

La investigación reportada en esta tesis es parte de los programas de investigación del CICESE (Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California).

La investigación fue financiada por el CONACYT (Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología).

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México). El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo o titular de los Derechos Autor.

CICESE@ 2023. Todos los derechos reservados

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



**Doctorado en Ciencias
en Ciencias de la Tierra
con orientación en Geociencias Ambientales**

**Geotermometría de solutos en sistemas geotérmicos de baja-
mediana temperatura y costeros**

Tesis
para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Doctor en Ciencias

Presenta:

María Guadalupe Olguín Martínez

Ensenada, Baja California, México
2023

Tesis defendida por
María Guadalupe Olgúin Martínez

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Loïc Marie Jean Claude Jose Ghislain Peiffer
Director de tesis

Dr. Claudio Inguaggiato

Dr. Thomas Gunter Kretzschmar

Dr. Jobst Wurl

Dr. Patrick Dobson

Dr. Christoph Wanner



Dr. Diego Ruiz Aguilar
Coordinador del Posgrado en Ciencias de la Tierra

Dra. Ana Denise Re Araujo
Directora de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta **María Guadalupe Olgún Martínez** como requisito parcial para la obtención del grado de Doctor en Ciencias en Ciencias de la Tierra con orientación en Geociencias Ambientales.

Geotermometría de solutos en sistemas geotérmicos de baja-mediana temperatura y costeros

Resumen aprobado por:

Dr. Loïc Marie Jean Claude Jose Ghislain Peiffer
Director de tesis

La geotermometría de solutos multicomponente es una herramienta muy útil para estimar la temperatura de reservorios geotérmicos profundos antes de la exploración por perforación. El método se basa en análisis de agua completos para determinar la temperatura a la que los índices de saturación de un conjunto de minerales del reservorio reflejan equilibrio con el agua. Uno de los desafíos con este método es seleccionar la asociación de minerales que es usada en la estimación de temperatura. Para resolver este desafío, en este trabajo se desarrolló una nueva herramienta de pre y post procesamiento llamada PyGeoT. Esta herramienta (i) automatiza la selección de las fases minerales que serán usadas en el software de geotermometría multicomponente GeoT-iGeoT, (ii) realiza análisis de sensibilidad, y (iii) grafica los resultados para la visualización de los datos. Además, la aplicación de la geotermometría de solutos a sistemas geotérmicos costeros representa otro desafío porque la mezcla con agua de mar altera fuertemente la composición original del fluido. Para abordar esta problemática se estudió el origen, composición química y temperatura del sistema geotérmico de La Jolla, ubicado en Ensenada, Baja California a través de distintas herramientas, como la extrapolación de la concentración de Mg a 0 y modelado geoquímico. El desempeño de PyGeoT y algunos geotermómetros de solutos clásicos es probado usando composiciones de aguas simuladas y reales de sistemas geotérmicos de baja-mediana temperatura de la provincia del Basin and Range (EE. UU.). Un modelo de transporte reactivo revela que PyGeoT provee estimaciones de temperatura razonables cuando solo se han alcanzado condiciones de equilibrio parcial, lo que es una ventaja en la exploración de sistemas de baja-mediana temperatura. Además de estimar la temperatura del reservorio, PyGeoT tiene el potencial de identificar minerales de alteración del reservorio, así como el polimorfo de sílice que controla la sílice disuelta sin ningún conocimiento geológico específico del sitio. En cuanto al sistema geotérmico de la Jolla, para el miembro termal profundo se estimó una concentración de Cl de 4,594 mg/L, la cual fue utilizada para estimar porcentajes de mezcla con agua de mar mediante un modelo de mezcla lineal. Utilizando modelado geoquímico fue posible reproducir la composición química de los manantiales y pozos en superficie considerando una temperatura de 150°C en profundidad. Se identificó que la composición de las manifestaciones termales en superficie es producto de un proceso de mezcla entre agua meteórica, agua de mar antigua, y agua de mar moderna. La temperatura máxima en el reservorio es estimada con el geotermómetro de Na-K (174°C), mientras que la temperatura mínima se estima con el geotermómetro de cuarzo (140°C). La estimación de temperatura con PyGeoT para este sistema es de $137 \pm 7^\circ\text{C}$, la cual resulta similar a la estimada por el geotermómetro de cuarzo. Los resultados de este trabajo resaltan el alcance de la geotermometría de solutos clásica y multicomponente bajo condiciones de baja y mediana temperatura, y de mezcla con agua marina. Finalmente, la nueva herramienta, PyGeoT, no solo permite estimar temperaturas de equilibrio si no también identificar minerales de alteración hidrotermal.

