002
Bromuro	4.5311	0.0001	0.003
Bromato	4.6180	0.0001	0.002
Nitrito	4.3910	0.0001	0.002
Nitrato	4.5062	0.0001	0.002
Fosfato	0.9154	0.0001	0.014
Sulfato	3.7926	0.0001	0.002
TOTAL	40.9922	0.0001	0.0003

Tabla A3.14. Concentraciones obtenidas de los aniones en la solución stock *STDP-1*.

Anión	Concentración (\bar{C} , $\mu\text{g/g}$)	Desviación estándar ($s_s, n:12$)	%DER
Fluoruro	24.8936	0.0005	0.002
Cloruro	30.1896	0.0005	0.002
Clorato	24.9109	0.0005	0.002
Bromuro	25.0578	0.0004	0.002
Bromato	25.3797	0.0005	0.002
Nitrito	24.8455	0.0005	0.002
Nitrato	24.6470	0.0003	0.001
Fosfato	14.9611	0.0006	0.004
Sulfato	24.9739	0.0030	0.011

Tabla A3.15. Concentraciones obtenidas de los aniones en la solución stock *STDP-2*.

Anión	Concentración (\bar{C} , $\mu\text{g/g}$)	Desviación estándar ($s_s, n:12$)	%DER
Fluoruro	44.0634	0.0004	0.001
Cloruro	22.4327	0.0006	0.002
Clorato	22.1530	0.0005	0.002
Bromuro	22.1071	0.0006	0.002
Bromato	22.8690	0.0006	0.002
Nitrito	21.3166	0.0004	0.002
Nitrato	21.7656	0.0004	0.002
Fosfato	18.5040	0.0003	0.002
Sulfato	22.2420	0.0032	0.014

Preparación de estándares de trabajo

La elaboración de estos estándares fue importante para la obtención de curvas de calibración confiables y con bajos límites de detección. El procedimiento utilizado en la elaboración de estos estándares se muestra en la Fig. A3.7. Este procedimiento incluye la preparación de seis estándares de baja concentración utilizando la solución stock *STDP-1* (curva de calibración I) y seis estándares de concentración más elevada utilizando la solución stock *STDP-2* (curva de calibración II). Con lo anterior se generaron un total de 6 estándares de trabajo por cada curva de

calibración utilizando la masa como variable control en vez del volumen. La preparación de los estándares de trabajo incluye la medición de las siguientes variables: (i) la masa del frasco vacío, (ii) la masa del volumen (mL) del estándar primario y (iii) la masa de agua desionizada para la dilución correspondiente. Lo anterior se realizó a través de una serie de 12 repeticiones para calcular los parámetros de tendencia central. En la Tabla A3.16 se muestran los gramos de la solución stock *STDP-1* y los gramos de agua desionizada utilizados para la elaboración de los estándares de trabajo STDS-1, STDS-2, STDS-3, STDS-4, STDS-5 y STD-6, mientras que en la Tabla A3.17 se muestran los gramos la solución stock *STDP-2* y los gramos de agua desionizada utilizados para la elaboración de los estándares de trabajo del STDS-7, STDS-8, STDS-9, STDS-10, STDS-11, STDS-12.

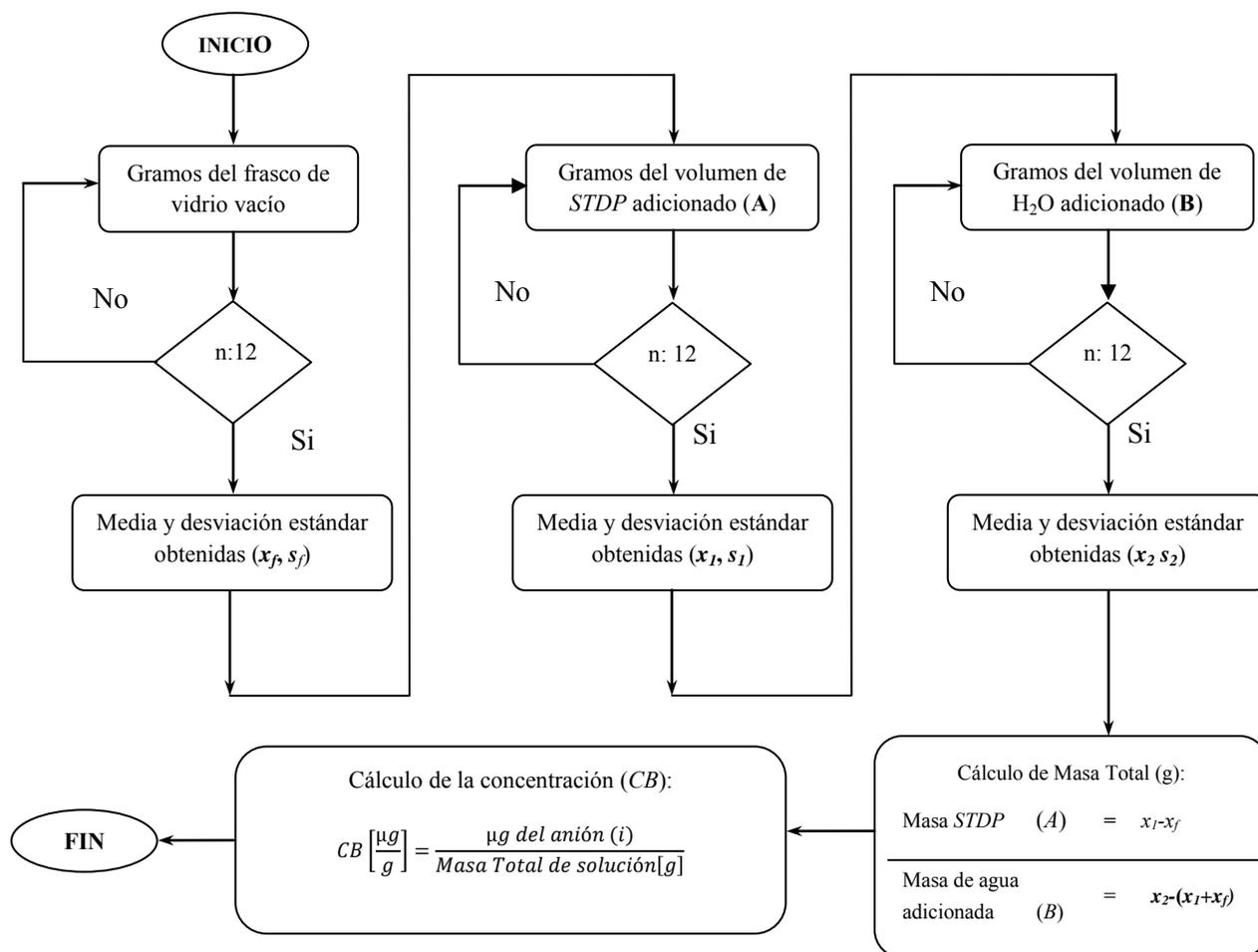


Fig. A3.7. Diagrama de flujo para la elaboración de los estándares de trabajo.

Tabla A3.16. Gramos de la solución stock *STDP-1* y de agua desionizada utilizados para la preparación de la curva de calibración I (baja concentración). Los resultados están reportados con \pm desviación estándar.

Estándar	STDP-1 (g;n:12)	H ₂ O (g;n:12)	Total (g;n:12)
<i>STDS-1*</i>	0.3961 \pm 0.0001	39.5673 \pm 0.0002	39.9635 \pm 0.0001
<i>STDS-2</i>	0.8014 \pm 0.0002	39.9970 \pm 0.0002	40.7984 \pm 0.0002
<i>STDS-3</i>	2.2401 \pm 0.0001	38.7046 \pm 0.0002	40.9447 \pm 0.0002
<i>STDS-4</i>	4.1963 \pm 0.0001	37.2977 \pm 0.0002	41.4940 \pm 0.0002
<i>STDS-5</i>	6.1895 \pm 0.0001	33.7966 \pm 0.0002	39.9860 \pm 0.0002
<i>STDS-6</i>	7.9934 \pm 0.0002	32.0000 \pm 0.0001	39.9934 \pm 0.0001

*Nota: La elaboración de *STD-1* se realizó utilizando 0.3961 (\pm 0.0001) g del STD-6 y con 39.5673 (\pm 0.0002) de agua desionizada. Lo anterior se hizo debido a la baja concentración propuesta para STD-1 (\approx 0.05 μ g/g).

Tabla A3.17. Gramos de la solución stock *STDP-2* y de agua desionizada utilizados para la preparación de la curva de calibración II (concentración elevada). Los resultados están reportados con \pm desviación estándar.

Estándar	STDP-2 (g;n:12)	H ₂ O (g;n:12)	Total (g;n:12)
<i>STDS-7</i>	0.9955 \pm 0.0001	38.9992 \pm 0.0001	39.9947 \pm 0.0001
<i>STDS-8</i>	2.0020 \pm 0.0001	37.9975 \pm 0.0001	39.9998 \pm 0.0001
<i>STDS-9</i>	3.9975 \pm 0.0001	35.9986 \pm 0.0001	39.9961 \pm 0.0001
<i>STDS-10</i>	5.9844 \pm 0.0001	33.9838 \pm 0.0001	39.9682 \pm 0.0001
<i>STDS-11</i>	7.9983 \pm 0.0001	31.9997 \pm 0.0001	39.9980 \pm 0.0001
<i>STDS-12</i>	11.0002 \pm 0.0002	29.0379 \pm 0.0003	40.0381 \pm 0.0001

El cálculo de las concentraciones de los estándares de trabajo (*CB*) se realizó utilizando las siguientes ecuaciones (Galicia-Alanis, 2006):

$$CB \left[\frac{\mu g}{g} \right] = \frac{M_i [\mu g]}{(A + B) [g]}$$

$$M_i [\mu g] = A [g] \times CP_i \left[\frac{\mu g}{g} \right]$$

donde *M* indica la masa del anión *i* presente en el volumen pesado del estándar primario; *CP_i* es la concentración del anión (*i*) en el estándar primario, *A* indica la masa del volumen del estándar primario adicionado, *B* indica la masa de H₂O utilizada para la disolución. La Tabla A3.18 y A3.19 resumen los resultados de la composición química final de los estándares de trabajo preparados y la Tabla A3.20 muestra los nanogramos inyectados considerando el *loop* del equipo de 50 μ L.

Tabla A3.18. Composición química de los estándares de trabajo preparados con la metodología “quimiométrica” utilizando la masa de la solución stock *STDP-1* y agua desionizada como diluyente. Las unidades se reportan como µg/g.

Anión	STDS-1	STDS-2	STDS-3	STDS-4	STDS-5	STDS-6
Fluoruro	0.04932±0.00002	0.4890±0.0001	1.3619±0.0001	2.5175±0.0001	3.8533±0.0005	4.9754±0.0001
Cloruro	0.05981±0.00002	0.5930±0.0001	1.6517±0.0001	3.0531±0.0001	4.6731±0.0006	6.0339±0.0002
Clorato	0.04935±0.00002	0.4893±0.0001	1.3629±0.0001	2.5192±0.0001	3.8560±0.0005	4.9789±0.0001
Bromuro	0.04965±0.00002	0.4922±0.0001	1.3709±0.0001	2.5341±0.0001	3.8787±0.0005	5.0083±0.0001
Bromato	0.05028±0.00002	0.4985±0.0001	1.3885±0.0001	2.5667±0.0001	3.9285±0.0005	5.0726±0.0001
Nitrito	0.04923±0.00002	0.4880±0.0001	1.3593±0.0001	2.5126±0.0001	3.8485±0.0005	4.9658±0.0002
Nitrato	0.04883±0.00002	0.4841±0.0001	1.3484±0.0001	2.4926±0.0001	3.8151±0.0005	4.9262±0.0001
Fosfato	0.02964±0.00002	0.2939±0.0001	0.8185±0.0001	1.5130±0.0001	2.3158±0.0003	2.9902±0.0002
Sulfato	0.04948±0.00002	0.4905±0.0001	1.3663±0.0001	2.5256±0.0003	3.8657±0.0006	4.9915±0.0006

Tabla A3.19. Composición química de los estándares de trabajo preparados con la metodología “quimiométrica” utilizando la masa de la solución stock *STDP-2* y agua desionizada como diluyente. Las unidades se reportan como µg/g.

Anión	STDS-7	STDS-8	STDS-9	STDS-10	STDS-11	STDS-12
Fluoruro	1.0968±0.0001	2.2054±0.0001	4.4040±0.0001	6.5976±0.0001	8.8112±0.0005	12.1061±0.0003
Cloruro	0.5584±0.0001	1.1227±0.0001	2.2421±0.0001	3.3588±0.0001	4.4858±0.0001	6.6132±0.0003
Clorato	0.5514±0.0001	1.1087±0.0001	2.2141±0.0001	3.3169±0.0001	4.4299±0.0001	6.0864±0.0003
Bromuro	0.5503±0.0001	1.1064±0.0001	2.2095±0.0001	3.3101±0.0001	4.4207±0.0001	6.0738±0.0001
Bromato	0.5692±0.0001	1.1446±0.0001	2.2857±0.0001	3.4241±0.0001	4.5730±0.0001	6.2831±0.0002
Nitrito	0.5306±0.0001	1.0669±0.0001	2.1305±0.0001	3.1917±0.0001	4.2626±0.0001	5.8566±0.0002
Nitrato	0.5418±0.0001	1.0894±0.0001	2.1754±0.0001	3.2589±0.0001	4.3524±0.0001	5.9800±0.0001
Fosfato	0.4606±0.0001	0.9261±0.0001	1.8494±0.0001	2.7706±0.0001	3.7002±0.0001	5.0839±0.0001
Sulfato	0.5536±0.0001	1.1132±0.0002	2.2230±0.0003	3.3303±0.0005	4.4477±0.0006	6.1108±0.0009

Tabla A3.20. Cantidades inyectadas de los estándares de trabajo considerando un volumen constante de inyección (*loop*) de 50µL. Las unidades están reportadas en ng.

Anión	STDS-1	STDS-2	STDS-3	STDS-4	STDS-5	STDS-6
Fluoruro	2.464±0.001	24.285±0.005	68.662±0.008	126.629±0.012	194.546±0.029	250.312±0.041
Cloruro	2.988±0.001	29.451±0.006	83.270±0.009	153.569±0.016	235.935±0.038	303.570±0.050
Clorato	2.466±0.001	24.302±0.005	68.710±0.008	126.717±0.013	194.682±0.031	250.486±0.042
Bromuro	2.480±0.001	24.445±0.005	69.115±0.008	127.464±0.012	195.830±0.031	251.963±0.043
Bromato	2.512±0.001	24.759±0.005	70.003±0.008	129.102±0.012	198.345±0.031	255.200±0.044
Nitrito	2.459±0.001	24.238±0.005	68.530±0.007	126.384±0.013	194.170±0.031	249.828±0.044
Nitrato	2.439±0.001	24.044±0.005	67.982±0.007	125.375±0.012	192.620±0.030	247.833±0.042
Fosfato	1.481±0.001	14.595±0.003	41.266±0.005	76.104±0.008	116.923±0.020	150.438±0.028
Sulfato	2.471±0.001	24.363±0.007	68.884±0.012	127.038±0.020	195.174±0.035	251.120±0.040
	STDS-7	STDS-8	STDS-9	STDS-10	STDS-11	STDS-12
Fluoruro	55.103±0.013	110.699±0.013	220.460±0.018	332.539±0.029	441.032±0.045	611.491±0.058
Cloruro	28.053±0.007	56.357±0.009	112.236±0.009	169.329±0.015	224.529±0.025	311.310±0.033
Clorato	27.703±0.006	55.654±0.009	110.837±0.009	167.185±0.015	221.730±0.025	307.429±0.031
Bromuro	27.645±0.007	55.539±0.007	110.607±0.010	166.838±0.013	221.270±0.022	306.792±0.028
Bromato	28.599±0.007	57.453±0.009	114.419±0.010	172.588±0.015	228.896±0.024	317.365±0.032
Nitrito	26.657±0.006	53.553±0.009	106.652±0.007	160.872±0.016	213.358±0.019	295.821±0.033
Nitrato	27.219±0.007	54.681 ±0.008	108.899±0.010	164.261±0.014	217.853±0.024	302.053±0.028
Fosfato	23.140±0.006	46.487±0.007	92.580±0.008	139.647±0.014	185.207±0.019	256.790±0.023
Sulfato	27.815±0.008	55.878±0.008	111.282±0.016	167.856±0.025	222.621±0.0043	308.664±0.059

Curvas de calibración

El análisis de los estándares de trabajo se hizo por triplicado utilizando las cantidades inyectadas en el equipo. El registro de datos de respuesta del detector incluye las siguientes mediciones: (i) tiempos de retención (min; Tabla A3.21), (ii) área de pico [(µS/cm) × min; Tabla A3.22] y (iii) altura de pico (µS/cm; Tabla A3.23). Los cromatogramas obtenidos mostraron sistemáticamente una separación selectiva, ordenada y muy eficiente con alta reproducibilidad en los tiempos de retención por cada anión. Como ejemplo la Fig. A3.8 muestra los cromatogramas obtenidos al inyectar el estándar STDS-3 en el equipo por triplicado.

Tabla A3.21. Tiempos de retención (T_r) obtenidos durante el proceso de calibración del equipo. Se presenta el tiempo promedio total de las tres inyecciones durante la lectura de los estándares STDS-1 al STDS-6 ($n = 3$).

Anión	T_r (\bar{c} , min)	Des. estándar (s_x , n:18)	%DER
Fluoruro	4.718	0.010	0.21
Bromato	8.065	0.009	0.12
Cloruro	8.994	0.009	0.10
Nitrito	11.770	0.013	0.11
Bromuro	15.715	0.041	0.26
Clorato	16.450	0.060	0.36
Nitrato	18.960	0.060	0.33
Fosfato	26.210	0.110	0.42
Sulfato	29.490	0.030	0.10

La desviación estándar relativa se mantuvo entre un intervalo de 0.10 y 0.36 % para los tiempos de retención durante el proceso de calibración. Por otra parte, el comportamiento de los errores de medición durante la lectura de los estándares de trabajo en el equipo fue de tipo heteroscedástico (Tabla A3.23) y se sugiere un análisis a través de la regresión lineal ponderada y no con un modelo tradicional de regresión lineal ordinaria, el cual es adoptado en diversos trabajos analíticos reportados en literatura (Gómez-Ordoñez *et al.*, 2010; Kaasalainen y Stefánsson, 2011; Liu *et al.*, 2011; Zivojinovic y Rajakovic, 2011; Ito *et al.*, 2012). La regresión lineal ha sido discutida y criticada por diversos autores en literatura internacional (Telfer *et al.*, 2002; Santoyo y Verma, 2003, Santoyo *et al.*, 2006, 2007; Verma, 2012).

Tabla A3.22. Áreas de pico obtenidas durante la inyección de los estándares de trabajo (n= 3) en el cromatógrafo ProfIC-881 utilizando un *loop* constante de 50 µL. Las unidades están reportadas en (µS/cm)× min

Anión	Áreas de pico ± s _{AP} (%DER)					
	STDS-1	STDS-2	STDS-3	STDS-4	STDS-5	STDS-6
Fluoruro	0.0118±0.0003 (2.40 %)	0.1735±0.0093 (5.34 %)	0.5271±0.0151 (2.87 %)	0.9577±0.0303 (3.16 %)	1.5181±0.0531 (3.50 %)	2.11889±0.0268 (1.26 %)
Cloruro	0.0146±0.0001 (0.49 %)	0.1235±0.0020 (1.60 %)	0.4152±0.0063 (1.52 %)	0.7570±0.0315 (4.16 %)	1.2297±0.0374 (3.04 %)	1.7558±0.0360 (2.04 %)
Clorato	0.0035±0.0001 (2.05 %)	0.0278±0.0013 (4.84 %)	0.1149±0.0038 (3.31 %)	0.2105±0.0085 (4.03 %)	0.3413±0.0103 (3.02 %)	0.4889±0.0117 (2.40 %)
Bromuro	0.0039±0.0001 (3.63 %)	0.0462±0.0018 (3.98 %)	0.1327±0.0031 (2.34 %)	0.2413±0.0105 (4.33 %)	0.3925±0.0112 (2.84 %)	0.5623±0.0163 (2.90 %)
Bromato	0.0021±0.0001 (2.79 %)	0.0150±0.0008 (5.20 %)	0.0688±0.0012 (1.75 %)	0.1270±0.0049 (3.89 %)	0.2065±0.0062 (3.01 %)	0.2964±0.0069 (2.31 %)
Nitrito	0.0035±0.0001 (2.05 %)	0.0434±0.0020 (4.72 %)	0.2071±0.0081 (3.92 %)	0.3868±0.0196 (5.06 %)	0.6320±0.0126 (1.99 %)	0.9090±0.0216 (2.38 %)
Nitrato	0.0139±0.0006 (4.59 %)	0.0637±0.0057 (9.00 %)	0.1761±0.0036 (2.05 %)	0.3157±0.0112 (3.53 %)	0.5222±0.0174 (3.33 %)	0.7314±0.0143 (1.95 %)
Fosfato	n.d. (n.d.)	0.0078±0.0004 (4.56 %)	0.0334±0.0008 (2.33 %)	0.0642±0.0037 (5.72 %)	0.1038±0.0025 (2.45 %)	0.1510±0.0103 (2.78 %)
Sulfato	0.00630±0.00014 (2.24 %)	0.0346±0.0020 (5.72 %)	0.1739±0.0027 (1.54 %)	0.323±0.015 (4.55 %)	0.524±0.009 (1.63 %)	0.750±0.020 (2.73 %)
	STDS-7	STDS-8	STDS-9	STDS-10	STDS-11	STDS-12
Fluoruro	0.3923±0.0035 (0.89 %)	0.7941±0.0132 (1.66 %)	1.5553±0.0615 (3.96 %)	2.5552±0.0772 (3.020 %)	3.2954±0.1571 (4.768 %)	4.2084±0.0821 (1.95 %)
Cloruro	0.1237±0.0054 (4.35 %)	0.2490±0.0054 (2.17 %)	0.5136±0.0242 (4.71 %)	0.8747±0.0126 (1.44 %)	1.1647±0.0450 (3.86 %)	1.5527±0.0320 (2.06 %)
Clorato	0.0438±0.0019 (4.24 %)	0.0853±0.0009 (1.08 %)	0.1729±0.0062 (3.56 %)	0.2891±0.0035 (1.21 %)	0.3844±0.0144 (3.75 %)	0.5167±0.0121 (2.33 %)
Bromuro	0.0494±0.0021 (4.18 %)	0.0885±0.0001 (0.08 %)	0.1970±0.0078 (3.98 %)	0.3375±0.0092 (2.72 %)	0.4412±0.0153 (3.47 %)	0.6074±0.0085 (1.40 %)
Bromato	0.0265±0.0012 (4.35 %)	0.0508±0.0021 (4.09 %)	0.1042±0.0030 (2.92 %)	0.1745±0.0021 (1.18 %)	0.2319±0.0089 (3.84 %)	0.3190±0.0051 (1.60 %)
Nitrito	0.0746±0.0016 (2.18 %)	0.1457±0.0053 (3.62 %)	0.3113±0.0112 (3.61 %)	0.5278±0.0042 (0.795 %)	0.7049±0.0251 (3.57 %)	0.9669±0.0163 (1.69 %)
Nitrato	0.0653±0.0012 (1.84 %)	0.1226±0.0029 (2.34 %)	0.2556±0.0059 (2.32 %)	0.4226±0.0072 (1.69 %)	0.5623±0.0245 (4.36 %)	0.7699±0.0119 (1.54 %)
Fosfato	0.0192±0.0004 (2.21 %)	0.0365±0.0014 (3.84 %)	0.0817±0.0016 (1.97 %)	0.1311±0.0007 (0.50 %)	0.1715±0.0061 (3.54 %)	0.2306±0.0054 (2.34 %)
Sulfato	0.00741±0.0033 (4.40 %)	0.1436±0.0063 (4.38 %)	0.2933±0.0057 (1.93 %)	0.4866±0.0053 (1.09 %)	0.6472±0.0230 (3.56 %)	0.8649±0.0200 (2.31 %)

Medidas de tendencia central y dispersión: media ± desviación estándar, %DER= desviación estándar relativa utilizando tres réplicas.

Tabla A3.23. Alturas de pico obtenidos durante la inyección de los estándares de trabajo (n= 3) en el cromatógrafo ProfIC-881 utilizando un *loop* constante de 50 µL. Las unidades están reportadas en µS/cm.

Anión	Alturas de pico \pm s _{AP} (%DER)					
	STDS-1	STDS-2	STDS-3	STDS-4	STDS-5	STDS-6
Fluoruro	0.066±0.008 (11.87 %)	1.065±0.117 (11.02 %)	3.243±0.073 (2.25 %)	5.823±0.217 (3.73 %)	9.031±0.216 (2.38 %)	12.288±0.227 (1.85 %)
Cloruro	0.071±0.001 (1.00 %)	0.663±0.084 (12.70 %)	2.095±0.037 (1.75 %)	3.841±0.166 (4.33 %)	6.205±0.158 (2.55 %)	8.757±0.212 (2.42 %)
Clorato	0.010±0.001 (7.44 %)	0.071±0.010 (13.94 %)	0.328±0.009 (2.75 %)	0.607±0.025 (4.07 %)	0.994±0.032 (3.20 %)	1.429±0.034 (2.38 %)
Bromuro	0.013±0.001 (5.66 %)	0.143±0.016 (10.88 %)	0.440±0.011 (2.41 %)	0.815±0.035 (4.34 %)	1.341±0.041 (3.06 %)	1.929±0.053 (2.79 %)
Bromato	0.009±0.001 (11.11 %)	0.073±0.006 (8.66 %)	0.335±0.0042 (1.27 %)	0.629±0.027 (4.27 %)	1.030±0.028 (2.68 %)	1.479±0.041 (2.77 %)
Nitrito	0.014±0.001 (5.24 %)	0.176±0.015 (8.46 %)	0.883±0.034 (3.85 %)	1.668±0.089 (5.34 %)	2.727±0.048 (1.76 %)	3.899±0.10 (2.61 %)
Nitrato	0.038±0.0014 (3.72 %)	0.177±0.016 (8.79 %)	0.496±0.010 (1.99 %)	0.898±0.032 (3.54 %)	1.492±0.052 (3.51 %)	2.083±0.036 (1.73 %)
Fosfato	n.d. (n.d.)	0.016±0.002 (13.68 %)	0.069±0.002 (3.10 %)	0.135±0.008 (6.29 %)	0.217±0.0028 (1.30 %)	0.309±0.0156 (5.03 %)
Sulfato	0.013±0.001 (5.66 %)	0.068±0.009 (13.62 %)	0.339±0.004 (1.04 %)	0.629±0.035 (5.51 %)	1.015±0.013 (1.32 %)	1.448±0.040 (2.78 %)
	STDS-7	STDS-8	STDS-9	STDS-10	STDS-11	STDS-12
Fluoruro	2.434±0.037 (1.53 %)	4.865±0.098 (2.006 %)	9.359±0.468 (5.00 %)	14.842±0.295 (1.991 %)	18.644±0.572 (3.07 %)	23.193±0.420 (1.81 %)
Cloruro	0.615±0.029 (4.78 %)	1.252±0.024 (1.89 %)	2.597±0.144 (5.53 %)	4.424±0.060 (1.35%)	5.873±0.204 (3.47 %)	7.803±0.157 (2.00 %)
Clorato	0.122±0.006 (5.00 %)	0.241±0.003 (1.17 %)	0.494±0.020 (4.01 %)	0.839±0.011 (1.26 %)	1.121±0.042 (3.73 %)	1.509±0.034 (2.26 %)
Bromuro	0.160±0.007 (4.43 %)	0.297±0.010 (3.33 %)	0.659±0.030 (4.51 %)	1.149±0.033 (2.90 %)	1.508±0.053 (3.54 %)	2.084±0.036 (1.73 %)
Bromato	0.129±0.006 (4.35 %)	0.249±0.011 (4.53 %)	0.514±0.019 (3.72 %)	0.868±0.010 (1.135 %)	1.160±0.040 (3.45 %)	1.601±0.025 (1.57 %)
Nitrito	0.312±0.007 (2.26 %)	0.617±0.025 (4.032 %)	1.334±0.059 (4.40 %)	2.277±0.018 (0.80 %)	3.037±0.101 (3.31 %)	4.145±0.076 (1.84 %)
Nitrato	0.181±0.004 (2.34 %)	0.342±0.010 (2.87 %)	0.722±0.021 (2.84 %)	1.205±0.022 (1.83 %)	1.604±0.070 (4.37 %)	2.188±0.043 (1.95 %)
Fosfato	0.0.039±0.002 (5.51 %)	0.077±0.004 (4.58 %)	0.170±0.006 (3.58 %)	0.268±0.009 (3.46 %)	0.351±0.012 (3.48 %)	0.477±0.006 (1.17 %)
Sulfato	0.144±0.006 (4.18 %)	0.280±0.012 (4.18 %)	0.572±0.011 (1.98 %)	0.946±0.006 (0.70 %)	1.254±0.043 (3.47 %)	1.680±0.042 (2.47 %)

Medidas de tendencia central y dispersión: media \pm desviación estándar, %DER= desviación estándar relativa utilizando tres réplicas.

