

Tres nuevos geotermómetros mejorados de Na/K usando herramientas computacionales y geoquimiométricas: aplicación a la predicción de temperaturas de sistemas geotérmicos

Lorena Díaz-González¹, Edgar Santoyo^{2,*} y Juan Reyes-Reyes³

¹ Posgrado en Ingeniería (Energía), Universidad Nacional Autónoma de México, Privada Xochicalco s/n, Centro, 62580 Temixco, Mor., México.

² Centro de Investigación en Energía, Universidad Nacional Autónoma de México, Privada Xochicalco s/n, Centro, 62580 Temixco, Mor., México.

³ Instituto Tecnológico de Zacatepec, Calzada Tecnológico No. 27, 62780 Zacatepec, Mor., México.

*esg@cie.unam.mx

RESUMEN

En este trabajo se presentan tres nuevas ecuaciones mejoradas del geotermómetro de Na/K obtenidas a partir del análisis de una base de datos geoquímicos mundial más representativa ($n=212$) que las hasta ahora empleadas, mediante herramientas computacionales (redes neuronales artificiales) y geoquimiométricas (basadas regresión lineal ordinaria). Los nuevos geotermómetros desarrollados están dados por las ecuaciones:

$$t^{\circ}C = \frac{883}{\log\left(\frac{Na}{K}\right) + 0.908} - 273.15$$

$$t^{\circ}C = 1273.2 \left[\tanh\left(-0.4144 \cdot \log\left(\frac{Na}{K}\right) - 0.5642\right) \right] + 1156.9$$

$$t^{\circ}C = \frac{883(\pm 15)}{\log\left(\frac{Na}{K}\right) + 0.894(\pm 0.032)} - 273.15$$

Estas nuevas ecuaciones geotermométricas fueron exitosamente evaluadas y comparadas con datos medidos de temperatura de fondo de pozos usando una base de datos geoquímicos diferente ($n=112$) para eliminar el sesgo del entrenamiento y de la regresión. Los resultados obtenidos de este estudio comparativo mostraron claramente que estas nuevas ecuaciones proveen sistemáticamente estimaciones de temperatura de fondo más realistas y confiables que los geotermómetros de Na/K previamente desarrollados (para temperaturas mayores a 160 °C). Detalles de las bases teóricas del geotermómetro, las metodologías computacionales y geoquimiométricas usadas, así como los resultados de validación y comparación son reportados en este trabajo.

Palabras clave: geotermometría, estadística, exploración, geoquimiometría, redes neuronales artificiales, sistemas geotérmicos.

ABSTRACT

Three new improved equations of the Na/K geothermometer were developed through computational (artificial neural networks) and statistical tools (based on ordinary linear regression) from the analysis of a more representative world geochemical database ($n=212$) than hitherto used. The new Na/K geothermometers are given by the following equations:

$$t^{\circ}C = \frac{883}{\log\left(\frac{Na}{K}\right) + 0.908} - 273.15$$

$$t^{\circ}C = 1273.2 \left[\tanh\left(-0.4144 \cdot \log\left(\frac{Na}{K}\right) - 0.5642\right) \right] + 1156.9$$

$$t^{\circ}C = \frac{883(\pm 15)}{\log\left(\frac{Na}{K}\right) + 0.894(\pm 0.032)} - 273.15$$

These new geothermometric equations were successfully evaluated and compared with measured deep temperature wellbore logs using a different geochemical database ($n=112$) to avoid the training and regression bias. The obtained results clearly show that the new geothermometers systematically provide better and reliable estimations of the deep equilibrium temperatures (for temperatures over 160 °C) than the equations previously reported in the geothermal literature. Details of the theoretical basis of the Na/K geothermometer, the computational and geochemometric methodologies used, as well as the validation and comparison results are outlined in this work.

Key words: geothermometry, statistics, exploration, geochemometrics, artificial neural networks, geothermal systems.

INTRODUCCIÓN

En la etapa de exploración de un sistema geotérmico, la estimación de las temperaturas de fondo constituye una tarea geoquímica fundamental que ayuda a estimar el potencial geoenergético disponible y la factibilidad de explotar sus recursos para la generación de energía eléctrica (Fournier, 1991; Santoyo y Verma, 1993; Arnórsson, 2000a; D'Amore y Arnórsson, 2000; Verma, 2002; Arnórsson *et al.*, 2006; Verma *et al.*, 2006a). Esta estimación de temperaturas se realiza mediante el uso de geotermómetros que emplean la composición química o isotópica de los fluidos que emergen en manantiales hidrotermales o fumarolas, o que son extraídos de pozos perforados (Benjamin *et al.*, 1983; Nicholson, 1993; Arnórsson *et al.*, 2006). Este objetivo forma parte integral de una metodología combinada geológica-geoquímica-geofísica propuesta por Verma (1985) y practicada, entre otros, por Verma *et al.* (1990), Verma y Rodríguez-González (1997) y Verma y Andaverde (1996, 2007).

Los geotermómetros químicos son herramientas de bajo costo que se usan, tanto para predecir las temperaturas de equilibrio de los sistemas geotérmicos, como para dilucidar los principales procesos geoquímicos que ocurren en el interior de los yacimientos (El-Naqa y Abu Zeid, 1993; Torres *et al.*, 1993; Arnórsson, 2000b, 2000c). Estos geotermómetros son ecuaciones analíticas fundamentadas, en forma empírica, en bases de datos creadas con medicio-

nes de temperatura y de composición química de fluidos muestreados en pozos o manifestaciones termales (p. ej., Fournier, 1979; Nieva y Nieva, 1987; Verma y Santoyo, 1997). Existen otro tipo de geotermómetros que se obtienen a partir de experimentos de solubilidad de minerales (p. ej., Pope *et al.*, 1987; Mariner *et al.*, 1993; Fournier y Potter II, 1982), de datos calorimétricos (p. ej., Arnórsson y Stefánsson, 1999) o de estudios de interacción roca-agua en condiciones de equilibrio químico y termodinámico (Benjamin *et al.*, 1983; Giggenbach, 1988; Grigsby *et al.*, 1989; D'Amore *et al.*, 1987; D'Amore y Arnórsson, 2000; Zheng *et al.*, 2002).

A la fecha se ha desarrollado una amplia variedad de herramientas geotermométricas, destacando las diferentes versiones del geotermómetro de sílice, SiO₂ (D'Amore y Arnórsson, 2000; Verma, 2002; Verma *et al.*, en prensa-a) y los geotermómetros de composición catiónica (p. ej., Na/K, Na-K-Ca, Na-K-Mg; Verma *et al.*, en prensa-a). La aplicación de los geotermómetros de SiO₂ ha presentado diversos problemas en la predicción de temperaturas debido a la presencia de procesos de mezcla de fluidos, re-equilibrio químico y de pérdidas de vapor (Arnórsson, 1985; Pope *et al.*, 1987; Verma, 2000a, 2000b), así como problemas relacionados con su determinación analítica (Verma *et al.*, 2002; Santoyo *et al.*, 2005). Los problemas geoquímicos antes mencionados no afectan a los geotermómetros de composición catiónica debido a que éstos se basan en relaciones iónicas y no en concentraciones de una sola especie

química (Pope *et al.*, 1987; Verma *et al.*, en prensa-a). Sin embargo, su aplicación podría verse afectada por reacciones de intercambio iónico con minerales arcillosos, procesos de enriquecimiento de algunos cationes o por la falta de equilibrio entre solutos y minerales de alteración presentes en estos sistemas (D'Amore *et al.*, 1987; Verma *et al.*, en prensa-a).

Los geotermómetros de Na/K han mostrado proveer temperaturas más confiables y consistentes en estudios de exploración y explotación (Verma *et al.*, 2006a, en prensa-a). De hecho, este comportamiento estable del geotermómetro ha motivado que sus ecuaciones sean, hoy en día, las más usadas en la industria geotérmica mundial, y por lo tanto las más estudiadas y criticadas en la literatura (p. ej., Arnórsson, 2000b; Verma, 2002; Verma *et al.*, en prensa-a).

El geotermómetro de Na/K, originalmente propuesto por White (1957), ha experimentado cambios importantes tendientes a mejorar su capacidad predictiva de temperaturas geotérmicas de fondo. A la fecha se han desarrollado varias versiones, entre las cuales destacan las propuestas por Ellis y Mahon (1967); Fournier y Truesdell (1973); Truesdell (1976); Fournier (1979); Tonani (1980); Arnórsson *et al.* (1983); Nieva y Nieva (1987); Giggenbach (1988); Verma y Santoyo (1997); Arnórsson (2000b); Bayram (2001); y Can (2002).

Ellis y Mahon (1967), Fournier y Truesdell (1973) y Truesdell (1976) establecieron, por primera vez, a través de un análisis termodinámico de la reacción de disolución de minerales alcalinos (feldespato potásico y albita), la relación lineal entre el logaritmo de Na/K y el inverso de la temperatura absoluta (K). En este contexto, es pertinente mencionar que la transformación logarítmica aplicada en este geotermómetro a la relación de las composiciones Na y K obedece a recomendaciones previas de expertos (p. ej., Aitchison, 1986) para manejar correctamente – hablando estadísticamente – las composiciones, criterio que ha sido también aplicado en datos de composición de elementos mayores en rocas por Verma *et al.* (2006b) y Agrawal y Verma (2007), quienes demostraron que en el análisis de discriminantes, los resultados de la transformación- \ln (logaritmo natural) son superiores a los obtenidos sin dicha transformación (Agrawal *et al.*, 2004). Por otra parte, es sorprendente que el método de transformación- \ln aplicado a datos de variada naturaleza científica logre obtener mejores ajustes que las regresiones polinomiales simples (ver p. ej., Verma y Quiroz-Ruiz, 2008; Verma, en prensa).

Fournier (1979) trató de mejorar esta correlación lineal a partir del análisis numérico de una base de datos con 36 series de datos de temperatura medida (en el intervalo 82 °C y 340 °C) y de composición de Na y K (medidas en fluidos muestreados en manifestaciones hidrotermales y pozos de varios campos geotérmicos del mundo). La evolución de este geotermómetro continuó hacia la década de 1980 con las ecuaciones propuestas por Tonani (1980), Arnórsson (1983), Nieva y Nieva (1987) y Giggenbach (1988). Los geotermómetros catiónicos propuestos por Nieva y Nieva

(1987) reportaron algoritmos numéricos y fisicoquímicos fundamentados en reacciones hipotéticas de intercambio catiónico para tipificar la interacción roca-agua que se presenta en los sistemas geotérmicos. En este estudio propusieron un geotermómetro de composición catiónica con tres variantes condicionantes, que incluyen una ecuación geotermométrica de Na/K y dos correcciones aplicadas a la ecuación anterior por efectos de las concentraciones de Ca y Mg presentes en los fluidos. Giggenbach (1988) propuso una ecuación geotermométrica diferente para calcular la temperatura de fondo, así como un método de diagramas ternarios de composición (Na/1000, K/100 y Mg^{0.5}) para tratar de dilucidar el estado de equilibrio en el que se encuentran los fluidos geotérmicos que requieren ser evaluados. Sin embargo, habría que señalar limitaciones en este último método debido a la complejidad en el uso de diagramas ternarios y su limitada efectividad, tal y como lo documentan previamente Butler (1979) y Philip *et al.* (1987), entre otros.

Santoyo y Verma (1993) y Verma y Santoyo (1997) criticaron, por primera vez, la validez y confiabilidad de los geotermómetros de Na/K mediante la teoría estadística de propagación de errores y la aplicación de la prueba de discordancia para datos bivariados, respectivamente. Esta metodología les permitió evaluar el efecto de los errores estadísticos (debidos a la regresión de los datos de temperatura y log Na/K) y los errores analíticos (de Na y K), sobre las temperaturas calculadas por el geotermómetro de Na/K de Fournier (1979). A partir de este estudio se encontró que los errores de los coeficientes del geotermómetro (inferidos por regresión lineal ordinaria, RLO) constituyen la principal fuente de error de esta ecuación. Verma y Santoyo (1997) analizaron nuevamente la base de datos original de Fournier (1979) y empleando técnicas estadísticas de propagación de error y de detección de datos desviados (*discordant outliers*: Barnett y Lewis, 1994; Verma, 1997), lograron proponer una nueva ecuación mejorada del geotermómetro de Na/K, minimizando los errores de regresión en la nueva ecuación ajustada, y reduciendo los errores globales y mínimos del geotermómetro en el cálculo de las temperaturas.

Arnórsson (2000b) propuso una nueva versión de este geotermómetro a través de una recalibración con datos termodinámicos de minerales de albita y feldespato potásico aplicada al geotermómetro propuesto por Arnórsson y Stefánsson (1999). La aplicación de esta ecuación fue restringida a fluidos geotérmicos de baja o moderada salinidad (fuerza iónica, $I < 0.2$) y temperaturas < 300 °C. Bajo estas condiciones, argumentaron que la relación de concentraciones de Na/K se aproxima cercanamente a la relación de actividades iónicas de Na^+/K^+ , principio termodinámico en el que se fundamentó originalmente el geotermómetro (Fournier y Truesdell, 1973; Truesdell, 1976; Fournier, 1979).