Palabras clave: geotermometría multicomponente, modelo de transporte reactivo, fluidos geotérmicos, optimización numérica, Basin and Range, sistemas geotérmicos costeros

Abstract of the thesis presented by **María Guadalupe Olgún Martínez** as a partial requirement to obtain the Doctor of Science degree in Earth Sciences with orientation in Environmental Geosciences

Solute geothermometry in low-medium temperature and coastal geothermal systems

Abstract approved by:

Dr. Loïc Marie Jean Claude Jose Ghislain Peiffer
Thesis Director

Multicomponent solute geothermometry is a useful tool for estimating the temperature of a deep geothermal reservoir prior to exploration drilling. The method uses full water analyses to determine the temperature at which the saturation indices of an assemblage of reservoir minerals reflect equilibrium with the water. One of the main questions faced by users of this method is which mineral assemblage should be used to perform temperature-dependent computations. Here, a new pre- and post-processing tool called PyGeoT is presented to answer this question. PyGeoT has the ability to: (i) automate the selection of the mineral phases to be used with the multicomponent geothermometry software GeoT-iGeoT, (ii) perform sensitivity analyses, and (iii) graph the results in order to ease visualization of the data. Additionally, the application of solute geothermometry to coastal geothermal systems is a challenge because mixing with seawater strongly alters the original fluid composition. The La Jolla geothermal system located in Ensenada, Baja California was chosen to illustrate this problem and propose solutions. The origin, chemical composition, and temperature of this system were inferred through different approaches, like the extrapolation of Mg concentration to 0 and chemical modeling. The performance of PyGeoT and several classical solute geothermometers is tested against synthetic and real water compositions from low-medium enthalpy geothermal systems from the Basin and Range province in the West of the United States. A reactive transport model reveals that PyGeoT provides reasonable temperature estimation of the reservoir even when full chemical equilibrium is not reached, which is an advantage for exploring low-medium enthalpy systems. In addition to the ability of estimating reservoir temperature, PyGeoT has the potential to identify which silica polymorph controls SiO₂ solubility, as well as some of the alteration minerals without any specific on-site geological knowledge. Regarding La Jolla geothermal system, a concentration of 4,594 mg/L was estimated for the deep thermal end-member. This concentration was used to estimate mixing percentages with seawater through a lineal mixing model. Using geochemical modeling it was possible to reproduce the chemical composition of surface thermal springs and wells considering a temperature of 150°C in depth. The composition of the surface thermal manifestations was identified to result from a mixing process between meteoric water, ancient seawater, and modern seawater. The maximum temperature in the reservoir is estimated with the Na-K geothermometer (174°C), while the minimum temperature is estimated with the quartz geothermometer (140°C). The temperature estimate by PyGeoT for this system is 137 ± 7°C, which is similar to that estimated by the quartz geothermometer. This study evaluated the reach of classical and multicomponent solute geothermometry under conditions of low and medium temperature, and mixing with seawater. The new-developed PyGeoT script is not only able to estimate equilibrium temperatures but also allows to identify hydrothermal alteration minerals.

Keywords: multicomponent geothermometry, reactive transport modeling, alteration minerals, geothermal fluids, numerical optimization, Basin and Range, coastal geothermal systems

Dedicatoria

A mis queridos padres, Rosy y Ernesto

A mis hermanos, Camila, Netito y Jesús

A la memoria de mis abuelas Graciela y Lydia

Agradecimientos

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)**, por el apoyo económico brindado a través de la beca no. 749848 para la realización de mis estudios de posgrado.

