

Evaluación de errores en el uso de los geotermómetros de SiO₂ y Na/K para la determinación de temperaturas en sistemas geotérmicos

E. Santoyo y S.P. Verma

Instituto de Investigaciones Eléctricas, Depto. de Geotermia, Cuernavaca, Mor., México.

Recibido: 18 de noviembre, 1991; aceptado: 20 de mayo, 1992.

RESUMEN

Se presenta un estudio estadístico para evaluar los errores involucrados con el uso de los geotermómetros químicos de SiO₂ (Fournier y Potter II, 1982) y Na/K (Fournier, 1979) en la predicción de temperaturas de sistemas geotérmicos. El estudio incluye la caracterización y propagación de los errores de índole matemática y analítica asociados a la determinación de las temperaturas mediante el uso de estos geotermómetros. Se encontró que los errores mínimos asociados con el uso directo de los geotermómetros varían entre $\pm 2\%$ y $\pm 8\%$ (SiO₂) para temperaturas entre 137°C-340°C y $\pm 23\%$ y $\pm 29\%$ (Na/K) para temperaturas de 150°C-350°C. Al incluir el efecto del error analítico en las determinaciones de dichos componentes iónicos, los errores globales de los geotermómetros pueden incrementarse hasta un $\pm 33\%$ para SiO₂ y un $\pm 31\%$ para Na/K. Errores superiores a los indicados en el presente estudio pueden ser atribuibles a errores incurridos en el muestreo de fluidos o bien a la presencia de procesos geológico-termodinámicos en el sistema geotérmico.

Palabras Clave: Geotermómetro, propagación de errores, energía geotérmica, error analítico, error de regresión.

ABSTRACT

A statistical study is presented in order to evaluate the errors associated with the use of the chemical geothermometers of SiO₂ (Fournier and Potter II, 1982) and Na/K (Fournier, 1979) in the prediction of deep temperatures of geothermal systems. It was found that the minimum errors associated with the direct use of SiO₂ and Na/K geothermometers are within $\pm 8\%$ (SiO₂) for temperatures between 137°C - 340 °C and $\pm 29\%$ (Na/K) for temperatures between 150°C - 350°C. Propagation of the analytical errors related to the determination of the ionic components shows that the errors associated with the geothermometers can increase up to $\pm 33\%$ for SiO₂ and $\pm 31\%$ for Na/K. Error values higher than those indicated in this study may be related to sampling techniques of the fluids or to the presence of geological-thermodynamic processes present in the geothermal system.

Key words: Geothermometer, propagation of errors, geothermal energy, analytical error, regression error.

INTRODUCCION

El creciente interés en el desarrollo de la energía geotérmica ha requerido ampliamente del empleo de técnicas geotermoquímicas en la exploración de estos recursos geotérmicos. Uno de los parámetros importantes a determinar durante las etapas de exploración y desarrollo de estos recursos es la distribución de las temperaturas predominantes en el fondo del yacimiento productor. Durante las dos últimas décadas, esta actividad geoquímica ha requerido del uso extensivo de geotermómetros químicos (solutos y gases) e isotópicos para predecir esta propiedad termodinámica en los sistemas hidrotermales. Los geotermómetros químicos comúnmente usados son básicamente ecuaciones empíricas que están basadas en la composición química del fluido y en la suposición teórica de un equilibrio existente entre la roca circundante y el fluido del yacimiento geotérmico productor. Estas condiciones de equilibrio están relacionadas con el tipo de roca que predomina en un sitio determinado y la aplicación generalizada de estas ecuaciones a cualquier tipo de sistema

puede proveer resultados inconsistentes entre geotermómetros y consecuentemente errores en la interpretación final de los valores de temperatura. Por lo tanto es recomendable evaluar las posibles fuentes de error de índole matemática y analítica asociadas con el uso de estas expresiones empíricas con el objeto de predecir confiablemente la temperatura en el subsuelo y su error asociado.

La necesidad de estimar los errores involucrados en estas herramientas geoquímicas es una rutina que ha sido normalizada desde hace mucho tiempo en la geoquímica y en otras ramas afines, tales como la geocronología (York, 1969; Ingamells *et al.*, 1972); el muestreo y la determinación de elementos traza (Kleeman, 1967; Ingamells, 1974; Verma y Schilling, 1982); en el fechamiento de rocas (Lanphere y Dalrymple, 1967; Engels y Ingamells, 1970; Engels 1971, 1972) y recientemente en la geoquímica de elementos mayores (Verma *et al.*, 1991) y la geotermometría de aguas hidrotermales (Nieva y Nieva 1987; Santoyo y Verma, 1991).

El uso de los geotermómetros químicos está relacionado con la determinación de la composición química del fluido y de los procesos fisicoquímicos predominantes en un sistema. Existen varias fuentes de error que pueden afectar significativamente los resultados de temperatura, entre estas fuentes se puede citar: la recolección de muestras representativas, el análisis químico, el tratamiento estadístico de los datos geoquímicos y la dilucidación de los procesos geológico-termodinámicos asociados en el yacimiento productor. En este trabajo se presentan los principios básicos empleados en los geotermómetros químicos, así como una discusión relacionada con la identificación de las fuentes de error asociadas con el uso de estas ecuaciones de temperatura.

Se incluye un estudio de propagación de errores aplicado a los geotermómetros de SiO_2 (Fournier y Potter II, 1982) y Na/K (Fournier, 1979) para estimar los errores asociados con el cálculo de la temperatura de sistemas geotérmicos, aplicables tanto en las etapas de exploración como de explotación de estos recursos. El estudio de propagación de errores se limita a evaluar el efecto de los errores relacionados con el análisis químico de los componentes involucrados (SiO_2 , Na y K) y con los coeficientes de las ecuaciones de dichos geotermómetros. Es importante mencionar que el presente estudio evalúa de manera más completa los errores involucrados en la cuantificación de la temperatura, ya que el estudio previo realizado por Santoyo y Verma (1991) estuvo limitado a la determinación del error en geotermómetros, considerando únicamente el error debido al análisis químico.

GEOTERMOMETROS QUIMICOS

Los geotermómetros cuantitativos son definidos como algoritmos empíricos basados en la premisa de que las concentraciones de ciertas especies químicas e isotópicas determinadas en sistemas hidrotermales de la corteza terrestre, están controladas por la temperatura máxima (Pepe *et al.*, 1987). Se ha desarrollado un gran número de geotermómetros aplicados a la estimación de temperaturas en zonas hidrotermales de diversas partes del mundo. Estos se basan en una gran variedad de aguas de diferentes temperaturas y están relacionados con distintos tipos de ambientes geológicos (Fournier, 1979).

Entre los geotermómetros de solutos comúnmente empleados en las etapas de exploración y explotación de campos geotérmicos se encuentran los de: Na/K (Ellis y Mahon, 1967; Truesdell 1976; Fournier, 1979; Arnórsson *et al.*, 1983); Na-K-Ca (Fournier y Truesdell, 1973); SiO_2 (Fournier y Rowe, 1966; Truesdell y Fournier, 1977; Fournier y Potter II, 1982); Na-K-Ca corregido por Mg (Fournier y Potter II, 1979); Na/Li (Fouillac y Michard, 1981); Ca/Na y Mg/Na (Nieva y Nieva, 1987).