Bayram (2001) y Can (2002) reportaron nuevas ecuaciones geotermométricas de Na/K usando redes neuronales artificiales (RNA). Bayram (2001) propuso un modelo simple de RNA empleando una función de activación sig-

moidal no-lineal, la cual fue entrenada con las ecuaciones de algunos geotermómetros previamente desarrollados. La arquitectura de la RNA fue entrenada con datos sintéticos de Na y K (como neuronas de entrada) y las temperaturas de yacimiento (como neuronas de salida), inferidas a partir de las predicciones de seis geotermómetros de Na/K: Truesdell y Fournier (1976); Fournier (1979); Tonani (1980); Arnórsson (1983); Nieva y Nieva (1987); y Giggenbach (1988), estando ausente en este análisis, por razones desconocidas, el de Verma y Santoyo (1997). Por su parte, Can (2002) desarrolló empíricamente una nueva ecuación geotermométrica de Na/K a partir de una base de datos mundial conteniendo un número muy limitado de datos de temperatura y composición ($n=39$) obtenidos de mediciones en pozos geotérmicos de varias partes del mundo. Esta RNA consideró un modelo simple de una neurona en la capa oculta, una entrada, y una salida, la cual fue entrenada con el algoritmo de retropropagación de error para la obtención de pesos ponderados usando una función de activación sigmooidal.

En resumen, no obstante el importante desarrollo alcanzado en las técnicas geotermométricas y las mejoras realizadas al geotermómetro de Na/K, la predicción de temperaturas geotérmicas sigue exhibiendo problemas debido a las inconsistencias mostradas por las diferentes versiones del geotermómetro, especialmente cuando éstas se aplican en un mismo sitio (ver, p. ej., Verma *et al.*, 2006a; Palabiyik y Serpen, 2008). Reseñas mundiales recientes han compilado y evaluado los geotermómetros de Na/K más comúnmente usados (p. ej., D'Amore y Arnórsson, 2000; Verma, 2002; Verma *et al.*, en prensa-a). En estas reseñas se expuso, como problemática de la predicción confiable de temperaturas, la influencia de las principales fuentes de error de los geotermómetros, entre las cuales destacan: (i) los errores de los análisis químicos y de las mediciones de temperatura de fondo en los pozos; (ii) los errores de los coeficientes de regresión de las ecuaciones desarrolladas; (iii) los errores derivados del uso incorrecto de las ecuaciones geotermométricas y de las unidades de concentración de los solutos en éstas; (iv) las condiciones geoquímicas correctas y los intervalos de aplicabilidad de temperatura y concentración de las mismas ecuaciones; (v) la escasez de datos de composición geoquímica en el intervalo de baja y mediana temperatura; (vi) el manejo estadísticamente correcto de datos composicionales; y (vii) la presencia de valores desviados o discordantes en las bases de datos usadas para la calibración de los geotermómetros.

Existen otros trabajos críticos en donde se reporta, como problema adicional, la escasa o nula disponibilidad de datos de composición de elementos traza en fluidos geotérmicos (p. ej., Mg, Al, Fe, Mo y W), argumentando que algunos de estos elementos juegan un papel muy importante en los procesos de interacción roca-fluido que regulan las bases teóricas de los geotermómetros (Arnórsson *et al.*, 1982; D'Amore *et al.*, 1987; Pang y Reed, 1998; Arnórsson y Óskarsson, 2007).

Toda esta problemática en su conjunto se ha reflejado

en las incertidumbres y discrepancias que exhiben actualmente la mayoría de los geotermómetros de Na/K usados en la predicción de temperaturas, principalmente cuando se emplean diferentes ecuaciones en un mismo sitio, creando así problemas serios de confiabilidad en las estimaciones con repercusiones económicas muy importantes en la exploración y explotación de sistemas geotérmicos (Díaz-González, 2008). Considerando estas limitaciones, en este trabajo se desarrollaron tres nuevas ecuaciones del geotermómetro Na/K a partir del entrenamiento de dos modelos computacionales de RNA y de la aplicación del modelo de RLO a una base de datos geoquímicos más representativa creada con 212 muestras de fluidos con datos de composición química de fluidos (Na y K) y temperatura medida. Los datos compilados corresponden a pozos productores de varios campos geotérmicos del mundo. Estas metodologías computacionales y geoquimométricas son reportadas en detalle, incluyendo su validación y la comparación de temperaturas geotermométricas predichas con las nuevas ecuaciones de Na/K y con geotermómetros previamente desarrollados.

PRINCIPIOS BÁSICOS DEL GEOTERMÓMETRO DE Na/K

La consideración de alcanzar un proceso de equilibrio dependiente de la temperatura entre solutos y minerales de sistemas geotérmicos, es la suposición básica de los geotermómetros de Na/K. Se ha encontrado que la temperatura de estos sistemas, esencialmente los de mediana y alta entalpía (>200 °C), muestra una fuerte dependencia con la variación de las relaciones químicas de Na/K que experimentan, en sus composiciones, los fluidos que se producen en su interior. Esta variación se debe principalmente al proceso de intercambio iónico que existe entre estos dos cationes y los feldespatos alcalinos (o minerales puros – siendo solamente un concepto teórico o hipotético ya que, en la naturaleza, no existen estos minerales puros – de baja albita: $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ y de microclina: KAlSi_3O_8 , originalmente formados por cristalización de magma), como una consecuencia de la interacción roca-fluido que domina en sistemas geotérmicos activos (Arnórsson y Stefánsson, 1999; Arnórsson, 2000b; Stefánsson y Arnórsson, 2000). Este proceso de intercambio iónico está controlado por la temperatura, la composición de la roca dominante y las condiciones hidrogeoquímicas del sistema (Browne, 1978, 1998; González-Partida, 2000).

La alteración hidrotermal en sistemas geotérmicos se lleva a cabo generalmente a través de un proceso de metasomatismo iónico de hidrógeno, en donde existe absorción de protones por parte de la roca y liberación simultánea de cationes, y disolución de sales solubles (Giggenbach, 1981). Durante estos procesos, los constituyentes primarios de la roca se disuelven y equilibran, al tiempo que minerales hidrotermales precipitan. Estudios geoquímicos de alteración hidrotermal, mineralogía y fluidos geotérmicos han demos-

trado que el estado de equilibrio, entre los principales constituyentes disueltos (excepto los cloruros) y los minerales de alteración hidrotermal, puede alcanzarse cercanamente en estos sistemas (Giggenbach, 1981; Arnórsson, 1991).

Estos conceptos de equilibrio mineral-soluto junto con estudios experimentales de interacción roca-fluido han constituido la base fundamental para el desarrollo de los geotermómetros de solutos. Estudios experimentales de interacción roca-fluido con muestras de feldespatos en condiciones de alta presión y temperatura fueron realizados por Orville (1963), Hemley (1967), Potter *et al.* (1982) y Bowers *et al.* (1984). Los resultados obtenidos en estos trabajos mostraron que la cinética de reacción del intercambio de Na y K entre feldespatos alcalinos y soluciones ocurre muy lentamente a temperaturas <300 °C.

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



La constante de equilibrio (K_{eq}) que gobierna esta reacción está dada por la ecuación:

$$K_{eq} = \left(\frac{a_{\text{KAlSi}_3\text{O}_8}}{a_{\text{NaAlSi}_3\text{O}_8}} \right) \left(\frac{a_{\text{Na}^+}}{a_{\text{K}^+}} \right) \quad (2)$$

donde las variables señaladas entre los corchetes denotan las actividades termodinámicas de las especies involucradas en la reacción (1).

La aplicación de la Ecuación 2 usualmente adopta dos simplificaciones: (i) que los minerales albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) y microclina (KAlSi_3O_8) son fases puras y que por lo tanto, termodinámicamente sus actividades (a_{albita} y $a_{\text{K-feldespato}}$) son iguales a la unidad; y (ii) que la relación de actividades de las especies disueltas Na^+/K^+ pueden ser equivalentes a la relación de concentraciones molares de Na/K (aunque las concentraciones de Na y K podrían ser también expresadas en otras unidades, p. ej., miliequivalentes, mg/L o mg/kg; ya que la relación Na/K es adimensional, generando en algunos casos un factor adicional relativamente constante). Con base en estas suposiciones, la ecuación de la constante de equilibrio (K_{eq}) de la Reacción 1 se reduce a la siguiente expresión:

$$K_{eq} \approx \left(\frac{\text{Na}}{\text{K}} \right) \quad (3)$$

La validez termodinámica de estas dos suposiciones ha sido ampliamente discutida en la literatura. Pope *et al.* (1987) reportaron teóricamente que la constante de equilibrio (K_{eq}) de esta reacción no puede ser determinada con exactitud debido a las incertidumbres que existen en el cálculo de actividades de los minerales y de las especies químicas

disueltas en las soluciones. Sin embargo, también argumentaron que estas incertidumbres podrían despreciarse al considerar relaciones químicas de ambas variables, de tal forma que, bajo estas condiciones, la constante de equilibrio (K_{eq}) pueda ser confiablemente aproximada mediante la Ecuación 3. Giggenbach (1988) reporta que la relación de actividades ($a_{\text{K-feldespato}}/a_{\text{albita}}$) en feldespatos secundarios puede ser asumida confiablemente con valores muy cercanos a la unidad. Otros autores han demostrado que las relaciones de concentración Na/K pueden ser similares a las relaciones de actividad Na^+/K^+ debido a la limitada influencia de los complejos iónicos que podrían formarse en aguas naturales de baja o mediana salinidad (Michard y Roekens, 1983; Guidi *et al.*, 1990; Arnórsson, 1991; Chiodini *et al.*, 1991).

En un estudio previo realizado con pozos geotérmicos de Islandia, Arnórsson *et al.* (1983) encontraron que cuando se usan relaciones, expresadas tanto en actividades como en concentraciones, las temperaturas predichas por el geotermómetro Na/K muestran diferencias del orden de ± 1 °C. Arnórsson (2000b) reporta que si bien una calibración termodinámica ideal del geotermómetro de Na/K requiere de relaciones de actividades de Na^+/K^+ , el uso de relaciones de concentración, sobre todo con soluciones de baja o mediana salinidad (fuerza iónica, $I < 0.1$ a 0.2) y a temperaturas <300 °C, puede considerarse como una suposición aceptable ante el problema de disponer de relaciones exactas de las actividades iónicas. Arriba de estas condiciones de salinidad y temperatura, las relaciones de actividad de Na^+/K^+ y de concentración (Na/K) tienden a diferir progresivamente debido a los diferentes grados de acomplejamiento que exhiben los iones Na^+ y K^+ .

Por otro lado, la constante de equilibrio (K_{eq}) de la Reacción 1 se puede relacionar también a través de la energía libre de Gibbs (ΔG°) mediante la siguiente ecuación:

$$\log(K_{eq}) = \frac{\Delta G^\circ}{2.303RT} \quad (4)$$

siendo R y T la constante universal de los gases ideales y la temperatura absoluta (K), respectivamente. Considerando que $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, y sustituyendo su valor en la Ecuación 4, se conduce a una forma simplificada de la ecuación de van't Hoff (Garrels y Christ, 1965; Fournier, 1991), la cual se puede expresar de la siguiente forma:

$$\log(K_{eq}) = \left(\frac{\Delta H^\circ}{2.303R} \right) \left[\frac{1}{T} \right] + C \quad (5)$$

donde ΔH° es la entalpía de la reacción y C la constante de integración (dada por la relación entre la entropía de la reacción, ΔS° y la constante $2.303R$). Como ΔH° y ΔS° presentan generalmente cambios muy pequeños con la temperatura en el intervalo de 0 a 300 °C, la ecuación de van't Hoff (Ecuación 5) permite evaluar la variación del $\log(K_{eq})$ con la temperatura. Esto se logra a través de la graficación del $\log(K_{eq})$ versus el inverso de la temperatura absoluta ($1/T$), la cual mediante una regresión lineal permite describir aproximadamente el comportamiento que exhiben las dos

variables. Si se asume que la K_{eq} puede ser aproximada por la relación de las concentraciones de Na/K (Ecuación 3), el comportamiento de ambas variables puede ser representado por la siguiente ecuación lineal:

$$\log\left(\frac{Na}{K}\right) = A + B \cdot \left[\frac{1}{T}\right] \quad (6)$$

en donde A y B representan los coeficientes de la regresión (ordenada y pendiente, respectivamente). Considerando que la temperatura absoluta $T=t+273.15$ y despejando la t (°C), se obtiene finalmente la ecuación clásica del geotermómetro de Na/K:

$$t = \frac{B}{A + \log\left(\frac{Na}{K}\right)} - 273.15 \quad (7)$$

Los coeficientes A y B varían dependiendo de las diferentes versiones desarrolladas del geotermómetro de Na/K. La Tabla A1 (compilada y modificada de Verma, 2002 y Verma *et al.*, en prensa-a, e incluida en el suplemento electrónico a este artículo), muestra las diferentes ecuaciones desarrolladas a la fecha, incluyendo las unidades de concentración sugeridas por sus autores originales para el cálculo de la temperatura de fondo. Las condiciones de aplicabilidad de los geotermómetros previamente desarrollados son resumidas claramente por Verma *et al.* (en prensa-a).