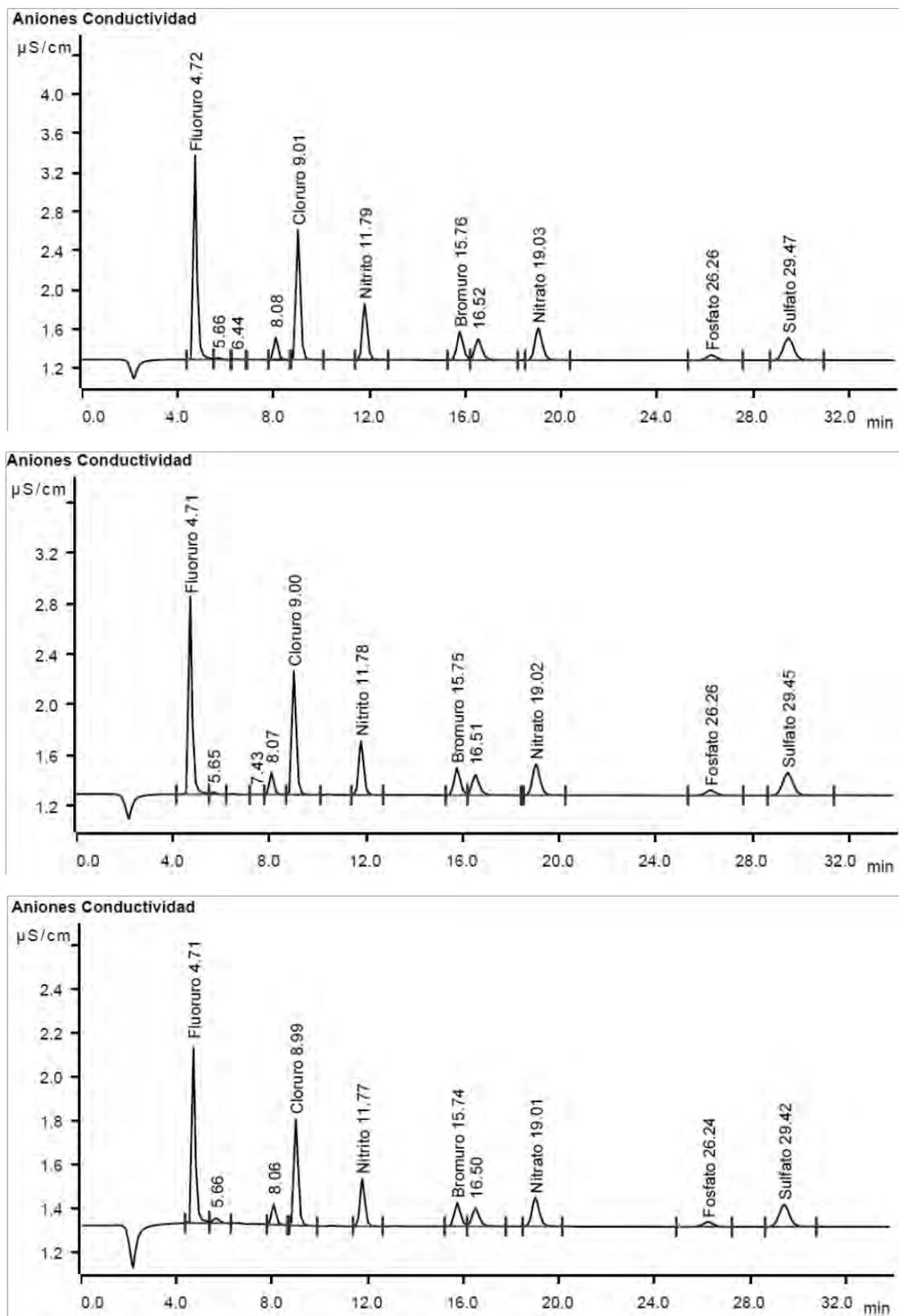


Fig. A3.8. Cromatogramas obtenidos durante la separación de aniones en el estándar de trabajo STDS-3.

Evaluación de las curvas de calibración

Dos curvas de calibración fueron construidas con el objetivo de cubrir un margen amplio de concentraciones. La primera curva fue realizada para analizar muestras diluidas con concentraciones entre 0.5 y 5 µg/g. Esta curva se realizó utilizando los estándares de trabajo del *STDS-1* al *STDS-6*. La segunda curva fue realizada para analizar muestras más concentradas con un rango de concentraciones para F⁻ entre 1 y 6 µg/g. Esta curva se realizó con los estándares de trabajo de *STDS-7* al *STDS-12*. Las curvas de calibración fueron generadas aplicando la teoría de regresiones lineales con los datos de concentración y el área de pico. El programa *Weighted Linear Regression (WLR) 2.0* (Sánchez-Upton y Santoyo, 2004) fue aplicado para calcular los parámetros de la pendiente y ordenada al origen, con sus respectivas incertidumbres asociadas, tanto para la regresión lineal ordinaria como para la regresión lineal ponderada. En la Tabla A3.24 y A3.25 se muestran los resultados para ambas regresiones lineales.

Tabla A3.24. Curva de calibración I (CI) obtenida utilizando regresiones lineales ordinarias y ponderada con los primeros seis estándares de trabajo (*STDS-1* al *STDS-6*, n=3).

Anion	RLO				RLP	
	Intercepto	Pendiente	Coefficiente de correlación (r)	Linealidad (R ²)	Intercepto	Pendiente
Fluoruro	-0.041±0.038	0.008±0.0003	0.998	0.996	-0.0084±0.0004	0.00819±0.00008
Cloruro	-0.049±0.042	0.006±0.0002	0.996	0.993	0.0002±0.0002	0.00479±0.00005
Clorato	-0.017±0.012	0.002±0.0001	0.996	0.992	-0.0007±0.0001	0.00164±0.00002
Bromuro	-0.014±0.014	0.002±0.0001	0.996	0.992	-0.0011±0.0001	0.00200±0.00003
Bromato	-0.011±0.007	0.001±0.0002	0.996	0.992	-0.0005±0.0001	0.00100±0.00001
Nitrito	-0.037±0.023	0.004±0.0001	0.996	0.992	-0.0041±0.0001	0.00306±0.00004
Nitrato	-0.012±0.018	0.003±0.0001	0.996	0.993	0.0071±0.0006	0.00264±0.00003
Fosfato	-0.010±0.005	0.001±0.0001	0.996	0.992	-0.0060±0.0006	0.00094±0.00002
Sulfato	-0.029±0.019	0.003±0.0001	0.996	0.992	-0.7x10 ⁵ ±0.0001	0.00253±0.00003

Tabla A3.25. Curva de calibración II (CII) obtenida utilizando regresiones lineales ordinarias y ponderada con los últimos seis estándares de trabajo (*STDS-7* al *STDS-12*, n=3).

Anion	RLO				RLP	
	Intercepto	Pendiente	Coefficiente de correlación (R)	Linealidad (R ²)	Intercepto	Pendiente
Fluoruro	-0.053±0.102	0.007±0.0003	0.997	0.993	0.0004±0.0073	0.0071±0.0001
Cloruro	-0.031±0.025	0.005±0.0001	0.999	0.997	-0.0318±0.0056	0.0052±0.0001
Clorato	-0.008±0.007	0.00172±0.00004	0.999	0.998	-0.0103±0.0016	0.00175±0.00002
Bromuro	-0.017±0.009	0.00205±0.00005	0.999	0.998	-0.0225±0.0015	0.00199±0.00003
Bromato	-0.007±0.003	0.00103±0.00002	0.999	0.999	-0.0041±0.0013	0.00102±0.00001
Nitrito	-0.028±0.012	0.003±0.0001	0.999	0.998	-0.0161±0.0020	0.00335±0.00003
Nitrato	-0.015±0.008	0.00261±0.00005	0.999	0.999	-0.0052±0.0016	0.00252±0.00003
Fosfato	-0.003±0.003	0.00092±0.00002	0.999	0.998	-0.0032±0.0005	0.00095±0.00001
Sulfato	-0.011±0.012	0.003±0.0001	0.999	0.998	-0.0101±0.0037	0.00289±0.00004

De las Tablas anteriores se puede observar que ambas curvas de calibración mantuvieron un coeficiente de correlación lineal (R) arriba de 0.996 indicando una linealidad aceptable, además la mayor linealidad se obtuvo con las curva *CII* con valores de R arriba de 0.997.

Limites de detección, linealidad y sensibilidad.

Los límites de detección (LOD) fueron calculados con la siguiente ecuación:

$$LOD = \frac{3.3 S_{y/x}}{b}$$

Donde b es la pendiente de la curva de regresión y $S_{y/x}$ es el error estimado de la regresión lineal en la dirección del eje y . Los valores de $S_{y/x}$ en la regresión lineal ordinaria y ponderada fueron estimados con las ecuaciones a y b respectivamente utilizando el programa *Statistica V.6*. (Miller y Miller, 2002; Verma, 2005):

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2}} \quad a$$

$$S_{(y/x)_w} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n w_i y_i^2 - n \bar{y}_w^2 - b_w^2 (\sum_{i=1}^n w_i x_i^2 - n \bar{x}_w^2)}{n - 2}} \quad b$$

donde:

- y_i = Valor medido
- \hat{y}_i = Valor obtenido por la regresión
- \bar{y}_w = Valor de y en el centroide ponderado
- x_i = Concentración medida
- \bar{x}_w = Valor de x en el centroide ponderado
- n = Número de mediciones
- w = Factor de ponderación para cada punto (x_i, y_i)
- b_w = Pendiente ponderada

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla A3.26 y Tabla A3.27 para la curva de calibración I y II respectivamente.

Tabla A3.26. Límites de determinación (*LOD*) y cuantificación (*LOQ*) obtenidos de la curva de calibración *CI*. Las unidades se reportan en mg/L.

Anion	$S_{y/x}$	RLO		$S_{y/x}$	RLP	
		LOD	LOQ*		LOD	LOQ*
Fluoruro	0.059	0.46	1.41	0.653	0.01	0.04
Cloruro	0.065	0.76	2.29	0.764	0.02	0.05
Clorato	0.018	0.64	1.94	1.912	0.04	0.12
Bromuro	0.022	0.66	1.99	1.191	0.02	0.07
Bromato	0.011	0.65	1.95	3.115	0.06	0.19
Nitrito	0.036	0.65	1.97	1.405	0.03	0.09
Nitrato	0.027	0.62	1.87	5.869	0.12	0.36
Fosfato	0.006	0.38	1.16	2.273	0.05	0.14
Sulfato	0.029	0.64	1.95	3.417	0.07	0.21

* $LOQ=10S_{y/x}/b$ **Tabla A3.27.** Límites de determinación (*LOD*) y cuantificación (*LOQ*) obtenidos de la curva de calibración *CII*. Las unidades se reportan en mg/L.

Anion	$S_{y/x}$	RLO		$S_{y/x}$	RLP	
		LOD	LOQ*		LOD	LOQ*
Fluoruro	0.136	1.27	3.85	0.013	0.12	0.37
Cloruro	0.033	0.42	1.27	0.018	0.23	0.69
Clorato	0.009	0.35	1.05	0.004	0.17	0.51
Bromuro	0.011	0.37	1.12	0.001	0.03	0.08
Bromato	0.005	0.30	0.90	0.004	0.25	0.77
Nitrito	0.016	0.30	0.92	0.008	0.16	0.48
Nitrato	0.011	0.27	0.82	0.007	0.17	0.53
Fosfato	0.004	0.28	0.86	0.002	0.14	0.41
Sulfato	0.016	0.36	1.09	0.012	0.28	0.85

* $LOQ=10S_{y/x}/b$

De las Tablas anteriores se puede observar que los límites de detección y cuantificación fueron optimizados por la aplicación de la *RLP* en ambas curvas de calibración, lo que sugiere un amplio rango de análisis para las concentraciones traza de aniones en las muestras colectadas de los experimentos *W/R*. Los *LOD*'s obtenidos de la curva *CI* mostraron la sensibilidad más alta con valores entre 0.01 a 0.12. De manera de ejemplo en la Fig. A3.9 muestra los patrones de sensibilidad junto con la curva de calibración *CI*. La mayor sensibilidad fue obtenida para los aniones de fluoruro (F^-), cloruro (Cl^-) y bromuro (Br^-).

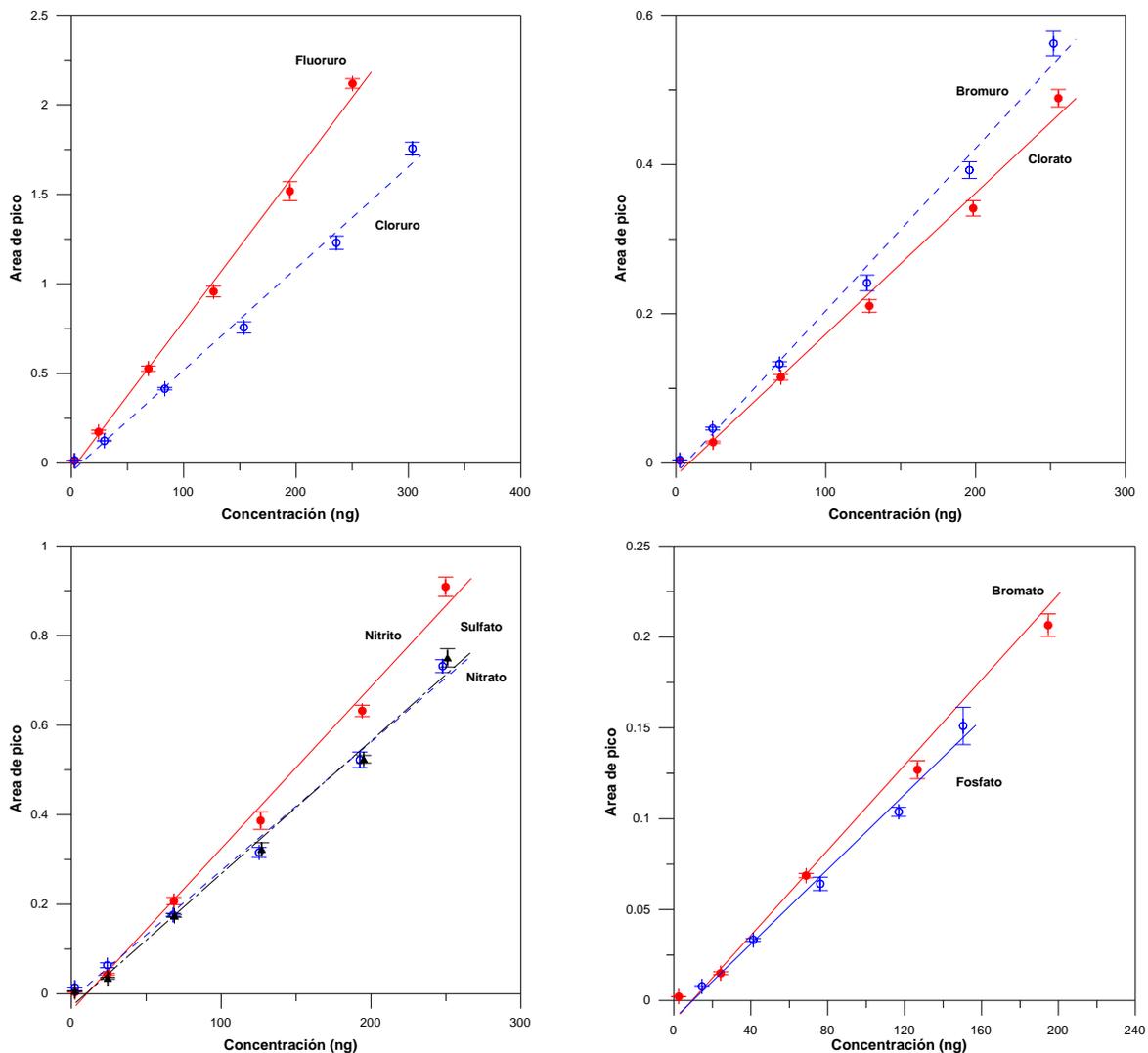


Fig. A3.9. Comportamiento de sensibilidades obtenido de las curva de calibración *CI*. La mayor sensibilidad se obtuvo en las curvas de F⁻, Cl⁻, Br⁻ y NO₂⁻ con *LOD*'s de 0.01, 0.02, 0.02 y 0.03 respectivamente.

Reproducibilidad y repetitividad

Se analizaron tres muestras de concentración conocida por triplicado utilizando la curva *CI* obtenida mediante la *RLP* para evaluar la exactitud del método (Tabla A3.28). La exactitud fue evaluada mediante la ecuación:

$$\% \text{ Exactitud} = \frac{\text{Concentración real} - \text{Concentración Estimada}}{\text{Concentración real}} \times 100$$

La mayoría de los errores se localizaron en un intervalo de -5 y 5 % de exactitud, sin embargo la muestra más alejada del centroide (Muestra 3) mostró valores >5% (Fig. A3.10). Lo anterior ha sido observado por diferentes autores que sugieren realizar curvas de calibración de tal manera que las muestras analizadas estén lo más cerca posible del centroide de la curva (Galicia-Alanis, 2006; Santoyo y Verma, 2003; Santoyo *et al.*, 2006; 2007).

Tabla A3.28. Resultados de la prueba de exactitud (%) obtenidos en la caracterización iónica de tres muestras sintéticas mediante la curva *CI* obtenida con la *RLP* y usando las respuestas de área de pico. Las unidades se reportan en mg/L.

	Muestra 1			Muestra 2			Muestra 3		
	Real	Estimado RLP	Error %	Real	Estimado RLP	Error %	Real	Estimado RLP	Error %
Anion									
Fluoruro	0.049	0.049	-0.038	1.362	1.307	4.014	3.853	3.726	3.286
Cloruro	0.060	0.060	-0.170	1.652	1.729	-4.701	4.673	5.124	-9.642
Clorato	0.049	0.051	-3.397	1.363	1.407	-3.236	3.856	4.163	-7.956
Bromuro	0.050	0.050	-0.066	1.371	1.336	2.521	3.879	3.932	-1.365
Bromato	0.050	0.052	-3.013	1.389	1.379	0.672	3.929	4.120	-4.862
Nitrito	0.049	0.050	-0.609	1.359	1.380	-1.490	3.849	4.155	-7.970
Nitrato	0.049	0.051	-5.029	1.348	1.275	5.411	3.815	3.888	-1.899
Fosfato	0.030	<0.05	n.d.	0.819	0.831	-1.469	2.316	2.313	0.103
Sulfato	0.049	0.050	-0.869	1.366	1.376	-0.722	3.866	4.147	-7.266

*n.d. no determinado

Con los resultados del análisis de las tres muestras de concentración conocida también se realizaron pruebas de evaluación de la precisión estudiando los tiempos de retención y la desviaciones estándares relativas generadas en las lecturas de las tres muestras en el equipo. Los resultados se muestran en la Tabla A3.29. Estos resultados indican altas precisiones tanto en los tiempos de retención ($\%DER < 0.5$) como en las concentraciones estimadas ($\%DER < 0.13$).

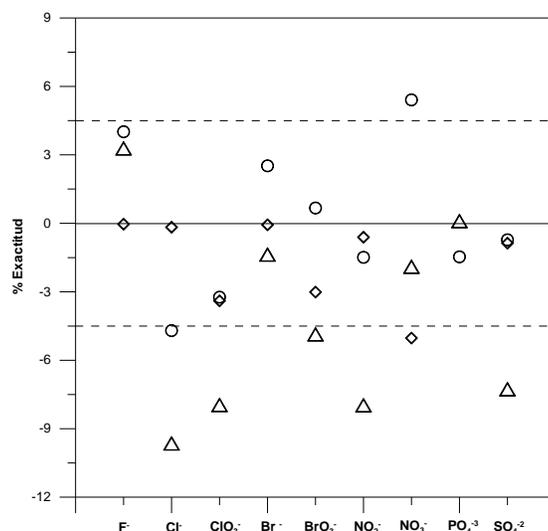


Fig. A3.10. Comportamiento de la exactitud usando tres muestras de composición conocida y los datos de calibración de la curva *CI* con el área de pico mediante el modelo de *RLP*. ◇: Muestra 1; ○: Muestra 2; △: Muestra 3

Tabla A3.29. Resultados de la prueba de precisión (%*DER*) obtenidos en la caracterización iónica de tres muestras sintéticas mediante la curva *CI* obtenida con la *RLP* y usando las respuestas de área de pico (n=3).

Anion	Tiempos de retención (min)			Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
	\bar{t}_R	s_x	% <i>DER</i>	% <i>DER_c</i>	% <i>DER_c</i>	% <i>DER_c</i>
Fluoruro	4.718	0.011	0.238	0.025	0.03	0.036
Cloruro	8.074	0.005	0.064	0.016	0.018	0.032
Clorato	9.000	0.005	0.051	0.037	0.036	0.034
Bromuro	11.786	0.008	0.069	0.04	0.027	0.032
Bromato	15.745	0.055	0.347	0.049	0.021	0.032
Nitrito	16.495	0.079	0.478	0.025	0.041	0.024
Nitrato	19.007	0.087	0.457	0.132	0.025	0.036
Fosfato	26.288	0.039	0.148	n.d.	0.032	0.031
Sulfato	29.476	0.016	0.055	0.031	0.019	0.019

%*DER_c*: desviación estándar relativa de las concentraciones estimadas y desviaciones estándares obtenidas de las tres muestras analizadas. n.d. no determinado.

Como conclusión, el método de calibración generó alta reproducibilidad y repetitividad (errores sistemáticos y aleatorios bajos) utilizando la regresión lineal ponderada. El método también generó límites de detección bajos, con alta sensibilidad y coeficientes de correlación lineal aceptables ($r > 0.996$). Sin embargo los errores puede ser optimizados utilizando un número mayor de réplicas como lo han demostrado otros autores (Galicia-Alanis, 2006; Santoyo *et al.*, 2007).

C) Análisis de muestras colectadas de los experimentos agua-roca

El método descrito anteriormente fue aplicado en la determinación de la composición aniónica de fluidos provenientes de los experimentos agua-roca. Estos fluidos fueron generados de la interacción agua-basalto y agua-dacita por dos años como tiempo de reacción a tres temperaturas diferentes: 23°C, 90° y 150 °C. Las incertidumbres de las concentraciones obtenidas (s_x) fueron calculadas aplicando la teoría de propagación de errores de la ecuación de la curva de calibración (Santoyo y Verma, 2003):

$$s_x = x \sqrt{\frac{s_{AP}^2 + s_a^2}{(AP - a)^2} + \frac{s_b^2}{b^2}}$$

x =	concentración medida
s_x =	desviación estándar de las concentraciones medidas
AP =	área de pico
s_{AP} =	desviación estándar del área de pico medido
a =	intercepto
s_a =	desviación estándar del intercepto
b =	pendiente
s_b =	desviación estándar de la pendiente

D) Análisis mineralógico de rocas

Las rocas resultantes de los experimentos fueron analizadas por difracción de rayos X para conocer la composición mineralógica antes y después de la interacción con agua. Dichos análisis se elaboraron con el difractómetro Rigaku DMAX 2200[®] ubicado en el laboratorio de Materiales Solares del Instituto de Energías Renovables. Con este equipo se pueden realizar dos tipos de mediciones: $2\theta/\theta$ para el método convencional (polvos) y $2\theta/\theta$ fijo para medir películas delgadas. El valor de 2θ utilizado para los análisis se mantuvo entre 4 y 80. El programa *MDI Jade*[®] 6.5 fue utilizado para la interpretación de resultados. Los difractogramas obtenidos se muestran a partir de la Fig. A3.11 hasta la Fig. A3.14.

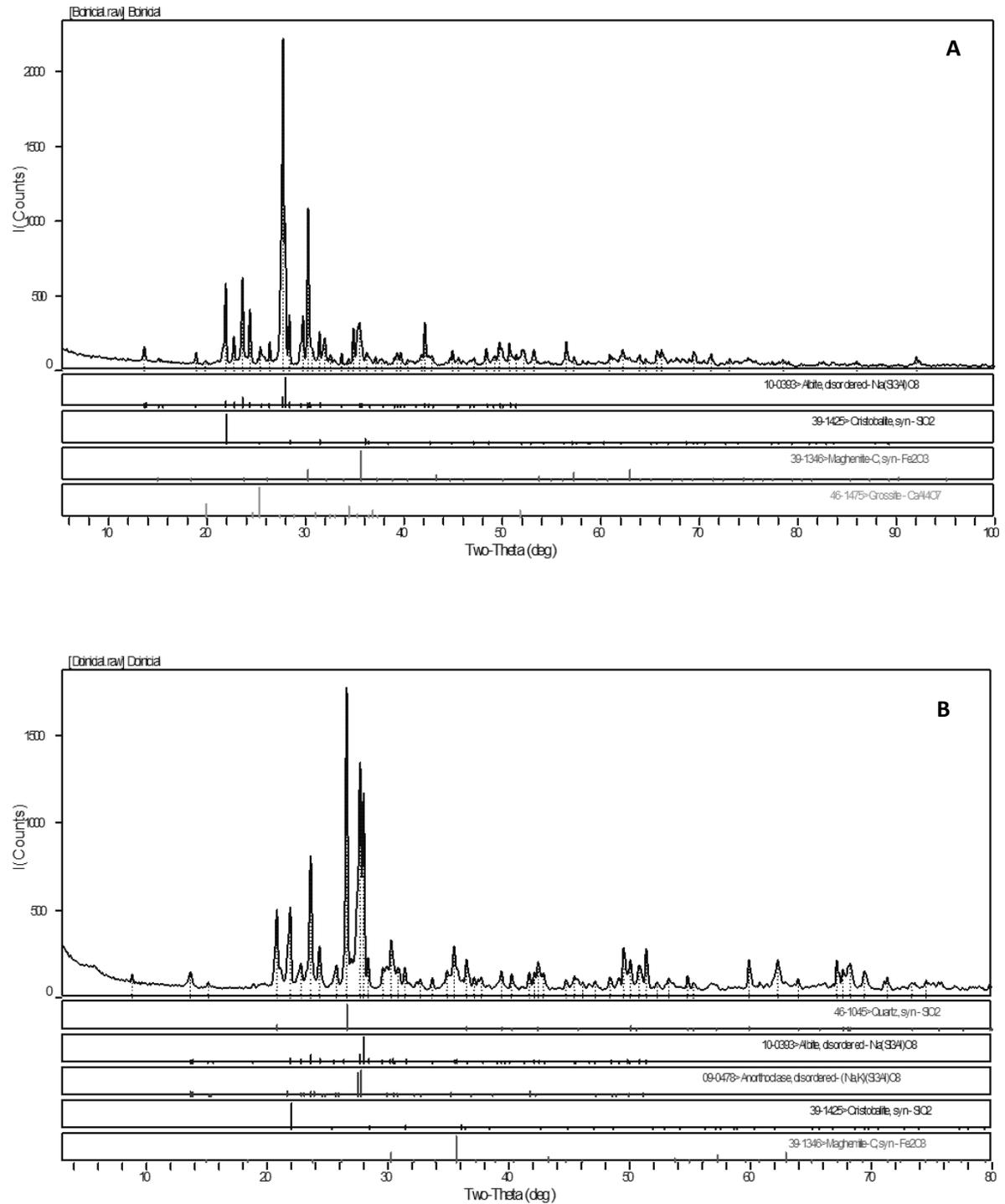


Fig. A3.11. Difractogramas obtenidos de las rocas iniciales. A: Basalto, B: Dacita.