Aún cuando los geotermómetros de solutos han sido más extensamente empleados en manifestaciones termales, éstos no pueden ser aplicables a fumarolas o manifestaciones de lodo hirviendo donde los fluidos que predominan son preferentemente vapor y gases. En los últimos años han sido desarrollados varios geotermómetros gaseosos aplicables al monitoreo de gas en fumarolas de vapor. Todos éstos se han basado en el equilibrio químico gas-roca-fluido de varias reacciones (D'Amore y Panichi, 1980; Giggenbach, 1980; Nehring y D'Amore, 1984; Arnórsson y Gunnlaugsson 1983, 1985; Bertrami *et al.*, 1985; D'Amore *et al.*, 1987; D'Amore y Truesdell, 1985; Cioni *et al.*, 1984; Arnórsson, 1985; Tedesco y Sabroux, 1987).

Básicamente, el desarrollo de los geotermómetros de ambos tipos se ha realizado a partir de las siguientes consideraciones:

- (a) Existencia de reacciones químicas producto del proceso de interacción roca-fluido (roca-agua o roca-agua-gas), de tal forma que el geotermómetro refleja una remarcada dependencia entre la temperatura y la constante de equilibrio de las reacciones predominantes (D'Amore y Panichi, 1980).
- (b) Geotermómetros generados a partir de la regresión de datos geoquímicos procedentes de pozos o manifestaciones termales de muy variada composición y temperatura (Na/K: Fournier, 1979; Composición catiónica: Nieva y Nieva, 1987).
- (c) Geotermómetros producto de una experimentación a nivel laboratorio o de datos termodinámicos reportados en la literatura (SiO_2 : Fournier y Potter II, 1982).

La geotermometría química está siendo también extensamente empleada en la evaluación de las características fisicoquímicas de los yacimientos geotérmicos. Estas aplicaciones incluyen la dilucidación de la zona de producción de un yacimiento, localización de zonas de ebullición, así como la estimación de la relación vapor/líquido (Arnórsson y Svavarsson, 1985).

FUENTES DE ERROR

Existe una serie de incertidumbres relacionadas con las principales fuentes de error. Estas se propagan desde la generación de la ecuación empírica de temperatura hasta la caracterización química de los solutos o gases en los fluidos monitoreados. Dichos errores producen en algunos casos discrepancias significativas al aplicarse los geotermómetros en sistemas hidrotermales. Es altamente recomendable el identificar la magnitud de estos errores con la finalidad de interpretar confiablemente los resultados, en el sentido de poder asociar las discrepancias

Tabla 1

observadas a errores de índole matemática (regresión numérica de datos), analítica, de calibración o simplemente debida a los procesos geológico-termodinámicos.

De esta forma, podemos agrupar estas fuentes de error en las siguientes categorías:

- (a) Errores en la determinación de los coeficientes de la ecuación de temperatura derivados de la regresión de datos geoquímicos experimentales.
- (b) Errores de precisión y exactitud en el análisis químico de las muestras.
- (c) Errores relacionados con la contaminación de muestras de fluidos.
- (d) Errores en la calibración de los geotermómetros para sistemas geotérmicos de alta temperatura.
- (e) Errores debido a procesos geológico-termodinámicos asociados con el equilibrio químico de las reacciones predominantes, las cuales están controladas principalmente por la concentración de solutos o gases y la temperatura dependiente de la interacción del fluido con las rocas o minerales del medio.

METODOLOGIA PARA LA EVALUACION DE ERRORES

Una de las técnicas comúnmente empleada para la estimación de errores es el método de propagación de errores propuesto por Bevington (1969). Básicamente, este método consiste en combinar los errores (desviaciones estándar, σ) de los parámetros individuales de una función (t) para estimar el error total en la variable dependiente (σ_t), es decir que:

$$\sigma_t = f(t, u, v, y, \sigma_u, \sigma_v, \sigma_y, \dots) \quad (1)$$

donde u, v, y, ... representan las variables de la función t; $\sigma_u, \sigma_v, \sigma_y, \dots$ su respectiva desviación estándar. Bevington (1969) cita algunas expresiones para calcular la propagación de los errores asociados en las variables, considerando como casos específicos funciones tales como la adición-substracción, multiplicación-división, potencias, logaritmos y exponenciales (Tabla 1). El presente trabajo aplica esta metodología para evaluar el efecto de los errores del tipo (a) y (b) en las ecuaciones que representan los geotermómetros de SiO₂ (Fournier y Potter II, 1982) y Na/K (Fournier, 1979). Estos geotermómetros cuantitativos son los más comúnmente usados en estudios de exploración y explotación de sistemas hidrotermales, y su aplicación a un mismo tipo de aguas termales debería producir valores de temperatura concordantes.

Ecuaciones simplificadas de propagación de errores para diversas funciones matemáticas-despreciando los términos de correlaciones cruzadas (modificadas de Bevington, 1969).

FUNCION	ECUACION DE PROPAGACION DE ERRORES
$x = au \pm bv$	$\sigma_x^2 = a^2 \sigma_u^2 + b^2 \sigma_v^2$
$x = \pm auv$	$\sigma_x^2 = x^2[\sigma_u^2 / u^2 + \sigma_v^2 / v^2]$
$x = \pm au/v$	$\sigma_x^2 = x^2[\sigma_u^2 / u^2 + \sigma_v^2 / v^2]$
$x = \pm au^{\pm b}$	$\sigma_x = x [b \sigma_u / u]$
$x = ae^{\pm bu}$	$\sigma_x = x b \sigma_u$
$x = a \ln(\pm bu)$	$\sigma_x = a \sigma_u / u$

APLICACIONES EN GEOTERMOMETROS GEOTERMOMETRO DE SiO₂ (Fournier y Potter II, 1982)

El contenido de sílice disuelta en aguas geotérmicas es comúnmente usado para la geotermometría. Se ha observado que la concentración de SiO₂ aumenta con el incremento de la presión y la temperatura. Sin embargo, esta concentración también depende de la fase de sílice que se encuentra en equilibrio con el agua, del pH, de la composición de CO₂ y de la mineralización del agua (Hofmann *et al.*, 1991).

El geotermómetro de SiO₂ fue originalmente desarrollado por Fournier y Rowe (1966) para la determinación de la solubilidad del cuarzo en agua, a la presión de vapor de la solución en un rango de temperatura de 20-330°C. Posteriormente, Fournier y Truesdell (1973) modificaron la ecuación de temperatura para trabajar en el rango de 20-250°C, y finalmente Fournier y Potter II (1982) obtuvieron una nueva versión basada en una regresión numérica de datos experimentales de la solubilidad de cuarzo en agua a distintas temperaturas (Tabla 2), lo cual generó la siguiente ecuación de temperatura:

$$t = C_1 + C_2S + C_3S^2 + C_4S^3 + C_5 \log S \quad (2)$$

donde t representa la temperatura en °C; S la concentración de sílice en mg/kg y C_i los coeficientes de regresión. La estimación de C_i y los errores asociados (σ_{C_i}) se obtuvieron a partir de la regresión de los datos utilizados para este geotermómetro (Tabla 2). Se empleó el paquete estadístico

Tabla 2

Temperaturas y solubilidades de sílice a la presión de vapor de la solución (modificada de Fournier y Potter II, 1982)

Muestra No.	Temp °C	SiO ₂ mg/kg	Muestra No.	Temp °C	SiO ₂ mg/kg
1	20	6.1	17	180	199.8
2	30	8.1	18	190	230.1
3	40	10.7	19	200	263.0
4	50	14.0	20	210	298.5
5	60	18.2	21	220	336.4
6	70	23.5	22	230	376.4
7	80	30.0	23	240	418.3
8	90	37.9	24	250	461.8
9	100	47.4	25	260	506.2
10	110	58.6	26	270	551.0
11	120	71.8	27	280	595.3
12	130	87.1	28	290	638.2
13	140	104.7	29	300	678.4
14	150	124.6	30	310	714.2
15	160	147.1	31	320	743.6
16	170	172.1	32	330	763.6

BMDP (Dixon, 1981), mediante un programa codificado en Fortran, en el cual se integró la rutina de regresión BMDPAR para regresión no-lineal libre de derivadas. Esta rutina estima los parámetros de una función no-lineal por mínimos cuadrados mediante un algoritmo modificado de Gauss-Newton (Dixon, 1981). Estos valores (C_i), así como las desviaciones estándar correspondientes (σ_{Ci}) se presentan en la Tabla 4.