METODOLOGÍAS DE DESARROLLO DE LOS GEOTERMÓMETROS DE Na/K

En el presente estudio se creó una base de datos geoquímicos mundial (BDGM) con temperaturas de fondo medidas en pozos de varios campos geotérmicos y datos de composición química de fluidos recolectados en los mismos pozos (Quinto, 2004, Díaz-González, 2008). A partir de esta BDGM se desarrollaron, validaron y compararon tres nuevas versiones mejoradas del geotermómetro de Na/K. Las primeras dos versiones del geotermómetro se infirieron a partir del entrenamiento de dos modelos computacionales de RNA empleando los datos de composición y temperatura de la BDGM. La tercera ecuación geotermométrica se obtuvo mediante el modelo estadístico de RLO usando los mismos datos de la BDGM y los fundamentos de la ecuación clásica del geotermómetro (Ecuación 7).

Base de datos geoquímicos mundial (BDGM)

La BDGM fue creada con el software comercial Statistica (Statsoft, Inc., 2003) debido a que este programa estadístico es una herramienta robusta para el manejo de grandes cantidades de datos. El formato matricial de la BDGM consta de 96 columnas \times 609 renglones, en donde se compiló la composición de los principales componentes presentes en los fluidos geotérmicos (en mg/kg o mg/L,

unidades comúnmente usadas, ver Nicholson, 1993), entre los cuales destacan: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ , F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , y SiO_2 . Con el objeto de complementar esta información, se consideró la captura de otras variables, tales como: error analítico, desviación estándar relativa, método analítico usado, fecha de muestreo, temperatura medida (en °C), localización del sitio geotérmico y coordenadas (en unidades UTM, cuando se disponía de esta información), entalpías de producción (en kJ/kg), pH, conductividad eléctrica (en $\mu S/cm$), tipo de roca, sistema geotérmico, sistema geológico, entre otros. Ante la amplia disponibilidad de datos en la literatura geotérmica se estableció como primer criterio de selección, únicamente la captura de datos de pozos productores para los cuales se disponía la temperatura de fondo medida y la composición química de fluidos. Datos geoquímicos de muestras de manifestaciones hidrotermales no fueron considerados por estar sujetas a problemas de mezcla de fluidos, dilución y contaminación. Inicialmente se compilaron 609 muestras de fluidos producidos en pozos geotérmicos de varias partes del mundo, cuya composición ha sido reportada en artículos publicados en revistas arbitradas y memorias de congresos internacionales con arbitraje.

La calidad de los datos químicos compilados fue parcialmente evaluada mediante el cálculo del balance de cargas iónico, BCI (Nicholson, 1993). Sin embargo, se reconoce que este parámetro debe tomarse con precaución ya que una mejor evaluación de la calidad de estos datos debería de obtenerse mediante la determinación de los errores individuales en los análisis químicos (Verma, 2002, 2005; Verma *et al.*, en prensa-a), rutina que desafortunadamente no ha sido aún adoptada por la comunidad geotérmica mundial. El parámetro BCI se calculó sólo en 313 muestras debido a que en muchos de los trabajos compilados no se reportó la composición química completa del fluido (aniones y cationes). A partir de estas 313 muestras se encontró que la distribución inicial de la BDGM mostraba valores de BCI en el intervalo -10% a 20% (ver Figura A1-a, incluida en el suplemento electrónico). Como resultado de este análisis y para efectos del desarrollo de los nuevos geotermómetros de Na/K, se decidió establecer como criterio de selección "arbitrario" (considerando que el BCI no es un parámetro que asegure totalmente la calidad de los datos), el considerar sólo las muestras con valores de BCI entre -10% y $+10\%$. A partir de esta suposición, se conformó finalmente una BDGM con 212 muestras analizadas de fluidos geotérmicos.

Esta BDGM fue analizada estadísticamente para verificar su normalidad (a través del parámetro BCI) con 33 variantes de las pruebas de discordancia para datos univariados a un nivel de confianza del 99%, usando un método eficiente de pruebas-múltiples basado en el cálculo de momentos de alto orden: coeficiente de sesgo o "skewness" y del coeficiente de aplastamiento o "kurtosis" (sugeridos por Verma, 1997; Velasco y Verma, 1998; y Verma *et al.*, 1998; y aplicados mediante el uso del software UDASYS, desarrollado por S.P. Verma y L. Díaz-González, en prepa-

ración). Como resultado de este análisis se encontró que la BDGM es una muestra normalizada con sólo siete valores desviados o discordantes (ver Figura A1-b del suplemento electrónico). Sin embargo, estas siete muestras “discordantes” resultaron ser fluidos de sistemas geotérmicos de mediana temperatura, que por ser muy escasos en la BDGM se decidió no eliminarlos. De esta forma, a partir de la BDGM ($n=212$) se decidió utilizar los datos de Na, K y temperatura medida (t_m) para el desarrollo de las tres nuevas ecuaciones del geotermómetro de Na/K. Una versión resumida de la conformación final de la base de datos (BDGM, $n=212$) se presenta en la Tabla A2 del suplemento electrónico.

Metodología computacional: Redes neuronales artificiales (RNA)

El uso de las RNA en estudios de Ciencias de la Tierra ha venido creciendo día con día (p. ej., Helle y Bhatt, 2002; Rigol-Sanchez *et al.*, 2003; Aminzadeh, 2005; Sandha *et al.*, 2005; Singh *et al.*, 2005; Spichak y Goidina, 2005; entre otras). Esta técnica computacional ha sido concebida como una herramienta efectiva para: (i) realizar, en forma relativamente simple, la solución de problemas numéricos complejos desde el punto de vista físico conceptual y matemático; y (ii) para reemplazar trabajos experimentales que suelen ser muy difíciles de llevar a cabo, tanto técnica como económicamente.

Las RNA son modelos matemáticos que intentan reproducir, en forma simplificada, el comportamiento del cerebro (McCulloch y Pitts, 1943). Una RNA se organiza en capas de entrada, ocultas, y de salida; cada capa puede contener una o más neuronas (ver Figura A2-a en el suplemento electrónico). Una neurona tiene un conjunto de entradas x_i , cada una afectada por un peso ajustable (w_i). El conjunto de entradas está asociado con un umbral mínimo (θ) que debe superar la neurona para su activación. Una neurona a su vez tiene una salida (y), que es función de los pesos (w_1, w_2, \dots, w_n), las entradas (x_1, x_2, \dots, x_n), el umbral θ y de una función de activación ϕ (Hernández-Pérez *et al.*, 2004): ver Figura A2-b. El umbral θ es una entrada más de la neurona ($x_0=+1$) que está asociada a un peso sináptico con un coeficiente ajustable (w_0). Las RNA son entrenadas usando un conjunto de patrones de entrenamiento mediante un algoritmo de retropropagación (BP), en donde cada entrada se propaga a través de la red para generar una salida (y_j), la cual se compara con la salida esperada (d_j) para obtener una señal de error, e_j (Hassoun, 1995; Haykin, 1999; Wang *et al.*, 2004). El objetivo del algoritmo es minimizar la función cuadrática del error (E_j):

$$E_j = \frac{(d_j - y_j)^2}{2} = \frac{1}{2} e_j \quad (8)$$

mediante el método de ajuste de pesos sugerido por Cichocki y Unbehauen (1993); ver Ecuación A.2 en el suplemento electrónico. Las ecuaciones y el procedimiento de mini-

mización de E_j , así como las ecuaciones usadas para el cálculo de los gradientes de pesos usados en las RNA₁ y RNA₂ son presentados con mayor detalle en el suplemento electrónico.

Arquitecturas RNA usadas en el desarrollo de los geotermómetros de Na/K

En este trabajo se usaron dos arquitecturas definidas como RNA₁ y RNA₂ para la obtención de dos nuevas ecuaciones del geotermómetro de Na/K. El entrenamiento de ambas RNA se realizó con la BDGM usando 212 parejas de datos (X_j, Y_j), dadas por la temperatura de fondo de pozo medida (t) y el \log (Na/K), respectivamente. La simulaciones de entrenamiento de las RNA fueron realizadas con el software MATLAB usando el módulo de Simulink3 (MathWorks, 2006).

Caso I - RNA₁: La arquitectura de RNA₁ se fundamentó en el comportamiento lineal que exhiben las variables del geotermómetro de Na/K: \log (Na/K) y el inverso de la temperatura absoluta ($1/T$); ver Ecuación 7. La RNA₁ consta de una neurona con una entrada (dada por $1/T$), una salida esperada (dada por el \log (Na/K)) y una función de activación lineal que usa el algoritmo de aprendizaje BP de la Ecuación A.2 (ver suplemento electrónico). La minimización de E_j se evaluó con la diferencia entre la salida deseada, $d_j = \log$ (Na/K) (datos medidos e incluidos en la BDGM) y la salida de la RNA₁, $y_j = \log$ (Na/K) (variable calculada por la RNA₁): ver Figura A3-a del suplemento electrónico.

Caso II - RNA₂: La arquitectura de RNA₂ se fundamentó en el comportamiento gráfico que exhiben la temperatura medida t (°C) versus el \log (Na/K), tendencia que también ha sido analizada en trabajos previos sobre el geotermómetro de Na/K. La RNA₂ consta de dos capas, una neurona en cada capa, una función de activación de tangente hiperbólica (en la capa I) y una función lineal (en la capa II), teniendo como entrada el \log (Na/K) y la temperatura medida (t en °C) como salida.

La minimización de E_j se monitoreó mediante la diferencia entre la salida deseada, $d_j = t$ °C (dada por los datos de temperatura medida de la BDGM) y la salida de la RNA₂, $y_j = t$ °C (temperatura calculada por la RNA₂): ver Figura A3-b del suplemento electrónico. Debido a que la RNA₂ exhibió problemas de convergencia parcial en E_j por la presencia de mínimos locales, se decidió que el entrenamiento de la RNA₂ se efectuara con un algoritmo de aprendizaje BP usando factores de momentum suavizados; Ecuación A.3 (del suplemento electrónico).

Con base en las dos arquitecturas anteriormente definidas (RNA₁ y RNA₂) y haciendo un análisis comparativo contra las RNA usadas en los trabajos previos de Bayram (2001) y Can (2002), se identificaron las siguientes diferencias principales:

(i) el uso de una base de datos de entrenamiento más representativa (BDGM) con un número mayor de datos en comparación con la “base de datos sintéticos” de Bayram (2001) y la menos representativa ($n=39$) de Can (2002).

Se asume como hipótesis estadística que la BDGM es una muestra más representativa que ha sido extraída de la población, la cual es muy difícil conocer o más bien, nunca se conoce (Verma, 2005); y

(ii) las RNA usadas en este estudio y las de Bayram (2001) y Can (2002), en lo general, son comunes ya que emplean arquitecturas muy simples, sin embargo, las diferencias entre éstas radican principalmente en las funciones de activación que fueron usadas para su entrenamiento. En este trabajo se usaron dos funciones de activación: lineal y no-lineal (esta última tipificada por la función matemática \tanh), mientras que Bayram (2001) y Can (2002) usaron funciones sigmoidales no-lineales logísticas.

Metodología: Regresión lineal ordinaria (RLO)

Caso III - RLO. La BDGM depurada con criterios geoquímicos ($n=212$) fue también analizada mediante una versión modificada de la metodología estadística reportada por Verma y Santoyo (1997). Estos autores consideraron el acoplamiento del modelo RLO ($Y_j = a + bX_j$) con el algoritmo de detección/eliminación de valores desviados (DEVD, propuesto por Barnett y Lewis, 1994) para realizar regresiones lineales estadísticamente más correctas. El algoritmo del modelo RLO es comúnmente reportado y programado en libros de estadística básica (p. ej., Bevington y Robinson, 2003; Verma, 2005).

Los análisis de regresión de la BDGM fueron realizados con el software OYNYL, desarrollado por Verma *et al.* (2006c). Este código cuenta con la capacidad numérica de realizar regresión lineal ordinaria (RLO) y ponderada (RLP) con el acoplamiento simultáneo del algoritmo DEVD, siempre y cuando la muestra bivariada de datos (X, Y) sea de $n \leq 100$. Esta limitación se debe a la falta de valores críticos para pruebas de datos bivariados (en regresión lineales) en muestras de $n > 100$ (ver tablas en Barnett y Lewis, 1994).

Por otro lado, la aplicación de la RLP procede sólo si se disponen, además de los datos X, Y , los errores individuales (s_x y s_y) de estas variables (Santoyo y Verma, 2003). Los resultados de salida que provee OYNYL incluyen los coeficientes de regresión (intercepto, a y pendiente, b) y sus errores respectivos (s_a y s_b), el coeficiente de correlación (r), así como la probabilidad aproximada de correlación lineal, $P_c(n, r)$, parámetro sugerido también para validar estadísticamente la regresión lineal (Bevington y Robinson, 2003).

No obstante disponer de la capacidad numérica de OYNYL, en este trabajo se modificó la metodología sugerida por Verma y Santoyo (1997), excluyendo la opción DEVD en OYNYL y asumiendo que el criterio geoquímico arbitrario del BCI ayudó indirectamente (a las dos metodologías: RNA y RLO) a la detección de valores anómalos en la BDGM. Esta suposición se adoptó para establecer condiciones similares a las consideradas en los entrenamientos de las RNA y así tener una evaluación y comparación

más justa entre las dos metodologías (RNA y RLO). Un argumento adicional, y no menos importante, fue la falta de valores críticos confiables para aplicar la prueba DEVD (de datos bivariados o residuales “*studentizados*”) a la BDGM, cuyo tamaño ($n=212$) excede la condición de aplicabilidad de la tabla de valores críticos disponible ($n \leq 100$). De esta forma, la metodología usada se limitó a utilizar parte de la capacidad de OYNYL para obtener la ecuación de RLO que mejor ajuste a las variables, dependiente- Y ($\log Na/K$) e independiente- X ($1/T$) de la BDGM e inferir los nuevos coeficientes del geotermómetro de Na/K (Ecuación 7), así como sus errores respectivos.