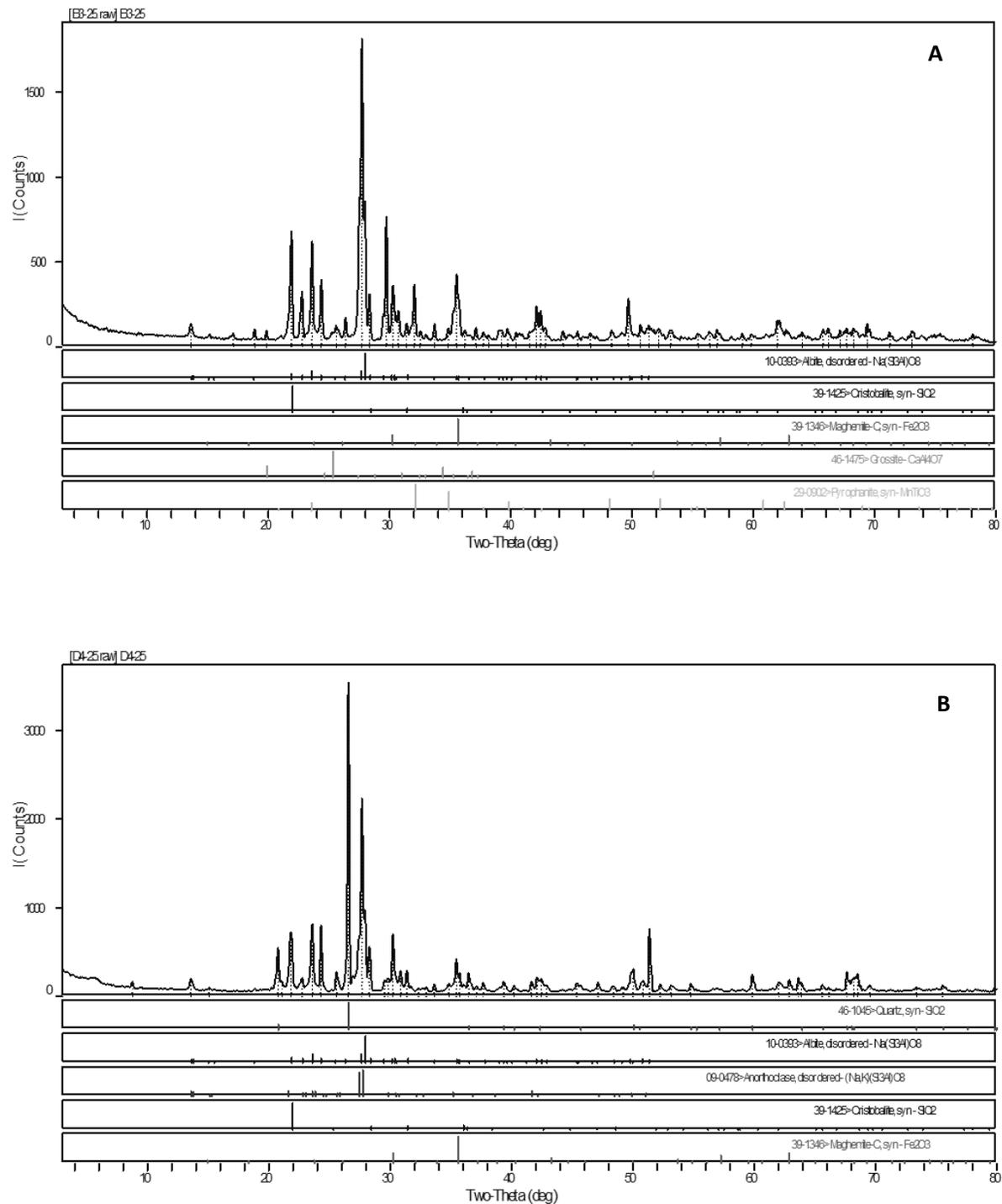


Fig. A3.12. Difractogramas obtenidos de las rocas obtenidas de los experimentos W/R a temperatura ambiente con un tiempo de reacción de 24 meses. A: Basalto, B: Dacita.

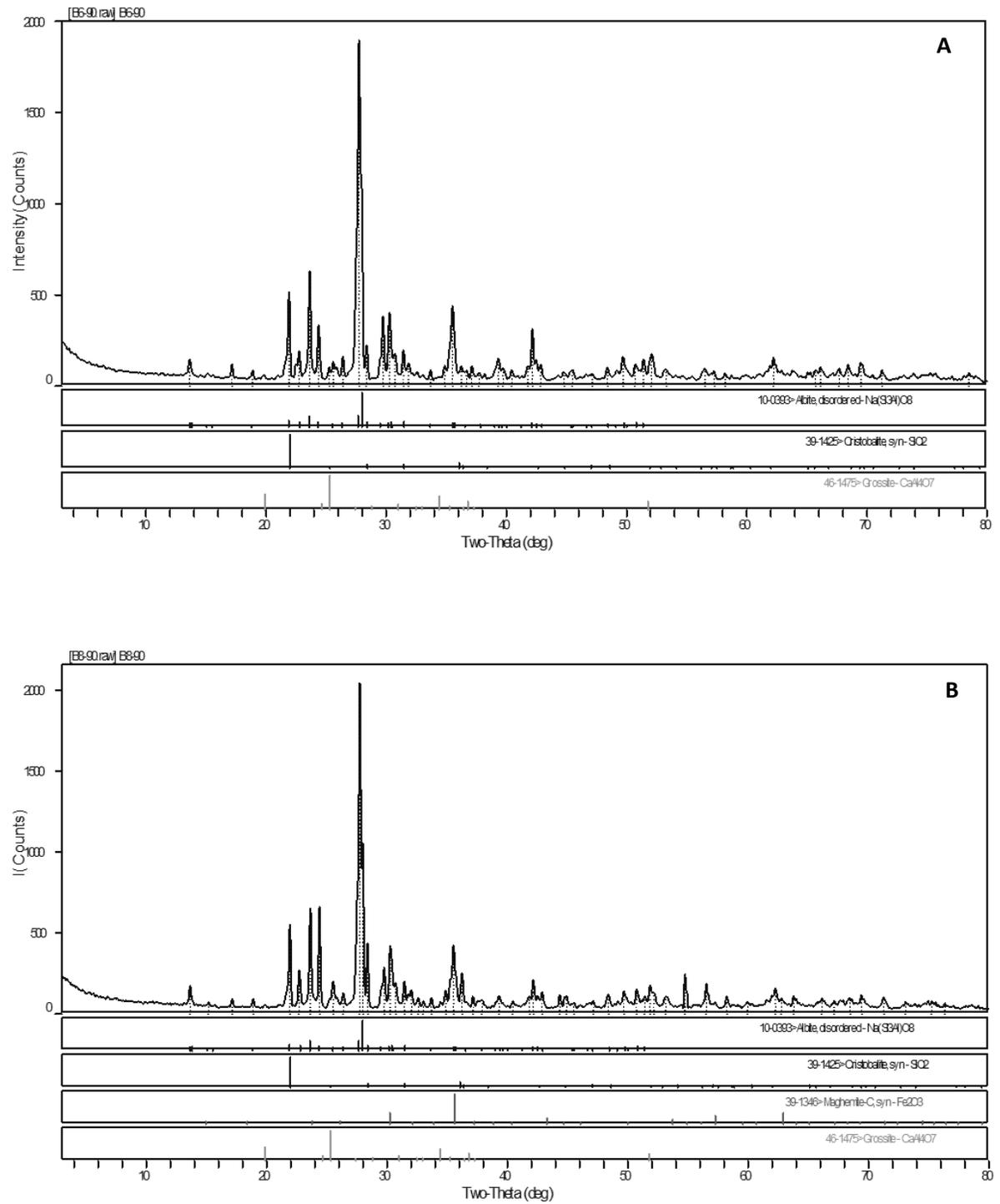


Fig. A3.13. Difractogramas obtenidos de las rocas basálticas de los experimentos W/R a 90 °C con un tiempo de reacción de 24 meses. A: muestra B6; B: muestra B8.

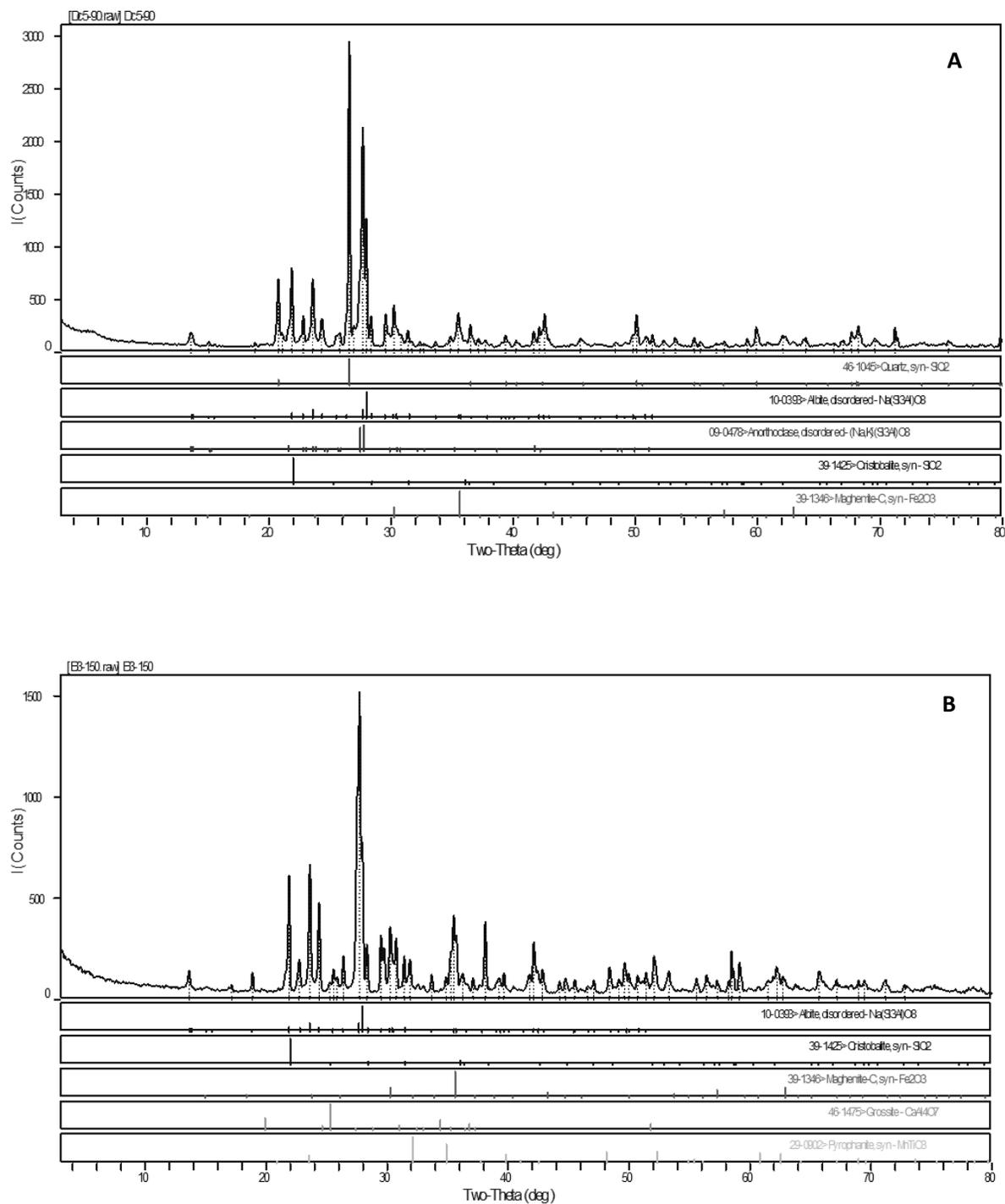
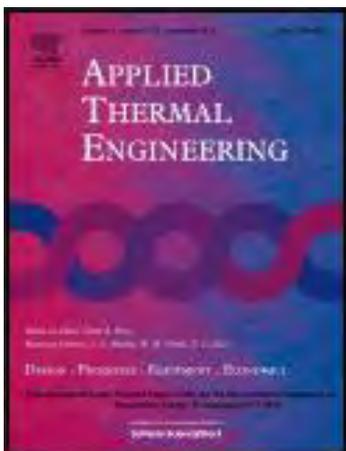
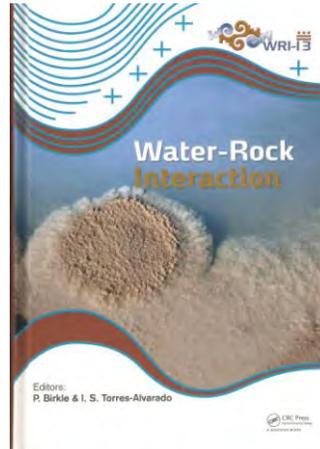
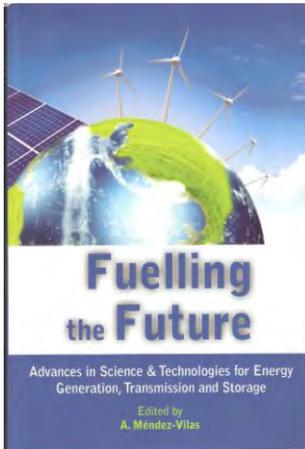


Fig. A3.14. Diffractogramas obtenidos de las rocas obtenidas de los experimentos W/R: A: sistema agua-dacita ($T=90^{\circ}\text{C}$; $\tau=15$ meses), B: sistema agua-basalto ($T=150^{\circ}\text{C}$; $\tau=3$ meses).

ANEXO IV

Productividad académica obtenida de la tesis





Proceedings World Geothermal Congress 2010
Bali, Indonesia, 25-29 April 2010

Analysis of Experimental Variables during Water-Rock Interaction Experiments for Solute Geothermometer Calibration

Daniel Pérez-Zárate, Ignacio S. Torres-Alvarado, Edgar Santoyo, Lorena Diaz-González

Departamento de Sistemas Energéticos, Centro de Investigación en Energía, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM),
Privada Xochicalco s/n, Centro, Tenexco, 62584 Morelos, Mexico

dapez@cie.unam.mx, ita@cie.unam.mx, esg@cie.unam.mx, ldg@cie.unam.mx

Keywords: Experimental variables, water-rock interaction, solute geothermometers, volcanic rocks, geothermal fluids.

ABSTRACT

An extensive world-wide compilation of geothermal fluid compositions demonstrated an important lack of hydrogeochemical data below 200°C. These data revealed to be essential for a correct statistical evaluation of the linear regression between temperature and elemental concentrations when proposing new solute geothermometers. In order to shed some light on the fluid composition in this temperature range, water-rock interaction studies are being performed using batch reactors at 25, 90, and 150°C. However, we have considered necessary to analyze with detail the variables involved in water-rock interaction in different experimental system conditions in order to obtain the best control in the experiment. In this work we present an analysis of the most important experimental variables to take into account during water-rock interaction experiments. These variables are: (1) temperature, (2) experimental system, (3) water/rock ratio, (4) rock grain size, (5) fluid and rock initial compositions, (6) sampling techniques and (7) reaction time. Among these, temperature and reaction time seem to be the most important ones. Reaction times longer than 4000 hours are needed to perform water/rock interaction experiments at temperatures < 200°C.

1. INTRODUCTION

The temperature measurement in deep geothermal reservoirs is a relevant problem in the geothermal industry. Solute geothermometers use the chemical composition of fluids coming from thermal springs and geothermal wells for estimating the reservoir temperature during geothermal exploration and exploitation. The most commonly used solute geothermometers are silica, Na/K, and Na-K-Ca (Mimi et al., 1998; Verma, 2002; Xilai et al., 2002; Porowski and Dowgiallo, 2008; Verma et al., 2008; Murlu and Kilic, 2009). While silica geothermometer employs mineral concentration, cation exchange equilibrium between feldspars provides the basis for the Na-K and Na-K-Ca geothermometers (Fournier and Potter, 1982; Giampaolo et al., 1992; Arnórsson, 2000; Verma, 2000). Solute geothermometers applied to a same geothermal system should give similar temperature estimations. However, some authors have reported inconsistent temperatures from different geothermometers in the same geothermal system (Verma et al., 2008 and references in it).

The Na/K geothermometer has shown the most consistent results when predicting reservoir temperatures (Verma et al., 2008). This geothermometer employs the Na/K ratio of a geothermal fluid, considering that three conditions are met (Aleksyev, 1997): (1) the main changes in the Na and K contents in the solution are controlled by the

transformation of albite to sanidine, (2) the solution in the deep geothermal reservoir is in equilibrium with alkali feldspars, and (3) as the solution filters towards the surface, its composition remains the same. The Na/K geothermometer has been studied, criticized, and improved since the first work from White (1957) (e.g., Ellis and Mahon, 1967; Fournier and Truesdell, 1973; Truesdell, 1976; Fournier, 1979; Tonani, 1980; Arnórsson et al., 1983; Nieva and Nieva, 1987; Giggenbach, 1988; Verma and Santoyo, 1997; Arnórsson, 2000; Baynam, 2001; Verma, 2002; and Can, 2002). Recently, Diaz-González et al. (2008) improved the Na/K geothermometer with an extensive world-wide compilation of geothermal fluid compositions. They noted that the Na/K geothermometer overestimated the geothermal temperatures in systems of low and medium enthalpy ($T < 160^\circ\text{C}$). This problem was attributed to the lack of reliable data between 100 and 160°C used for the derivation of their geothermometer.

Trying to understand the processes occurring in natural hydrothermal systems, numerous experimental water-rock interaction studies have been carried out for about 50 years. Those studies have used different experimental equipment and conditions showing the complexity of the system and the importance of some parameters during water-rock interaction studies (e.g., fluid temperature and pH, water/rock ratio, rock grain size, reaction time). These experimental investigations have also shown that our knowledge is still very limited concerning the physico-chemical processes occurring during water-rock interactions in natural hydrothermal systems.

We have recently initiated a series of water-rock interaction experiments at the Centro de Investigación en Energía (UNAM), trying to understand some of the processes involved in the Na/K geothermometer for low and medium enthalpy systems. Before starting our experimental work, we found necessary to exhaustively review the literature to analyze the variables involved in water-rock interaction experiments, as well as to set up an extensive compilation of the results already published from previous water-rock interactions studies. These two compilations build the core of the present paper.

The objectives of this work are: (1) to present the main conclusions aroused during the analysis of previously published water-rock interaction experiments; (2) to list the main variables affecting water-rock interaction experiments; (3) to study the suitability of applying the chemical composition of fluids produced during water-rock interaction experiments for Na/K geothermometry.

2. BRIEF DESCRIPTION OF PREVIOUS WORK

The first systematic fluid-rock interaction experiments were reported by Hawkins and Roy (1963), as well as by Ellis and Mahon (1964, 1967). Ellis and Mahon (1964) reacted

Pérez-Zárate et al.

basalt, andesite, and dacite with pure water at different temperatures between 150 to 350°C and a maximum reaction time of about 12 days. They observed that the Na and K concentrations in the solution were a function of temperature and rock type. Furthermore, they noted that with longer reaction times, alkali concentrations increased and the ratio of Na/K decreased indicating that potassium was liberated more rapidly than sodium. Ellis (1968) studied the liberation of trace elements from rocks reacting andesite with NaCl-rich solutions at 400°C and noted that high sodium chloride concentrations greatly enhanced the dissolution of some metal ions (e.g., B, Mg, Al, Mn, Fe, Cu, and Pb). Seyfried and Bischoff (1979) reacted basaltic glass with seawater at 70°C at 1 bar, and at 150°C at 500 bars. They reported that changes in seawater composition were a function of temperature and basalt crystallinity. The experiment at 70°C produced a minor but continuous loss of Mg, Na, and K, as well as an enrichment of Ca and SiO₂ in the reacted seawater. At 150°C, in contrast, Mg and SO₄ were quickly removed, while Ca, SiO₂, Na, K, Fe, Mn, and Ba were added to the seawater. Several experimental studies continued these efforts (e.g., Hajash and Archer, 1980; Savage and Chapman, 1982; Dickson and Potter, 1982; Gislason and Eugster, 1987; Karcandies and Grandstaff, 1989; Shiraki and Iiyama, 1990; Stoffregen and Cygan, 1990; Savage et al., 1992; Gislason et al., 1993; Robert and Goffé, 1993; Liu et al., 2003; Heimann et al., 2008). Some important conclusions of these later works will be presented in the following sections.

Water-rock experiments have also been performed to study solute geothermometers, quantifying the dissolution rate of some minerals and studying the chemical evolution of the reacted fluid under controlled conditions (principally temperature, pressure, and initial reactants composition). However, the amount of the experiments with these objectives is still limited. Potter et al. (1982) studied the Na/K geothermometer reacting oligoclase and microcline with a fluid containing 100 ppm NaCl. They observed that the Na/K ratio increased with increasing time and approached a nearly constant value for feldspar exchange. These experiments showed that long reaction times are needed to ensure formation of the expected feldspars. Later, Benjamin et al. (1983) took the data compiled by Fournier and Truesdell (1973) and joined them with their own data obtained with a flow-through experimental system. Using a least-squares method they proposed new constants for the Na-K-Ca geothermometer. This comparison and their own experimental observations let them conclude that feldspar and quartz are not the mineral assemblage controlling solution compositions. Instead, they proposed that the composition of the thermal waters was controlled by many different alteration reactions involving clays and zeolites. Savage (1986) reacted granite with water at 100°C and 500 bars for 203 days. The author reported that Na and K reached an apparent steady-state concentration in the fluid phase after 10 days. However, the Na/K ratio was smaller than in natural water. Application of Na/K geothermometer to his data indicated an equilibrium temperature between 500 and 600°C. The applications of the Na-K-Ca geothermometer (Fournier and Truesdell, 1973) yield a temperature of 190°C. On the other hand, Pope et al. (1987) studied the effect of the solution composition in solute geothermometers reacting rhyolite with two different experimental solutions, one rich in NaCl and other with NaHCO₃. They noted that silica concentration was constant in both fluids, while the highest Na, K, and Ca concentrations were present in the NaCl solution. Finally, Savage et al. (1992) conducted a set of experiments reacting granite with fluids similar to those circulating in a

geothermal system at 60, 80, and 100°C. They took solutions with two different pH values (pH=7.0 and 8.0) observing that chemical changes were dominated by the dissolution of plagioclase, biotite, quartz, and calcite. Chemical components were removed from the rock depending on the chemical composition of input fluids. Mg was removed from the fluid with pH=7.0, whereas Mg, Ca, Sr, Fe, Mn, and F were removed from the fluid with pH=8.0. Potassium was co-precipitated with Mg from fluid with pH=8.0 with elevated K concentrations.

3. PRINCIPAL VARIABLES AFFECTING WATER-ROCK INTERACTION EXPERIMENTS

Studies of rock dissolution and chemical evolution of fluids during water-rock interaction experiments have been carried out using different methodologies and contrasting types of experimental apparatus (Hajash and Archer, 1980; Brantley and Chen, 1995). These studies have shown that the most important variables affecting water-rock experiments are: (1) temperature, (2) experimental system, (3) water/rock ratio, (4) rock grain size, (5) fluid and rock initial compositions, (6) sampling techniques and (7) reaction time.

3.1 Temperature

The temperature effect in natural or experimental systems is perhaps the most important variable for water-rock interaction (Ellis and Mahon, 1964, 1967; Ellis, 1968; Seyfried and Bischoff, 1979; Hajash and Archer, 1980; Azaroual and Fouillac, 1997). Temperature is the main factor for dissolution of chemical species and formation of secondary phases in the rock (Ellis and Mahon, 1964; Seyfried and Bischoff, 1979; Dickson and Potter, 1982; Moore et al. 1985; Savage, 1986; Savage et al., 1992; Robert and Goffé, 1993). While in most natural systems at temperatures close to 200°C the main secondary mineral phases are albite, K-feldspar, illite, clorite, epidote, calcite, quartz, and smectite, in experimental systems normally only zeolites are produced (e.g., analcime, mordenite, wairakite, clinoptilolite, and smectite; Dickson and Potter, 1982; Karcandies and Grandstaff, 1989).

3.2 Experimental System

The experimental water-rock interaction studies have been performed in four different reactors (Brantley and Chen, 1995): batch reactors, flow-mixed reactors, plug reactors, and Dickson type reactors. The main advantages of batch reactors are that they allow a relaxed approach to equilibrium and the reaction rates can be determined by mathematical functions when the chemical compositions of reacting fluid and rock are known (Missen et al., 1999). While batch reactors control the fluid movement only with stirrers, a flow-mixed reactor causes suspension of rock particles due to strong agitation of fluid (White and Brantley, 1995). Due to the same agitation, flow-mixed reactors have been also criticized to cause continuous abrasion in the mineral surface area (White and Brantley, 1995). On the other hand, plug reactors are fast to reach a steady state in the solution's chemical composition compared to batch reactors. However, in plug reactors the solution can react with the vessel, there is no control of the water/rock ratio, the reaction time for all fluid components is not the same, and the installation of the equipment is rather complex (Dickson and Potter, 1982). Finally, Dickson et al. (1963) designed an experimental apparatus to study water/rock interaction under hydrothermal conditions. This device is known as Dickson experimental system and it has been broadly used (e.g., Seyfried and Bischoff, 1979;

Pérez-Zárate et al.

Hajash and Archer, 1980; Dickson and Potter, 1982). This type of equipment present some disadvantages, for example, it does not allow studying the solid phase during an experiment; the same quantity of sampled liquid should be re-injected into the system generating uncertainty in the water/rock ratio in the system; and finally, it is relatively more expensive (Hajash and Archer, 1980).

3.3 Water/Rock Ratio

The Water/Rock ratio (W/R) is the total mass of water divided by the total mass of rock in the system (Hajash and Chandler, 1981). Some authors have reported that high W/R-ratio experiments are generally more efficient in leaching elements from the rock than lower ratio experiments (Hajash and Chandler, 1981; Dickson and Potter, 1982). Using experimental results reported in the literature, we compared the chemical composition (ratio Na/K) of reacted fluids produced in experiments with W/R=3 and W/R=10 (Figure 1). When W/R=3 the Na/K ratio decrease in the first reaction hours and reach a relative steady state during the first 1000 hours of reaction. On the other hand, fluids produced in experiments with W/R=10 present variable Na/K ratios and do not appear to reach a relative steady state during the experimental time.

3.4 Grain Size

This variable is highly dependent on the experimental apparatus used. While in the experiments with batch reactors different grain sizes are possible, plug reactors demand rock cores to be used.

Hoareau et al. (2003), Liu et al. (2003), Crovisier et al. (1987) and Crovisier et al. (1983) worked with rock blocks in form of rectangular prisms. Chandrasekharan and Anu (1995), Hajash and Chandler (1981) and Hajash and Archer (1980) worked with disks of different diameter. However, most studies have used rock fragments of different grain sizes after crushing and sieving (e.g., Ellis and Mahon, 1964; Ellis, 1968; Hajash and Chandler, 1981; Savage and Chapman, 1982; Potter et al., 1982; Pope et al., 1987; Gislason and Eugster, 1987; Savage et al., 1992; Ghiara and Petri, 1996; Strömberg and Banwart, 1999; Möller, 2002; Yinian et al., 2003; Hara and Tsuchiya, 2005; Seyfried et al., 2007). As expected, grain size affects the dissolution rates of a rock, as fine grain sizes increase the reacting surface area. However, the dissolution rate can be limited by diffusion of some chemical elements when using very fine materials (Yinian et al., 2003; Ghiara and Petri, 1996; Strömberg and Banwart, 1999).