Aplicando las correspondientes expresiones de propagación de errores (Tabla 1) a la ecuación de temperatura de SiO₂ propuesta por Fournier y Potter II (1982), se encuentra que el error en la temperatura es una función directa de los errores asociados con los coeficientes y con la medición analítica de la concentración de sílice, de tal forma que:

$$t = f(C_i, S) \quad (3)$$

$$\sigma_t^2 = (\sigma_{C1})^2 + (\sigma_{C2S})^2 + (\sigma_{C3S^2})^2 + (\sigma_{C4S^3})^2 + (\sigma_{C5 \log S})^2 \quad (4)$$

Después de varias simplificaciones, se tiene que la ecuación propuesta para calcular el error asociado con el

geotermómetro de sílice, es:

$$\begin{aligned} \sigma_t = & [\sigma_{C1}^2 + (S^2 \sigma_{C2}^2 + C_2^2 \sigma_S^2) + (S^4 \sigma_{C3}^2 \\ & + 4C_3^2 S^2 \sigma_S^2) + (S^6 \sigma_{C4}^2 + 9C_4^2 S^4 \sigma_S^2) \\ & + ((\log S)^2 \sigma_{C5}^2 + (C_5^2 / (\ln 10)^2)(\sigma_S^2 / S^2))]^{1/2} \quad (5) \end{aligned}$$

Un caso extremo para encontrar el error mínimo del geotermómetro (σ_{t-min}) estaría dado cuando σ_S=0, es decir que σ_{t-min} dependería únicamente de la desviación estándar en los coeficientes (C_i) de la ecuación (5), como sigue:

$$\begin{aligned} \sigma_{t-min} = & [\sigma_{C1}^2 + S^2 \sigma_{C2}^2 + S^4 \sigma_{C3}^2 \\ & + S^6 \sigma_{C4}^2 + (\log S)^2 \sigma_{C5}^2]^{1/2} \quad (6) \end{aligned}$$

GEOTERMOMETRO DE Na/K (Fournier, 1979)

La variación de Na⁺ y K⁺ en aguas geotérmicas naturales es una relación indicadora de la temperatura que ha sido extensamente empleada en la exploración y explotación de yacimientos geotérmicos. Esta función de temperatura fue originalmente presentada por Ellis y Mahon (1967) y subsecuentemente mejorada por Fournier y Truesdell (1973) y Truesdell (1976). Ellos establecieron una relación lineal entre log(Na/K) y 10³/T (°K). Esta ecuación de temperatura fue finalmente modificada por Fournier (1979), usando para ello datos geoquímicos procedentes de pozos perforados en sistemas geotérmicos de una gran variedad de ambientes geológicos y de un amplio rango de temperatura (80-300°C). La ecuación re-evaluada ha proporcionado resultados satisfactorios en la estimación de temperaturas del rango 150-200°C. La Tabla 3 presenta la base de datos de este geotermómetro. Una regresión múltiple lineal de log (Na/K) sobre 10³/T (°K) generó la ecuación:

$$t = \frac{A_1}{\log(Na/K) + A_2} - 273.15 \quad (7)$$

donde t es la temperatura en °C y Na y K son las concentraciones de estos cationes en ppm. A₁=1217 (±σ_{A1}); A₂=1.483 (±σ_{A2}); σ_{A1} y σ_{A2} son las desviaciones estándar de los coeficientes.

La evaluación de estos coeficientes (A_i) y de sus respectivos errores (σ_{Ai}) se realizó mediante el análisis numérico de los datos de este geotermómetro (Tabla 3), utilizando la rutina BMDP1R para regresión múltiple lineal. Los resultados encontrados durante estos procesos de regresión se presentan en la Tabla 4.

Como en el caso del geotermómetro de sílice, a esta última ecuación de temperatura se le aplicó también la metodología de propagación de errores para encontrar la ecuación final que define el error asociado con la estimación

Tabla 3

Base de datos para pozos considerados en la generación del geotermómetro de Na/K (modificada de Fournier, 1979).

FUENTE	Temp °C	Na (ppm)	K (ppm)
El Tatio, Chile	211	4480	420
El Tatio, Chile	180	1900	111
El Tatio, Chile	247	4850	778
Ahuachapán, El Salvador	230	5000	680
Bouillante, Guadeloupe	242	6700	1005
Krisuvik, Iceland	105	136	11
Krisuvik, Iceland	151	210	14
Krisuvik, Iceland	139	160	8.2
Krisuvik, Iceland	192	227	22
Reykholar, Iceland	96	69.5	1.9
Reykjanes, Iceland	270	9854	1391
Raykjavic, Iceland	146	62.2	2.5
Seltjarnares, Iceland	92	272	5.9
Cerro Prieto, México	289	8350	2050
Broadlands, New Zealand	294	930	203
Broadlands, New Zealand	280	910	142
Kawerau, New Zealand	270	833	149
Ngawha, New Zealand	230	900	78
Waiotapu, New Zealand	275	860	155
Wairakei, New Zealand	247	1200	200
Chingshui, Taiwan	195	1095	36
Tuchang, Taiwan	171	1080	27
Kizildere, Turkey	207	1173	117
Beowawe, USA	236	232	30
Central Mississippi, USA	102	52400	551
Central Mississippi, USA	86	40100	333
Imperial-Valley (Mesa), USA	197	885	70
Imperial Valley(Salton Sea)	340	50400	17500
Kettleman Hills, USA	134	3090	59
Kettleman Hills, USA	101	6240	79
Kettleman Hills, USA	82	13200	88
Kettleman Hills, USA	99	7780	97
Yellowstone National Park	175	270	11
Yellowstone National Park	195	321	19
Yellowstone National Park	170	324	15
Pauzhetka, K., USSR	195	321	19

de la temperatura, σ_t . Se encontró que el error en la temperatura calculada es una función de las concentraciones de Na y K, de los coeficientes y de las desviaciones estándar de las variables involucradas. De tal forma que:

$$\sigma_t = f(t, Na, K, \sigma_{Na}, \sigma_K, A_1, A_2, \sigma_{A1}, \sigma_{A2}) \quad (8)$$

Aplicando las ecuaciones de propagación de errores (Tabla 1) a la ecuación (7), se obtiene la siguiente ecuación

para σ_t :

$$\sigma_t = \frac{A_1}{\log(Na/K) + A_2} \cdot \left[\frac{\sigma A_1^2}{A_1^2} + \frac{1}{(\ln 10)^2} \cdot \left[\frac{\sigma Na^2}{Na^2} + \frac{\sigma K^2}{K^2} \right] + \sigma A_2^2 \right] \quad (9)$$

Tabla 4

Errores asociados con los coeficientes de las ecuaciones de SiO₂ y Na/K. Estas varianzas se estimaron a partir de la regresión de los datos incluidos en las Tablas 2 y 3. Los métodos de regresión utilizados fueron: Gauss-Newton (no-lineal libre de derivadas, SiO₂) y múltiple lineal (Na/K).