No obstante este método geoquimiométrico resultó aplicable al tratamiento de los datos (considerando los resultados obtenidos), es importante reconocer que un método alternativo para la DEVD en la RLO podría ser mediante la transformación del problema bivariado de residuales “*studentizados*” (sugerido por Barnett y Lewis, 1994) a un problema de muestras univariadas normales (a través de los mismos residuales), en donde no se tendría el problema con los valores críticos ya que éstos se han reportado recientemente para muestras de n hasta 30,000 (Verma y Quiroz-Ruiz, 2006a, 2006b, 2008; Verma *et al.*, 2008). De hecho, se podría probar los residuales de ajustes bivariados e inclusive multivariados con estas pruebas de discordancia para muestras univariadas. Sin embargo, este método univariado requiere ser primero validado con muestras de datos ($n \leq 100$) para evaluar su eficiencia de DEVD con respecto al algoritmo bivariado propuesto por Barnett y Lewis (1994). Esta investigación será llevada a cabo en el futuro aunque, para esta última prueba, se tendría que asegurar la veracidad de los valores críticos disponibles dado que se han encontrado discrepancias significativas entre los valores de la literatura y los nuevos valores críticos más precisos y exactos (Verma y Quiroz-Ruiz, 2006a, 2006b).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Redes neuronales artificiales (RNA)

Caso I – RNA₁: La evolución del aprendizaje de la RNA₁ obtenida con la BDGM se muestra en las seis gráficas de la Figura A4 (A-F) incluidas en el suplemento electrónico. Este aprendizaje recursivo fue logrado a través de una simulación con un número total de 30,000 iteraciones. La evolución del entrenamiento de la RNA₁ consideró factores de convergencia η igual a 0.25 y 0.1 para w_{11} y w_{01} , respectivamente. En estas gráficas, se observa que a medida que se incrementa las iteraciones en la simulación, la RNA₁ tiende a mejorar gradualmente los patrones de entrenamiento. Por ejemplo, en las iteraciones iniciales #70 y #100, la línea recta ajustada por la RNA₁ se encuentra alejada del conjunto de patrones de entrenamiento (ver Figuras A4-A y A4-B). Una mejora considerable se logra a partir de la iteración #1,000, en donde se observa que la recta ajustada por la RNA₁ ya

se encuentra sobre la región de convergencia indicada por los datos de la BDGM (Figura A4-C). La evolución del aprendizaje mejora de manera significativa en el intervalo de iteraciones #10,000 y #30,000 (Figura A4-D y A4-E). Con base en la minimización de E_j (Ecuación 8), se observó que en la iteración #29,946 de la simulación se alcanza la convergencia óptima de la arquitectura RNA₁ (Figura A4-F). Bajo estas condiciones de convergencia, los pesos sinápticos obtenidos ${}^l w_i^* = 883$ y ${}^l w_{0i}^* = -0.908$, permiten inferir los coeficientes del primer nuevo geotermómetro de Na/K (RNA₁), el cual está dado por la siguiente ecuación:

$$\log\left(\frac{Na}{K}\right) = (883)(1/T_K) - 0.908 \quad (9)$$

Si convertimos la temperatura absoluta (T) en grados Celsius ($^{\circ}C$), la Ecuación 9 adopta la forma clásica del geotermómetro de Na/K, la cual será referida en este trabajo y para efectos de validación y comparación con otras ecuaciones geotermométricas como el geotermómetro TNK1DSR08 (esta y otras abreviaturas utilizadas para los geotermómetros fueron tomadas de Verma *et al.*, en prensa-a):

$$t^{\circ}C = \frac{883}{\log\left(\frac{Na}{K}\right) + 0.908} - 273.15 \quad (10)$$

en donde, las concentraciones de Na y K deben estar dadas en mg/L o mg/kg.

Caso II – RNA₂: La evolución del aprendizaje de la RNA₂ (obtenida con la BDGM y usando nuevamente una simulación con 30,000 iteraciones) se muestra en las seis gráficas de la Figura A5 (A-F) incluidas en el suplemento electrónico. Como se puede apreciar en estas gráficas, el entrenamiento de la RNA₂ se realizó siguiendo una tendencia similar a la definida por una de las ecuaciones del geotermómetro de Na/K, y considerando el comportamiento descrito por la función de activación de la tangente hiperbólica (capa I) en condiciones iniciales cercanas a la región de convergencia. El entrenamiento de la RNA₂ fue una tarea más compleja con respecto a la búsqueda de los valores de convergencia óptimos. El mejor ajuste se encontró con factores de momentum suavizado constantes de 10^{-4} y con factores de convergencia finales de η iguales a 10^{-4} , 10^{-4} , 10^{-9} , y 10^{-9} para ${}^l w_{11}$, ${}^l w_{01}$, ${}^l w_{11}$, y ${}^l w_{01}$, respectivamente.

En las gráficas de la Figura A5 (A-F) se observa también que a medida que se incrementa el número de iteraciones, la RNA₂ tiende a mejorar gradualmente su patrón de entrenamiento. En las iteraciones iniciales #10, #100 y #1,000, la curva ajustada por la RNA₂, se encuentra ligeramente alejada de los datos de entrenamiento, BDGM (ver gráficas A-C en Figura A5). Una mejora se logra a partir de la iteración #10,000, en donde se observa un buen ajuste de la RNA₂ (Figura A5-D). La optimización de su aprendizaje se obtiene en forma significativa entre las iteraciones #10,000 y #30,000 (Figura A5-D y A5-E). La minimización óptima de E_j se logró en la iteración #19,064 de la simula-

ción (Figura A5-F). Bajo estas condiciones de convergencia, los pesos ajustados y obtenidos por la RNA₂ fueron: ${}^l w_{11}^* = 1273.2$, ${}^l w_{01}^* = 1156.9$, ${}^l w_{11}^* = -0.4144$ y ${}^l w_{01}^* = -0.5642$. A partir de estos pesos sinápticos se obtuvieron finalmente los coeficientes de la segunda nueva ecuación geotermométrica de Na/K, la cual está dada por la siguiente ecuación:

$$t^{\circ}C = 1273.2 \left\{ \tanh \left[-0.4144 \cdot \log\left(\frac{Na}{K}\right) - 0.5642 \right] \right\} + 1156.9 \quad (11)$$

en donde, las concentraciones de Na y K deben estar dadas en mg/L o mg/kg. Esta nueva ecuación geotermométrica será referida en este trabajo como TNK2DSR08 para efectos de validación y comparación con otros geotermómetros.

Regresión lineal ordinaria (RLO)

Caso III – RLO: Los datos calculados del inverso de la temperatura absoluta ($1/T$) y del $\log(Na/K)$ de la BDGM ($n=212$) fueron ajustados linealmente usando el algoritmo RLO del programa OYNYL. Los resultados obtenidos de esta regresión mostraron que ambas variables pueden ser correlacionadas confiablemente con una ecuación del tipo $Y_j = a + bY_j$, con valores de la ordenada y la pendiente iguales a 0.894 y 883, respectivamente, y con los errores respectivos de ± 0.032 y ± 15 . El coeficiente de correlación lineal de esta ecuación mostró un valor de $r=0.9724$, implicando una correlación estadísticamente significativamente con un 99% nivel de confianza (considerando el número total de datos correlacionados, $n=212$): Verma (2005). De esta forma, los coeficientes obtenidos de esta RLO permitieron obtener la tercera ecuación geotermométrica de Na/K con la siguiente expresión:

$$t = \frac{883(\pm 15)}{\log\left(\frac{Na}{K}\right) + 0.894(\pm 0.032)} - 273.15 \quad (12)$$

en donde las concentraciones de Na y K están dadas en mg/L o mg/kg. Los números entre paréntesis representan a los errores de los coeficientes del geotermómetro, estimación que también provee el programa OYNYL. Esta nueva ecuación geotermométrica será referida como TNK3DSR08 para propósitos de validación y comparación con otros geotermómetros.

VALIDACIÓN DE GEOTERMÓMETROS DE Na/K (TNK1DSR08, TNK2DSR08 y TNK3DSR08)

El proceso de validación requirió de la compilación de una nueva base de datos geoquímicos mundial (NBDGM) conteniendo 112 muestras diferentes de fluidos geotérmicos de pozos productores de varios campos geotérmicos del mundo, presentada en la Tabla A3 (incluida en forma

resumida en el suplemento electrónico). La validación fue efectuada con los datos de composición química (Na y K) y la temperatura medida (en °C). El objetivo de esta nueva base de datos fue evitar usar la base original de entrenamiento (BDGM) para eliminar el sesgo en la validación de las nuevas ecuaciones de Na/K desarrolladas. Aunque bajo condiciones estadísticas se sugiere que las validaciones se efectúen, en forma aleatoria, separando la base de datos en dos conjuntos – uno para entrenamiento y otro para la prueba de validación (ver, p. ej., Agrawal *et al.*, 2004, en prensa; Verma *et al.*, 2006b; Agrawal y Verma, 2007).

A partir de NBDGM, se evaluó la capacidad predictiva y aplicabilidad de las tres nuevas ecuaciones desarrolladas para calcular las temperaturas de fondo en otros pozos geotérmicos. Con este mismo objetivo se realizó una comparación entre las estimaciones de temperaturas calculadas por TNK1DSR08, TNK2DSR08 y TNK3DSR08, y las estimadas por los geotermómetros de Na/K más comúnmente usados en la industria geotérmica (Fournier, 1979: TNKF79; Nieva y Nieva, 1987: TNKNN87; Giggenbach, 1988: TNKG88; y Verma y Santoyo, 1997: TNKVS97), así como las recientes ecuaciones inferidas de RNA (Bayram, 2001: TNKB01; y Can, 2002: TNKC02): ver ecuaciones respectivas en la Tabla A1 del suplemento electrónico. Los cálculos de temperaturas de los geotermómetros de comparación fueron realizados con el programa SolGeo, software desarrollado por Verma *et al.* (en prensa-a) y utilizado recientemente por Palabiyik y Serpen (2008).

Uno de los parámetros de evaluación usado en este estudio se fundamentó en el porcentaje de desviación (% *DEV*), que existe entre las temperaturas geotermométricas de Na/K y las temperaturas de fondo medidas en los pozos. Este porcentaje se determinó mediante la ecuación sugerida por Verma y Santoyo (1997):

$$\% DEV = [(t_g - t_m) / t_m] * 100 \quad (13)$$

donde t_g y t_m representan las temperaturas geotermométricas de Na/K y las medidas en los pozos, respectivamente.

Los resultados obtenidos en el cálculo del % *DEV* se muestran en las seis gráficas de la Figura 1 (A-F). En estas gráficas se presentan los % *DEV* obtenidos para las tres nuevas ecuaciones (TNK1DSR08, TNK2DSR08 y TNK3DSR08, representadas por símbolos sin rellenar), y su comparación individual con los geotermómetros: TNKF79 (Figura 1A); TNKNN87 (Figura 1B); TNKG88 (Figura 1C); TNKVS97 (Figura 1D); TNKB01 (Figura 1E) y TNKC02 (Figura 1F); denotados sistemáticamente por símbolos cuadrados rellenos. El % *DEV* fue usado como un parámetro clave para evaluar el grado de exactitud de las temperaturas geotermométricas (t_g), asumiendo que la temperatura medida (t_m) es la temperatura que más se aproxima a la temperatura estable del fondo de pozo. En las Figuras 1A–1F se incluye también, como referencia (con línea punteada), el % *DEV*=0 para representar idealmente las predicciones más concordantes con las temperaturas

medidas en los pozos.

En general se puede observar, casi de forma sistemática, que las predicciones de los tres nuevos geotermómetros (TNK1DSR08, TNK2DSR08 y TNK3DSR08) muestran % *DEV* más bajos que las estimadas por los geotermómetros previamente desarrollados (TNKF79, TNKNN87, TNKG88, TNKVS97, TNKB01, y TNKC02). Con base en los resultados obtenidos del software SolGeo, es importante mencionar que en el caso de las temperaturas estimadas por el geotermómetro TNKNN87, la mayoría de éstas corresponden al algoritmo de composición catiónica (CCG) y no a la ecuación particular del geotermómetro de Na/K propuesta por sus autores (TNKNN87), esto último debido al efecto producido por las concentraciones de Ca y Mg presentes en los fluidos geotérmicos. De esta forma, las temperaturas estimadas con las nuevas ecuaciones del geotermómetro de Na/K y la citada como TNKNN87 no son, por lo tanto, comparables. De hecho, este problema ha causado confusión en algunos autores al aplicar erróneamente la ecuación de Na/K (TNKNN87) ignorando las condiciones de concentración impuestas por el algoritmo numérico del geotermómetro (ver Verma *et al.*, en prensa-a para mayor información con respecto a estas discrepancias).