Al **Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California (CICESE)**, especialmente al departamento de Ciencias de la Tierra. Al personal administrativo, técnicos y docentes.

Al proyecto **CONACYT PN-2016-01-1998** 'Exploración de sistemas geotérmicos mediante estudios geoquímicos y modelación numérica' (responsable del proyecto Dr. Loïc Peiffer) por financiar económicamente el proyecto de tesis.

A mi director de tesis, Dr. Loïc Peiffer, por su enorme paciencia a lo largo de más de 4 años (¡y otros 2 años más de la maestría!), por transmitir su conocimiento conmigo, su pasión por la geoquímica y el campo, por todas sus críticas constructivas. Definitivamente no soy la misma estudiante que llegó a su cubículo en el 2016 a preguntar por temas de tesis, y eso se lo agradezco a usted. Gracias por siempre motivarme a ser mejor y por su amistad.

A mi comité de tesis, al Dr. Patrick Dobson, por sus valiosas contribuciones y apoyo en todo momento, al Dr. Claudio Inguaggiato por siempre estar al pendiente del trabajo, al Dr. Jobst Wurl por sus comentarios durante los 4 años y su ayuda en la salida al campo, al Dr. Thomas Kretzschmar por sus preguntas y aportaciones en cada avance de tesis, y al Dr. Christoph Wanner que a pesar de la distancia siempre estuvo pendiente de cada avance de tesis, además de sus valiosas aportaciones al trabajo.

Al Dr. Efraín Gómez por sus valiosos comentarios durante el examen predoctoral y durante mis 6 años de estancia en CICESE. Al Dr. Angello Hoyos por sus compartir sus conocimientos conmigo, instruirme y apoyarme siempre. Al Dr. Carlos Reinoza por su ayuda en la salida al campo, por su amistad y por darme ánimos. Al Dr. Pablo Hernández por su valiosa ayuda durante la salida al campo, por brindarme material para el desarrollo de la tesis y por su amistad. Al M.C. Daniel Carbajal por siempre brindarme su ayuda, conocimientos y amistad.

A Ivonne Pedrín, Melissa Corral y a todo el personal administrativo por su ayuda con todos los trámites.

A las amistades del CICESE que me acompañaron antes y después de la pandemia, sin ningún orden en particular, Rocío, Sebastián, Cristian, Nathalie, Yosvanis, Yalina, Tatiana, Gerardo, Jaziel, Luis Andrés, Tono, Laurita, Rubi, Daniel, Beatriz, Luis, Ana Cristina, Alesa, Fati, a las compañeras y compañeros del equipo de voleibol.

A mi mamá y papá, por darme la oportunidad de estudiar lo que me apasiona, sé que el camino no ha sido fácil pero estoy eternamente agradecida por siempre apoyarme y animarme a lograr mis objetivos. A mi hermana Camila, que ha sido un pilar a lo largo de toda mi vida. A mi hermano Netito, que me acompañó y apoyó durante los momentos críticos del doctorado. A mi hermano Jesús, por ayudarme cuando necesitaba sus conocimientos de inglés.

A todos los que formaron parte directa o indirectamente durante el desarrollo de mi doctorado.

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatoria	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras.....	x
Lista de tablas	xiii
Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1 Antecedentes	1
1.2 Hipótesis.....	6
1.3 Objetivos	6
1.3.1 Objetivo general.....	6
1.3.2 Objetivos específicos.....	7
Capítulo 2. PyGeoT: una herramienta para automatizar la selección de minerales para la geotermometría multicomponente.....	8
2.1 Introducción	8
2.2 Materiales y métodos	11
2.2.1 Minerales de alteración hidrotermal	11
2.2.2 Geotermometría multicomponente optimizada y análisis de sensibilidad	14
2.2.2.1 GeoT-iGeoT: optimización de parámetros clave.....	14
2.2.2.2 Optimización numérica	15
2.2.2.3 PyGeoT: pre y pos procesado de datos para iGeoT	16
2.2.3 Modelo de transporte reactivo	18
2.2.3.1 Simulador numérico	18
2.2.3.2 Modelo conceptual	19
2.3 Resultados del modelo de transporte reactivo.....	21
2.4 Resultados del análisis geotermométrico	22