3.5 Initial Compositions of Reactants

3.5.1 Rock Type

Several water/rock interaction experiments have been designed to study the effect of rock type in the hydrothermal system. Ellis (1968) studied the fluid composition generated by the reaction of andesite and limestone with NaCl-solutions. Hajash and Chandler (1981) reacted different igneous rocks (rhyolite, andesite, basalt, and peridotite) with sea water at temperatures > 200°C. Ghiara and Petri (1996) studied the reaction of leucite, obsidian, and pumice with deionized water to investigate the crystallization of secondary phases in volcanic rocks. Möller (2002) used basalt, andesite, and amphibole reacted with distilled water to systematically study the dissolution of rare earth elements. Takaya et al. (2006) experimented

with sedimentary rocks (limestone, chert, sandstone), plutonic rocks (dunite, gabbro, diorite, granodiorite, granite), volcanic rocks (basalt, andesite, dacite, rhyolite, tuff) and metamorphic rocks (serpentine, hornfels) reacted with distilled water. They found that electric conductivity of the reacted fluid increased with increasing temperature in almost all rock types (except sandstone). Kancandes and Grandstaff (1989) reported that the rock type factor is temperature dependent. They established that < 250°C the chemical composition of the reacted fluid is independent of the rock type if this is volcanic. Very important are the rock porosity and permeability, which control the fluid quantity that can be in contact with the rock (Zeng et al., 2006).

3.5.2 Fluid Type

The most common fluid composition present in high-temperature geothermal systems is of near-neutral pH, with chloride as the dominant anion (Arnórsson et al., 1983, 2006). Several water-rock interaction experiments have been performed trying to reproduce the chemical composition of natural thermal fluids and to understand the physico-chemical processes present in geothermal reservoirs. Figure 1 exemplifies the fluid type effect in Na/K ratio using reported water-basalt experiments using the Dickson experimental apparatus. NaCl-solutions with a pH value (first three studies in legend of Figure 1) show a tendency of increasing Na/K ratios with higher NaCl concentration of the initial fluid. These Na/K ratios seem to reach a steady state after the first 700 hours of reaction. On the other hand, the ratios obtained with solutions with pH values between 8 and 9 (studies done by Moore et al., 1985, and Kancandes and Grandstaff, 1989) do not show a tendency to steady-state during the first 2000 hours of reaction, but the higher pH value seems to produce higher Na/K ratios. Finally, the experiment carried out with distilled water generated the smallest Na/K ratios, indicating the importance of the initial fluid chemical composition for the mobilization of ions from the rock.

3.6 Sampling Techniques

The sampling technique is among the most complex variables for water/rock interaction experiments. In general, it depends on the type reactor used. For instance, in batch reactors it is obligatory to carry out a quick cooling (quench) to take the final samples (fluid and rock). In mixed-flow and plug flow reactors, having a solution in constant circulation, they allow to take the fluid sample in certain time intervals. The fact of removing samples during the development of an experiment forces the investigators to add an equal fluid volume to the system, with the disadvantage of the need of mass balance adjustments (Ellis and Mahon, 1964; Seyfried and Bischoff, 1979; Seyfried and Bischoff, 1981; Seyfried and Mottl, 1982; Potter et al., 1982; Moore and Grandstaff, 1985; Yinian et al., 2003). Some authors have neglected the mass loss during sampling introducing large water/rock ratios (Benjamin et al., 1983; Dove and Crear, 1990; Berger et al., 1994; Metz and Ganor, 2001).

3.7 Reaction Time

Figure 1 shows that long reaction times (> 1000 hours) are needed for reaching a relative steady state in the system, although this variable is highly dependent on other experimental conditions (Yadav and Chakrapani, 2006).

Pérez-Zárate et al.

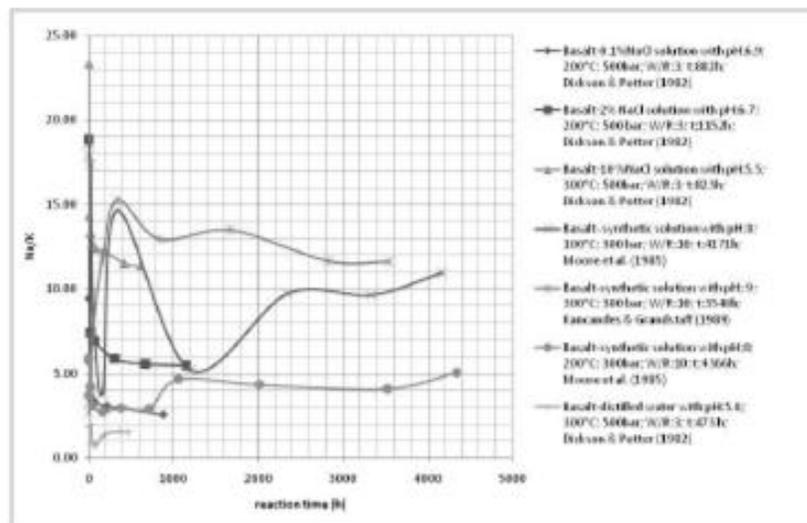


Figure 1: Comparison of Na/K ratio from different water-basalt experiments; W/R indicates the water/rock ratio used and t indicates the amount of hours of reaction. All experiments were performed in Dickson experimental systems.

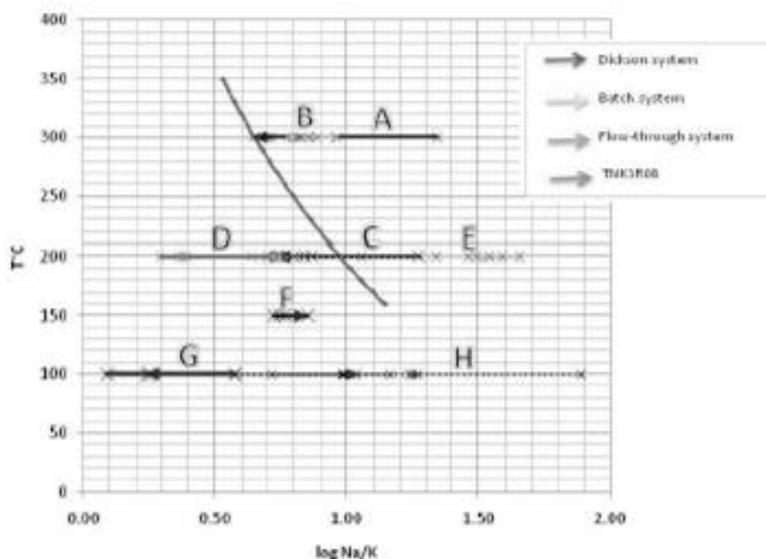


Figure 2: Comparison of the Na/K geothermometer to the Na and K concentrations (log Na/K) obtained from different water-rock interaction experiments. The experimental equipment used is indicated by colors in inset. TNKSR08 (blue continuous line) represent the geothermometer regression between 150 and 350°C as proposed by Diaz-González et al. (2008). (A) reaction of andesite and 0.1M NaCl solution at 300°C and 500 bar, with 2032 h reaction time; Dickson and Potter (1982); (B) rhyolite and 0.1M NaCl solution at 300°C and 1000 bar, with 3120 h reaction time; Pope et al. (1987); (C) basalt and 2% NaCl solution at 200°C and 500 bar, with 1152 h reaction time; Dickson and Potter (1982); (D) granodiorite and deionized water at 200°C and 333 bar, with 6570 h reaction time; Benjamin et al. (1983); (E) basalt and deionized water at 200 °C and 1 bar, with 2184 h reaction time; Ghisra et al. (1993); (F) oligoclase-microcline and 100 ppm NaCl solution at 150°C and 200 bar, with 2276 h reaction time; Potter et al. (1982); (G) granite and deionized water at 100°C and 500 bar, with 4872 h reaction time; Savage (1986); (H) basalt- pH 9 solution experiment at 100°C and 300 bar, with 4172 h reaction time; Moore et al. (1985).

Pérez-Zárate et al.

Table 1: Calculated temperature at the final reaction time from water-rock interaction experiments.

Experiments	Reactants	Experimental apparatus	Reaction time(h)	Experimental pressure (bar)	Experimental temperature (°C)	TNKSRO8 [*] (°C)	Difference % ^{**}
A	0.1%NaCl solution-andesite	Dickson	2032	500	300	301	0.3
B	0.1M NaCl solution-diyolite	Batch	3120	1000	300	240	-20.0
C	2% NaCl solution-basalt	Dickson	1152	500	200	269	34.5
D	Deionized water-granodiorite	Flow-through	6570	333	200	264	32.0
E	Deionized water-Basalt	Batch	2184	1	200	97	-51.5
F	100 ppm NaCl solution- oligoclase-microcline	Dickson	2276	200	150	234	56.0
G	Deionized water-granite	Dickson	4872	500	100	508	408.0
H	Synthetic solution (pH.9)- basalt	Dickson	4172	300	100	184	84.0

^{*}TNKSRO8 represents the calculated temperature using the geothermometer proposed by Diaz-Gonzalez et al. (2008).

^{**}Difference between the calculated and the experimental measured temperature in %.

4. RESULTS OF WATER-ROCK INTERACTION EXPERIMENTS APPLIED TO Na/K GEOTHERMOMETRY

Natural hydrothermal fluids present different degrees of equilibrium with host rocks, depending principally (but not only) on the reservoir temperature and reaction time in the system. Often these fluids have been interpreted (sometimes with no evidence) to be in equilibrium with feldspars and thus allowing the application of solute (Na/K) geothermometers (e.g., Arnórsson et al., 1983; Arnórsson, 2000).

Figure 2 and Table 1 show the results of water-rock interaction experiments carried out at different temperatures and reaction times. These results are compared with the improved Na/K geothermometer, recently proposed by Diaz-Gonzalez et al. (2008). The experiments accomplished at 200 and 300°C show a tendency to reach or even to cross the Na/K geothermometer curve (experiments A to E in Figure. 2). These experiments present differences between the measured experimental temperature and the calculated temperature normally below 35% (Table 1). Reaction times were relatively long, varying from 1152 to 3120 hours. Noteworthy, the longest reaction time registered in the analyzed works (6570 hours for experiment D in Figure. 2) falls away from the geothermometer curve. This may reflect the influence of the flow-through experimental apparatus selected for this experiment, which did not allow a better ion removal from the rock. Initial fluid composition or the rock type appears to have a smaller influence, as experimental results between basalt and fluids of different concentrations at 200°C overlap (experiments C and E in Figure 2).

On the other hand, the experimental results obtained during the water-rock interaction reactions carried out at 150 and 100°C fall away from the geothermometer curve. Experiments F and H (Figure 2) present differences between measured and calculated temperature of 56 and 84%, although they observed reaction times of 2276 and 4172 hours (Table 1), respectively. Experiment G (carried

out at 100°C) shows the biggest difference between measured and calculated temperature (408%, Table 1).

The experimental studies analyzed for this work remark the conclusion that temperature is the main variable in the water-rock interaction processes. Furthermore, reaction time is a very important variable as well, because longer reaction times increase chemical concentration in the fluids. Based on this analysis, reaction times longer than 4000 hours are necessary to perform water/rock interaction experiments, especially for temperatures < 200°C.

5. CONCLUSIONS

The temperature and reaction time seem to be the most important variables in water-rock interaction experiments. The type of fluid is a complex variable, which importantly affect the velocity of the ion exchange between water and rocks. Dissolved ions enhance mineral dissolution, while the use of distilled or deionized water requires longer reaction times. Reaction times longer than 4000 hours are needed to perform water/rock interaction experiments at temperatures < 200°C.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was partially financed by PAPIIT-UNAM (grant IN 108408) and by CONACyT (grant 90199).

REFERENCES

- Alekseyev, V.A.: Kinetic characteristics of the Na/K geothermometer operation. *Geochemistry International* 55[11], 997-1006, (1997)
- Arnórsson, S.: The quartz-and Na/K geothermometers: I. New thermodynamic calibration. *Proceedings of the World Geothermal Congress, Kyushu-Tohoku, Japan, 929-934, (2000)*
- Arnórsson, S., Gamlauugsson, E., Svavarsson, H.: The chemistry of geothermal waters in Iceland. III. Chemical geothermometry in geothermal

Pérez-Zárate et al.

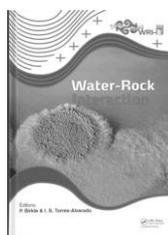
- investigations. *Geochimica Cosmochimica Acta* 47[3], 567-577, (1983)
- Arnórsson, S., Bjarnason, J.Ó., Giroud, N., Gunnarsson, I., Stefánsson, A.: Sampling and analysis of geothermal fluids. *Geofluids* 6, 203-216, (2006)
- Azaroual, M., Fouillac, C.: Experimental study and modelling of granite-distilled water interactions at 180°C and 14 bars. *Applied Geochemistry* 12, 55-73, (1997)
- Bayram, A.F.: Application of an artificial neural network model to a Na-K geothermometer. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 75-81, (2001)
- Benjamin, T., Charles, R., Vidale, R.: Thermodynamic parameters and experimental data for the Na-K-Geothermometer. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 15, 167-186, (1983)
- Berger, G., Cadore, E., Schott, J., Dove, P.M.: Dissolution rate of quartz in lead and sodium electrolyte solutions between 25 and 300°C. Effect of the nature of surface complexes and reaction affinity. *Geochimica Cosmochimica Acta* 58[2541-551], (1994)
- Brantley, S.L., Chen, Y.: Chemical weathering rates of pyroxenes and amphiboles. *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy* 31, 119-168, (1995)
- Can, I.: A new improved Na/K geothermometer by artificial neural networks. *Geothermics* 31, 751-760, (2002)
- Chandrasekharan, D., Anni, M.: Geochemistry of tattapani thermal springs, Madhya Pradesh, India-field and experimental investigations. *Geothermics* 24[4], 553-559, (1995)
- Crovisier, J.L., Thomassin, J.H., Juteau, T., Eberhart, J.P., Touray, J.C., Baillif, P.: Experimental seawater-basaltic glass interaction at 50°C. Study of early developed phases by electron microscopy and X-ray photoelectron spectrometry. *Geochimica Cosmochimica Acta* 47, 377-387, (1983)
- Crovisier, J.L., Homorez, J., Eberhart, P.: Dissolution of basaltic glass in seawater: mechanism and rate. *Geochimica Cosmochimica Acta* 51, 2977-2990, (1987)
- Díaz-González, L., Santoyo, E., Reyes-Reyes, J.: Tres nuevos geotermómetros mejorados de Na/K usando herramientas computacionales y geoquímicas: aplicación a la predicción de temperaturas de sistemas geotérmicos. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* 25[3], 465-482, (2008)
- Dickson, F.W., Blount, C.W., Tunell, G.: Use of hydrothermal solution equipment to determine the solubility of anhydrite in water from 100° to 275°C and from 1 bar to 1000 bars pressure. *American Journal of Science* 261, 61-78, (1963)
- Dickson, F.W., Potter, J.M.: *Rock-Brine Chemical Interactions*. Stanford University, Geology Department, California, p. 94, (1982)
- Dove, P.M., Crerar, D.A.: Kinetics of quartz dissolution in electrolyte solutions using a hydrothermal mixed flow reactor. *Geochimica Cosmochimica Acta* 54, 955-969, (1990)
- Ellis, A.J.: Natural hydrothermal system and experimental hot-water/rock interaction: reactions with NaCl solutions and trace metal extraction. *Geochimica Cosmochimica Acta* 32, 1356-1363, (1968)
- Ellis, A.J., Mahon, W.A.J.: Natural hydrothermal systems and experimental hot-water/rock interactions. *Geochimica Cosmochimica Acta* 28, 1323-1357, (1964)
- Ellis, A.J., Mahon, W.A.J.: Natural hydrothermal systems and experimental hot water/rock interaction (Part 2). *Geochimica Cosmochimica Acta* 31[4], 519-539, (1967)
- Fournier, R.O.: A revised equation for the Na/K geothermometer. *Geothermal Resources Council Transactions* 3, 221-224, (1979)
- Fournier, R.O., Truesdell, A.H.: An empirical Na-K-Ca geothermometer for natural waters. *Geochimica Cosmochimica Acta* 37, 1255-1276, (1973)
- Fournier, R.O., Potter, R.W.: A revised and expanded silica (quartz) geothermometer. *Geothermal Resources Council*, 3-12, (1982)
- Ghiara, M.R., Peti, C.: Chemical alteration of volcanic glasses and related control by secondary minerals: experimental studies. *Aquatic Geochemistry* 1, 329-354, (1996)
- Giampaolo, C., Gorgona, C., Mottana, A., Pagani, F., Sighinolfi, G.: Experimental water-rock interaction: silica geothermometers in the temperature range 100-350°C. *European Journal of Mineralogy* 4[1], 53-65, (1992)
- Giggenbach, W.F.: Geothermal solute equilibria. Derivation of Na - K - Mg - Ca geothermometers. *Geochimica Cosmochimica Acta* 52, 2749-2765, (1988)
- Gislason, S.R., Eugster, H.P.: Meteoric water-basalt interactions. I: a laboratory study. *Geochimica Cosmochimica Acta* 51, 2827-2840, (1987)
- Gislason, S.R., Veblen, D.R., Livi, K.J.T.: Experimental meteoric-basalt interactions: characterization and interpretation of alteration products. *Geochimica Cosmochimica Acta* 57[7], 1459-1470, (1993)
- Hajash, A., Archer, P.: Experimental seawater/basalt interactions: effects of cooling. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 75, 1-13, (1980)
- Hajash, A., Chandler, G.W.: An experimental investigation of high-temperature interactions between seawater and rhyolite, andesite, basalt and peridotite. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 78, 240-254, (1981)
- Hara, J., Tsuchiya, N.: An experimental and modeling study of Na-rich hydrothermal alteration. *Geofluids* 5, 251-263, (2005)
- Hawkins, D.B., Roy, R.: Experimental hydrothermal studies on rock alteration and clay mineral formation. *Geochimica Cosmochimica Acta* 27, 1047-1054, (1963)
- Heimann, A., Beard, B.L., Johnson, C.M.: The role of volatile exsolution and sub-solidus fluid/rock interactions in producing high ⁵⁶Fe/⁵⁴Fe ratios in siliceous igneous rocks. *Geochimica Cosmochimica Acta* 72, 4379-4396, (2008)
- Hoareau, J.-L., Nicolini, E., Fritz, B., Delcher, E.: Signatures géochimiques des eaux souterraines en milieu basaltique tropical (île de la Réunion).

Pérez-Zárate et al.

- Approche expérimentale. Bulletin de la Société Géologique de France 176[3], 257-267, (2003)
- Kacandes, G.H., Grandstaff, D.E.: Differences between geothermal and experimentally derived fluids: How well do hydrothermal experiments model the composition of geothermal reservoir fluids? *Geochimica Cosmochimica Acta* 53, 343-358, (1989)
- Liu, L., Suto, Y., Bignall, G., Yamasaki, N., Hashida, T.: CO₂ injection to granite and sandstone in experimental rock/hot water systems. *Energy Conversion and Management* 44, 1399-1410, (2003)
- Metz, V., Ganor, J.: Stirring effect on kaolinite dissolution rate. *Geochimica Cosmochimica Acta* 65[20], 3475-3490, (2001)
- Mimi, A.L., Dhia, H.B., Bouti, S., Lahrach, A., Abidate, L.B., Bouchareb-Haouchim, F.Z.: Application of Chemical Geothermometers to Thermal Springs of the Maghreb, North Africa. *Geothermics* 27[2], 211-233, (1998)
- Missen, R.W., Mims, C.A., Saville, B.A.: Introduction to Chemical Reaction Engineering and Kinetics. John Wiley and Sons, Inc., United States of America, pp. 25-40, (1999)
- Möler, P.: The distribution of rare earth elements and yttrium in water-rock interactions: field observations and experiments. Kluwer Academic Publishers, Water-Rock interaction, 97-123, (2002)
- Moore, E.L., Ulmer, G.C., Grandstaff, D.E.: Hydrothermal interaction of Columbia Plateau basalt from the Untarum flow (Washington, U.S.A.) with its coexisting groundwater. *Chemical Geology* 49, 53-71, (1985)
- Mutlu, H., Kilic, A.: Geothermometry applications for the Balikesir thermal waters, Turkey. *Environmental Geology* 56[5], 913-920, (2009)
- Nieva, D., Nieva, R.: Developments in geothermal energy in Mexico-part twelve: a catic geothermometer for prospecting of geothermal resources. *Heat Recovery Systems* 7[3], 243-258, (1987)
- Pope, L.A., Hajash, A., Popp, R.K.: An experimental investigation of the Quartz, Na-K, Na-K-Ca geothermometers and the effects of fluid composition. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 31, 151-161, (1987)
- Porowski, A., Dowgiallo, J.: Application of selected geothermometers to exploration of low-enthalpy thermal water: the Sudetic Geothermal Region in Poland. *Environmental Geology Article in Press*, 1-10, (2008)
- Potter, J., Dibble, W., Parks, G., Nur A.: Improvements in geothermometry. Report DOE/ID/12147-T1-Rev. DES3 012181, Stanford University, CA, (1982)
- Robert, C., Goffé, B.: Zeolitization of basalts in subaqueous freshwater settings: Field observations and experimental study. *Geochimica Cosmochimica Acta* 57, 3597-3612, (1993)
- Savage, D.: Granite-water interactions at 100°C, 50 MPa: an experimental study. *Chemical Geology* 54, 81-95, (1986)
- Savage, D., Chapman N.A.: Hydrothermal behaviour of simulated waste glass- and waste-rock interactions under repository conditions. *Chemical Geology* 36, 59-86, (1982)
- Savage, D., Bateman, K., Richards, H.G.: Granite-water interactions in a flow-through experimental system with applications to the Hot Dry Rock geothermal system at Rosemanowes, Cornwall, U.K. *Applied Geochemistry* 7, 223-241, (1992)
- Seyfried, W.E., Bischoff, J.L.: Low temperature basalt alteration by seawater an experimental study at 70° and 150°C. *Geochimica Cosmochimica Acta* 43, 1937-1947, (1979)
- Seyfried, W.E., Bischoff, J.L.: Experimental seawater-basalt interaction at 300°C, 500 bars, chemical exchange, secondary mineral formation and implications for the transport of heavy metals. *Geochimica Cosmochimica Acta* 45, 135-147, (1981)
- Seyfried, W.E., Mottl, M.J.: Hydrothermal alteration of basalt by seawater under seawater-dominated conditions. *Geochimica Cosmochimica Acta* 46, 985-1002, (1982)
- Seyfried, W.E., Foustoukos, D.I., Fu, Q.: Redox evolution and mass transfer during serpentinization: an experimental and theoretical study at 200 °C, 500 bar with implications for ultramafic-hosted hydrothermal systems at Mid-Ocean Ridges. *Geochimica Cosmochimica Acta* 71, 3872-3886, (2007)
- Shiraki, R., Iiyama, J.T.: Na-K ion exchange reaction between rhyolitic glass and (Na, K)Cl aqueous solution under hydrothermal conditions. *Geochimica Cosmochimica Acta* 54, 2923-2931, (1990)
- Stoffregen, R.E., Cygan, G.L.: An experimental study of Na-K exchange between alunite and aqueous sulfate solutions. *American Mineralogist* 75, 209-220, (1990)
- Ströberg, B., Banwart, S.A.: Experimental study of acidity-consuming processes in mining waste rock: some influences of mineralogy and particle size. *Applied Geochemistry* 14, 1-16, (1999)
- Takaya, Y., Hatta, T., Matsukura, Y.: Temperature dependence of reaction rate at the initial stage of water-rock interaction in a closed system experiment (abstract). *Chikui/Transactions, Japanese Geomorphological Union* 27[2], 245-258, (2006)
- Tonani, F.: Some remarks on the application of geothermal techniques in geothermal exploration. *Proceedings of Advances in European Geothermal Research, 2nd Symposium: Strasbourg*, 428-443, (1980)
- Truesdell, A.H.: Geochemical techniques in exploration (Summary of Section III). *Proceeding of the 2nd United Nations Symposium on the Development and Use of Geothermal Resources: San Francisco, CA, USA* 1, 53-79, (1976)
- Verma, M.P.: Chemical thermodynamics of silica: a critique on its geothermometer. *Geothermics* 29, 323-346, (2000)
- Verma, S.P., Santoyo E.: New improved equations for Na/K, Na/Li and SiO₂ geothermometers by outlier detection and rejection. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 79, 9-23, (1997)
- Verma, S.P.: Optimisation of the exploration and evaluation of geothermal resources. *Geothermal Energy Resources for Developing Countries*, 195-224, (2002)

Pérez-Zárate et al.

- Verma, S.P., Pandarinath, K., Santoyo, E.: SolGeo: A new computer program for solute geothermometers and its application to Mexican geothermal fields. *Geothermics* 37[6], 597-621, (2008)
- White, D.E.: Magmatic, connate, and metamorphic waters. *Geological Society of American Bulletin* 68[12], 1659-1682, (1957)
- White, A.F., Brantley, S.L.: Chemical weathering rates of silicate minerals: an overview. *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy* 31, 1-6, (1995)
- Xilai, Z., Arnasonsson, H., Yongle, L., Hanzue, Q.: Chemical equilibria of thermal waters for the application of geothermometers from the Guanzhong basin, China. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 113, 119-127, (2002)
- Yadav, S.K., Chakrapani, G.J.: Dissolution kinetics of rock-water interactions and its implications. *Current Science* 90[7], 932-937, (2006)
- Yinian, Z., Stober, I., Bucher, K.: Gneiss-water interaction and water evolution during the early stages of dissolution experiments at room temperature. *Chinese Journal of Geochemistry* 22[4], 302-312, (2003)
- Zeng, J., Bai, G., Peng, J.: Possible effects of carbonate content in source rocks on fluid composition and chemical reaction — A preliminary result of simulation. *Journal of Geochemical Exploration* 89, 450-454, (2006)



Water-Rock Interaction – Birkle & Torres-Alvarado (eds)
© 2010 Taylor & Francis Group, London, ISBN 978-0-415-60426-0

Statistical methodology to predict reaction time of water-rock experiments under quasi-steady state conditions

D. Pérez-Zárate, I.S. Torres-Alvarado & E. Santoyo

Departamento de Sistemas Energéticos, Centro de Investigación en Energía, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Temixco, Morelos, México

J. Martínez-Frías

Centro de Astrobiología (CSIC-INTA) y Unidad Asociada UVA-CSIC, Torrejón de Ardoz, Madrid, Spain

ABSTRACT: Water-rock interaction experiments have provided important results in mineral dissolution studies although the steady state conditions are rarely attained. Several physicochemical factors affect the dissolution rates of minerals in laboratory experiments. Among these factors, the reaction time plays an important role when designing costly and efficient water-rock experiments. We propose a statistical methodology to predict the reaction time needed to approach a quasi-steady state in water-rock experiments. The method was successfully applied for the cation exchange reaction in feldspars using experimental data already published (granite-water interaction at 200°C, 50 MPa, fluid/rock ratio = 2). Logarithmic regression models were used for fitting fluid composition $[\log(\text{Na}/\text{K})]$ and reaction time (t). For the most probable fluid composition under unknown steady-state conditions, the $\log(\text{Na}/\text{K})$ value inferred from Na/K geothermometers was assumed. We found that a reaction time between 3520 and 4996 hours would be required to approach the quasi-steady state in the example experiment.

1 INTRODUCTION

The estimation of equilibrium temperatures in reservoirs is a crucial task for the geothermal industry. Solute geothermometers are useful tools that use the fluid composition of thermal springs and geothermal wells to estimate the reservoir temperature. The most commonly used solute geothermometers are silica and Na/K (e.g. Verma & Santoyo 1997, Verma 2002). Cation exchange equilibrium between feldspars provides the basis for the Na/K geothermometer (e.g. Arnórsson 2000), which has shown the most consistent results when predicting reservoir temperatures (Verma et al. 2008).