GEOTERMOMETRO DE SiO ₂ (Fournier y Potter II, 1982)			
i	Coefficientes, C _i	σ _{Ci}	% σ _{Ci}
1	-42.1981	1.3454	3.2
2	0.288313	1.337x10 ⁻²	4.6
3	-3.668610 ⁻⁴	3.152x10 ⁻⁵	8.6
4	3.1665x10 ⁻⁷	2.421x10 ⁻⁸	7.6
5	77.034	1.21637	1.6

GEOTERMOMETRO Na/K (Fournier, 1997)			
i	Coefficientes, A _i	σ _{Ai}	% σ _{Ai}
1	1217.	93.9	7.7
2	1.483	0.2076	14.0

Un caso extremo para encontrar el error mínimo de este geotermómetro (σ_{t-min}) estaría dado cuando σ_{Na} = 0 y σ_K = 0, es decir que σ_{t-min} dependería de la desviación estándar de los coeficientes de la ecuación, reduciéndose la ecuación (9) a:

$$\sigma_{t-min} = \frac{A_1}{\log(Na/K) + A_2} \cdot \left[\frac{\sigma A_1^2}{A_1^2} + \frac{\sigma A_2^2}{(\log(Na/K) + A_2)^2} \right] \quad (10)$$

RESULTADOS Y DISCUSION

Error mínimo del geotermómetro de SiO₂ (σ_{t-min})

A partir de la ecuación (6) se evaluó el error mínimo (σ_{t-min}) asociado con el uso directo del geotermómetro, sustituyendo las concentraciones de sílice en el rango de 100 a 800 mg/kg y los datos relacionados con los coeficientes (C_i) y sus desviaciones estándar (σ_{Ci}), incluidos en la Tabla 4. Como se mencionó anteriormente, el uso de esta ecuación corresponde al caso donde el error analítico es despreciable (σ_s=0). Los resultados encontrados en este caso de propagación son presentados en la Fig. 1, en la cual se muestra la variación del error mínimo (σ_{t-min}) versus la temperatura calculada por el geotermómetro (curva de línea continua señalada con círculos). La curva indica una tendencia cuasi-exponencial de σ_{t-min} con respecto a la temperatura. Los resultados señalan que el cálculo de temperaturas mediante este geotermómetro involucra errores

mínimos (σ_{t-min}) que van desde ± 3.1°C a ± 26.3°C, para el rango de temperaturas de 137°C a 340°C. Estos valores revelan que el geotermómetro de SiO₂ puede producir errores mínimos dentro del rango de ± 2.1% y ± 8.0% para temperaturas de 137°C y 340°C.

Error global del geotermómetro de SiO₂ (σ_t)

Con la finalidad de estimar el error global (σ_t) del geotermómetro de SiO₂, se combinaron en la ecuación (5) el error analítico (σ_s) con los errores asociados a los coeficientes (σ_{Ci}). Este caso requirió incluir el efecto del error analítico, para lo cual se consideraron como ejemplos valores del 1, 5, 10 y 15% en el análisis químico de SiO₂ (σ_s). Estos valores han sido reportados en las metodologías normalizadas de la American Society for Testing and Materials (1984) y en literatura especializada para el análisis químico de efluentes naturales. Al aplicar la ecuación (5) se obtuvieron curvas características de la variación del error global del geotermómetro (σ_t) versus la temperatura calculada, considerando los errores analíticos señalados. Estos resultados son incluidos en la Fig. 1, en donde se puede observar que el error del geotermómetro (σ_t) crece exponencialmente para cada error analítico considerado. Este comportamiento produce errores en las temperaturas calculadas (137°C - 340°C) que van desde ± 3.1°C a 27.2°C (error analítico: 1%); ± 3.8°C a 44.0°C (error analítico: 5%); ± 5.4°C a 76.2°C (error analítico: 10%) y ± 7.4°C a 110.0°C (error analítico: 15%).

Así, los valores obtenidos indican que la aplicación de este geotermómetro en la estimación de temperaturas puede introducir errores de: ± 2.3% y 8.0% (error analítico: 1%); ± 2.8% y 13.1% (error analítico: 5%); ± 4.0% y 22.4% (error analítico: 10%); ± 5.4% y 33.0% (error analítico: 15%); para temperaturas en el rango de 137°C y 340°C.

Error mínimo del geotermómetro de Na/K (σ_{t-min})

Se evaluó el error mínimo (σ_{t-min}) asociado con el uso directo del geotermómetro Na/K (σ_{t-min}), sustituyendo en este caso la relación de la concentración de Na y K para calcular temperaturas en el rango de 150°C - 350°C y los datos relacionados con los coeficientes (A_i) y sus desviaciones estándar (σ_{Ai}), incluidas en la Tabla 4. Para realizar esta propagación de errores se utilizó la ecuación (10), la cual corresponde al caso donde los errores analíticos de Na y K son despreciables (σ_{Na}=0 y σ_K=0). Los resultados encontrados en este caso de propagación son presentados en la Fig. 2, en la cual se muestra la variación del error mínimo (σ_{t-min}) versus la temperatura calculada por el geotermómetro Na/K (curva de línea continua señalada con círculos). La curva indica una tendencia aproximadamente lineal de σ_{t-min} incrementando con la temperatura. Los resultados señalan que el cálculo de temperaturas