Por otro lado, el % *DEV* de las nuevas ecuaciones (TNK1DSR08, TNK2DSR08 y TNK3DSR08) cae de manera casi sistemática en un intervalo de estimación de aproximadamente $\pm 18\%$, región que es representada entre las líneas segmentadas en las gráficas (A-F) de la Figura 1. Por otro lado, al compararse entre sí los resultados del % *DEV* de los tres nuevos geotermómetros, se observa que los geotermómetros TNK1DSR08 (RNA₁) y TNK3DSR08 (RLO) proveen temperaturas más cercanas a las medidas en los pozos, que las estimadas por la ecuación TNK2DSR08 (RNA₂), razón por lo cual fueron adoptadas y programadas en el algoritmo del programa SolGeo por Verma *et al.* (en prensa-a).

Otra observación a resaltar de este análisis es que en el intervalo de temperaturas de 120 °C a 160 °C, la mayoría de los geotermómetros evaluados muestran valores más grandes del % *DEV* que los obtenidos para temperaturas mayores de 200 °C. De hecho, se observa que en el intervalo 120 °C a 160 °C, los geotermómetros tienden a sobreestimar de manera sistemática las temperaturas de los pozos. Este comportamiento es probablemente atribuible a la escasez de datos de pozos de baja y mediana entalpía, así como a la posible ocurrencia de procesos de mezcla en el interior de los pozos o de los mismos yacimientos productores. Con base en estos resultados, la aplicabilidad de los tres nuevos geotermómetros de Na/K en la predicción de temperaturas de fondo <160 °C debe ser considerada con precaución, situación que también ocurre con todas las versiones anteriores del geotermómetro de Na/K.

La regresión lineal entre las temperaturas geotermométricas estimadas (t_g) y las temperaturas medidas (t_m) fue otra prueba estadística eficaz usada para demostrar que los tres nuevos geotermómetros de Na/K proveen temperaturas

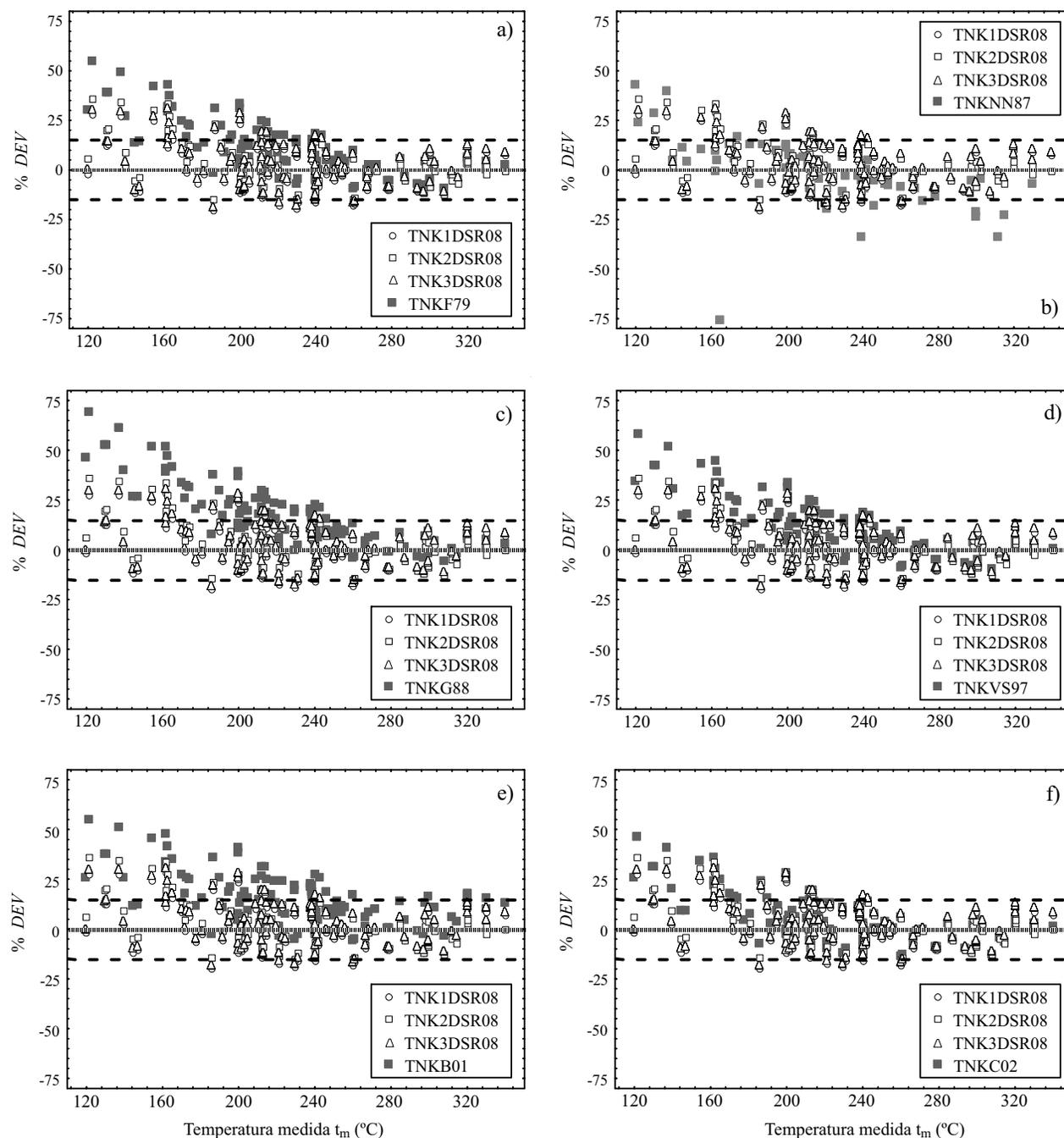


Figura 1. Evaluación del porcentaje de desviación (% DEV) de los geotermómetros de Na/K desarrollados en este trabajo (TKN1DSR08, TKN2DSR08 y TKN3DSR08) y su comparación con geotermómetros de Na/K previamente desarrollados en la literatura: a) Fournier (1979): TNKF79; b) Nieva y Nieva (1987): TNKNN87; c) Giggenbach (1988): TNKG88; d) Verma y Santoyo (1997): TNKVS97; e) Bayram (2001): TNKB01; y f) Can (2002): TNKC02.

más confiables y más cercanas a las temperaturas medidas en los pozos. Este método es comúnmente propuesto como un criterio estadístico válido para comparaciones de resultados (ver, p. ej., Verma, 2005). En este análisis se empleó nuevamente la NBDGM con la cual se obtuvieron los coeficientes a y b de regresión (intercepto y pendiente, respectivamente). Los resultados obtenidos de esta evaluación se muestran en las gráficas (A-F) de la Figura 2. En el eje de las abscisas, se muestran las temperaturas medidas

(t_m), y en las ordenadas, las temperaturas geotermométricas (t_g) sujetas a evaluación. En cada gráfica se incluyó como referencia, las tres líneas rectas que corresponden a las regresiones obtenidas entre las temperaturas calculadas por los nuevos geotermómetros (TKN1DSR08, TKN2DSR08 y TKN3DSR08) y las temperaturas medidas (t_m), así como la recta ajustada correspondiente a la comparación de las temperaturas geotermométricas clásicas: TNKF79 (Figura 2A); TNKNN87 (Figura 2B); TNKG88 (Figura 2C); TNKVS97

(Figura 2D); TNKB01 (Figura 2E) y TNKC02 (Figura 2F) y las temperatura medidas (t_m). En cada una de estas gráficas se muestran los valores del intercepto (a) y la pendiente (b) que ajustan cada línea de regresión.

En esta evaluación, teóricamente si la recta ajustada mediante RLO, se traslapa con la línea recta (ideal) que pasa por el origen (esto es, $a=0$ y $b=1$), significa que la temperatura calculada por el geotermómetro (t_g) concuerda exactamente con la temperatura medida en el pozo (t_m). De esta forma, cuanto más se acerque la línea de regresión de un geotermómetro a esta línea (o entre más cercanos sean los valores de a y b a 0 y 1, respectivamente), mejor será la predicción del geotermómetro. Los resultados obtenidos en esta evaluación indican sistemáticamente, y en forma más clara, que las temperaturas calculadas por los tres nuevos geotermómetros (TNK1DSR08, TNK2DSR08 y TNK3DSR08) concuerdan más con las temperaturas medidas, que las estimadas por los geotermómetros previamente desarrollados (TNKF79, TNKNN87, TNKG88, TNKVS97, TNKB01, y TNKC02). Esto se comprueba matemática y estadísticamente al revisar y comparar los valores del intercepto, pendiente, así como sus errores y los límites de confianza al 99 % (ver Figuras 2A-2F; y Tabla 1). En el caso del intercepto, los valores más cercanos a la condición $a=0$ fueron los obtenidos con los geotermómetros: TNK1DSR08 (22.3062), TNK2DSR08 (54.1825), TNK3DSR08 (22.9407); mientras que el resto de los geotermómetros comparados mostraron valores significativamente mayores: TNKF79 (86.9166), TNKNN87 (97.3331), TNKG88 (112.7088), TNKVS97 (96.6690), TNKB01 (63.0447), y TNKC02 (71.3218). En relación con la pendiente, los valores más cercanos a la condición $b=1$ estuvieron también dados por los valores obtenidos con los geotermómetros: TNK1DSR08 (0.9068), TNK2DSR08 (0.7830), y TNK3DSR08 (0.9213), esto último también validado con los errores de los coeficientes de regresión y los límites de confianza (ver Tabla 1); mientras que los demás geotermómetros mostraron valores significativamente más alejados a esta condición: 0.7042, 0.5356, 0.6469, 0.6665, 0.8608 y 0.7281, respectivamente.

Evaluación de errores de los geotermómetros de Na/K

La evaluación de los errores asociados con el uso de los geotermómetros fue realizada mediante la metodología propuesta por Verma y Santoyo (1997), la cual consideró el transporte de los errores analíticos de Na y K junto con los errores de los coeficientes de la ecuación inferidos por la regresión. Sin embargo, es importante citar que esta propagación es aproximada ya que se ignoran los efectos de covarianza de las variables según lo establecido por Bevington y Robinson (2003) y Verma (2005). Considerando que sólo la metodología de RLO determinó los errores de los coeficientes, se evaluaron únicamente los errores asociados con el geotermómetro TNK3DSR08, los cuales fueron comparados con los errores de los geotermómetros de Na/K propuestos

por Fournier (1979; TNKF79); y Verma y Santoyo (1997; TNKVS97).

El error global propagado s_t fue calculado mediante la ecuación propuesta por Verma y Santoyo (1997):

$$s_t = \frac{B}{A + \log\left(\frac{Na}{K}\right)} \left\{ \frac{s_B^2}{B^2} + \frac{1}{(\ln 10)^2} \cdot \left[\frac{s_{Na}^2}{Na} + \frac{s_K^2}{K} \right] + s_A^2 \right\}^{1/2} \quad (14)$$

donde, A y B representan el intercepto y la pendiente de la recta ajustada mediante regresión lineal; s_A y s_B son los errores de los coeficientes A y B; Na y K son las concentraciones químicas medidas en ppm; y s_{Na} y s_K , los errores de los análisis químicos de Na y K. En este trabajo, se asumió un error del 5%, considerado como un error típico esperado en un análisis químico de fluidos geotérmicos (Nicholson, 1993).

El error mínimo s_{t-min} del geotermómetro se calculó asumiendo como caso hipotético e ideal (según Verma y Santoyo, 1997), que los errores analíticos de Na y K son muy pequeños o despreciables ($s_{Na} = 0$ y $s_K = 0$). De esta forma, la Ec. (14) se reduce a una ecuación que permite calcular el s_{t-min} :

$$s_{t-min} = \frac{B}{A + \log\left(\frac{Na}{K}\right)} \left\{ \frac{s_B^2}{B^2} + \frac{s_A^2}{\left[A + \log\left(\frac{Na}{K}\right)\right]^2} \right\}^{1/2} \quad (15)$$

Después de aplicar las Ecuaciones 14 y 15, se evaluaron los errores globales (s_t) y mínimos (s_{t-min}) de las ecuaciones TNK3DSR08, TNKF79 y TNKVS97. Los resultados obtenidos son representados en la Figura 3. Como puede observarse, los errores globales (s_t) y mínimos (s_{t-min}) del nuevo geotermómetro TNK3DSR08 son significativamente menores a los obtenidos con las otras dos ecuaciones TNKF79 y TNKVS97. Igualmente se puede notar que el error global s_t de cada geotermómetro tiende a crecer linealmente cuando se estiman temperaturas del orden geotérmico (>200 °C). Los errores calculados para el geotermómetro TNK3DSR08 en el intervalo de temperatura 100 a 350 °C muestran valores de s_t y s_{t-min} que varían desde 10.2 °C a 23.4 °C y 8.7 °C a 18.5 °C, respectivamente. Bajos estas mismas condiciones de aplicación, las ecuaciones de TNKF79 y TNKVS97 muestran errores más grandes de s_t y s_{t-min} que varían de 45.9 °C a 81.8 °C y 45.6 °C a 81.2 °C; y 36.9 °C a 64.5 °C y 36.6 °C a 63.9 °C, respectivamente.