The Na/K geothermometer has been widely studied, criticized, and improved since the first work of White (1957, see Verma 2002 and references therein). Recently, Díaz-González et al. (2008) proposed an improved equation of the Na/K geothermometer based on an extensive worldwide database of geothermal fluids. These authors observed that the Na/K geothermometer overestimated the temperatures in low-enthalpy geothermal systems (at $T < 150^\circ\text{C}$). This was mainly attributed to the lack of reliable data used for the calibration below $\sim 200^\circ\text{C}$. This discrepancy may be better understood with the help of

controlled water-rock interaction experiments at these temperatures.

Water-rock experiments have been carried out for the study of solute geothermometers, quantifying the dissolution rate of some rock-forming minerals, and studying the chemical evolution of the reacted fluid under controlled conditions (mainly temperature, pressure, fluid-rock ratio $[F/R]$, and composition of initial reactants). However, the amount of experiments with these specific objectives is still limited. Potter et al. (1982) studied the Na/K geothermometer reacting oligoclase and microcline with a fluid containing 100 ppm NaCl for 2100 hrs. They observed that the Na/K ratio increased with time and approached a nearly constant value for feldspar exchange. These experiments showed that long reaction times are needed to ensure formation of the expected feldspars. Similarly, Savage et al. (1992) conducted a set of experiments reacting granite with fluids similar to those circulating in a geothermal system at 60, 80, and 100°C for 400 hrs. They used solutions with two different pH values (pH = 7.0 and 8.0) observing that chemical changes were dominated by the dissolution of plagioclase, biotite, quartz, and calcite. Chemical components were removed from the rock depending on the chemical composition of input fluids.

Chemical dissolution of rock/minerals plays an important role in determining the geochemistry of natural waters. The main factors controlling dissolution rates include: (i) the dissolution kinetic mechanisms; (ii) the reactive surface area; (iii) the mineral composition; (iv) pH and temperature of dissolution; (v) the chemical affinity of dissolving solution; (vi) the crystal dislocation; (vii) hydrological parameters; (ix) the reaction time, and others (Yadav & Chakrapani 2006). Water-rock interaction experiments are usually costly, tedious, and time-consuming. Among the controlling factors, the reaction time has been identified as a key factor for designing optimized water-rock experiments. Mineral dissolution rates typically exhibit non-linear tendency curves at initial reaction times but it seems to become linear at longer times (i.e. at quasi-steady state conditions; Fig. 1). Field dissolution rates are usually slower than laboratory dissolution rates. Some possible explanations of these deviations are mainly due to: (a) differences in dissolution mechanisms between the laboratory and field; (b) lack of steady-state attainment; (c) differences in solution chemistry; (d) improper estimation of reactive surface area; and (vi) variability in temperature, among others (Yadav & Chakrapani 2006).

Experiments on mineral dissolution are theoretically performed till the attainment of steady state conditions; however, it is admitted that reaction rates decrease with time, and that a true steady-state rarely occurs. Regarding this, large discrepancies actually exist defining the reaction time needed to reach steady state conditions. In general, longer reaction times are needed for the slow-dissolving rock-forming-minerals, but no methodology has so far been proposed to predict the optimum reaction time.

We propose here a statistical methodology to estimate the required reaction time to reach quasi-steady state conditions in water-rock interaction experiments. We have selected experimental data logged from well-controlled and designed experiments carried out by Savage et al. (1993): granite-water interaction at 200°C and 50 MPa with a F/R = 2, an initial surface area of 27.7 m², and an initial solid weight of 85.21 g. Assuming that the exchange reaction of cations (given by the Na/K ratios) is one of the most representative water-rock interaction processes, we have used the experimental data reported by Savage et al. (1993), as an example, to demonstrate the capability of the proposed method to predict the optimum reaction time required to attain the quasi-steady state conditions for this specific experiment. A validation of this approach is here outlined.

2 METHODOLOGY

The resulting Na and K fluid concentrations data from Savage et al. (1993) were employed to

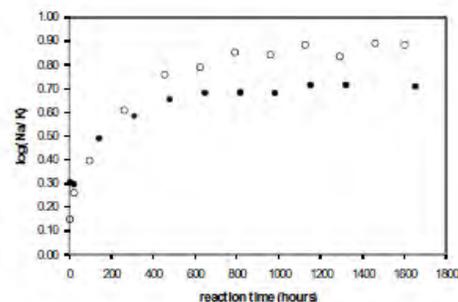


Figure 1. Kinetic behavior of the data obtained for the granite-streamwater interaction experiment (previously reported by Savage et al. 1993). Open circles correspond to a F/R = 2; whereas filled circles are related to a F/R = 10.

calculate the $\log(\text{Na}/\text{K})$ values versus the reaction time (t ; Fig. 1). We have assumed that changes in fluid composition reflect mainly feldspar dissolution, as this mineral phase represents 56% of the total rock modal composition (Savage et al. 1993).

The methodology used for the prediction of the reaction time required to reach quasi-steady state conditions is similar to that used by Verma (2009) for estimating new critical values of the Student t -test. It basically considers the transformation of the independent variable (i.e. reaction time data or x) using natural logarithms, the application of different regression models to correlate y [$\log(\text{Na}/\text{K})$] and x data, as well as the statistical evaluation of the regression models for selecting the best fitting solution. The application of this methodology to the calculation of the reaction time will be briefly explained in the following paragraphs.

Reported $\log(\text{Na}/\text{K})$ values (or dependent variable, y) along with their corresponding reaction time (t , x) built a set of data pairs (x , y). The reported reaction time values were first transformed using natural logarithms [i.e. $x = \ln(t)$]. A second logarithmic transformation of the type $x = \ln[\ln(t)]$ was calculated to investigate if this additional transformation could further improve the regression model. Ordinary linear regressions (OLR), as well as quadratic regressions (QR) were then evaluated for all data pairs, using both $\log(\text{Na}/\text{K})$ versus $\ln(t)$, and $\log(\text{Na}/\text{K})$ versus $\ln[\ln(t)]$ data. The last data point which actually denotes the longest reaction time of the water-rock experiment was excluded for evaluating the accuracy and goodness of fit for each regression model. The statistical evaluation of each regression model was carried out through the calculation of: (a) the coefficient of determination (R^2), (b) the regression total sum of squares (TSS), and (c) the evaluation of the goodness of fit (%DEV), which was calculated by Equation 1:

$$\%DEV = \frac{y_{cal} - y_{rep}}{y_{rep}} \times 100 \quad (1)$$

where y_{cal} = $\log(\text{Na/K})$ value calculated using the regression model; y_{rep} = $\log(\text{Na/K})$ value obtained from the experimental data set. The accuracy of each regression model was evaluated in terms of the proximity of R^2 to 1, the smallest TSS values, as well as the smallest %DEV. Finally, the Na/K geothermometers proposed by Díaz-González et al. (2008) and Arnórsson (2000) were used to calculate the expected $\log(\text{Na/K})$ value at the fixed experimental temperature. Such an assumption considers this value as the theoretical Na/K ratio that would be obtained under quasi-steady state conditions for the cation exchange reaction. The Na/K geothermometers proposed by Díaz-González et al. (2008) and Arnórsson (2000) are respectively given by following equations:

$$T(^{\circ}\text{C}) = \frac{883(\pm 15)}{\log\left(\frac{Na}{K}\right) + 0.894(\pm 0.032)} - 273.15 \quad (2)$$

where T is temperature in $^{\circ}\text{C}$ (ranging from 100 to 350°C) and Na and K concentrations are in ppm;

$$\begin{aligned} T(^{\circ}\text{C}) = & 733.6 - 770.551 \left[\log\left(\frac{[Na]}{[K]}\right) \right] \\ & + 378.189 \left[\log\left(\frac{[Na]}{[K]}\right) \right]^2 \\ & - 95.753 \left[\log\left(\frac{[Na]}{[K]}\right) \right]^3 \\ & + 9.544 \left[\log\left(\frac{[Na]}{[K]}\right) \right]^4 \end{aligned} \quad (3)$$

where T is temperature in $^{\circ}\text{C}$ (ranging from 0 to 350°C) and Na and K concentrations are in mol/l.

Assuming the equilibrium condition of the Na/K geothermometer which was originally used for their derivation, the application of the theoretical $\log(\text{Na/K})$ value for the best regression model (obtained from the experimental data) allowed us to estimate the reaction times (a and b , Fig. 2) necessary to reach the quasi-steady state of the water-rock experiment.

3 RESULTS AND DISCUSSION

Table 1 presents the optimum regression models together with the statistical parameters calculated for model comparison. As a first approach,

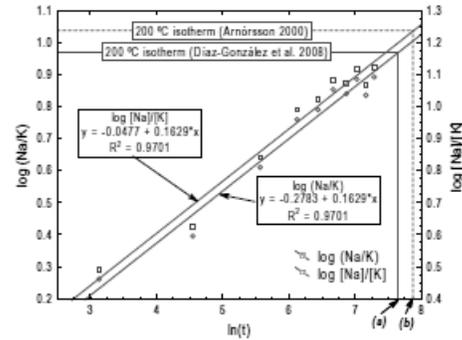


Figure 2. Prediction of the reaction times in the water-rock experiment using the proposed methodology and the original data reported by Savage et al. (1993), considering the experiment with $F/R = 2$. Fluid concentrations are expressed as $\log(\text{Na/K})$ using different concentration units, according to each geothermometer. Inclined straight lines represent the OLR calculated from data sets. Horizontal continuous line indicates the $\log(\text{Na/K}) = 0.97$ (estimated at 200°C with geothermometer in Eq. 2); whereas horizontal dashed line represents $\log[Na]/[K] = 1.238$ (estimated at 200°C with geothermometer in Eq. 3). Vertical lines indicates the $\ln(t)$ values predicted with each OLR model: (a) $\ln(t) = 7.65$ or 2101 h; and (b) $\ln(t) = 7.89$ or 2670 h.

Figure 2 shows the application of the OLR model for the calculation of the reaction time under quasi-steady state conditions. As expected, the first logarithmic transformation [$x = \ln(t)$] provides a linear tendency between $\log(\text{Na/K})$ values and experimental reaction times (Fig. 2). Table 1 also shows similarities among the other regression models. TSS values range from 0.4366 to 0.4396, with the lowest TSS corresponding to the OLR model [using the $x = \ln(t)$] transformation for both geothermometers. On the other hand, R^2 reveals statistically significant correlations for all 8 regression models, with values between 0.949 and 0.974. The best coefficient of determination corresponds to the QR model using the double logarithmic transformation, $x = \ln[\ln(t)]$, for both geothermometers ($R^2 = 0.974$).

The parameter used for evaluation of goodness of fit was the best statistical tool to analyze the performance of the regression models. %DEV values range between 0.73 and 5.87 (Table 1), showing the lowest values when considering the geothermometer proposed by Arnórsson (2000). The reaction time necessary to reach the quasi-steady state can be estimated using all 8 computed regression models, showing reaction times between 1998 and 4996 hours (Table 1). Considering the strong similarities among TSS and R^2 values obtained for all 8 regression models, %DEV allows the selection of the best regression model. The OLR using

Table 1. Regression analysis used to estimate the reaction time necessary to reach the quasi-steady state (t_{sq}). t_{sq} was calculated considering $\log(\text{Na}/\text{K}) = 0.97$, which is the Na/K concentration at 200°C, considering the Na/K geothermometer proposed by Díaz-González et al. (2008), and $\log[\text{Na}]/[\text{K}] = 1.238$ at 200°C considering the Na/K geothermometer proposed by Arnórsson (2000). Original data from Savage et al. (1993), considering the experiment with $F/R = 2$. Results were intentionally reported with 2 to 4 decimal digits in order to show differences among regression models.

Regression model	TSS	R ²	%DEV	t_{sq} (hrs)
<i>Díaz-González et al. (2008)</i>				
1st transformation: $x = \ln(t)$				
$y = -0.2783 + 0.1629x$	0.4366	0.970	4.99	2101
$y = -0.2251 + 0.1412x + 0.0021x^2$	0.4396	0.970	5.83	1998
2nd transformation: $x = \ln[\ln(t)]$				
$y = -0.7246 + 0.8086x$	0.4372	0.949	1.32	3520
$y = 0.5942 - 0.9321x + 0.5508x^2$	0.4367	0.974	5.87	2027
<i>Arnórsson (2000)</i>				
1st transformation: $x = \ln(t)$				
$y = -0.0477 + 0.1629x$	0.4366	0.970	3.62	2670
$y = 0.005 + 0.1412x + 0.0021x^2$	0.4396	0.970	4.30	2490
2nd transformation: $x = \ln[\ln(t)]$				
$y = -0.4940 + 0.8086x$	0.4369	0.949	0.73	4996
$y = 0.8248 - 0.9321x + 0.5508x^2$	0.4367	0.974	4.32	2488

the double logarithmic transformation shows the lowest %DEV for both geothermometers. This consistent results show the applicability of the proposed methodology. Furthermore, comparing the %DEV values calculated for each geothermometer, the double logarithmic transformation using the geothermometer proposed by Arnórsson (2000) provides the lowest %DEV (Table 1).

Based on this, we estimate that the optimum reaction time required to approach the quasi-steady state at 200°C, for this particular experimental conditions, seems to be between 3520 and 4996 hours (4.8 and 6.9 months, respectively). This time estimate is supported by previous studies reporting that chemical equilibrium between rocks and geothermal fluids might be reached in months to few years at temperatures above -180°C (e.g. Potter et al. 1982; Giggenbach 1988, Arnórsson 2000).

4 CONCLUSIONS

A statistical methodology based on the logarithmic transformation was successfully used for the prediction of the reaction time of water-rock experiments. A combination of regression models between fluid chemical composition [$\log(\text{Na}/\text{K})$] and reaction time (t), along with the theoretical $\log(\text{Na}/\text{K})$ value for the experimental temperature (calculated with two appropriate Na/K geothermometers), allows the calculation of the reaction time under quasi-steady state

conditions. As an application example, for an experiment of granite-streamwater interaction at 200°C, 50 MPa, and $F/R = 2$, the particular reaction time needed to approach the quasi-steady state conditions seems to be between 3520 and 4996 hours.

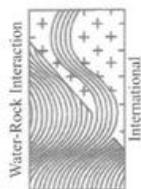
ACKNOWLEDGEMENTS

This work was financially supported by PAPIIT-UNAM (grant IN-108408) and CONACyT. We thank S. Arnórsson and O. García for their suggestions to improve this paper.

REFERENCES

- Arnórsson, S. 2000. The quartz- and Na/K geothermometers: I. New thermodynamic calibration. *Proceedings of the World Geothermal Congress, Kyushu-Tohoku, Japan*: 929-934.
- Díaz-González, L., Santoyo, E. & Reyes-Reyes, J. 2008. Tres nuevos geotermómetros mejorados de Na/K usando herramientas computacionales y geoquímicas: Aplicación a la predicción de temperaturas de sistemas geotérmicos. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* 25(3): 465-482.
- Giggenbach, W.F. 1988. Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geothermometers. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52: 2749-2765.
- Potter, J., Dibble, W., Parks, G. & Nur, A. 1982. Improvements in geothermometry. *Report DOE/ID/12147-T1-Rev, DE83 012181*, Stanford University.

- Savage, D., Bateman, K. & Richards, H.G. 1992. Granite-water interactions in a flow-through experimental system with applications to the hot dry rock geothermal system at Rosemanowes, Cornwall, U.K. *Applied Geochemistry* 7: 223–241.
- Savage, D., Bateman, K., Milodowski, A.E. & Hughes, C.R. 1993. An experimental evaluation of reaction of granite with streamwater, seawater and NaCl solutions at 200°C. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 57: 167–191.
- Verma, S.P. & Santoyo, E. 1997. New improved equations for Na/K, Na/Li and SiO₂ geothermometers by outlier detection and rejection. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 79: 9–23.
- Verma, S.P. 2002. Optimisation of the exploration and evaluation of geothermal resources. In Chandrasekharam, D. & Bundschuh, J. (eds), *Geothermal Energy Resources for Developing Countries*: 195–224. Rotterdam: Balkema.
- Verma, S.P. 2009. Evaluation of polynomial regression models for the Student t and Fisher F critical values: The best interpolation equations from double and triple natural logarithm transformation of degrees of freedom up to 1000, and their applications to quality control in science and engineering. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* 26(1): 79–92.
- Verma, S.P., Pandarinath, K. & Santoyo, E. 2008. Sol-Geo: A new computer program for solute geothermometers and its application to Mexican geothermal fields. *Geothermics* 37(6): 597–621.
- White, D.E. 1957. Magmatic, connate, and metamorphic waters. *Geological Society of American Bulletin* 68(12): 1659–1682.
- Yadav, S.K. & Chakrapani, G.J. 2006. Dissolution kinetics of rock-water interactions and its implications. *Current Science* 90(7): 932–937.



The Water Rock Interaction Working Group of the International Association of Geochemistry and Cosmochemistry.

Otorga la presente

Second award for a student poster presentation

a: **Daniel Pérez Zárate**

En el XIII congreso de Water Rock Interaction, celebrado en la ciudad de Guanajuato, 16-20 de agosto del 2010.

Thomas Kretzschmar
General Secretary WRI13

Halldór Ármannsson
Chairman WRI Working Group

Russell Harmon
President IAGC



Turkish Journal of Earth Sciences (Turkish J. Earth Sci.), Vol. 21, 2012, pp. 127–143. Copyright © TÜBİTAK
doi:10.3906/yer-1103-8 First published online 01 August 2011



Stable Isotope Composition of Hydrothermally Altered Rocks and Hydrothermal Minerals at the Los Azufres Geothermal Field, Mexico

IGNACIO S. TORRES-ALVARADO¹, MUHARREM SATIR²,
DANIEL PÉREZ-ZÁRATE¹ & PETER BIRKLE³

¹ Departamento de Sistemas Energéticos, Centro de Investigación en Energía, Universidad Nacional Autónoma de México (E-mail: ita@cie.unam.mx)

² Isotopen Geochemie, Universität Tübingen Wilhelmstr. 56, 72076 Tübingen, Germany

³ Gerencia de Geotermia, Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE), Reforma 113, Col. Palmira, Cuernavaca, Morelos, 62490 Mexico

Received 25 March 2011; revised typescript received 13 July 2011; accepted 01 August 2011

Abstract: The Los Azufres geothermal field is the second most important geothermal field for electricity production in Mexico, with a total installed capacity of 188 MW. Hydrothermal alteration studies have been an important tool for geothermal exploration and development of the field, but little attention has been given to the geochemical and isotopic characterization of hydrothermal minerals. $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, and $\delta^{13}\text{C}$ systematics at Los Azufres geothermal field were investigated using whole rock samples, as well as hydrothermal minerals separates, obtained from different depths in the wells Az-26 and Az-52. Most $\delta^{18}\text{O}$ values reproduce well the present in-situ field temperatures and isotopic composition of geothermal fluids or local meteoric water. Temperature seems to be the most important factor controlling the oxygen isotope composition of reservoir rocks. A vertical correlation with decreasing $\delta^{18}\text{O}$ values and increasing temperature is given for both well profiles. Most analyzed calcites have isotope ratios close to or in isotopic equilibrium with present geothermal or meteoric water at in-situ temperatures. A good correlation between lower calcite $\delta^{18}\text{O}$ values and high W/R ratios indicate that oxygen isotopic composition of calcite might constitute a tool for identifying areas of high permeability in the geothermal system of Los Azufres. In contrast, the disequilibrium for some quartz samples suggests the presence of reservoir fluids significantly enriched in ^{18}O ($\delta^{18}\text{O}$ values about 8‰ higher than those of present geothermal fluids) at the time of quartz deposition.

Key Words: hydrothermal alteration, hydrothermal minerals, oxygen, hydrogen and carbon stable isotopes, geothermal systems, Los Azufres

Los Azufres Jeotermal Alanında (Meksika) Hidrotermal Alterasyona Uğramış Kayaç ve Minerallerin Kararlı İzotop Bileşimleri

Özet: Meksika elektrik üretimi için ikinci en önemli jeotermal bölge olan Los Azufres jeotermal alanı toplam 188 MW kurulu güce sahiptir. Hidrotermal alterasyon çalışmaları jeotermal araştırma ve jeotermal alanın geliştirilmesi için önemli bir araç olmasına karşın hidrotermal minerallerin jeokimyasal ve izotopik karakterizasyonu daha az dikkat çekmiştir. Los Azufres jeotermal alanındaki $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ ve $\delta^{13}\text{C}$ sistematiği Az-26 ve Az-52 kuyularının farklı derinliklerden elde edilen tüm kaya örneklerinin yanı sıra hidrotermal mineraller kullanılarak incelenmiştir. En $\delta^{18}\text{O}$ değerleri jeotermal akışkanların ya da yerel meteorik suların yerindeki mevcut sıcaklıkları ve izotopik bileşimlerini iyi yansıtmaktadır. Sıcaklık, rezervuar kayaçlardaki oksijen izotop bileşimini kontrol eden en önemli faktör olarak görülmektedir. Azalar $\delta^{18}\text{O}$ değerleri ve artan sıcaklık ile dikey bir ilişkinin varlığı her iki iyi profiller içinde verilmiştir. Analiz edilen kalsitler büyük bir bölümü mevcut jeotermal veya meteor suların yerindeki sıcaklıkları ile izotopik dengede veya dengesi yakın izotop oranlarına sahiptirler. Düşük kalsit $\delta^{18}\text{O}$ değerleri ve yüksek W/R oranları arasındaki iyi korelasyon kalsit oksijen izotopik bileşimlerinin Los Azufres jeotermal sisteminde yüksek geçirgenliği olan alanları tanımlamak için kullanılabilir bir parametre olabileceğine işaret etmektedir. Buna karşılık, bazı kuvars örneklerindeki dengestlilik kuvars oluşumu sırasında rezervuar akışkanlarının ^{18}O değerlerinin önemli ölçüde zenginleştiğine ($\delta^{18}\text{O}$ değerleri mevcut jeotermal akışkanlara göre %8 daha fazladır) işaret eder.

Anahtar Sözcükler: hidrotermal alterasyon, hidrotermal mineraller, duraylı izotoplar, oksijen, hidrojen, karbon jeotermal sistemler, Los Azufres



ISOTOPIC COMPOSITION OF THE HYDROTHERMAL ALTERATION AT LOS AZUFRES, MEXICO

Introduction

The Los Azufres geothermal field is located in central Mexico, approximately 200 km northwest of Mexico City. It is one of a number of Pleistocene silicic volcanic centres with active geothermal systems that lie in the Mexican Volcanic Belt (MVB, Figure 1). This belt extends from the Gulf of Mexico to the Pacific Coast, and comprises Late Tertiary to Quaternary volcanics represented by cinder cones, domes, calderas and stratovolcanoes, along a nearly East–West axis (Aguilar y Vargas & Verma 1987). Los Azufres has been intensively investigated and developed since 1970. Nearly 70 wells have been drilled, and with a production of 188 MW, it represents the second most important geothermal field in Mexico (Gutiérrez-Negrín *et al.* 2010).

Hydrothermal minerals in geothermal systems are an important tool to study the structure of a geothermal reservoir, as well as the physico-chemical and hydrogeological conditions prevailing in it (e.g., Giggenbach 1981; Arnórsson *et al.* 1983). Although mineralogical studies of the hydrothermal alteration in active geothermal fields have been performed during the last 30 years, more detailed mineralogical investigations, particularly those designed to determine the chemical composition of hydrothermal minerals using modern analytical techniques, are still needed (Browne 1998). Studies of hydrothermal alteration at Los Azufres have been carried out by several authors (e.g., Cathelineau *et al.* 1985; Robles Camacho *et al.* 1987; Cathelineau & Izquierdo 1988; González Partida & Nieva Gómez 1989; Torres-Alvarado 2002). These studies have shown that partial to complete hydrothermal metamorphism, with mineral parageneses from greenschist to amphibolite facies, has occurred (Cathelineau *et al.* 1991). However, stable isotope studies on meteoric and geothermal fluids from the field (Giggenbach & Quijano 1981; Ramírez Domínguez *et al.* 1988; Tabaco Chimal 1990; Birkle *et al.* 2001) indicate that, on average, the $\delta^{18}\text{O}$ values of present day meteoric and geothermal waters are $\approx -9\text{‰} \pm 1\text{‰}$ and $\approx -4\text{‰} \pm 2\text{‰}$, respectively. Stable isotope (O, H, C) systematics of altered rocks and authigenic minerals, in contrast, have received little attention. The objectives of the present study were: (1) to characterize the isotopic composition (O, H, C)

of altered rocks and hydrothermal minerals from the Los Azufres geothermal field; (2) to obtain a better understanding of the water/rock interaction processes occurring in the field, and (3) to use isotopic tools to investigate the state of equilibrium between water and minerals in the active hydrothermal system from Los Azufres.

Geological and Hydrogeochemical Setting*Geological Framework*

Los Azufres is one of several Pleistocene silicic volcanic centres with active geothermal systems in the Mexican Volcanic Belt (MVB, Aguilar y Vargas & Verma 1987). It is located approximately 200 km northwest of Mexico City (Figure 1).

The volcanic rocks at Los Azufres have been described, among others, by Dobson & Mahood (1985), Razo Montiel *et al.* (1989), Cathelineau *et al.* (1991), Pradal & Robin (1994), and Campos-Enriquez & Garduño-Monroy (1995). Geologically, this field is distinguished by extensive Neogene volcanic activity, dominated by basaltic and andesitic lavas (Figure 1), which unconformably overlie metamorphic and sedimentary rocks of Late Mesozoic to Oligocene age. The nearest exposures of the prevolcanic basement lie about 35 km southwest of Los Azufres and consist of gently folded shales, sandstones, and conglomerates. The oldest volcanic activity reported in this area began at 18 Ma with andesite flows (Dobson & Mahood 1985). The local basement for Los Azufres is formed by a phenocryst-poor, microlithic andesite, interstratified with pyroclastic rocks of andesitic to basaltic composition, basaltic lava flows, and subordinate dacites. This 2700-m-thick unit has been dated by K/Ar between 18 and 1 Ma (Dobson & Mahood 1985). This massive unit constitutes the main aquifer, through which the geothermal fluids flow mainly using fractures and faults (Birkle *et al.* 2001). These fluids locally reach the surface as thermal springs and fumaroles (Figure 1).