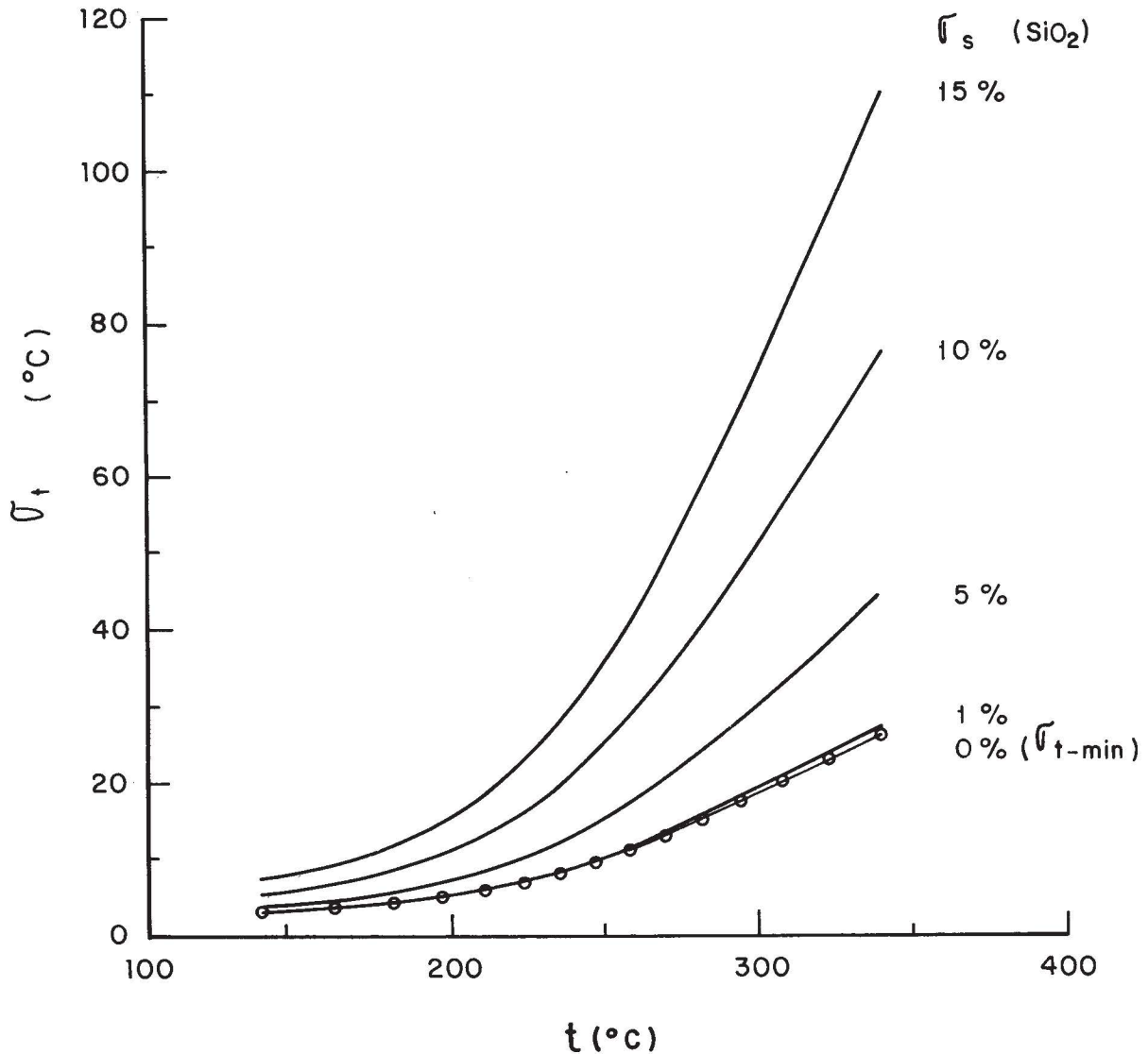


Fig. 1. Variación de los errores (σ_t) en la temperatura (t) calculada mediante el geotermómetro de SiO_2 , propuesto por Fournier y Potter II (1982), considerando los errores asociados con los coeficientes (σ_{C_i}) de la ecuación (producto de la regresión) y los errores analíticos (σ_s) relacionados con la medición de la concentración de SiO_2 (ec. 5). La curva indicada con círculos representa el error mínimo del geotermómetro ($\sigma_{t-\text{min}}$, ec. 6).

mediante este geotermómetro involucra errores mínimos ($\sigma_{t-\text{min}}$) que van desde $\pm 44.7^{\circ}\text{C}$ a 81.8°C , para el rango de temperaturas señalado.

Estos valores establecen que el geotermómetro de Na/K puede producir errores mínimos que varían entre $\pm 29\%$ y 23.4% para temperaturas en el rango de 150°C a 350°C . Como puede observarse estos errores son considerablemente más altos que los obtenidos para el geotermómetro de SiO_2 . Por lo tanto, para el geotermómetro de Na/K sería recomendable llevar a cabo una selección de los datos reportados en la Tabla 3 con el objeto de obtener una nueva ecuación de regresión que permita reducir los valores de ($\sigma_{t-\text{min}}$).

Error global del geotermómetro de Na/K (σ)

El error global (σ) del geotermómetro de Na/K requirió de combinar los errores de índole analítica (σ_{Na} y σ_{K}) con el error asociado a los coeficientes (σ_{A_i} , ec. 9). La inclusión de este efecto permitió considerar como ejemplos valores del 1, 5, 10 y 15% en el análisis químico de Na y K (σ_{Na} y σ_{K}). Al aplicar la ecuación (9) se obtuvieron curvas características de la variación del error global del geotermómetro (σ) versus la temperatura calculada, considerando los errores analíticos señalados. Estos resultados son incluidos en la Fig. 2, en donde se puede observar que el error del geotermómetro (σ) crece linealmente para cada error analítico considerado. Se

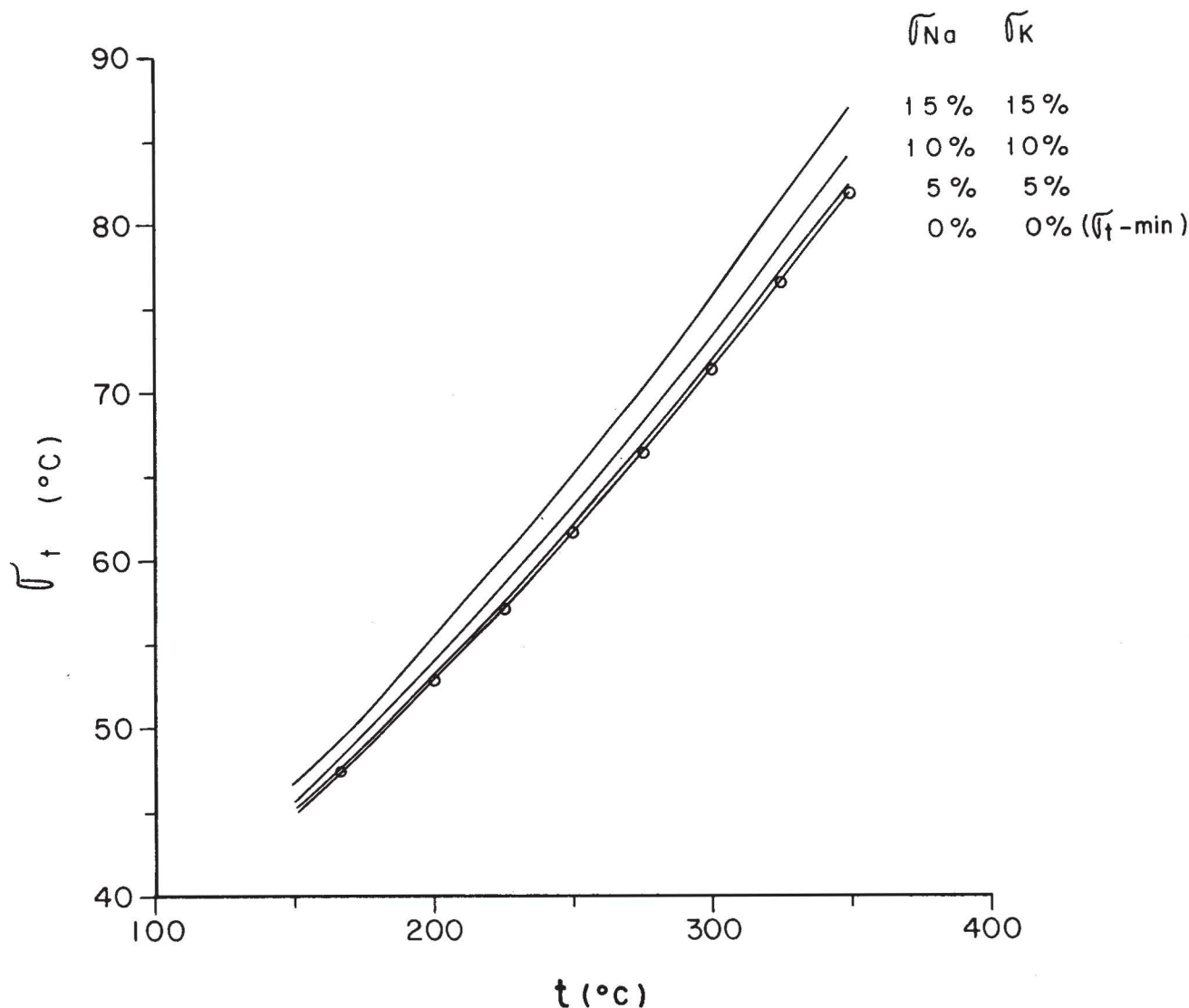


Fig. 2. Variación de los errores (σ_t) en la temperatura (t) calculada por medio del geotermómetro de Na/K propuesto por Fournier (1979), considerando los errores asociados con los coeficientes (σ_{Ai}) de la ecuación (producto de la regresión) y los errores analíticos (σ_{Na} y σ_K) relacionados con la medición de la concentración de Na y K (ec. 9). La curva indicada con círculos representa el error mínimo del geotermómetro ($\sigma_{t-\min}$, ec. 10).

observa que la diferencia ($\sigma_t - \sigma_{t-\min}$) no es significativa. Por lo tanto, se deduce que la principal fuente de error de este geotermómetro es derivada de la regresión de datos. En esta misma figura se omite la curva relacionada con el error analítico del 1% (σ_{Na} y σ_K) ya que ésta se traslapa con la generada por el error mínimo ($\sigma_{Na} = 0$ y $\sigma_K = 0$). Así, las variaciones observadas en la Fig. 2 producen errores en las temperaturas calculadas (150-350°C) que van desde ± 44.7 a 81.7°C (1% σ_{Na} y σ_K); ± 44.9 a 82.4°C (5% σ_{Na} y σ_K); ± 45.6 a 84.2°C (10% σ_{Na} y σ_K) y ± 46.7 a 86.9°C (15% σ_{Na} y σ_K).