Fuentes de error e implicaciones en los nuevos geotermómetros de Na/K

Tal y como se mencionó anteriormente, el desarrollo de los nuevos geotermómetros de Na/K atendieron las limitaciones comunes de las herramientas geotermométricas,

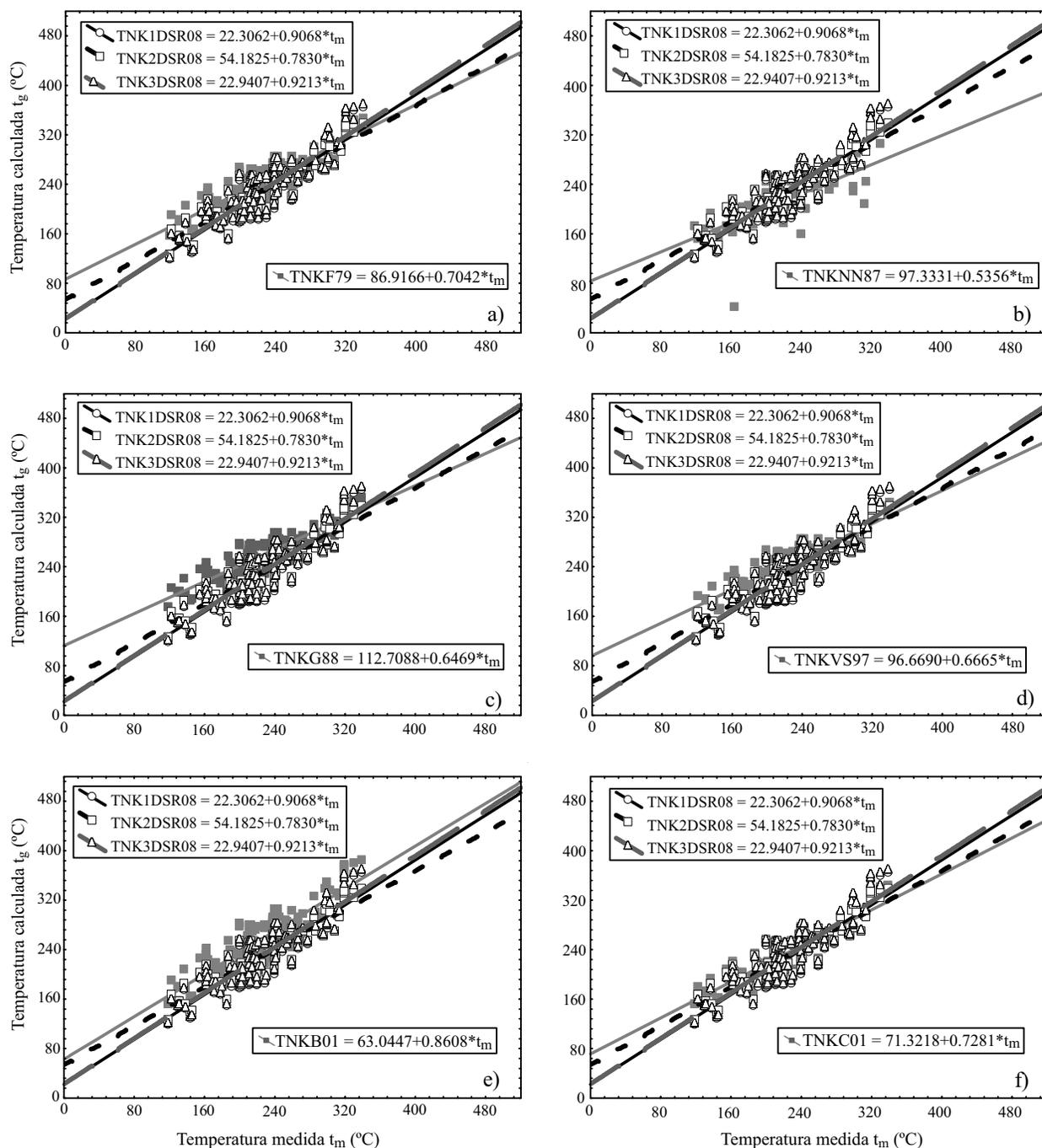


Figura 2. Comparación de las temperaturas calculadas por los nuevos geotermómetros de Na/K TNK1DSR08, TNK2DSR08 y TNK3DSR08 con las temperaturas medidas en pozos usando la NBDGM ($n=112$), incluyendo las temperaturas estimadas por los geotermómetros de Na/K previamente desarrollados en la literatura.

en relación con las principales fuentes de error detectadas en la geotermometría empírica (i-vi).

(i) Errores de los análisis químicos y de las mediciones de temperatura de fondo en los pozos, y (ii) errores de los coeficientes de regresión de las ecuaciones desarrolladas.

La determinación del error global total de un geotermómetro requiere del conocimiento correcto de los errores analíticos y de las mediciones de temperatura (Verma y

Santoyo, 1997). En el caso de los errores analíticos, y ante el problema que actualmente tiene la comunidad geotérmica mundial de no reportar los errores individuales de los análisis químicos, pueden asumirse errores del 5 %, los cuales se esperarían en un análisis típico de fluidos geotérmicos (Nicholson, 1993).

Una situación aún más compleja se presenta en el caso de las mediciones de las temperaturas de fondo de pozo, in-

Tabla 1. Coeficientes de regresión, errores de coeficientes y límites de confianza (al 99%) calculados en las regresiones lineales efectuadas con OYNYL, entre las temperaturas geotermométricas (t_g) estimadas con los geotermómetros de Na/K y las temperaturas de fondo medidas (t_m) en los pozos geotérmicos (compiladas en la NBDGM).

| Geotermómetro de Na/K | | a | s_a | b | s_b | Intervalo de confianza del 99%* | |
|-----------------------|------------------------|----------|---------|--------|--------|---------------------------------|----------|
| | | | | | | Inferior | Superior |
| TNK1DSR08 | Este trabajo | 22.3062 | 10.2780 | 0.9068 | 0.0441 | 0.7910 | 1.0226 |
| TNK2DSR08 | Este trabajo | 54.1825 | 8.8493 | 0.7830 | 0.0380 | 0.6833 | 0.8827 |
| TNK3DSR08 | Este trabajo | 22.9407 | 10.4353 | 0.9213 | 0.0448 | 0.8037 | 1.0389 |
| TNKF79 | Fournier (1979) | 86.9166 | 7.9666 | 0.7042 | 0.0342 | 0.6145 | 0.7940 |
| TNKNN87** | Nieva y Nieva (1987) | 97.3331 | 10.9367 | 0.5356 | 0.0497 | 0.4042 | 0.6670 |
| TNKG88 | Giggenbach (1988) | 112.7088 | 7.2921 | 0.6469 | 0.0313 | 0.5648 | 0.7291 |
| TNKVS97 | Verma y Santoyo (1997) | 96.6690 | 7.5374 | 0.6665 | 0.0324 | 0.5815 | 0.7514 |
| TNKB01 | Bayram (2001) | 63.0447 | 9.7496 | 0.8608 | 0.0419 | 0.7510 | 0.9707 |
| TNKC02 | Can (2002) | 71.3218 | 8.2679 | 0.7281 | 0.0355 | 0.6350 | 0.8213 |

Los datos de los parámetros de regresión y los intervalos de confianza de la pendiente (*) fueron estimados siguiendo la metodología propuesta por Verma (2005) con $n=112$ datos, excepto para el caso del geotermómetro de TNKNN87 ($n=87$). **Los datos de regresión referidos al TNKNN87 fueron estimados realmente con el geotermómetro de composición catiónica CCG (problema discutido en el texto y más ampliamente por Verma et al., en prensa-a).

cluyendo las temperaturas estabilizadas de la formación, ya que generalmente no se reportan sus errores experimentales (Andaverde et al., 2005), aunque en la geoquímica (p. ej., Verma et al., 1991; Verma, 2001; Santoyo et al., 2006) o química analítica (p. ej., De Bièvre, 1997) se está tratando, cada vez más, de reportar el error de cada dato en forma individual. Por lo tanto, es importante insistir en la necesidad de que se determinen y reporten los errores analíticos y de las mediciones de temperatura, ya que el conocimiento de éstos serviría, no sólo para determinar con más precisión el error global de un geotermómetro, sino también para realizar análisis geoquimométricos de RLP y calibrar con mayor precisión las futuras ecuaciones geotermométricas. De hecho, este tipo de aplicaciones se realizan rutinariamente en otras áreas de la geoquímica analítica (p. ej., del Río Bocio et al., 2003; Santoyo y Verma, 2003; Sayago y Asuero, 2004; Sayago et al., 2004; Andaverde et al., 2005; Guevara et al., 2005; Santoyo et al., 2006, 2007; Verma et al., en prensa-b, entre otras).

A pesar de estas limitaciones, la nueva ecuación del geotermómetro inferida por RLO (TNK3DSR08) puede considerar la propagación global de errores en el cálculo de las temperaturas de fondo a partir de los errores de los coeficientes de la Ecuación 14 y asumiendo errores analíticos del 5 %.

(iii) Errores derivados del uso incorrecto de las ecuaciones geotermométricas y de las unidades de concentración de los solutos en éstas.

Este problema podría ocurrir en ecuaciones geotermométricas en donde se han sugerido otras unidades de concentración, tales como mol/kg, meq/L, etc., tal y como lo indican Verma et al. (en prensa-a). Sin embargo debido a que los nuevos geotermómetros de Na/K usan el logaritmo de la relación Na/K, las unidades no representan ningún problema ya que se anulan al ser este parámetro adimensional.

(iv) Las condiciones geoquímicas correctas y los intervalos de aplicabilidad de temperatura y concentración

de las mismas ecuaciones, y (v) la escasez de datos de composición geoquímica en el intervalo de baja y mediana temperatura.

En principio, las tres nuevas ecuaciones geotermométricas de Na/K son aplicables en el intervalo de temperatura de 100 °C a 350 °C. Sin embargo, especial cuidado debe ponerse en la predicción de temperaturas geotermométricas <160 °C debido al problema de escasez de datos geoquímicos en la zona de baja y mediana temperatura de la BDGM.

Tal y como se observó (Figuras 1A-1F), esta limitación también la presentan los geotermómetros previamente desarrollados. Desde el punto de vista de calibración del geotermómetro, en el caso de los datos de concentración de Na y K de los sistemas geotérmicos de mediana y baja temperatura no existe problema con su disponibilidad ya

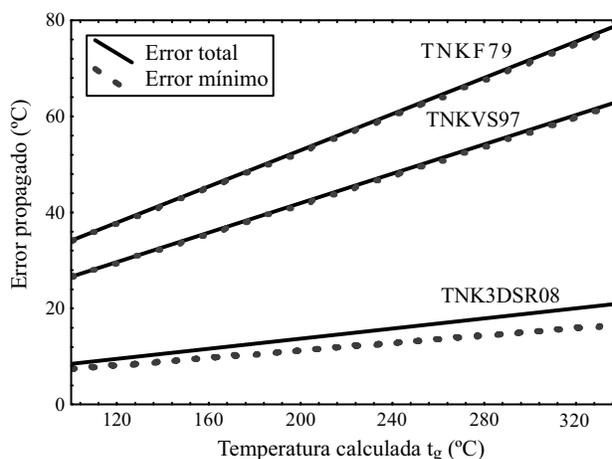


Figura 3. Comparación entre el error total s_t (considerando un error analítico del 5%) y el error mínimo s_{t-min} de las ecuaciones geotermométricas de Na/K: TNK3DSR08 (obtenida por RLO en este trabajo); Fournier (1979): TNKF79; y Verma y Santoyo (1997): TNKVS97.

que existen muchos trabajos en donde se reportan las concentraciones de estos fluidos, sin embargo, en el caso de las mediciones de temperatura de fondo en los pozos (BHT), desafortunadamente los datos no están disponibles. Este problema será resuelto cuando la comunidad geotérmica mundial reporte en forma completa estos datos (p. ej., BHT, temperaturas estabilizadas, composición química y errores, etc.). Asimismo, es importante mencionar que datos geoquímicos de baja y mediana temperatura también estarán disponibles en el futuro cuando se diseñen y se lleven a cabo experimentos controlados de interacción agua-roca, investigación que está siendo ya encaminada en nuestro grupo de investigación.

(vi) El manejo estadísticamente correcto de datos composicionales.

Hace ya más de tres décadas, Chayes (1971), en su libro, había comprobado que los métodos estadísticos estándares son inapropiados para el manejo de datos composicionales debido al problema de suma constante y la presencia de falsas correlaciones en diagramas bivariados. Una manera de resolver estos problemas fue propuesto, también hace mucho, por Aitchison (1986) en su libro, donde él demostró que la transformación de los datos en el espacio de relaciones-logarítmicas proporciona un método estadísticamente más adecuado. El geotermómetro de Na/K, al parecer, obedece estas recomendaciones aunque siendo bivariado en el espacio composicional (esto es, se consideran solamente dos componentes Na y K). Por lo tanto, una manera de lograr un buen geotermómetro de solutos estadísticamente confiable sería manejar los datos composicionales como multivariados (ver, para mayores detalles, Verma *et al.*, 2006b; Agrawal y Verma, 2007; Agrawal *et al.*, en prensa).