Silicic volcanism began shortly after eruption of the last andesites, forming a sequence up to 1000 m thick of rhyodacites, rhyolites, and dacites with ages between 1.0 and 0.15 Ma (Figure 1; Dobson & Mahood 1985). They typically build domes and short

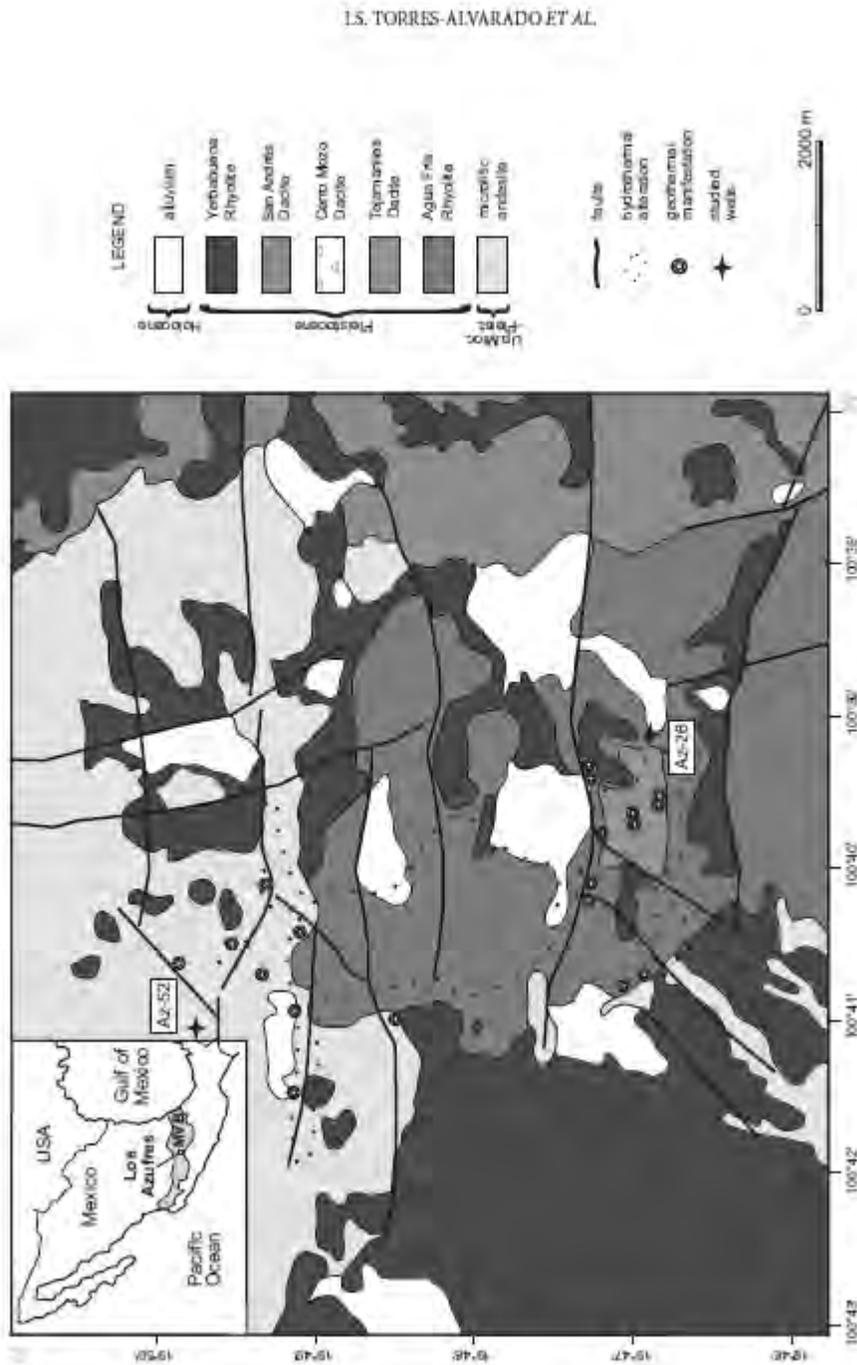


Figure 1. Geological map of the Los Azufres geothermal field (modified after Razo-Montiel *et al.*, 1998). The geothermal well studied in this work and the principal fault systems are shown. MVD: Mexican Volcanic Belt.

ISOTOPIC COMPOSITION OF THE HYDROTHERMAL ALTERATION AT LOS AZUFRES, MEXICO

lava flows with glassy structures. Advanced alteration, as shown by strong kaolinization and silification, can be observed close to hydrothermal manifestations.

Three different fault systems, which confer secondary permeability to the geological units, can be distinguished in the field (Garduño Monroy 1988; Campos-Enriquez & Garduño-Monroy 1995): NE-SW, E-W and N-S. The E-W system is considered to dominate geothermal fluid circulation. Geothermal manifestations (fumaroles, solfataras, and mudpits), geophysical anomalies and important energy production zones are related to this fault system.

For this work, drill cuttings and cores from different depths of the wells Az-26 and Az-52 were selected (Figure 1). The well Az-26 (1241 m in depth) includes the whole volcanic sequence, presenting an interstratification of rhyolites and dacites (called here felsic rocks) through the upper 500 m of the drilling column, which overlie andesites that extend to the bottom. The well Az-52 (1936 m in depth), though almost completely drilled through andesites (called here mafic rocks), shows a wider range of hydrothermal alteration as well as complex hydrothermal paragenesis (Torres-Alvarado 2002).

Hydrogeochemical Framework

Geothermal fluids in Los Azufres are sodium chloride-rich waters with high CO_2 contents, and pH around 7.5 (Nieva *et al.* 1987; Birkle *et al.* 2001). The Cl content varies between 2000 and 4000 mg/kg. Fluids from Los Azufres show elevated B (≈ 300 mg/kg) as well as low Ca concentrations (≈ 14 mg/kg), compared to other geothermal fluids worldwide (Nicholson 1993). The gas phase composition is relatively homogeneous, with CO_2 up to 90% of the total gas phase and subordinate H_2S , N_2 , and NH_3 (Santoyo *et al.* 1991). Reservoir temperatures range up to 320°C, but 240 to 280°C are commonly observed in the field. An approach to full equilibrium conditions for chemical reactions between volcanic host rocks and geothermal fluids is indicated by the location of most well fluids along the full equilibrium line in the Na-K-Mg classification diagram (Giggenbach 1988; Torres-Alvarado 2002).

In contrast to the relatively homogeneous chemical composition of deep geothermal fluids,

thermal and cold springs in the Los Azufres area show significant chemical differences. Based on the chemical composition of thermal springs ($T = 30\text{--}89^\circ\text{C}$), Ramírez Domínguez *et al.* (1988) recognized four different chemical groups: SO_4^- , Cl^- , and HCO_3^- -rich springs, along with a mixed group. All spring samples are classified as immature waters on the Na-K-Mg triangle (Giggenbach 1988), indicating their shallow origin. However, Cl-type spring waters may represent a mixture between deep geothermal fluids and shallower waters (Ramírez Domínguez *et al.* 1988).

The stable isotopic (O and H) composition of springs and geothermal fluids show significant discrepancies as well (Figure 2). Cold springs, HCO_3^- -rich springs, and most mixed thermal waters show $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios between -8 and -10‰ and $\delta^2\text{H}$ values from -60 to -72‰ close to the local meteoric line, demonstrating their meteoric origin (Figure 2; Ramírez Domínguez *et al.* 1988). However, geothermal fluids show a tendency towards higher $\delta^{18}\text{O}$ values (-2 to -6‰), but with D/H ratios similar to local meteoric waters (-61 to -67‰). This positive ^{18}O -shift trend towards heavier oxygen isotopic ratios has been observed in many geothermal systems, interpreted as the result of isotopic exchange at high temperature between fluids and primary rock minerals enriched in ^{18}O (e.g., Gerardo-Abaya *et al.* 2000). The isotopic composition of SO_4^- -rich waters shows higher $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ values (Figure 2). SO_4^- -rich springs with higher $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ values are interpreted as a mixture of shallow meteoric water with H_2S enriched geothermal gases, along with evaporation, as these springs present highest temperatures (up to 89°C ; Ramírez Domínguez *et al.* 1988).

More recently, Birkle *et al.* (2001) proposed a different spring classification based on stable isotopes (O, H) and tritium. They distinguished four different spring water types (Figure 2): Type A: high mineralized (Cl, B, and F) spring waters with high δD (-24 to -34‰) and $\delta^{18}\text{O}$ (3.4 to 5.6‰) values, indicating the direct exposure of geothermal fluid on the surface. Type B: spring waters with missing ^3H (0 T.U.), quite high δD (-24 to -39‰) and $\delta^{18}\text{O}$ values (-1.7 to 5.4‰), along with low Cl-concentrations (16–29 mg/l) and enrichment in SO_4^- (640–660

I.S. TORRES-ALVARADO ET AL.

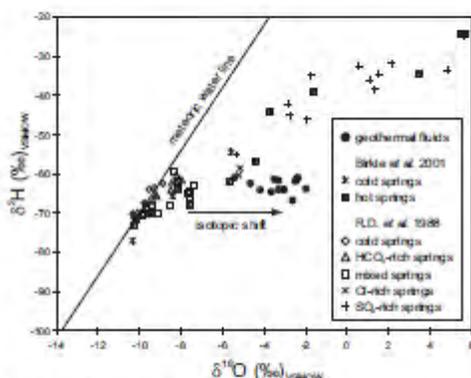


Figure 2. Oxygen and hydrogen isotopic composition of geothermal fluids and some spring waters from the area of Los Azufres. Data for spring waters are from Ramírez Domínguez *et al.* (1988) and Birkle *et al.* (2001). The isotopic composition of geothermal fluids was taken from Ramírez Domínguez *et al.* (1988).

mg/l), reflecting the mixing of geothermal H_2S -rich gases with shallow groundwater. Type C: waters characterized by elevated 3H values (5.1–8.3 T.U.), low mineralization rate, and the deviation of the δD (–57 to –62‰) and $\delta^{18}O$ (–4.5 to –5.8‰) values from the meteoric water composition, indicating the heating of a shallow aquifer (residence time of more than 10 years) by ascending vapour. Type D: hot springs with $\delta^{18}O$ and δD composition close to the meteoric water line and 3H values close to the recent atmospheric composition (3.5–6.0 T.U.), indicating recent, heated meteoric water. The isotopic composition of spring waters and geothermal fluids might be explained by mixing between a meteoric and magmatic component, along with evaporation, which may account for most $\delta^{18}O$ - and δ^2H -enriched samples (Birkle *et al.* 2001).

Important regional physicochemical differences have been found between the northern and the southern part of Los Azufres. In the northern part (Maritaro zone) geothermal fluids contain a mixture of gases and liquid, with temperatures around 300 to 320°C. In the southern part (Tejamaniles zone), the gas phase generally dominates over the liquid phase, and temperatures are lower than in the north (260–280°C). Regional elevation, permeability, and pressure differences, as well as different boiling rates may account for this zoning (Nieva *et al.* 1987).

Hydrothermal Alteration

Studies of hydrothermal alteration at the Los Azufres geothermal system have been carried out, among others, by Cathelineau *et al.* (1985), González Partida & Barragán (1989), Torres-Alvarado & Satir (1998), and Torres-Alvarado (2002). These studies showed that partial to complete hydrothermal alteration has affected the primary geochemical composition of most host rocks, producing dominantly propylitic mineral assemblages at higher temperatures (deeper zones) and important argillization within lower temperature zones and at the surface.

Systematic mineralogical changes occur with increasing temperature and pressure (increasing depth). The most important alteration assemblages with increasing depth are argillization/silicification, zeolite/calcite formation, sericitization/chloritization, and chloritization/epidotization. Mafic rocks show an alteration succession, directly related to the crystallization temperature of the primary mineral (Torres-Alvarado 2002). Olivine alters rapidly, followed by augite, hornblende, and biotite. These minerals are commonly altered to antigorite, chlorite, calcite, hematite, quartz, and to a lesser extent, amphibole (tremolite). Plagioclase alteration can be divided into three different types, depending on the temperature. The first alteration products are fine-grained phyllosilicates (sericite, muscovite, clay minerals, and chlorite), followed by carbonates. At higher temperatures (> 180°C), plagioclase is preferably altered to zeolite and epidote. Vesicles and fractures are filled mainly by chlorite, quartz, chalcedony, and amorphous silica, as well as calcite and epidote. Zeolites (stilbite, heulandite, laumontite, and wairakite), hematite, pyrite, and sericite can also be observed replacing the primary matrix. Amphiboles, prehnite, and garnet are sporadically present, indicating temperatures > 250°C.

Samples and Analytical Procedures

In the present study, 43 whole rock samples (Table 1) and 44 hydrothermal mineral separates from different depths of wells Az-26 and Az-52 (calcite, quartz, epidote, and chlorite; Tables 2 & 3) were analyzed for their stable isotope (O, H, C) composition. The studied minerals were mainly present as fracture- or

ISOTOPIC COMPOSITION OF THE HYDROTHERMAL ALTERATION AT LOS AZUFRES, MEXICO

Table 1. O and H-isotope data for hydrothermally altered rocks from the Los Azufres geothermal reservoir, Mexico. Sample name indicates the well number followed by the approximate depth in meters from which the sample was recovered.

Sample	Rock type	SiO _{2(an)} (wt%)	T (°C)	Alteration (%)	LOI (wt%)	δ ¹⁸ O (‰) _{VSMOW}	W/R _{total}	W/R _{spn}	δ ² H (‰) _{VSMOW}
26-20	R	75.71	38	0	2.02	9.8*	0.13	0.12	-
26-60	D	67.45	38	0	5.54	10.5	0.28	0.25	-77
26-120	R	73.13	38	11	0.89	9.2*	0.03	0.03	-140
26-220	R	75.18	38	10	1.20	8.9	-	-	-122
26-280	R	75.98	38	10	1.72	9.2*	0.04	0.03	-127
26-340	R	74.80	38	15	0.45	8.5*	-	-	-136
26-380	R	77.02	38	15	4.50	16.7	-	-	-
26-440	R	76.56	52	31	2.13	15.1*	-	-	-76
26-480	R	78.01	58	15	1.58	12.1	9.30	2.33	-77
26-540	D	64.00	78	33	4.74	10.5*	-	-	-79
26-620	BA	53.79	90	22	4.52	7.6*	0.22	0.20	-93
26-700	D	63.29	110	34	5.17	9.0	-	-	-92
26-740	D	63.00	132	78	4.44	5.4	0.88	0.63	-94
26-780	D	63.23	140	66	5.37	6.3	0.38	0.32	-
26-800	D	63.05	132	73	6.83	4.2	2.13	1.14	-72
26-840	D	63.07	140	73	6.13	5.9	0.51	0.41	-88
26-940	A	59.48	150	75	9.03	6.7	0.23	0.20	-90
26-1000	D	68.07	177	80	5.38	7.7	0.03	0.03	-88
26-1080	D	65.34	180	73	5.32	5.6	0.38	0.32	-
26-1160	BA	55.88	180	58	6.06	4.7	0.63	0.49	-92
52-60	A	62.07	60	30	1.31	9.9	-	-	-
52-100	A	62.57	77	40	2.08	10.6	-	-	-112
52-220	A	62.24	135	15	2.44	9.7	-	-	-120
52-300	BA	56.10	135	25	3.96	6.6	0.33	0.28	-
52-380	BA	54.95	175	25	4.47	4.9	0.60	0.47	-
52-420	A	62.87	182	30	4.02	4.5	0.67	0.51	-111
52-520	D	69.48	197	50	1.68	6.2*	0.44	0.36	-
52-600	R	70.87	208	60	1.23	5.1	0.68	0.52	-103
52-720	A	60.13	210	25	2.89	4.4	0.91	0.65	-92
52-820	A	58.81	214	25	4.07	4.0	0.64	0.50	-
52-940	A	61.37	220	35	3.32	4.7	0.47	0.38	-111
52-1120	A	62.77	226	20	3.08	5.1	0.38	0.32	-
52-1180	A	62.03	230	30	2.20	3.2	0.81	0.59	-91
52-1220	A	62.53	232	15	2.33	2.9	0.87	0.63	-
52-1320	TA, ben	61.27	238	30	1.58	3.5	0.68	0.52	-99
52-1400	A	61.14	240	35	2.55	2.3	1.03	0.71	-
52-1480	A	62.68	242	10	2.11	5.3	0.32	0.28	-88
52-1600	D	63.39	247	30	1.90	3.2	0.73	0.55	-
52-1640	TA, ben	61.35	250	35	2.08	2.2	1.02	0.70	-
52-1680	D	64.79	253	20	2.18	2.7	0.84	0.61	-94
52-1780	A	62.91	258	30	2.02	6.6	0.14	0.13	-
52-1860	A	62.83	260	30	2.11	4.5	0.41	0.35	-95
52-1920	A	62.90	260	20	1.78	4.5	0.42	0.35	-

SiO_{2(an)} concentrations are from Torres-Alvarado & Satir (1998), adjusted to a 100% anhydrous basis. Rock types are named after the TAS classification (total alkalis vs silica; Le Bas *et al.* 1986) calculated using the SINCLAS computer program (Verma *et al.* 2002). A- andesite; BA- basaltic andesite; D- dacite; R- rhyolite; TA, ben- trachyandesite, benmorette. T- in-situ measured temperature. Alteration is the amount of secondary minerals expressed as a percentage of the total area observed under a petrographical microscope. LOI = loss on ignition, after Torres-Alvarado & Satir (1998). Data marked with an asterisk (*) were taken from Verma *et al.* (2005). W/R ratios are intentionally reported with two digits for comparison purposes. See text for explanation related to the W/R ratios calculations.

I.S. TORRES-ALVARADO ET AL.

vesicle-fills and, in some cases, as complete fragments from drill cuttings. Minerals were separated by mechanical methods, heavy fluids, and finally by hand picking.

Oxygen isotope analyses for whole rock and silicate samples were carried out by reacting samples with BrF_3 in externally heated nickel reaction vessels (Clayton & Mayeda 1963), and converting O_2 to CO_2 gas by reaction with heated carbon rods. Whole rock samples for H isotope analyses were prepared following the methodology proposed by Venneman & O'Neil (1993). For this, rock samples were heated in a vacuum at 150°C for 4 hours, and then fused to drive off water, which was sealed in a quartz tube with Zn metal. H_2 gas generated during sample fusion was converted to H_2O by reaction with hot CuO, and total water was reacted with Zn for 10 minutes at 500°C to generate hydrogen gas for mass spectrometric analysis. Oxygen and carbon isotope analyses of calcite were obtained by the standard phosphoric acid method (McCrea 1950).

O, H, and C isotope ratios were measured using a Finnigan MAT 252 mass spectrometer at the Laboratory for Isotope Geochemistry of the University of Tübingen, Germany. A mean $\delta^{18}\text{O}$ value of 9.6‰ (± 0.2 , 1s) was measured for the NBS28 quartz standard, compared to the reported standard value of 9.58‰ . Uncertainties for $\delta^{13}\text{C}$ were better than $\pm 0.2\text{‰}$ (1s). Absolute reproducibility for whole rock δD values was generally about $\pm 2\text{‰}$ (1s).

Isotope ratios are reported in the notation (Tables 1 to 3), where $\delta = [(R_{\text{sample}}/R_{\text{standard}}) - 1] \times 1000$, and R represents the isotopic ratios $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ or $^2\text{H}/^1\text{H}$. Oxygen and hydrogen isotope ratios are reported relative to VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water). Carbon isotope ratios are reported relative to PDB (Peedee belemnite) standard.

In-situ temperatures for each sample (Tables 1 to 3) were obtained from Az-26 and Az-52 drilling reports (Rodríguez Salazar & Garfias 1981; Huitrón Esquivel *et al.* 1987), derived by linear vertical interpolation of geophysical measurements obtained two months after drilling. Although the temperatures are considered to be accurate within $\pm 10^\circ\text{C}$, the time interval between drilling and temperature measurement could be insufficient for achieving thermal stability.

Results and Discussion

The $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$, and $\delta^2\text{H}$ values obtained for whole rock samples and hydrothermal minerals are reported in Tables 1 to 3, along with in-situ temperatures for each sample.

Whole Rock Samples

The analyzed whole rock samples showed differing extents of hydrothermal alteration, with a variable degree of hydrothermal alteration relative to primary minerals (quantified using petrographical techniques) from 0 to 80% (Table 1). Figure 3a shows the relation between the volumetric amount of hydrothermal minerals and the oxygen isotopic composition of altered whole rock samples. For comparison, loss on ignition (LOI, wt%) is also presented in Table 1 and Figure 3b, considering that water content in an altered rock might be correlated to the alteration degree, as hydrothermal minerals such as clays and micas contain water molecules in their atomic structure. Unexpectedly, there is no clear relation between the amount of alteration or LOI and the $\delta^{18}\text{O}$ values obtained for altered rock samples from the Los Azufres geothermal field. Only in some samples from well Az-26 does there seem to be a negative tendency between $\delta^{18}\text{O}$ values and the amount of alteration or LOI, although these data show significant dispersion. The lack of correlation between $\delta^{18}\text{O}$ values and the amount of alteration or LOI may indicate that the hydrothermal alteration of the rocks does not completely account for the final oxygen isotopic composition of altered rocks at Los Azufres.

The relation between depth (and consequently in-situ temperatures) and the $\delta^{18}\text{O}$ values analyzed for whole rock samples from wells Az-26 and Az-52 is given in Figure 4. The $\delta^{18}\text{O}$ values for rock samples range from $+2.2\text{‰}$ to $+16.7\text{‰}$ (Table 1). For well Az-52 (Figure 4, right), a slight depletion of $\delta^{18}\text{O}$ values from the surface to a depth of 500 m is followed by a relatively homogenous distribution of $\delta^{18}\text{O}$ values of reservoir rocks, showing a continuous correlation with temperature. However, isotopic and hydrothermal trends allow three reservoir zones for the Az-26 well to be distinguished (Figure 4, left):

ISOTOPIC COMPOSITION OF THE HYDROTHERMAL ALTERATION AT LOS AZUFRES, MEXICO

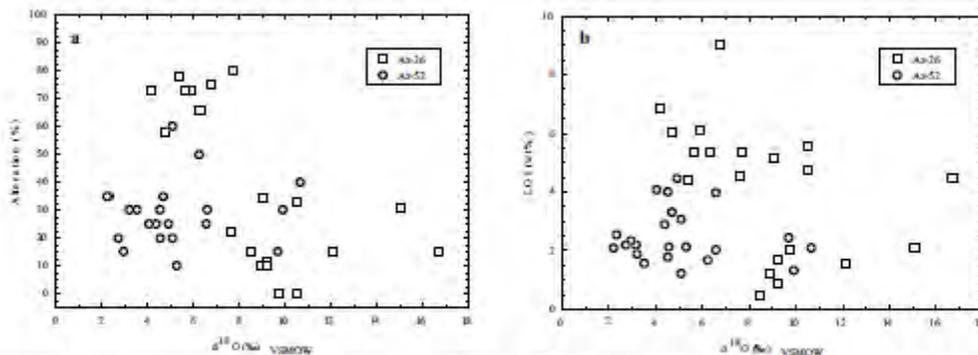


Figure 3. (a) Relation between the amount of alteration minerals (%) and $\delta^{18}O$ values of whole rock samples; (b) relation between the loss on ignition (LOI, wt%) and $\delta^{18}O$ values of whole rock samples.

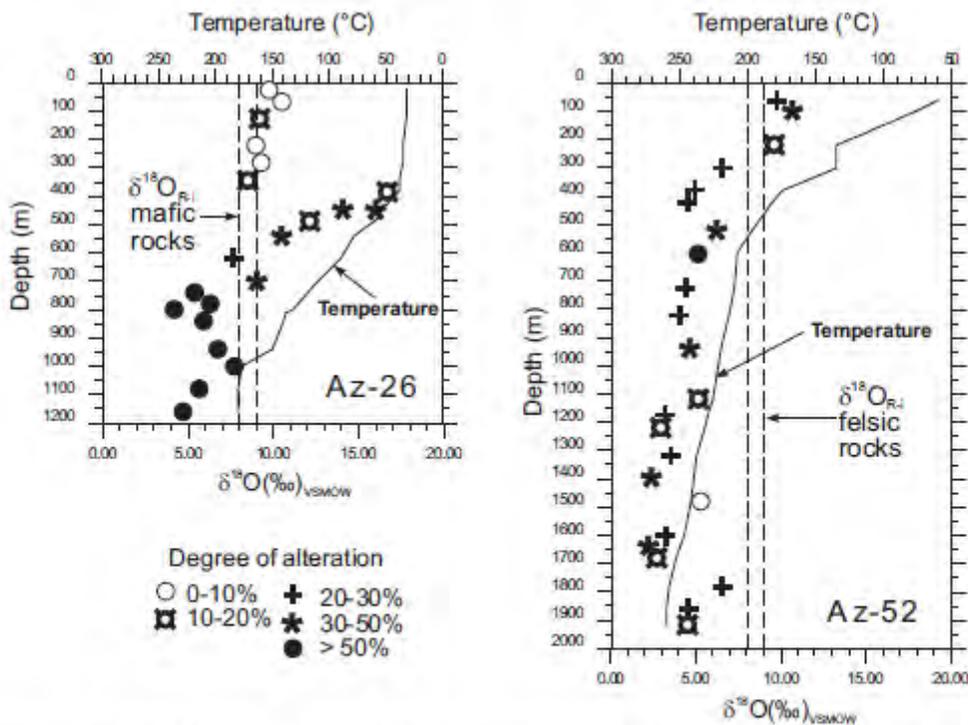


Figure 4. $\delta^{18}O$ values of whole rock samples vs depth and in-situ temperatures for the wells Az-26 and Az-52. The amount of alteration minerals (%) is also represented by different symbols.

I.S. TORRES-ALVARADO ET AL.

- (i) From the surface to 400 m depth, $\delta^{18}\text{O}$ values for Az-26 host rocks are close to +9‰, representing the unaltered primary composition of the felsic caprock.
- (ii) Beginning with an abrupt shift of +17‰, a second zone from 400 to 700 m shows increasing hydrothermal alteration (from 0 to 50%) and decreasing $\delta^{18}\text{O}$ values due to increasing temperature conditions towards the upper part of the geothermal reservoir (Birkle *et al.* 2001).
- (iii) From the upper part of the reservoir (700 m depth) towards the reservoir bottom (1200 m), stable isotope values are becoming homogenized (\approx +4‰), in continuous correlation with increasing temperature. Comparing the vertical trend of $\delta^{18}\text{O}$ values in geothermal waters from different wells in Los Azufres to the host rock composition from Az-26, the approaching values between both phases in the main production zone suggest a maximum intensity of water-rock interaction process at a depth of 1200 m (Birkle *et al.* 2001; Birkle 1998). The closest $\delta^{18}\text{O}$ values of -2.0‰ and +4.7‰ for the fluid and rock phase, respectively, suggest maximum water-rock interaction process at this depth with hydrothermal alteration degrees above 50%. Below the reservoir zone, homogenous $\delta^{18}\text{O}$ -values for geothermal fluids from 1300 to 2250 m depth indicate that increasing temperature conditions do not exceed the maximum degree of water-rock interaction, reached at a depth of 1200 m in the main reservoir zone (Birkle *et al.* 2001).

Different symbols are used in Figure 4 to investigate the relation between the relative amount of hydrothermal alteration and the oxygen isotope ratios. Whereas the rock column from the well Az-52 in the northern Los Azufres reservoir zone (Marítaro) does not show a clear relation between $\delta^{18}\text{O}$ values and percentage of hydrothermal alteration, deeper samples from well Az-26 from the southern Tejamaniles zone seem to show a correlation between lower oxygen isotopes ratios, higher amounts of alteration, and higher temperatures.

Due to the hydrothermal alteration, which has to some extent affected all samples, the initial $\delta^{18}\text{O}$ value of the investigated rocks cannot be directly measured. However, using values obtained from the least altered samples and from observed trends in Figure 4, we can assume an initial $\delta^{18}\text{O} \approx +8$ ‰ for mafic rocks and $\approx +9$ ‰ for felsic ones. These values correspond well to fresh rocks outcropping at Los Azufres (Verma *et al.* 2005) and for unaltered material from other volcanic systems (Hoefs 1980). Assuming this range for initial $\delta^{18}\text{O}$ values for volcanic rocks at Los Azufres, processes controlling isotope exchange appear to be basically temperature dependent. In lower temperature regions (up to $\approx 90^\circ\text{C}$ or ≈ 600 m depth for Az-26, and ≈ 300 m depth for Az-52) isotope exchange between rock and thermal fluids causes a shift to heavier oxygen isotope ratios. At higher temperatures the isotope exchange produces lighter $\delta^{18}\text{O}$ values for the rock phase.

In order to further examine this hypothesis, mass balance water/rock ratios (W/R) were calculated on the basis of molar oxygen for individual whole rock samples using the equation of Taylor (1979), assuming open and closed systems:

$$\begin{aligned} W/R_{\text{closed}} &= (\delta^{18}\text{O}_{R-f} - \delta^{18}\text{O}_{R-i}) / (\delta^{18}\text{O}_{W-i} - \delta^{18}\text{O}_{R-f}) \\ W/R_{\text{open}} &= \ln [(\delta^{18}\text{O}_{W-i} + \Delta - \delta^{18}\text{O}_{R-f}) / \\ &\quad (\delta^{18}\text{O}_{W-i} - \delta^{18}\text{O}_{R-f} + \Delta)] \end{aligned}$$

where the subscripts i and f refer to the initial and final isotope ratios, respectively, of water (W) and rock (R), and Δ is the water-rock isotope fractionation for individual in-situ temperatures. Δ is assumed to be approximately equal to that of plagioclase-water, since plagioclase is the most abundant mineral in fresh rocks. The plagioclase-water fractionation factors of O'Neil & Taylor (1967) were used for these calculations, using the average plagioclase composition of the felsic and mafic rocks in the field (An_{25} and An_{55} , respectively; Torres-Alvarado 2002). The present isotopic composition of the local meteoric water (-9‰) was used as $\delta^{18}\text{O}_{W-i}$ and +9‰ and +8‰ as $\delta^{18}\text{O}_{R-i}$ for felsic and mafic rocks, respectively.