En consecuencia, los valores obtenidos indican que la aplicación de este geotermómetro en la estimación de

temperaturas puede producir errores de: $\pm 29.8\%$ y 23.4% (error analítico: 1%); $\pm 30.0\%$ y 23.5% (error analítico: 5%); $\pm 30.4\%$ y 24.0% (error analítico: 10%); $\pm 31.2\%$ y 24.8% (error analítico: 15%); para temperaturas en el rango 150°C de 350°C .

Comparación de la inclusión de σ_{Cl} y σ_s en el geotermómetro de SiO_2

Con el objeto de evaluar el efecto de incluir simultáneamente los errores de los coeficientes (σ_{Ci}) con los analíticos (σ_s) en la estimación del error (σ_t) de la temperatura (t), se compararon los resultados obtenidos en el presente estudio con los realizados previamente por Santoyo y Verma

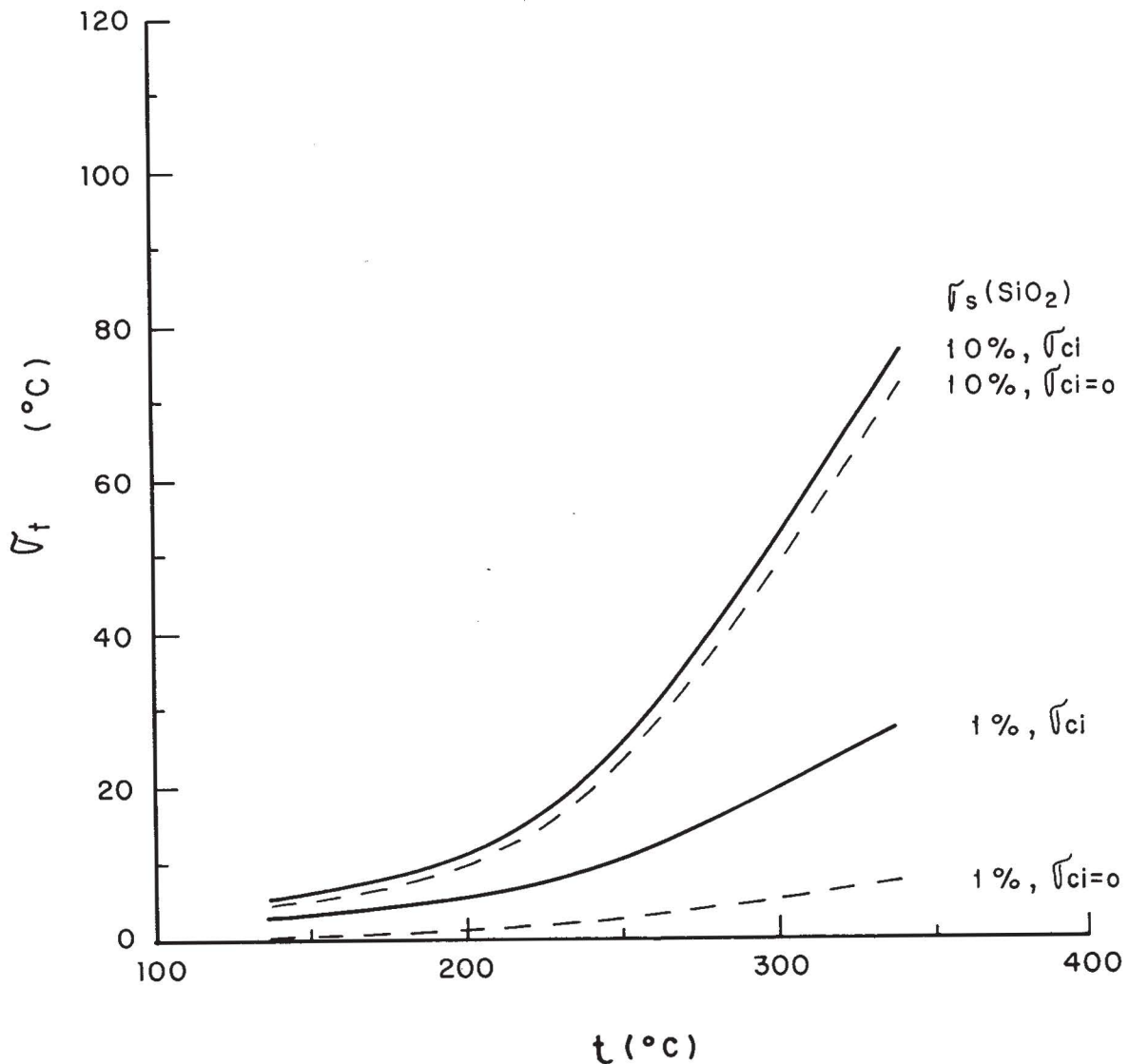


Fig. 3. Variación de los errores (σ_t) en la temperatura (t) calculada mediante el geotermómetro de SiO₂ para errores analíticos (σ_s) del 1% y 10% (SiO₂). Las curvas señaladas con líneas continuas representan los errores (σ_t), considerando conjuntamente la propagación de los errores debido a los coeficientes (σ_{ci}) y los derivados del análisis químico (σ_s). Las curvas señaladas con líneas segmentadas representan los errores (σ_t), considerando únicamente el efecto de los errores analíticos (σ_s ; Santoyo y Verma, 1991).

(1991). Estos últimos se caracterizan por incluir únicamente el error analítico (σ_s) en el cálculo del error (σ_t). En el caso de Santoyo y Verma (1991), estos asumen que $\sigma_{ci}=0$. Por lo tanto, la ecuación (5) se reduce a la siguiente ecuación:

$$\sigma_t = [C_2^2 \sigma_s^2 + 4C_3^2 S^2 \sigma_s^2 + 9C_4^2 S^4 \sigma_s^2 + (C_5^2 / (\ln 10)^2) (\sigma_s^2 / S^2)]^{1/2} \quad (11)$$

Esta comparación (ec. 5 y ec. 11) se presenta en la Fig. 3. Los resultados obtenidos en el presente estudio son representados por curvas señaladas con líneas continuas, mientras que los realizados por Santoyo y Verma (1991),

se representan por las curvas señaladas con líneas segmentadas. En esta figura se observa que cuando se consideraron errores analíticos (σ_s) del 1% (SiO₂), el error debido a los coeficientes (σ_{ci}) domina de manera significativa el error global en la temperatura calculada (σ_t). Sin embargo, al considerar en ambos estudios errores analíticos del 10%, la variación en σ_t es dominada principalmente por los errores de índole analítica (σ_s).