(vii) La presencia de valores desviados en las bases de datos de calibración de los geotermómetros.

Atendiendo a la limitación actual de no disponer valores críticos para pruebas bivariadas (de residuales “*studentizados*”) para la DEVD, la aplicación del método de muestras univariadas normales (definidas también por la variable calculada de residuales “*studentizados*”), resolverá el problema de identificar la posible presencia de valores desviados en la BDGM. Esta metodología deberá ser utilizada en el futuro en el desarrollo de otras herramientas geotermométricas (p. ej., geotermómetros multicomponentes, así como en nuevos geotermómetros de gases – éstas últimas, herramientas poco estudiadas y estadísticamente aún no evaluadas).

CONCLUSIONES

En este trabajo se desarrollaron tres nuevas ecuaciones geotermométricas de Na/K utilizando técnicas computacionales de RNA y geoquimiométricas de RLO. Las nuevas ecuaciones geotermométricas TNK1DSR08, TNK2DSR08 y TNK3DSR08 fueron exitosamente evaluadas a través de

un estudio comparativo con temperaturas medidas en 112 pozos geotérmicos diferentes a los considerados en su derivación. Se demostró claramente a través de varios métodos geoquimiométricos (% *DEV* y coeficientes de regresión lineal producto del ajuste entre las temperaturas geotermométricas, t_g y las medidas, t_m), que los nuevos geotermómetros desarrollados proveen sistemáticamente temperaturas más cercanas a las medidas en los pozos, que las estimadas mediante versiones previas de este geotermómetro.

Al compararse entre sí las nuevas ecuaciones desarrolladas (TNK1DSR08, TNK2DSR08 y TNK3DSR08), se demostró que los geotermómetros TNK1DSR08 y TNK3DSR08 proveen temperaturas más concordantes con las temperaturas medidas en los pozos. Asimismo se demostró que el geotermómetro obtenido con la técnica RLO (TNK3DSR08), presenta errores (globales y mínimos) menores a los obtenidos con los geotermómetros de Fournier (1979) y Verma y Santoyo (1997).

Se encontró también que la mayoría de los geotermómetros de Na/K tienden a sobreestimar de manera sistemática las temperaturas de los sistemas geotérmicos de baja o mediana entalpía ($t < 160$ °C). Por lo tanto, la aplicabilidad de los tres nuevos geotermómetros de Na/K en la predicción de temperaturas < 160 °C debe ser analizada con especial cuidado, situación que también ocurre con todas las versiones anteriores del geotermómetro de Na/K. Este problema se atribuyó básicamente a la escasez de datos confiables en el intervalo de baja y mediana temperatura en las bases de datos usadas para la derivación de los geotermómetros. La solución a este problema de disponibilidad de datos confiables se resolverá una vez que se realicen experimentos controlados de interacción roca-fluido a estas temperaturas, los cuales ya se encuentran en etapa de desarrollo.

Con base en los resultados obtenidos en este trabajo, se recomienda ampliamente el uso de los dos nuevos geotermómetros mejorados de Na/K (TNK1DSR08 y TNK3DSR08) para su aplicación práctica en el intervalo de temperaturas de 100 °C a 350 °C. Con la aplicación de estas nuevas ecuaciones se garantiza una mayor confiabilidad en la predicción de temperaturas de fondo de sistemas geotérmicos, tanto para estudios de exploración como de explotación.

Finalmente, la futura aplicación de técnicas geoquimiométricas avanzadas para el manejo de datos composicionales, en el espacio de relaciones-logarítmicas, podrían ayudarnos a desarrollar un mejor geotermómetro multicomponente de solutos para la exploración y explotación de los recursos geotérmicos, tarea científica que todavía constituye un reto para la industria geotérmica.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al proyecto UNAM (DGAPA-PAPIIT, IN-108408) por el apoyo económico otorgado. Se agradecen también los comentarios sugeridos por los Doctores Surendra P. Verma, José Alfredo Hernández Pérez

y por los árbitros (Dr. Umran Serpen y anónimo), los cuales ayudaron a mejorar el manuscrito. Finalmente, se agradece al Ing. Alfredo Quiroz Ruiz por el apoyo brindado en los servicios de cómputo.

APÉNDICE. SUPLEMENTO ELECTRÓNICO

Información adicional a este artículo se encuentra disponible en el sitio web de la revista <<http://satori.geociencias.unam.mx/>>, en la tabla de contenido de este número (suplemento electrónico 25-3-02).

REFERENCIAS

- Agrawal, S., Verma, S.P., 2007, Comment on "Tectonic classification of basalts with classification trees" by Pieter Vermeesch (2006): *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(13), 3388-3390.
- Agrawal, S., Guevara, M., Verma, S.P., 2004, Discriminant analysis applied to establish major element field boundaries for tectonic varieties of basic rocks: *International Geology Review*, 46(7), 575-594.
- Agrawal, S., Guevara, M., Verma, S.P., en prensa, Tectonic discrimination of basic and ultrabasic volcanic rocks through log-transformed ratios of immobile trace elements: *International Geology Review*.
- Aitchison, J., 1986, *The Statistical Analysis of Compositional Data*: London, Chapman and Hall, 416 p.
- Aminzadeh, F., 2005, Applications of AI and soft computing for challenging problems in the oil industry: *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 47(1-2), 5-14.
- Andaverde, J., Verma, S.P., Santoyo, E., 2005, Uncertainty estimates of static formation temperatures in boreholes and evaluation of regression models: *Geophysical Journal International*, 160(3), 1112-1122.
- Arnórsson, S., 1983, Chemical equilibria in Icelandic geothermal systems—Implications for chemical geothermometry investigations: *Geothermics*, 12(2-3), 119-128.
- Arnórsson, S., 1985, The use of mixing models and chemical geothermometers for estimating underground temperatures in geothermal systems: *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 23(3-4), 299-335.
- Arnórsson, S., 1991, Geochemistry and geothermal resources in Iceland, in D'Amore, F. (ed.), *Applications of Geochemistry in Geothermal Reservoir Development*: Rome, Italy, United Nations Institute for Training and Research/United Nations Development Programme (UNITAR/UNDP), Centre on Small Energy Resources, 145-196.
- Arnórsson, S., 2000a, Isotopic and Chemical Techniques in Geothermal Exploration, Development and Use. Sampling Methods, Data Handling and Interpretation: Vienna, International Atomic Energy Agency, 351 p.
- Arnórsson, S., 2000b, The quartz- and Na/K geothermometers: I. New thermodynamic calibration, in *Proceedings of the World Geothermal Congress: Kyushu-Tohoku, Japan*, 929-934.
- Arnórsson, S., 2000c, The quartz- and Na/K geothermometers: II. Results and application for monitoring studies, in *Proceedings of the World Geothermal Congress: Kyushu-Tohoku, Japan*, 935-940.
- Arnórsson, S., Óskarsson, N., 2007, Molybdenum and tungsten in volcanic rocks and in surface and <100 °C ground waters in Iceland: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(2), 284-304.
- Arnórsson, S., Stefánsson, A., 1999, Assessment of feldspar solubility constants in water in the range 0-350 °C at vapor saturation pressures: *American Journal of Science*, 299(3), 173-209.
- Arnórsson, S., Sigurdsson, S., Svavarsson, H., 1982, The chemistry of geothermal waters in Iceland. I. Calculation of aqueous speciation from 0 to 370 °C: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(9), 1513-1532.
- Arnórsson, S., Gunnlaugsson, E., Svavarsson, H., 1983, The chemistry of geothermal waters in Iceland. III. Chemical geothermometry in geothermal investigations: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(3), 567-577.
- Arnórsson, S., Bjarnason, J.Ö., Giroud, N., Gunnarsson, I., Stefánsson, A., 2006, Sampling and analysis of geothermal fluids: *Geofluids*, 6(3), 203-216.
- Barnett, V., Lewis, T., 1994, *Outliers in Statistical Data*: Chichester, John Wiley, 584 p.
- Bayram, A.F., 2001, Application of an artificial neural network model to a Na-K geothermometer: *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 12(1-4), 75-81.
- Benjamin, T., Charles, R., Vidale, R., 1983, Thermodynamic parameters and experimental data for the Na-K-Ca geothermometer: *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 15(1-3), 167-186.
- Bevington, P.R., Robinson, D.K., *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*: New York, McGraw Hill, 2003.
- Bowers, T.S., Jackson, K.J., Helgeson, H.C., 1984, *Equilibrium Activity Diagrams for Coexisting Minerals and Aqueous Solutions at Pressures and Temperatures to 5 Kb and 600 °C*: New York, Springer-Verlag, 397 p.
- Browne, P.R., 1978, Hydrothermal alteration in active geothermal fields: *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 6, 229-248.
- Browne, P.R., 1998, Hydrothermal alteration in New Zealand geothermal systems, in Ahehart, G.B., Hulston, J.R. (eds.), *Water-rock Interaction*: Rotterdam, Balkema, 11-17.
- Butler, J.C., 1979, Trends in ternary petrologic variation diagrams - fact or fantasy?: *American Mineralogist*, 64(9-10), 1115-1121.
- Can, I., 2002, A new improved Na/K geothermometer by artificial neural networks: *Geothermics*, 31(6), 751-760.
- Chayes, F., 1971, *Ratio Correlation: A Manual for Students of Petrology and Geochemistry*: Chicago, Chicago University Press, 99 p.
- Chiodini, G., Cioni, R., Guidi, M., Marini, L., 1991, Chemical geothermometry and geobarometry in hydrothermal aqueous solutions: A theoretical investigation based on a mineral-solution equilibrium model: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(10), 2709-2727.
- Cichocki, A., Unbehauen, R., 1993, *Neural Networks for Optimization and Signal Processing*: New York, John Wiley y Sons, 526 p.
- D'Amore, F., Arnórsson, S., 2000, Geothermometry, in Arnórsson, S. (ed.), *Isotopic and Chemical Techniques in Geothermal Exploration, Development and Use*: Vienna, International Atomic Energy Agency, 152-199.
- D'Amore, F., Fancelli, R., Caboi, R., 1987, Observations on the application of chemical geothermometers to some hydrothermal systems in Sardinia: *Geothermics*, 16(3), 271-282.
- De Bièvre, P., 1997, Measurement results without statements of reliability (uncertainty) should not be taken seriously: *Accreditation and Quality Assurance*, 2(6), 269.
- del Rio Bocio, F.J., Riu, J., Boqué, R., Rius, F.X., 2003, Limits of detection in linear regression with errors in the concentration: *Journal of Chemometrics*, 17(7), 413-421.
- Díaz-González, L., 2008, *Desarrollo de nuevas herramientas estadísticas y geotermométricas para la industria geotérmica*: Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Posgrado en Ingeniería (Energía), Tesis de Doctorado, 65 p.
- Ellis, A.J., Mahon, W.A.J., 1967, Natural hydrothermal systems and experimental hot water/rock interactions (Part 2): *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31(4), 519-539.
- El-Naqa, A., Abu Zeid, N., 1993, A basic program for calculating subsurface water temperatures using chemical geothermometers—implication to geothermal reservoir estimation: *Computers y Geosciences*, 19(10), 1445-1461.
- Fournier, R.O., 1979, A revised equation for the Na/K geothermometer: *Geothermal Resources Council, Transactions*, 3, 221-224.
- Fournier, R.O., 1991, Water geothermometers applied to geothermal energy, in D'Amore, F. (ed.), *Applications of Geochemistry in Geothermal Reservoir Development*: Rome, Italy, United Nations Institute for Training and Research/United Nations Development Programme (UNITAR/UNDP), pp. 37-69.