The calculated W/R_{closed} and W/R_{open} ratios for individual whole rock samples are presented in Table 1

ISOTOPIC COMPOSITION OF THE HYDROTHERMAL ALTERATION AT LOS AZUFRES, MEXICO

and Figure 5. Theoretical W/R curves were calculated for different temperatures using the same initial rock and water $\delta^{18}\text{O}$ values as for the analysed samples and are presented in Figure 5 as well. The water/rock data show that water-rock oxygen isotope interaction can be satisfactorily estimated by exchange between meteoric fluid and rocks at in-situ temperatures. W/R

ratios for open and closed systems are broadly similar (mostly < 1.0), even though W/R ratios under closed system assumptions are moderately higher (Table 1). For felsic rocks, W/R ratios range from 0.03 to 9.30 (mean value= 1.08) and from 0.03 to 2.33 (mean value= 0.47) for closed (W/R_{closed}) and open systems (W/R_{open}), respectively. W/R ratios for mafic rocks

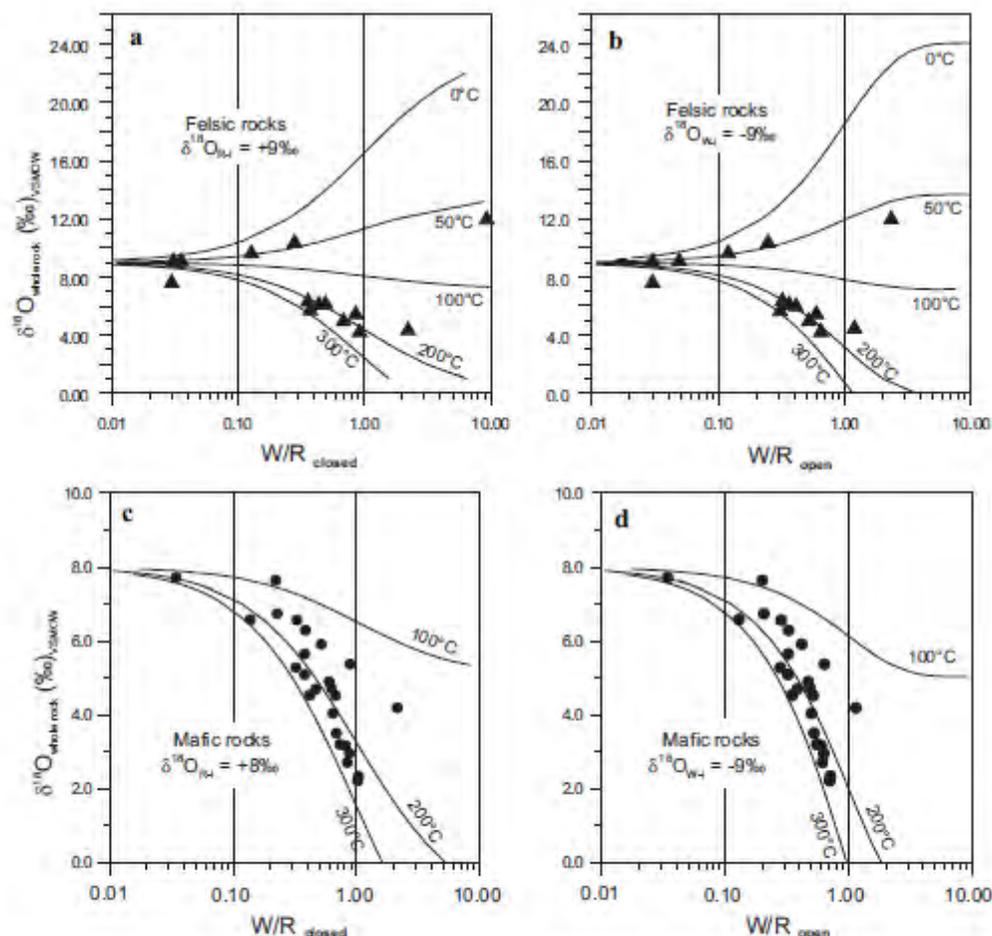


Figure 5. Water/rock ratios calculated from whole rock $\delta^{18}\text{O}$ values. The plagioclase-water fractionation of O'Neill & Taylor (1967) was used to approximate the rock-water fractionation. Results are divided in felsic (a, b) and mafic (c, d) rocks with an assumed value of -9‰ for $\delta^{18}\text{O}_{\text{w-i}}$. Theoretical W/R ratios for different temperature conditions under identical system assumptions are represented by continuous lines.

I.S. TORRES-ALVARADO ET AL.

vary between 0.14 and 1.03 (mean value= 0.62), and between 0.13 and 0.71 (mean value= 0.47) for closed (W/R_{closed}) and open systems (W/R_{open}), respectively.

Figure 5a, b shows that felsic rocks exhibit two different trends. Some samples show a positive correlation between $\delta^{18}O_{R-T}$ and W/R, very close to the theoretical curve for 50°C, while other rocks show a negative correlation, close to the theoretical curves for 200 and 300°C. Since the W/R ratios of these felsic rocks are of the same order of magnitude as those of mafic rocks (Figure 5c, d), temperature is considered to represent the most important factor controlling the final oxygen isotopic composition of the rocks. Furthermore, plagioclase-water fractionation provides a very useful approximation to describe the water-rock oxygen isotope exchange in Los Azufres at present field temperatures. These results are similar to those reported by Alt & Bach (2006) for hydrothermally altered oceanic crust.

Figure 6 shows the relationship between $\delta^{18}O$ and δ^2H values for whole rock samples from Los Azufres. δ^2H values range between -72 and -140‰, although most rock samples presented relatively homogeneous δ^2H values around -80 and -100‰ (Table 1, Figure 6). $\delta^{18}O$ values show a bigger dispersion product of the oxygen shift due to water-rock interaction. Interestingly, the lowest δ^2H values are present in the uppermost samples of wells Az-26 and Az-52 (Figure 6), probably demonstrating the importance of argillization in the shallowest parts of the geothermal

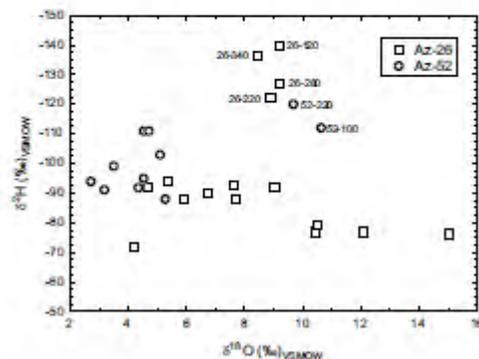


Figure 6. $\delta^{18}O$ vs δ^2H values of whole rock samples for the wells Az-26 and Az-52.

system, clearly present in the surroundings of well Az-26 (Rodríguez Salazar & Garfias 1981).

Calcite

The $\delta^{18}O$ values of calcite separates are presented in Table 2 and correlated with in-situ temperatures in Figure 7. $\delta^{18}O$ values for calcite range from +3.4 to +21.9‰. For comparison, two grey-shaded areas represent the calculated $\delta^{18}O$ values for calcite in equilibrium with water with the present isotopic composition of geothermal fluids (grey-shaded area 'a' in Figure 7) and present meteoric water (grey-shaded area 'b' in Figure 7), according to the calcite-water fractionation factors of O'Neil *et al.* (1969).

Most of the analyzed calcites seem to be in or near equilibrium with the present isotopic composition of local meteoric water or with the isotopic composition of thermal fluid at in-situ temperatures. This agrees with other studies showing that carbonate minerals tend to equilibrate readily with fluids in regions with relatively high water/rock ratios and temperatures (Clayton *et al.* 1968; Clayton & Steiner 1975; Williams & Elders 1984; Sturchio *et al.* 1990).

Some calcite separates appear to be enriched in $\delta^{18}O$ and consequently seem to be equilibrated with a thermal fluid enriched in ^{18}O . These samples correspond to some of the deepest samples in well Az-52 (Figure 7) with very low W/R ratios (Table 1). Both ^{18}O -enriched fluids and low W/R ratios (very low permeability) may explain the isotopic disequilibrium of these samples with present thermal water. In contrast, calcite samples with the lowest $\delta^{18}O$ values coincide with the highest W/R ratios (Table 1, Figure 7), indicating that oxygen isotopic composition of calcite separates might constitute a tool for identifying areas of high permeability in the geothermal system of Los Azufres. Although this hypothesis needs more data to be validated in other areas of the field, this possibility could have important repercussions for geothermal exploration purposes.

Quartz

The $\delta^{18}O$ values of quartz separates (Table 3) are plotted in relation to in-situ temperatures in Figure 8. $\delta^{18}O$ values from analyzed quartz samples range

ISOTOPIC COMPOSITION OF THE HYDROTHERMAL ALTERATION AT LOS AZUFRES, MEXICO

Table 2. O and C-isotope data for hydrothermal calcite samples from the Los Azufres geothermal reservoir, Mexico. Sample name indicates the well number followed by the approximate depth in metres from which the sample was recovered.

Sample	Mineral	T (°C)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰) _{VSMOW}	$\delta^{18}\text{O}_w$ (‰) _{VSMOW}	$\delta^{13}\text{C}$ (‰) _{PDB}
26-60	Calcite	40	16.4*	-8.6	-13.5
26-120	Calcite	40	20.3	-4.7	-6.9
26-220	Calcite	40	21.9*	-3.1	-3.7
26-340	Calcite	40	20.7*	-4.3	-7.8
26-380	Calcite	40	10.2	-14.7	-5.5
26-440	Calcite	50	17.7*	-5.6	-3.7
26-480	Calcite	60	15.3*	-6.4	-4.8
26-540	Calcite	80	13.8*	-5.2	-3.6
26-600	Calcite	90	5.6*	-12.1	-8.3
26-700	Calcite	115	5.8*	-9.3	-7.4
26-754	Calcite	120	3.9*	-10.6	-7.9
26-802	Calcite	140	3.4*	-9.5	-7.2
26-900	Calcite	145	7.1*	-5.4	-7.4
26-1000	Calcite	160	11.9	1.6	-5.4
26-1080	Calcite	170	5.0*	-5.1	-25.2
26-1160	Calcite	180	4.9	-5.3	-25.2
52-258	Calcite	135	8.6*	-4.7	-5.5
52-380	Calcite	175	7.5*	-3.0	-7.1
52-660	Calcite	210	3.4*	-5.1	-7.5
52-720	Calcite	212	4.6*	-3.9	-7.3
52-820	Calcite	215	7.2*	-1.1	-5.9
52-1100	Calcite	225	3.9*	-3.8	-7.4
52-1220	Calcite	230	12.1	4.5	-7.30
52-1480	Calcite	245	20.9	13.9	-14.2
52-1640	Calcite	250	18.5	11.8	-10.7
52-1780	Calcite	253	19.5	12.8	-12.7
52-1920	Calcite	260	19.4	13.0	-12.3

T- In-situ measured temperature. $\delta^{18}\text{O}_w$ is the oxygen isotopic composition of the water from which the calcite crystals have presumably been precipitated, assuming the fractionation factors from O'Neil *et al.* (1969). Data marked with an asterisk (*) were taken from Torres-Alvarado (2002).

from +3.9‰ to +20.2‰. For comparison, two shaded bars represent the areas with a theoretical isotopic equilibrium of quartz samples with present geothermal fluids (dark grey-shaded area 'a') or with present meteoric water (light grey-shaded area 'b'). For these calculations an extrapolation of the 200 to 500°C quartz-water fractionation factors of Clayton *et al.* (1972) was applied.

Three of the analyzed specimens appear to be in or near equilibrium with the present isotopic composition of local meteoric water and three with

the isotopic composition of present geothermal fluids. The remaining samples (4 quartz separates) are not in equilibrium, suggesting that changes in temperature and/or $\delta^{18}\text{O}$ of the water have occurred since quartz deposition. As the samples in disequilibrium are from the deepest (and thus from the hottest) zones of well Az-52, the measured $\delta^{18}\text{O}$ values could not be explained by an entirely temperature dependent isotopic exchange. This could indicate the presence of a geothermal fluid enriched in ^{18}O relative to present thermal waters for the deepest zones of well Az-52 at

I.S. TORRES-ALVARADO ET AL.

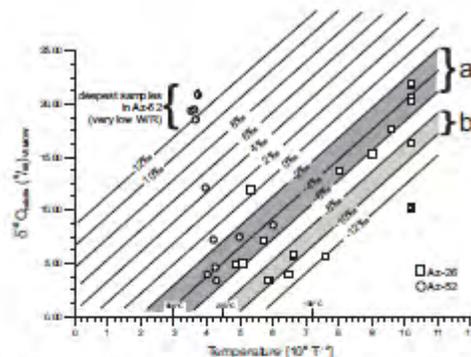


Figure 7. $\delta^{18}\text{O}$ values of analyzed calcite separates vs in-situ temperatures. The grey bars represent areas of isotopic equilibrium between calcite and present geothermal fluids (a: $\delta^{18}\text{O} = -2$ to -6‰) and meteoric water (b: $\delta^{18}\text{O} = -8$ to -10‰), considering the calcite-water fractionation factors from O'Neil *et al.* (1969).

the time of quartz precipitation. The corresponding range in $\delta^{18}\text{O}_{\text{W}}$ for these quartz separates would have been -2.3‰ to $+4.3\text{‰}$, $\approx 4\text{‰}$ higher than present thermal water, indicating that present geothermal fluids sampled at the surface of Los Azufres are in reality a mixture of fluids of different chemical and isotopic compositions contained in different units of the thick andesitic aquifer.

According to Birkle *et al.* (2001), hydrological mass balance calculations, extreme negative $\delta^{13}\text{C}$ -values of formation water (see section 4.5 for $\delta^{13}\text{C}$ results), and issues from radioactive isotopes suggest recharge of the geothermal reservoir with meteoric water during the Late Pleistocene/Early Holocene, causing the mixing of different water types with a heterogeneous stratification of aquifer zones.

Chlorite and Epidote

$\delta^{18}\text{O}$ values obtained from chlorite and epidote separates are presented in Table 3, along with measured in situ-temperatures and calculated $\delta^{18}\text{O}_{\text{W}}$ considering the fractionation factors of Marumo *et al.* (1980) for chlorite-water, and Matthews *et al.* (1983) for zoisite-water. Due to the small crystal size and the amount of these minerals in the studied core material, only a few samples were analyzed. Unlike

Table 3. O-isotope data for hydrothermal minerals from the Los Azufres geothermal reservoir, Mexico. Sample name indicates the well number, followed by the approximate depth in meters from which the sample was recovered.

Sample	Mineral	T (°C)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰) _{SMOW}	$\delta^{18}\text{O}_{\text{W}}$ (‰) _{SMOW}
26-600	Quartz	90	11.4*	-10.8
26-600	Epidote	90	2.0	-14.7
26-802	Quartz	140	8.0*	-8.4
26-802	Chlorite	140	6.9	5.9
26-900	Quartz	145	20.2*	4.3
26-1000	Quartz	160	8.4	-5.0
26-1000	Chlorite	160	7.1	6.1
52-258	Quartz	135	9.0*	-7.8
52-660	Quartz	210	8.7*	-2.4
52-950	Quartz	220	3.9*	-6.6
52-950	Epidote	220	2.8	-7.5
52-1100	Quartz	226	8.2*	-2.0
52-1100	Epidote	226	0.7	-9.5
52-1392	Quartz	240	11.1*	1.7
52-1392	Epidote	240	3.7	-6.1
52-1720	Quartz	250	8.8*	-0.1
52-1720	Epidote	250	6.5	-3.0

T- in-situ measured temperature. $\delta^{18}\text{O}_{\text{W}}$ the oxygen isotopic composition of the water from which the calcite crystals have presumably been precipitated, assuming the fractionation factors from Clayton *et al.* (1972) for quartz-water, Mathews *et al.* (1983) for zoisite-water, and Marumo *et al.* (1980) for chlorite-water. Data marked with an asterisk (*) were taken from Torres-Alvarado (2002).

the results from calcite and quartz separates, data obtained from chlorite and epidote samples show an extensive dispersion.

Chlorite $\delta^{18}\text{O}$ values range from $+6.9$ to $+7.1\text{‰}$, which correspond to a $\delta^{18}\text{O}_{\text{W}}$ value of $+5.9$ to $+6.1\text{‰}$ (assuming equilibrium conditions at in-situ temperatures). These calculated $\delta^{18}\text{O}_{\text{W}}$ do not correspond to present meteoric or geothermal waters at Los Azufres.

ISOTOPIC COMPOSITION OF THE HYDROTHERMAL ALTERATION AT LOS AZUFRES, MEXICO

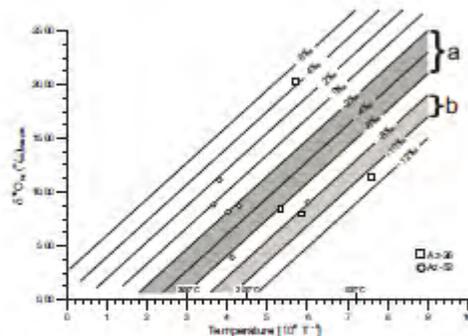


Figure 8. $\delta^{18}\text{O}$ values of analyzed quartz separates vs in-situ temperatures. The grey bars reflect areas of isotopic equilibrium between quartz and current geothermal fluids (a: $\delta^{18}\text{O} = -2$ to -6‰) and meteoric water (b: $\delta^{18}\text{O} = -8$ to -10‰), assuming the quartz-water fractionation factors of Clayton *et al.* (1972).

Epidote crystals were difficult to separate, since intergrowths with quartz are common. Five samples were analyzed for their $\delta^{18}\text{O}$ values, ranging from $+0.7$ to $+6.5\text{‰}$. This isotopic composition would represent a $\delta^{18}\text{O}_{\text{wt}}$ value from -15 to -3.0‰ , assuming equilibrium at in-situ temperatures. However, using the fractionation factors of Mathews *et al.* (1983) for zoisite-quartz, the calculated crystallization temperatures for three samples are on average 30°C lower than present in-situ temperatures. Considering the accuracy of in-situ temperatures, these results may indicate isotopic equilibrium between epidote and quartz at the sampling depths in Los Azufres, emphasizing the importance of this common mineral paragenesis.

$\delta^{13}\text{C}$ Results

Carbon isotopic compositions of calcite separates are presented and plotted against in-situ temperature in Figure 9. $\delta^{13}\text{C}$ values are negative, ranging from -25.2 to -3.7‰ .

Unfortunately, in Los Azufres not all $\delta^{13}\text{C}$ values of the dissolved carbon species have been characterized. Tabaco Chimal (1990) analyzed the $\delta^{13}\text{C}$ composition of CO_2 dissolved in the geothermal fluids from Los Azufres, reporting values between -10 and -7.2‰ relative to PDB. Figure 9 shows $\delta^{13}\text{C}$

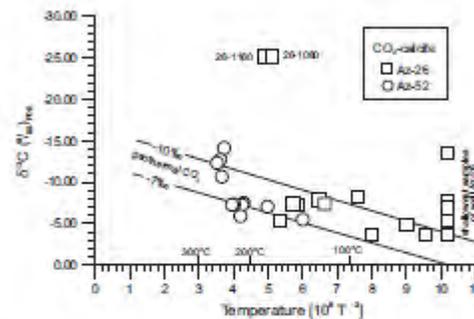


Figure 9. $\delta^{13}\text{C}$ values of analyzed calcite separates vs in-situ temperatures. The inclined bars represent the areas of isotopic equilibrium between calcite and present geothermal CO_2 ($\delta^{13}\text{C} = -7$ to -10‰), considering the calcite- CO_2 fractionation factors from Bottinga (1969).

values for calcite separates in comparison with the calculated equilibrium area between calcite and the isotopic composition of CO_2 in Los Azufres (values from Tabaco Chimal 1990), using the fractionation factors proposed by Bottinga (1969). Most analyzed samples fall close to or inside the area of isotopic equilibrium with geothermal CO_2 . Outside this area are the uppermost samples from well Az-26, which show the lowest temperatures. As these samples were taken from felsic, rather impermeable volcanic rocks, their $\delta^{13}\text{C}$ values would indicate that the amount of CO_2 in this volcanic unit was not enough to reach isotopic equilibrium. However, even more negative $\delta^{13}\text{C}$ values from -5 to -20‰ for inorganic carbon in geothermal fluids, as reported by Birkle *et al.* (2001), suggest equilibrium conditions for most of the reservoir host rocks.

Slightly elevated $\delta^{13}\text{C}$ values for magmatic CO_2 (-5 to -8‰ ; Taylor 1986) and the lack of organic matter throughout the lithological reservoir column (i.e. carbonate sediments) exclude both environments as potential sources for ^{13}C depletion. Therefore, the origin of extreme negative $\delta^{13}\text{C}$ values is explained by an organic input into the geothermal reservoir by meteoric water, probably originating from recharge during the Late Pleistocene–Early Holocene glacial period (Birkle *et al.* 2001).

I.S. TORRES-ALVARADO ET AL.

Conclusions

Stable isotopes (O, H, C) are important tools for investigating the physico-chemical characteristics of geothermal systems.

Temperature represents the most significant factor controlling the $\delta^{18}\text{O}$ signatures of whole rock samples from wells Az-26 and Az-52 at the Los Azufres geothermal field, suggested by a parallel trend of $\delta^{18}\text{O}$ with temperature along both profiles. Water/rock ratios from whole rock samples show that the degree of water-rock interaction can be estimated by the isotopic exchange between present geothermal fluids and the volcanic rocks in Los Azufres, at current in-situ temperatures. Two alteration zones, controlled by temperature can be differentiated: (1) $T < 90^\circ\text{C}$, causing a $\delta^{18}\text{O}_{\text{rock}}$ shift to heavier values, and (2) $T > 90^\circ\text{C}$, shifting the $\delta^{18}\text{O}_{\text{rock}}$ to lighter values, governed by oxygen exchange with plagioclase.

Most of the analysed mineral samples (especially calcite) showed isotopic equilibrium with present

thermal or meteoric water under in-situ temperatures. Some quartz samples are significantly enriched in ^{18}O relative to present thermal water, indicating a complex reservoir structure with a mixture of fluids with different chemical and isotopic characteristics in different lithological units.

A homogeneous degree of hydrothermal alteration above 50% and approaching $\delta^{18}\text{O}$ values for whole rock and water phases at the main geothermal production zone, as well as isotopic equilibrium conditions for most mineral phases indicate an advanced stage of water-rock alteration in the Los Azufres reservoir.

Acknowledgements

We thank T. Venneman for his help during the H-isotopes analyses. This work was financially supported by PAPIIT-UNAM (Project IN115611) and CONACyT.

References

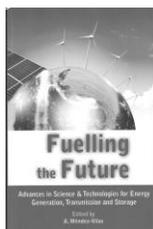
- AGUILAR Y VARGAS, V.H. & VERMA, S.P. 1987. Composición química (elementos mayores) de los magmas en el Cinturón Volcánico Mexicano. *Geofísica Internacional* 26, 195–272.
- ALL, J.C. & BACH, W. 2006. Oxygen isotope composition of a section of lower oceanic crust, ODP Hole 735B. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 7, doi:10.1029/2006GC001385.
- ARNÓRSSON, S., GUNNLAUGSSON, E. & SVAVARSSON, H. 1983. The chemistry of geothermal waters in Iceland II. Mineral equilibria and independent variables controlling water compositions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 547–566.
- BIRKLE, P. 1998. *Origin and Environmental Impact of Geothermal Waters in Los Azufres, Mexico*. PhD Thesis, Wissenschaftliche Mitteilungen, Institut für Geologie, Technische Universität Bergakademie Freiberg, Germany [in German].
- BIRKLE, P., MEBKEL, B., PORTUGAL, E. & TORRES-ALVARADO, I.S. 2001. The origin of reservoir fluids in the geothermal field of Los Azufres, Mexico – isotopic and hydrological indications. *Applied Geochemistry* 16, 1595–1610.
- BOTTINGA, Y. 1969. Calculated fractionation factors between carbon and hydrogen isotope exchange in the system calcite-carbon dioxide-graphite-methane-hydrogen-water vapour. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 33, 49–64.
- BROWNE, P.R.L. 1998. Hydrothermal alteration in New Zealand geothermal systems. In: AREHART, G.B. & HULSTON, I.R. (eds), *Water-rock Interaction*. Balkema, Amsterdam, 11–17.
- CAMPOS-ENRIQUEZ, J.O. & GAEDUÑO-MONROY, V.H. 1995. Los Azufres silicic center (Mexico): inference of caldera structural elements from gravity, aeromagnetic, and geoelectric data. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 67, 123–152.
- CATHELINÉAU, M. & IZQUIERDO, G. 1988. Temperature-composition relationships of authigenic micaceous minerals in the Los Azufres geothermal system. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 100, 418–428.
- CATHELINÉAU, M., IZQUIERDO, G., VÁZQUEZ, G.R. & GUFVARRA, M. 1991. Deep geothermal wells in the Los Azufres (Mexico) caldera: volcanic basement stratigraphy based on major-element analysis. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 47, 149–159.
- CATHELINÉAU, M., OLIVER, R., GARFAS, A. & NIEVA, D. 1985. Mineralogy and distribution of hydrothermal mineral zones in the Los Azufres (Mexico) geothermal field. *Geothermics* 14, 49–57.
- CLAYTON, R.N. & MAYEDA, T. 1963. The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 27, 43–52.
- CLAYTON, R.N. & STEINER, A. 1975. Oxygen isotopes studies of the geothermal system at Wairakei, New Zealand. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 39, 1179–1186.
- CLAYTON, R.N., MUFFLER, L.P.J. & WHITE, D.E. 1968. Oxygen isotope study of calcite and silicates of the River Rancho No. 1 well, Salton Sea geothermal field, California. *American Journal of Science* 266, 968–979.