Comparación de la inclusión de σ_{Al} , σ_{Na} y σ_K en el geotermómetro de Na/K

Similarmente, se comparan los efectos del error (σ_t) en la temperatura (t) con los errores analíticos (σ_{Na} y σ_K). En

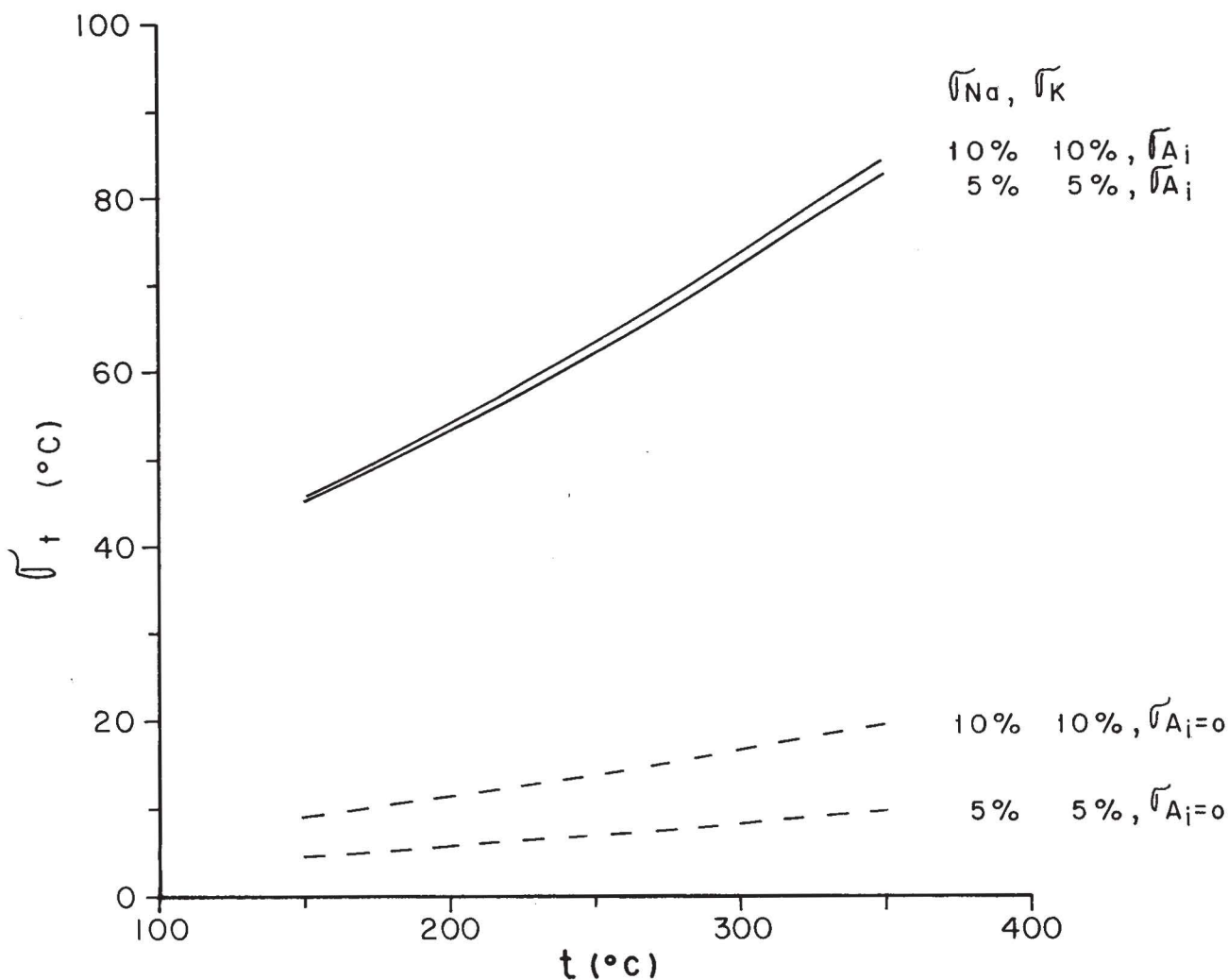


Fig. 4. Variación de los errores (σ_t) en la temperatura (t) calculada mediante el geotermómetro de Na/K para errores analíticos (σ_{Na} y σ_K) del 5% y 10% (Na y K). Las curvas señaladas con líneas continuas representan los errores (σ_t), considerando conjuntamente la propagación de los errores debido a los coeficientes (σ_{A_i}) y los derivados del análisis químico (σ_{Na} y σ_K). Las curvas señaladas con líneas segmentadas representan los errores (σ_t), considerando únicamente el efecto de los errores analíticos (σ_{Na} y σ_K ; Santoyo y Verma, 1991).

este caso, se establece que para ($\sigma_{A_i}=0$) la ecuación (9) que involucra los efectos de los errores analíticos (σ_{Na} y σ_K) y los debido a los coeficientes (σ_{A_i}), sea reducida a:

$$\sigma_t = \frac{A_1}{\log(Na/K) + A_2} \cdot \left[\frac{1}{(\ln 10)^2} \cdot \left[\frac{\sigma_{Na}^2}{Na^2} + \frac{\sigma_K^2}{K^2} \right] \right] \quad (12)$$

En la Fig. 4 se presenta la comparación de la ecuación (9) y (12). Los resultados que incluyen el efecto combinado de los errores de los coeficientes (σ_{A_i}) y los analíticos (σ_{Na} y σ_K) son representados por curvas señaladas con líneas continuas, mientras que los generados a partir

de la ecuación (12; $\sigma_{A_i}=0$), se representan por las curvas señaladas con líneas segmentadas. En esta figura se observa que la consideración de errores analíticos del 5% y 10% (σ_{Na} y σ_K) indica que el error debido a los coeficientes (σ_{A_i}) predomina significativamente en el error global (σ_t) en la temperatura calculada (t), es decir que el error en los coeficientes (σ_{A_i}) se define como la fuente principal de error en este geotermómetro.

CONCLUSIONES

Se demostró mediante un estudio estadístico de propagación de errores aplicado a los geotermómetros de SiO₂ y Na/K, que los errores de índole matemática y analítica tie-

nen efectos significativos en la evaluación de temperaturas. Los resultados obtenidos indican que la aplicación directa de los geotermómetros puede conducir a errores mínimos (σ_{min}) que varían entre $\pm 2\%$ y $\pm 8\%$ (SiO₂) para temperaturas entre 137°C-340°C y $\pm 23\%$ y $\pm 29\%$ (Na/K) para temperaturas en el rango de 150°C-350°C. Al incluir el efecto del error analítico, los errores globales de los geotermómetros pueden incrementarse hasta un $\pm 33\%$ para el geotermómetro de (SiO₂) y un $\pm 31\%$ para el de (Na/K).

Con base en los resultados obtenidos se puede establecer que el error debido al análisis químico es un factor que puede ser controlable, no así el error de los coeficientes de regresión, ya que éste sería reducido sólo si se realizara una selección de los datos en el proceso numérico de regresión. El control de este tipo de errores permitiría reducir substancialmente el error en la determinación de la temperatura. Considerando los resultados presentados en este trabajo, se puede resumir que la evaluación de los errores relacionados con el uso de cualquier geotermómetro en la exploración y explotación de sistemas hidrotermales es una actividad altamente recomendable.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el financiamiento otorgado al proyecto IIE-CONACYT-P221CCON891521. El primer autor (E. Santoyo) agradece al Dr. Alfonso García por el asesoramiento proporcionado en las capacidades numéricas del paquete estadístico BMDP.