- Fournier, R.O., Truesdell, A.H., 1973, An empirical Na-K-Ca geothermometer for natural waters: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37(5), 1255-1275.
- Fournier, R.O. and Potter II, R.W., 1982, A revised and expanded silica (quartz) geothermometer: Geothermal Resources Council, Transactions, 11, 3-12.
- Garrels, R.M., Christ, C.L., 1965, *Solutions, Minerals and Equilibria*: New York, Harper y Row, 450 p.
- Giggenbach, W.F., 1981, Geothermal mineral equilibria: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45(3), 393-410.
- Giggenbach, W.F., 1988, Geothermal solute equilibria, derivation Na-K-Mg-Ca geothermometers: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(12), 2749-2765.
- González-Partida E., 2000, Evidencias de evolución de un fluido básico ácido a partir del análisis de la alteración hidrotermal del campo geotérmico de Los Azufres Michoacán: *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 17(1), 76-82.
- Grigsby, C., Tester, J., Trujillo, P., Counce, D., 1989, Rock-water interactions in the Fenton Hill, New México, hot dry rock geothermal system I. Fluid Mixing and chemical geothermometry: *Geothermics*, 18(5-6), 629-659.
- Guevara, M., Verma, S.P., Velasco-Tapia, F., Lozano, R., Girón, P., 2005, Comparison of linear regression models for quantitative geochemical analysis: Example of x-ray fluorescence spectrometry: *Geostandards and Geoanalytical Research*, 29(3), 271-284.
- Guidi, M., Marini, L., Scandiffio, G., Cionit, R. 1990. Chemical geothermometry in hydrothermal aqueous solutions: the influence of ion complexing: *Geothermics* 19(5), 415-441.
- Hassoun, M.H., 1995, *Fundamentals of Artificial Neural Networks*: London, England, Massachusetts Institute of Technology, 511 p.
- Haykin, S., 1999, *Neural Network, A Comprehensive Foundation*: New York, McMillan, 842 p.
- Helle, H.B., Bhatt, A., 2002, Fluid saturation from well logs using committee neural networks: *Petroleum Geoscience*, 8(2), 109-118.
- Hemley, J.J., 1967, Aqueous Na/K ratios in the system $K_2O-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ (resumen): *Geological Society of America, Abstracts with Programs*, 94-95.
- Hernández-Pérez, J.A., García-Alvarado, M. A., Trystram, G., Heyd, B., 2004, Neural networks for the heat and mass transfer prediction considering shrinkage during drying of cassava and mango: *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 5(1), 57-64.
- Mariner, R.H., Presser, T.S., Evans, W.C., 1993, Geothermometry and water-rock interaction in selected thermal systems in the Cascade Range and Modoc Plateau, Western United States: *Geothermics*, 22(1), 1-15.
- MathWorks, 2006, SIMULINK: Dynamic System Simulation for Matlab v.7.3.0.267 (R2006b): Natick, MA, The MathWorks, Inc., <<http://www.mathworks.com/products/simulink>>.
- Michard, G., Roekens, E., 1983, Modelling of the chemical composition of alkaline hot waters: *Geothermics*, 12(2-3), 161-169.
- McCulloch, W., Pitts, W. 1943, A logical calculus of the ideas immanent in nervous activity: *Bulletin of Mathematical Biophysics*, 5, 115-133.
- Nicholson, K., 1993, *Geothermal Fluids: Chemistry and Exploration Techniques*: Berlin-Heidelberg, Springer-Verlag, 253 p.
- Nieva, D., Nieva, R., 1987, Developments in geothermal energy in Mexico - part twelve: a cationic geothermometer for prospecting of geothermal resources: *Heat Recovery Systems*, 7(3), 243-258.
- Orville, P.M., 1963, Alkali ion exchange between vapor and feldspar phases: *American Journal of Science*, 261(3), 201-237.
- Palabiyik, Y., Serpen, U., 2008. Geochemical assessment of Simav geothermal field, Turkey: *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 25(3), 408-425.
- Pang, Z., Reed, M., 1998. Theoretical chemical thermometry on geothermal waters: Problems and methods: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(6), 1083-1091.
- Philip, G.M., Skilbeck, C.G., Watson, D.F., 1987, Algebraic dispersion fields on ternary diagrams: *Mathematical Geology*, 19(3), 171-181.
- Pope, L.A., Hajash, A., Popp, R.K., 1987, An experimental investigation of the quartz, Na-K, Na-K-Ca geothermometers and the effects of fluid composition: *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 31(1-2), 151-161.
- Potter, J., Dibble, W., Parks, G., Nur, A., 1982, Improvements in Geothermometry: Stanford University, Geophysics Department, technical report DOE/ID/12147-T1-Rev, <http://www.osti.gov/energycitations/product.biblio.jsp?osti_id=5623416>, 61p.
- Quinto, A., 2004, Desarrollo de geotermómetros químicos de Na/K mejorados para la determinación de temperaturas en sistemas geotérmicos: Universidad Nacional Autónoma de México, Posgrado en Ingeniería, Tesis de Maestría, 80 p.
- Rigol-Sanchez, J.P., Chica-Olmo, M. Abarca-Hernandez, F., 2003, Artificial neural networks as a tool for mineral potential mapping with GIS: *International Journal of Remote Sensing*, 24(5), 1151-1156.
- Sandha, A., Agha, K., Islam, R., 2005, Artificial intelligence as a decision support system for petroleum engineers: *Petroleum Science and Technology*, 23(5-6), 555-571.
- Santoyo, E., Verma, S.P., 1993, Evaluación de errores en el uso de los geotermómetros de SiO_2 y Na/K para la determinación de temperaturas en sistemas geotérmicos: *Geofísica Internacional*, 32(2), 287-298.
- Santoyo, E., Verma, S.P., 2003, Determination of lanthanides in synthetic standards by reversed-phase high-performance liquid chromatography with the aid of a weighted least-squares regression model: Estimation of method sensitivities and detection limits: *Journal of Chromatography A*, 997(1-2), 171-182.
- Santoyo, E., García, R., Aparicio, A., Verma, S.P., Verma, M.P., 2005, Evaluation of capillary electrophoresis for determining the concentration of dissolved silica in geothermal brines: *Journal of Chromatography A*, 1071(1-2), 197-204.
- Santoyo, E., Guevara, M., Verma, S.P., 2006, Determination of lanthanides in international geochemical reference materials by reversed-phase high performance liquid chromatography: an application of error propagation theory to estimate total analysis uncertainties: *Journal of Chromatography A*, 1118(1), 73-81.
- Santoyo, E., García, R., Galicia-Alanis, K.A., Verma, S.P., Aparicio, A., 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(1) 12-19.
- Sayago, A., Asuero, A.G., 2004, Fitting Straight Lines with Replicated Observations by Linear Regression: Part II – Testing for homogeneity of variances: *Critical Review in Analytical Chemistry*, 34(3-4), 133-146.
- Sayago, A., Boccio, M., Asuero, A.G., 2004, Fitting straight lines with replicated observations by linear regression: The least squares postulates: *Critical Review in Analytical Chemistry*, 34(1), 39-50.
- Singh, U., Tiwari, R., Singh, S., 2005, One-dimensional inversion of geoelectrical resistivity sounding data using artificial neural networks – a case study: *Computers and Geosciences* 31(1), 99-108.
- Spichak, V.V., Goidina, A.G., 2005, Temperature prediction in geothermal zones from borehole measurements using neural networks: *Physics of the Solid Earth*, 41(10), 844-852.
- StatSoft, Inc., 2003, STATISTICA (data analysis software system), version 6.1: Statsoft, Inc., <www.statsoft.com>.
- Stefánsson, A., Arnórsson, S., 2000, Feldspar saturation state in natural waters: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(15), 2567-2584.
- Tonani, F., 1980, Some remarks on the application of geochemical techniques in geothermal exploration, in *Proceedings of Advances in European Geothermal Research*, 2nd Symposium: Strasbourg, 428-443.
- Torres, V., Arellano, V., Barragán, R.M., González, E., Herrera, J.J., Santoyo, E., Venegas, S., 1993, *Geotermia en México*: Universidad Nacional Autónoma de México, Coordinación de la Investigación Científica, Programa Universitario de Energía, ISBN-968-36-3444-3, 161 p.
- Truesdell, A.H., 1976, Geochemical techniques in exploration (Summary of Section III), in *Proceedings of the 2nd United Nations Symposium*

- on the Development and Use of Geothermal Resources: San Francisco, CA, USA, 1, 53-79.
- Truesdell, A.H., Fournier, R.O., 1976, Calculations of deep temperatures in geothermal systems from the chemistry of boiling spring waters of mixed origin, *in* Proceedings of the 2nd United Nations Symposium on the Development and Use of Geothermal Resources, San Francisco, CA, USA 1, 837-844.
- Velasco, F., Verma, S.P., 1998, Importance of skewness and kurtosis statistical tests for outlier detection and elimination in evaluation of geochemical reference materials: *Mathematical Geology*, 30(1): 109-128.
- Verma, M.P., 2000a, Chemical thermodynamics of silica: a critique on its geothermometer: *Geothermics*, 29(3), 323-346.
- Verma, M.P., 2000b, Revised quartz solubility temperature dependence equation along the water-vapor saturation curve, *in* Proceedings World Geothermal Congress, Kyushu-Tohoku, Japan, 1927-1932.
- Verma, M.P., Verma, S.P., Sanvicente, H., 1990, Temperature field simulation with stratification model of magma chamber under Los Humeros Caldera, Puebla, Mexico: *Geothermics*, 19(2), 187-197.
- Verma, M.P., Tello, E., Sandoval, F., Tovar, R., Martínez, J.L., 2002, An interlab calibration of silica for geothermal water chemistry: *Geothermics*, 31(6), 677-686.
- Verma, S.P., 1985, On the magma chamber characteristics as inferred from surface geology and geochemistry: Examples from Mexican geothermal areas: *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 41(2-3), 207-214.
- Verma, S.P., 1997, Sixteen statistical tests for outlier detection and rejection in evaluation of International Geochemical Reference Materials: Example of microgabbro PM-S: *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 21(1): 59-75.
- Verma, S.P., 2001, Geochemical and Sr-Nd-Pb isotopic evidence for a combined assimilation and fractional crystallisation process for volcanic rocks from the Huichapan caldera, Hidalgo, Mexico: *Lithos*, 56(2-3), 141-164.
- 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*: Rotterdam, The Netherlands, Balkema Publishers, 195-224.
- Verma, S.P., 2005, *Estadística Básica para el Manejo de Datos Experimentales: Aplicación en la Geoquímica (Geoquimiometría)*: México, D.F., Universidad Nacional Autónoma de México, 186 p.
- Verma, S.P., en prensa, 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*.
- Verma, S.P., Andaverde, J., 1996, Temperature distribution from cooling of a magma chamber in Los Azufres geothermal field, Michoacán, Mexico: *Geofísica Internacional*, 35(2), 105-113.
- Verma, S.P., Andaverde, J., 2007, Coupling of thermal and chemical simulations in a 3-D integrated magma chamber-reservoir model: A new geothermal energy research frontier, *in* Ueckermann, H.I. (ed.), *Geothermal Energy Research Trends*: New York, USA, Nova Science Publishers, Chapter 7, 149-188.
- Verma, S.P., Quiroz-Ruiz, A., 2006a, Critical values for 22 discordancy test variants for outliers in normal samples up to sizes 100, and applications in science and engineering: *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 23(3), 302-319.
- Verma, S.P., Quiroz-Ruiz, A., 2006b, Critical values for six Dixon tests for outliers in normal samples up to sizes 100, and applications in science and engineering: *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 23(2), 133-161.
- Verma, S.P., Quiroz-Ruiz, A., 2008, Critical values for 33 discordancy test variants for outliers in normal samples of very large sizes from 1,000 to 30,000 and evaluation of different regression models for the interpolation and extrapolation of critical values: *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 25(3), 369-381.
- Verma, S.P., Rodríguez-González, U., 1997, Temperature field distribution from cooling of a magma chamber in La Primavera caldera, Jalisco, Mexico: *Geothermics*, 26(1): 25-42.
- Verma, S.P., Santoyo E., 1997, New improved equations for Na/K, Na/Li and SiO₂ geothermometers by outlier detection and rejection: *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 79(1-2), 9-24.
- Verma, S.P., Carrasco-Núñez, G., Milán, M., 1991, Geology and geochemistry of Amealco Caldera, Qro., Mexico: *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 47(1-2), 105-127.
- Verma, S.P., Orduña-Galván, L.J., Guevara, M., 1998, SIPVADE: A new computer programme with seventeen statistical tests for outlier detection in evaluation of international geochemical reference materials and its application to Whin Sill dolerite WS-E from England and Soil-5 from Peru: *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 22(2), 209-234.
- Verma, S.P., Pandarinath, K., Santoyo, E., González-Partida, E., Torres-Alvarado, I.S., Tello-Hinojosa, E., 2006a, Fluid chemistry and temperature prior to exploitation at the Las Tres Virgenes geothermal field, Mexico: *Geothermics*, 35(2), 156-180.
- Verma, S.P., Guevara, M., Agrawal, S., 2006b, Discriminating four tectonic settings: Five new geochemical diagrams for basic and ultrabasic volcanic rocks based on log-ratio transformation of major-element data: *Journal of Earth System Science*, 115(5), 485-528.
- Verma, S.P., Díaz-González, L., Sánchez-Upton, P., Santoyo, E., 2006c, OYNYL: A new computer program for ordinary, York, and New York least-squares linear regressions: *WSEAS Transactions on Environment and Development*, 2(8), 997-1002.
- Verma, S.P., Quiroz-Ruiz, A., Díaz-González, L., 2008, Critical values for 33 discordancy tests variants for outliers in normal samples up to size 1000, and application in quality control in Earth Sciences: *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 25(1), 82-96.
- Verma, S.P., Pandarinath, K., Santoyo, E., en prensa-a, SolGeo: A new computer program for solute geothermometers and its application to Mexican geothermal fields: *Geothermics*.
- Verma, S.P., Díaz-González, L., González-Ramírez, R., en prensa-b, Relative efficiency of single-outlier discordancy tests for processing geochemical data on reference materials and application to instrumental calibrations by a weighted least-squares linear regression model: *Geostandards and Geoanalytical Research*.
- Wang, X., Tang, Z., Tamura, H., Ishii, M., Sun, W., 2004, An improved backpropagation algorithm to avoid the local minima problem: *Neurocomputing*, 56(1), 455-460.
- White, D.E., 1957, Magmatic, connate, and metamorphic waters: *Geological Society of American Bulletin*, 68(12), 1659-1682.
- Zheng, X., Armannsson, H., Li, Y., Qui, H., 2002, Chemical equilibria of thermal waters for the application of geothermometers from the Guanzhong basic, China: *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 113(1-2), 119-127.

Manuscrito recibido: Abril 7, 2008

Manuscrito corregido recibido: Agosto 1, 2008

Manuscrito aceptado: Agosto 5, 2008