ISOTOPIC COMPOSITION OF THE HYDROTHERMAL ALTERATION AT LOS AZUFRES, MEXICO

- CLAYTON, R.N., O'NEIL, J.R. & MATEDA, T.K. 1972. Oxygen isotope exchange between quartz and water. *Journal of Geophysical Research* 77, 3057-3067.
- DOBSON, P.F. & MAHOOD, G.A. 1985. Volcanic stratigraphy of the Los Azufres Geothermal Area, Mexico. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 25, 273-287.
- GARDUÑO MONROY, V.H. 1988. La caldera de Los Azufres y su relación con el sistema regional E-W. *Geotermia, Revista Mexicana de Geoenergía* 4, 49-61.
- GERARDO-ABAYA, J., D'AMORE, F. & ARNORSSON, S. 2000. Isotopes for geothermal investigations. In: ARNORSSON, S. (ed), *Isotopic and Chemical Techniques in Geothermal Exploration, Development, and Use: Sampling Methods, Data Handling, Interpretation*. Vienna, International Atomic Energy Agency, 49-65.
- GIGGENBACH, W. 1981. Geothermal mineral equilibria. *Geochemica et Cosmochimica Acta* 45, 393-410.
- GIGGENBACH, W. 1988. Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geothermometers. *Geochemica et Cosmochimica Acta* 52, 2749-2765.
- GIGGENBACH, W. & QUIJANO, L. 1981. *Estudio isotópico de las aguas del campo geotérmico de Los Azufres, Michoacán*. Unpublished internal report, Comisión Federal de Electricidad, Mexico.
- GONZÁLEZ PARTIDA, E. & BARRAGÁN, R.M. 1989. Estudio detallado de las inclusiones fluidas en el sistema hidrotermal activo del campo geotérmico de Los Azufres, Mich. *Geotermia, Revista Mexicana de Geoenergía* 5, 126-152.
- GONZÁLEZ PARTIDA, E. & NIEVA GÓMEZ, D. 1989. Caracterización mineralógica en 10 pozos del campo geotérmico de Los Azufres, Mich. I: Minerales opacos. *Geotermia, Revista Mexicana de Geoenergía* 5, 347-373.
- GUTIÉRREZ-NEGRÍN, L.C.A., MAYA-GONZÁLEZ, R. & QUIJANO-LEÓN, J.L. 2010. *Current Status of Geothermics in Mexico*. Proceedings of the World Geothermal Congress. International Geothermal Association, Bali, Indonesia.
- HOEFS, J. 1980. *Stable Isotope Geochemistry*. 3rd Edition, Springer, Berlin.
- HUITRÓN ESQUIVEL, R., GONZÁLEZ, M.A. & ABAD RODRÍGUEZ, A. 1987. *Informe del pozo Az-52 del campo geotérmico de Los Azufres, Michoacán*. Unpublished internal report, Comisión Federal de Electricidad, Mexico.
- LE BAS, M.J., LE MAITRE, R.W., STRECKEISEN, A. & ZANETTIN, B. 1986. A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram. *Journal of Petrology* 27, 745-750.
- MARUMO, K., NAGASAWA, K. & KURODA, Y. 1980. Mineralogy and hydrogen isotope geochemistry of clay minerals in the Ohnuma Geothermal Area, Northeastern of Japan. *Earth and Planetary Science Letters* 47, 255-262.
- MATTHEWS, A., GOLDSMITH, J.R. & CLAYTON, R.N. 1983. Oxygen isotope fractionations involving pyroxenes: the calibration of mineral pairs thermometers. *Geochemica et Cosmochimica Acta* 47, 631-644.
- MCCREA, J.M. 1950. On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *Journal of Chemical Physics* 18, 849-857.
- NICHOLSON, K. 1993. *Geothermal Fluids. Chemistry and Exploration Techniques*. Berlin, Springer-Verlag.
- NIEVA, D., BARRAGÁN, R.M., CATHELINÉAU, M., GONZÁLEZ, E., IZQUIERDO, G., OLIVER, R., PORTUGAL, E., SANTOYO, E. & VERMA, M. 1987. *Estudio de la estructura hidrología y de la distribución de parámetros físico-químicos en el yacimiento de Los Azufres, Mich., fase II*. Unpublished internal report, Instituto de Investigaciones Eléctricas, Mexico.
- O'NEIL, J.R. & TAYLOR, H.P., JR. 1967. The oxygen isotope and cation exchange chemistry of feldspars. *American Mineralogist* 52, 1414-1437.
- O'NEIL, J.R., CLAYTON, R.N. & MATEDA, T.K. 1969. Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *Journal of Chemical Physics* 51, 5547-5558.
- PRADAL, E. & ROBIN, C. 1994. Long-lived magmatic phases at Los Azufres volcanic center, Mexico. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 63, 201-215.
- RAMÍREZ DOMÍNGUEZ, E., VERMA, M.P. & NIEVA, D. 1988. Ebullición y mezcla en procesos de formación de fuentes termales en Los Azufres, Mich. *Geotermia, Revista Mexicana de Geoenergía* 4, 59-77.
- RAZO-MONTIEL, A., HUITRÓN ESQUIVEL, R. & MOORE, J. N. 1989. Geología del campo geotérmico de Los Azufres, Michoacán. In: MOLINAR, R. & KRUGER, P. (eds), *Preliminary Proceedings of the Final Symposium on the Agreement Between U.S. Department of Energy and the Comisión Federal de Electricidad de México in the Field of Geothermal Energy*. San Diego, CA, DOE/CFE, 7-15.
- ROBLES CAMACHO, J., IZQUIERDO MONTALVO, G. & OLIVER HERNÁNDEZ, R. 1987. Alteración hidrotermal en el Módulo Maritarr, Los Azufres, Michoacán. *Geotermia, Revista Mexicana de Geoenergía* 3, 131-143.
- RODRÍGUEZ SALAZAR, A. & GARFÍAS, A. 1981. *Resumen geológico del pozo Az-26 del campo geotérmico de Los Azufres, Michoacán*. Unpublished internal report, Comisión Federal de Electricidad, Mexico.
- SANTOYO, E., VERMA, S. P., NIEVA, D. & PORTUGAL, E. 1991. Variability in the gas phase composition of fluids discharged from Los Azufres geothermal field, Mexico. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 47, 161-181.
- STURCHIO, N.C., KEITH, T.E.C. & MUEHLENBACHS, K. 1990. Oxygen and carbon isotope ratios of hydrothermal minerals from Yellowstone drill cores. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 40, 23-37.
- TABACO CHIMAL, E. 1990. *Estudio isotópico del Carbono-13 en fluidos hidrotermales del campo geotérmico de Los Azufres, Michoacán*. Bachelor's Thesis, Universidad Autónoma de Tlaxcala, Mexico.
- TAYLOR, H.P., JR. 1979. Oxygen and hydrogen isotope relationships in hydrothermal mineral deposits. In: BARNES, H.L. (ed), *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. John Wiley.

I.S. TORRES-ALVARADO ET AL.

- TAYLOR, B. 1986. Magmatic volatiles: isotopic variation of C, H, O and S. In: VALLEY, W.J., TAYLOR, P.H. & O'NEIL, R.J. (eds), *Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes*. Reviews in Mineralogy, Volume 16.
- TORRES-ALVARADO, I.S. 2002. Chemical equilibrium in hydrothermal systems: the case of Los Azufres geothermal field, Mexico. *International Geology Review* 44, 639-652.
- TORRES-ALVARADO, I.S. & SATIR, M. 1998. Geochemistry of hydrothermally altered rocks from Los Azufres geothermal field, Mexico. *Geofísica Internacional* 37, 201-213.
- VENNEMAN, T.W. & O'NEIL, J.R. 1993. A simple and inexpensive method of hydrogen isotope and water analyses of minerals and rocks based on zinc reagent. *Chemical Geology* 103, 227-334.
- VERMA, S.P., TORRES-ALVARADO, I.S. & SOTELO-RODRÍGUEZ, Z.T. 2002. SINCLAS, standard igneous norm and volcanic rock classification system. *Computer & Geosciences* 28, 711-715.
- VERMA, S.P., TORRES-ALVARADO, I.S., SATIR & DOBSON, P.F. 2005. Hydrothermal alteration effects in geochemistry and Sr, Nd, Pb, and O isotopes of magmas from the Los Azufres geothermal field (Mexico): A statistical approach. *Geochemical Journal* 39, 141-163.
- WILLIAMS, A.E. & ELDERS, W.A. 1984. Stable isotope systematics of oxygen and carbon in rocks and minerals from the Cerro Prieto Geothermal Anomaly, Baja California, Mexico. *Geothermics* 13, 49-63.



Fuelling the future: advances in science and technologies for energy generation, transmission and storage

A geochemometric approach to determine the reaction time to reach quasi-steady state conditions of mineral dissolution reactions in geothermal systems by using water/rock interaction experiments and Na-K geothermometry

D. Pérez-Zárate¹, I.S. Torres-Alvarado¹, M. Guevara², J.A. Wong-Loya¹ and E. Santoyo^{*2}

¹Posgrado en Ingeniería (Energía), Centro de Investigación en Energía, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Priv. Xochicalco s/n, Col. Centro, 62580 Temixco, Morelos, México

²Departamento de Sistemas Energéticos, Centro de Investigación en Energía, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Priv. Xochicalco s/n, Col. Centro, 62580 Temixco, Morelos, México

*Corresponding author: e-mail: esg@cie.unam.mx, Phone: +55-5556229723

Geochemical and statistical (geochemometric) studies have been carried out to estimate the reaction time needed to approach a *quasi*-steady state in water/rock interaction experiments using *Na-K* geothermometry. The geochemometric methodology was comprehensively designed to study cation exchange reactions with feldspars in rock samples using experimental data previously published (granite-water interaction at 200 °C, 50 MPa, *W/R* ratio values of 2 and 10). Rational polynomial regression models were successfully applied, for the first time, to fit accurately experimental fluid composition [$\log(Na/K)$] and reaction time (t) data. Theoretical $\log(Na/K)$ values at 200 °C (inferred from two *Na-K* geothermometers) were assumed as the most probable fluid chemical composition under *quasi*-steady state conditions. Using the proposed methodology, the time required to approach the *quasi*-steady state was successfully calculated. For experimental data with a 2:1 *W/R* ratio, we have estimated reaction times between 1318 and 2415 years, whereas for 10:1 *W/R* ratio samples, the reaction times were between 3229 and 3527 years.

Keywords geothermal energy; rational polynomial regression; *Na-K* geothermometry; feldspar dissolution; *quasi*-steady state conditions

1. Introduction

The rates of mineral dissolution decrease with time at such a slow rate that actual experimental steady-state conditions may not be reproduced at the laboratory. The attainment of a steady-state in water/rock interaction experiments is therefore an important goal to be determined in mineral dissolution studies [1]. The preferential leaching of chemical elements from mineral surfaces or the precipitation of secondary minerals are some of the processes that could occur under geothermal water/rock (*W/R*) interaction processes. The dissolution rate of minerals is usually affected by several factors, such as, the concentration of starting materials (ions or solutes, gases, rocks, minerals, among others), the *W/R* ratios, the surface areas, the reaction times (t), among other important variables [2,3]. Geochemists are used to estimate the rate of mineral dissolution using time-consuming and costly *W/R* interaction experiments. In such experimental works, the concentrations of chemical species and reaction times are commonly the main target to be measured, even though some of these are very difficult to known [4]. Release rates of solutes from minerals under hydrothermal or geothermal conditions are usually used to estimate kinetic reaction rates. For example, the release of some cations (e.g., *Na*, *K*, *Ca*, or *Mg*) from silicate minerals in dissolution reactions may be used in geothermometry studies for the calibration of solute geothermometers and the calculation of deep reservoir temperatures [5], as well as in mineral-fluid equilibrium studies both to evaluate mass transfer processes and for the reconstruction of the thermal history of a geothermal system [6,7].

In this work, a new geochemometric (geochemical and statistical) methodology has been successfully developed, and applied, for the first time, to experimental data of *W/R* interaction processes to predict both final concentration of reaction products [through the estimation of $\log(Na/K)$ values], and the longest reaction times ($t \rightarrow \infty$), which may represent the most probable *quasi*-steady state conditions of the experiments. Such results were effectively predicted from rational polynomial models (*RPM*), which were applied to the experimental data, as the most suitable regression method to extrapolate the experiment up to steady-state conditions (i.e., as a hypothetical equilibrium state). This numerical approach provides a useful practical tool for short *W/R* interaction experiments to be reliably validated, and to extrapolate mineral dissolution processes at long reaction times (or steady-state conditions, i.e., at $t \rightarrow \infty$), which represent a significant reduction in the overall time and costs of such experiments.

2. Geochemometric Methodology

A schematic diagram of the geochemometric methodology developed is shown in Fig. 1. This diagram describes the numerical procedure and the experimental variables employed for studying the kinetic behavior of some W/R interaction experiments using the transient chemical monitoring of Na , K , and t variables.

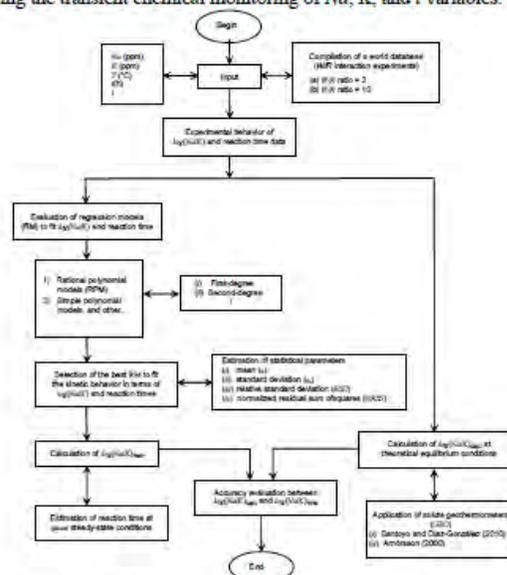


Fig. 1 Flow diagram used for estimating the reaction times of W/R interaction experiments at *quasi-steady state* conditions.

The objective of this methodology was to determine both the $\log(Na/K)$ and reaction times (t) at *quasi-steady state* conditions for a W/R interaction experimental system composed by granite-streamwater [8]. To perform this work, the following tasks were carried out: (i) creation of a geochemical database with data logged from W/R interaction experiments for a granite-streamwater system (using Na and K concentrations, and reaction times); (ii) evaluation of the kinetic behavior between $\log(Na/K)$ and reaction time data; (iii) assessment of regression models (RM) for the best fit of $\log(Na/K)$ and reaction time (t) data; (iv) application of the best RM both to accurately depict the experimental W/R interaction data, and, to predict the $\log(Na/K)_{RPM}$ and their corresponding reaction times (t) under *quasi-steady state* conditions; (v) theoretical prediction of $\log(Na/K)_{GEO}$ using some well-known Na/K geothermometers (which are based on alkali feldspar reactions between K -feldspar and albite minerals), assuming both thermal and chemical equilibrium conditions [5,6]; and (vi) the accuracy evaluation between the predicted $\log(Na/K)_{RPM}$ and the theoretical $\log(Na/K)_{GEO}$ values inferred from Na/K geothermometers under hypothetical equilibrium conditions.

3. Results

To apply this methodology, we have used the concentration changes of Na and K reported by Savage *et al.* [8] for two W/R interaction experiments with different surface areas of rock (27.7 m^2 and 5.68 m^2 , given by their initial solid weights) and the water/rock ratios ($W/R=2$ and $W/R=10$, respectively), which were performed at a temperature of 200°C . According to these authors, the concentration changes of Na in the fluid revealed a plagioclase feldspar dissolution (characterized by a rapid release of Na into the aqueous phase with a curvilinear approach to nearly 140 mg/l in both experiments). In contrast, and at the beginning of such experiments, the concentrations of K in the 2:1 W/R samples were higher than those obtained for the 10:1 W/R , whereas at the end of the experiments, a reverse behavior was found (with slightly higher K values for the 10:1 W/R samples than those for 2:1 W/R). In the present work, these experimental data were analyzed, for the first time, in terms of the measurements of $\log(Na/K)$ and reaction time (t) data (Fig. 2a). As can be observed, higher $\log(Na/K)$ values were systematically obtained for the 2:1 W/R samples compared with those values for the 10:1 W/R samples.

The transient behavior of the $\log(Na/K)$ data suggests an approach of the experiment to reach *quasi-steady state* conditions by using suitable regression methods, which was actually the target of this geochemometric work.

With these purposes, regression statistical models (e.g., rational polynomial, simple polynomial, and some others such as exponential and logarithmic) have been evaluated for selecting the best regression method that accurately describes the kinetic data measured during the *W/R* experiments (Fig. 2b). Basic concepts of such regression models are described in some textbooks [9].

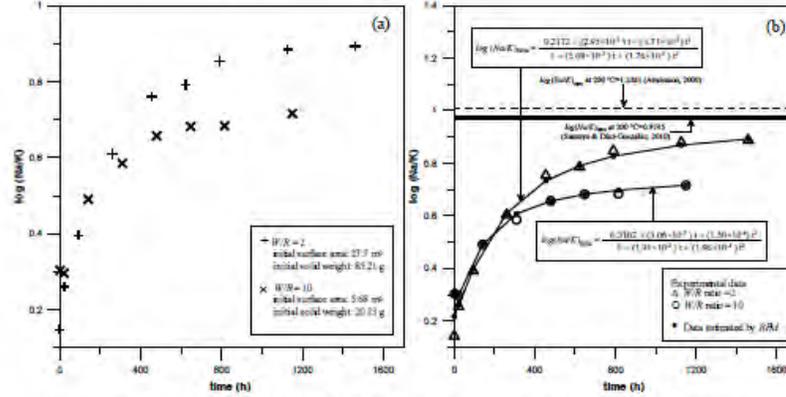


Fig. 2 Geochemical data reported by Savage *et al.* for *W/R* interaction experiments with a granite-streamwater system [5]. (a) Experimental data; (b) Rational polynomial curves describing the relationships between reaction times (t) and $\log(Na/K)$ variables.

After a comprehensive statistical evaluation of such regression methods, the rational polynomial model [8] was selected as the best fitting tool for the *W/R* experimental data (a complete statistical report on this study is available upon request to the authors). A description of the numerical algorithm used by the RPM is also reported in detail by Wong-Loya *et al.* [10].

Fluid composition measurements for $\log(Na/K)$ and reaction time (t) were fitted by using first- and second-order rational polynomial models (RPM). The selection of the best RPM that actually reproduced the full transient behavior of $\log(Na/K)$ with reaction time (t) was validated by a statistical evaluation of normalized residual sum of squares (NRSS), which was estimated by Eq. (1):

$$NRSS = \sum_{i=1}^n \left(\frac{y_i - \hat{y}_i}{y_i} \right)^2 \quad (1)$$

Where \hat{y}_i represents the dependent variable predicted by means of the best rational polynomial equation $[\log(Na/K)_{RPM}]$, and y_i the actual experimental data measured $[\log(Na/K)]$. Along with the lower NRSS values, the rational polynomial of second-order yielded the best regression to fit the experimental x (reaction time, t) and y $[\log(Na/K)]$ data (Tables 1 and 2). The equation of the best RPM was then applied both for predicting the $\log(Na/K)_{RPM}$ at a hypothetical infinite reaction time (i.e., under *quasi-steady state* conditions), and to determine the reaction time (t) at theoretical equilibrium conditions. This last task required estimation of $\log(Na/K)_{GEO}$ values at theoretical equilibrium conditions (see Fig. 2b), which were inferred from the Na/K geothermometers, Eqs. 2 and 3 (proposed by Santoyo & Diaz-González [5] and Amórsson [6] at the experimental temperature of 200 °C; and here considered as T_{SDG} and T_A , respectively).

$$T_{SDG} (^{\circ}C) = \frac{876.3(\pm 26.26)}{\log\left(\frac{Na}{K}\right)_{GEO} + 0.8775(\pm 0.0508)} - 273.15 \quad (2)$$

Where T_{SDG} is the temperature in °C, and Na and K concentrations are in ppm. Eq. (2) is valid when the temperature ranges from 100 °C to 350 °C.

$$T_A (^{\circ}C) = 33.6 - 770.551 \left[\log\left(\frac{Na}{K}\right)_{GEO} \right] + 378.189 \left[\log\left(\frac{Na}{K}\right)_{GEO} \right]^2 - 95.753 \left[\log\left(\frac{Na}{K}\right)_{GEO} \right]^3 + 9.544 \left[\log\left(\frac{Na}{K}\right)_{GEO} \right]^4 \quad (3)$$

Fuelling the future: advances in science and technologies for energy generation, transmission and storage

Where T_A is temperature in °C, and Na and K concentrations are in mol/l. Eq. (3) is valid for temperatures ranging from 0°C to 350 °C.

$\log(Na/K)_{GEO}$ values were here assumed as the most probable fluid chemical composition at *quasi-steady* state conditions (Fig. 2b). Equations for predicting reaction times (t) using *RPM* and the actual experimental data (reported by Savage *et al.* [8]) are also shown in Fig. 2b. A statistical comparison between $\log(Na/K)_{GEO}$ and $\log(Na/K)_{RPM}$ was computed by the relative standard error (%*RSE*), which was estimated by Eq. (4):

$$\%RSE = \left(\frac{\log\left(\frac{Na}{K}\right)_{GEO} - \log\left(\frac{Na}{K}\right)_{RPM}}{\log\left(\frac{Na}{K}\right)_{GEO}} \right) \times 100 \quad (4)$$

4. Discussion of results

The numerical results obtained for the 2:1 and 10:1 *W/R* experimental ratios [i.e., in terms of the $\log(Na/K)_{RPM}$ and $\log(Na/K)_{GEO}$ values at quasi-state conditions (given by the hypothetical $t \rightarrow \infty$, and the theoretical equilibrium conditions, respectively)] have been summarized in Tables 1 and 2.

Table 1 Results of $\log(Na/K)_{RPM}$ estimated by using *RPM* of first- and second- degree for the samples with a 2:1 *W/R* ratio.

Rational polynomial regression model		Arnórsson [6]: Eq. (3)	Santoyo & Díaz-González [5]: Eq. (2)
Number of original data (n)		9	9
Rational polynomial model (<i>RPM</i>) of first-degree	Number of data subsets ($m=3$ combinations)	84	84
	Mean value of $\log(Na/K)$	1.329±0.145	1.116±0.146
	± <i>RSD</i> (%)	10.9	13.1
Rational polynomial model (<i>RPM</i>) of second-degree	Number of data subsets ($m=5$ combinations)	96	96
	Mean value of $\log(Na/K)$	1.148±0.027	0.917±0.027
	± <i>RSD</i> (%)	2.4	2.9
Rational polynomial model (<i>RPM</i>) - selected		Second-degree	Second-degree
Optimized estimate	$\log(Na/K)_{RPM}$	1.203±0.028	0.973±0.028
	NRSS	0.0349	0.2213

Table 2 Results of $\log(Na/K)_{RPM}$ estimated by the *RPM* of first- and second- degree for the samples with a 10:1 *W/R* ratio.

Rational polynomial regression model		Arnórsson [6]: Eq. (3)	Santoyo & Díaz-González [5]: Eq. (2)
Number of original data (n)		8	8
Rational polynomial model of first-degree	Number of data subsets ($m=3$ combinations)	56	56
	Mean value of $\log(Na/K)$	1.041±0.076	0.813±0.078
	± <i>RSD</i> (%)	7.3	9.6
Rational polynomial model of second-degree	Number of data subsets ($m=5$ combinations)	56	56
	Mean value of $\log(Na/K)$	0.985±0.013	0.754±0.013
	± <i>RSD</i> (%)	1.3	1.7
Rational polynomial model (<i>RPM</i>) - selected		Second-degree	Second-degree
Optimized estimate	$\log(Na/K)_{RPM}$	0.995±0.013	0.765±0.013
	NRSS	0.0010	0.0019

The differences between reaction times (t) predicted by the *RPM* methodology using $\log(Na/K)_{GEO}$ from Santoyo & González-Díaz[5] and Arnórsson [6] geothermometers at *quasi-steady* conditions are presented in Table 3. Theoretical and predicted values for the $\log(Na/K)$ parameter using the *Na-K* geothermometers and *RPM* methodology (here developed), show significant differences in %*RSE* for the *W/R*: 2 experiment (Table 3), which have reflected the predicted time (t_{RPM}) to reach *quasi-steady* conditions. For this experiment, the \log

Fuelling the future: advances in science and technologies for energy generation, transmission and storage

$(Na/K)_{RPM}$ value predicted by the RPM provided a much better agreement with the $\log (Na/K)_{GEO}$ value computed by using the *Na-K* geothermometer proposed by Santoyo & Diaz-González[5] (Eq. 2).

Table 3 Results of the statistical comparative analysis between the *W/R* interaction parameters predicted by the RPM ($\log Na/K_{RPM}$ and reaction times) and those referred as the theoretical expected values ($\log Na/K_{GEO}$).

Prediction of <i>W/R</i> interaction parameters	Arnórsson [6]: Eq. (3)	Santoyo & Diaz-González [5]: Eq. (2)
$\log (Na/K)_{GEO}$ at 200°C (theoretical)	1.2381	0.9745
$\log (Na/K)_{RPM}$ at 200°C (predicted)	1.2032	0.9726
<i>W/R</i>: 2		
% <i>RSE</i>	2.82	0.20
Predicted time (years) to reach <i>quasi</i> -steady conditions (t_{RPM})	2415	1318
$\log (Na/K)_{GEO}$ at 200°C (theoretical)	1.2381	0.9745
$\log (Na/K)_{RPM}$ at 200°C (predicted)	0.9953	0.7647
<i>W/R</i>:10		
% <i>RSE</i>	19.61	21.53
Predicted time (years) to reach <i>quasi</i> -steady conditions (t_{RPM})	3229	3527

Significant differences between the estimated time (t_{RPM}) to reach *quasi*-steady conditions due to different *W/R* ratios, surface area and initial fluid composition were also observed. Shorter reaction times for the experiments with a 2:1 *W/R* ratio were consistently predicted. The $\log(Na/K)$ values from 2:1 experiments were actually closer to hypothetical equilibrium since at the beginning of the experiment there was a relative increase of *Na* y *K* concentration (evidence of silicate dissolution). Furthermore Savage *et al.*[8] observed that the produced mineralogy was similar for experiments from both water/rock ratios; however, clay minerals of a homogeneous composition were more abundant in 10:1 experiments.

5. Conclusions

The present study has given a brief description about the successful capability of rational polynomial models (*RPM*) to fit *W/R* interaction experimental data with accuracy. The key statement for *RPM* assumes that $\log(Na/K)_{GEO}$ calculated from geothermometer equations, is the most probable fluid chemical composition under *quasi*-steady state conditions. The chemical composition of species in a *W/R* interaction system at equilibrium conditions was essentially determined by temperature and the initial chemical composition of the rock system, which was adopted as a fundamental assumption of this numerical work. The results of this study indicate that in *W/R* interaction experiments with *W/R*=2, the time required to approach the *quasi*-steady state was between 1318 and 2415 years at 200°C, whereas for the experiments with a 10:1 *W/R* ratio, the predicted reaction time was between 3229 and 3527 years. The current geochemometric approach has been successfully applied, for the first time, for predicting the reaction times of *W/R* interaction experiments at *quasi*-steady conditions, which constitute an important result for this research area because the experimentation times and their associated costs may be significantly optimized. Although, it is still required to carry out further application studies to validate and improve its effectiveness because it is expected that the conditions of *W/R* interaction processes may vary in different rock environments.

Acknowledgements—This work was partially financed by the PAPIIT-UNAM grant (IN 116511). The first and fourth authors would like to thank the support provided by CONACyT during their PhD studies.

References

- [1] Alekseyev VA, Medvedeva LS, Prisyagina NI, Meshalkin SS, Balabin AI. Change in the dissolution rates of alkali feldspars as a result of secondary mineral precipitation and approach to equilibrium. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1997; 61: 1125-1142.
- [2] Gautelier M, Oelkers EH, Schott J. An experimental study of dolomite dissolution rates as a function of pH from -0.5 to 5 temperature from 25 to 80°C. *Chem. Geol.* 1999; 157: 13-26.
- [3] Metz V, and Ganor J. Stirring effect on kaolinite dissolution rate. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2001; 65: 3475-3490.
- [4] Giggenbach WF. Mass transfer in hydrothermal alteration systems - A conceptual approach. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1984; 48:2693-2711.

Fuelling the future: advances in science and technologies for energy generation, transmission and storage

- [5] Santoyo E, Díaz-González L. A new improved proposal of the Na/K geothermometer to estimate deep equilibrium temperatures and their uncertainties in geothermal systems. In: *World Geothermal Congress Proceedings*, Bali, Indonesia. 2010.
- [6] Arnórsson S. The quartz- and Na/K geothermometers: I. New thermodynamic calibration. In: *World Geothermal Congress Proceedings*, Kyushu-Tohoku, Japan. 2000: 929-934.
- [7] Bruhn D, Manzella A, Vuataz F, Faulds J, Moeck I, Erbas K. In: Huenges E, Ledru P Editors. *Geothermal Energy Systems: Exploration, Development, and Utilization*. Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co; 2010: 486 p.
- [8] Savage D, Bateman K, Milodowski AE, Hughes CR. An experimental evaluation of reaction of granite with streamwater, seawater and NaCl solutions at 200 °C. *J. Volcanol. Geoth. Res.* 1993; 57: 167-191.
- [9] Owen TH, Orville CS. *Computational Methods in Chemical Engineering*. USA, Prentice Hall; 1995: 480 p.
- [10] Wong-Loya JA, Andaverde J, Santoyo E. (2012) A new practical method for the determination of static formation temperatures in geothermal and petroleum wells using a numerical method based on rational polynomial functions. *J. Geophys. Eng.* 2012: (under review process).