BIBLIOGRAFIA

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 1984. Chemical analysis of water. *ASTM Standards*, 31, 1075-1082.
- ARNÓRSSON, S., 1985. Gas pressures in geothermal systems. *Chem. Geol.*, 49, 319-328.
- ARNÓRSSON, S. y E. GUNNLAUGSSON, 1983. Gas chemistry in geothermal systems. Proc. of Ninth Workshop on Geotherm. Res. Eng., Stanford Univ., Stanford Calif., USA, 231-237.
- ARNÓRSSON, S. y E. GUNNLAUGSSON, 1985. New gas geothermometers for geothermal exploration, calibration and application. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 1307-1325.
- ARNÓRSSON, S. y H. SVAVARSSON, 1985. Application of chemical geothermometry to geothermal exploration and development. *Geotherm. Res. Counc. Trans.*, 9, Part I, 293-298.
- ARNORSSON, S., E. GUNNLAUGSSON y H. SVAVARSSON, 1983. The elements of geothermal waters in Iceland III. Chemical geothermometry in geothermal investigation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 567-577.
- BERTRAMI, R., R. CIONI, E. CORAZZA, F. D'AMORE y L. MARINI, 1985. Carbon monoxide in geothermal gases. Reservoir temperature calculation at Larderello (Italy). *Geotherm. Res. Counc. Trans.*, 9, Part I, 299-303.
- BEVINGTON, P.R., 1969. Data reduction and error analysis for physical sciences. 4, Propagation of errors. Ed. McGraw-Hill Book Co., 69-16942, 56-81.
- CIONI, R., E. CORAZZA y L. MARINI, 1984. The gas/steam ratio and indicator of heat transfer at the Solfatara fumarolas, Phlegraean fields (Italy). *Bull. Volcanol.*, 47, 295-302.
- D'AMORE, F. y C. PANICHI, 1980. Evaluation of deep temperatures by hydrothermal systems by a new gas geothermometer. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 549-556.
- D'AMORE, F. y A.H. TRUESDELL, 1985. Calculation of geothermal reservoir temperatures and steam fractions from gas compositions. *Geotherm. Res. Counc. Trans.*, 9, Part I, 305-310.
- D'AMORE, F., R. FANCELLI, L. SARACEO y A.H. TRUESDELL, 1987. Gas geothermometry based in CO content application in Italian geothermal fields. Proc. Twelfth Workshop on Geotherm. Res. Eng., Stanford Univ., Stanford California, U.S.A., 247-252.
- DIXON, W.J. (Ed.), 1981. BMDP, statistical software. BMDPAR- nonlinear regression and BMDP1R- polynomial regression. Depart. of Biomathematics, Los Angeles, University of California Press, Ltd., 283-315.
- ELLIS, A.J. y W.A. MAHON, 1967. Natural hydrothermal systems and experimental hot-water/rock interaction (Part 2). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 31, 519-539.
- ENGELS, J.C., 1971. Effects of sample purity on discordant mineral ages found in K-Ar dating. *J. Geol.*, 79, 609-616
- ENGELS, J.C., 1972. Determination of purity of mineral separates used in K-Ar dating an interpretive review. *Can. Mineral*, 11, 743-759.

- ENGELS, J.C. y C.O. INGAMELLS, 1970. Effect of sample in homogeneity in K-Ar dating. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 34, 1007-1017.
- FOUILLAC, G. y G. MICHARD, 1981. Sodium/lithium ratio in water applied to geothermal reservoirs. *Geothermics*, 10, 55-70.
- FOURNIER, R.O., 1979. A revised equation for the Na/K geothermometer. *Geotherm. Res. Counc. Trans.*, 3, 221-224.
- FOURNIER, R.O. y R.W. POTTER II, 1979. Magnesium correction to the Na-K-Ca chemical geothermometer. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 1543-1550.
- FOURNIER, R. y R.W. POTTER II, 1982. A revised and expanded silica (quartz) geothermometer. *Geotherm. Res. Counc. Bull.*, 3-12.
- FOURNIER, R.O. y J.J. ROWE, 1966. Estimation of underground temperatures from the silica content of water from hot springs. *Am. J. Sci.*, 264, 685-697.
- FOURNIER, R.O. y A. H. TRUESDELL, 1973. An empirical Na-K-Ca geothermometer for natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 1543-1550.
- GIGGENBACH, W. F., 1980. Geothermal gas equilibria. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 2021-2032.
- HOFMANN, V.M., H. EL-NASER y P. UDLUFT, 1991. Bestimmung der Untergrundtemperatur mit Hilfe der SiO₂-Geothermometrie und Modellrechnungen. *Z. Wasser-Abwasser-Forsch.*, 24, 232-236.
- INGAMELLS, C.O., 1974. New approaches to geochemical analysis and sampling. *Talanta*, 21, 141-155.
- INGAMELLS, C.O., J.C. ENGELS y P. SWITZER, 1972. Effect of laboratory sampling error in geochemistry and geochronology. Proc. XXIV IGC, Section 10, 405-415.
- KLEEMAN, A.W., 1967. Sampling error in the chemical analysis of rocks. *J. Geol. Soc. Aust.*, 14, 43-48.
- LANPHERE, M.A. y G.B. DALRYMPLE, 1967. K-Ar and Rb-Sr measurements on P-207, the USGS interlaboratory standard muscovite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 31, 1091-1094.
- NEHRING, N.L. y F. D'AMORE, 1984. Gas chemistry and thermometry of the Cerro Prieto, Mexico, geothermal field. *Geothermics*, 13, 75-89.
- NIEVA, D. y R. NIEVA, 1987. A cationic geothermometer for prospecting of geothermal resources. *Heat Rec. Sys.*, 7, 243-258.
- PEPE, L., A. HAJASH y R. POPP (1987) An experimental investigation of the quartz, Na-K, Na-K-Ca geothermometers and the effects of fluid composition. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 31, 151-161.
- SANTOYO, E. y S.P. VERMA, 1991. Evaluación de errores en el uso de geotermómetros químicos para la prospección de recursos geotérmicos. En: S.P. Verma, J.A. Ramírez, C.O. Rodríguez, J.M. Barbarín, G. Izquierdo, M.A. Armienta y D.J. Terrell (Eds.), *Actas Fac. Ciencias Tierra UANL Linares*, 6, 5-10.
- TEDESCO, D. y J.C. SABROUX, 1987. The determination of deep temperatures by means of the CO-CO₂-H₂-H₂O geothermometer. An example using fumaroles in the Campri Flegrei, Italy. *Bull. Volcanol.*, 49, 381-387.
- TRUESDELL, A. H., 1976. Summary of section III. Geochemical techniques in exploration. 2nd. U.N. Symp. Develop. Use Geotherm. Res., San Francisco, 1, LIII-LXIII.
- TRUESDELL, A.H. y R.O. FOURNIER, 1977. Procedure for estimating the temperature of a hot-water component in a mixed water by using a plot of dissolved silica versus enthalphy. *U.S. Geol. Surv. J. Res.*, 5, 1, 4-52.
- VERMA, S.P. y J.G. SCHILLING, 1982. Galapagos hot-Spot spreading center system 2. ⁸⁶Sr/⁸⁷Sr and large ion lithophile element variations (85°W-101°W). *J. Geophys. Res.*, 87, 10838-10856.
- VERMA, S.P., G. CARRAZCO-NUÑEZ y M. MILAN, 1991. Geology and geochemistry of Amealco Caldera, Qro., Mexico. En: S.P. Verma (Editor), *Calderas: Genesis, Structure and Unrest. J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 47, 105-127.
- YORK, D., 1969. Least-squares fitting of a straight line with correlated data. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 5, 320-324.

E. Santoyo y S.P. Verma

*Instituto de Investigaciones Eléctricas
División Fuentes de Energía, Depto. de Geotermia
Apdo. Postal 475, Cuernavaca, Mor., 62000, México.*