2.5	Discusión	27
2.5.1	Estimación de temperatura e identificación del polimorfo de sílice	27
2.5.2	Selección automática de minerales versus el conjunto de minerales simulado.....	28

Capítulo 3. Aplicación de PyGeoT a sistemas geotérmicos del Basin and Range y a una base de datos geoquímicos..... 30

3.1	Introducción	30
3.2	Materiales y métodos	32
3.2.1	Composición química de aguas geotérmicas del Basin and Range.....	32
3.2.2	Análisis de sensibilidad.....	33
3.2.2.1	Composición de esmectitas y soluciones sólidas de plagioclasas.....	33
3.2.2.2	Bases de datos termodinámicos	35
3.3	Resultados	35
3.3.1	Aguas geotérmicas del Basin and Range.....	35
3.3.2	Base de datos “Argonne Geothermal Geochemical Database.....	42
3.3.3	Análisis de sensibilidad.....	45
3.3.3.1	Comparación entre optimización numérica y el método Fix-Al.....	45
3.3.3.2	Estimaciones de temperatura con esmectitas y plagioclasas de distintas composiciones químicas	46
3.3.3.3	Comparación entre dos bases de datos termodinámicos.....	48
3.4	Discusión	51
3.4.1	Estimación de temperatura e identificación del polimorfo de sílice	51
3.4.2	Selección automática de minerales versus el conjunto de minerales observados.....	55
3.4.3	Sensibilidad del método a la composición química de los minerales y a la base de datos termodinámicos	58
3.4.4	Recomendaciones para análisis de geotermometría multicomponente.....	60
3.4.4.1	Optimización numérica de parámetros de entrada.....	60
3.4.4.2	Procesos físicos que afectan la composición química del agua	61

Capítulo 4. Geotermometría de solutos aplicada a sistemas costeros	64
4.1 Introducción	64
4.2 Materiales y métodos	66
4.2.1 Área de estudio	66
4.2.2 Muestreo, análisis y composición química de las muestras de agua.....	68
4.2.3 Reconstitución del miembro termal profundo a partir de extrapolación de Mg a cero... 73	
4.2.4 Reconstitución del miembro termal profundo a través de simulación de transporte reactivo.....	75
4.2.4.1 Asociación mineral	76
4.2.4.2 Escenarios de simulación y composición de las aguas usadas en el modelado.....	78
4.2.4.3 Modelos conceptuales en 0D (BATCH).....	80
4.2.4.4 Modelos conceptuales en 1D	81
4.2.4.5 Nomenclatura de las simulaciones.....	84
4.3 Resultados	86
4.3.1 Estimación de temperatura del miembro termal profundo con geotermometría clásica.86	
4.3.2 Estimación de temperatura y selección de minerales automatizada por PyGeoT	88
4.3.3 Simulaciones con TOUGHREACT	90
4.3.3.1 Simulaciones en 0D (BATCH).....	90
4.3.3.2 Simulaciones 1D	92
4.4 Discusión	96
4.4.1 Origen, composición química y temperatura del miembro termal profundo	96
4.4.2 Reequilibrio del miembro termal profundo con minerales arcillosos	99
 Capítulo 5. Conclusiones	 102
 Literatura citada	 105
 Anexos.....	 117

Lista de figuras

Figura	Página
1. Diagrama triangular de las concentraciones relativas en Na-K-Mg ^{1/2} de las aguas termales (Giggenbach, 1988). Se delimitan los campos de aguas inmaduras, equilibrio parcial y aguas en equilibrio. El cruce de las isotermas t_{km} y t_{kn} permite trazar la línea de equilibrio parcial.....	2
2. Geotermometría multicomponente aplicada a un agua geotérmica (LG01) del campo Los Geysers (Valle de Querétaro, México). En la parte superior se muestran los índices de saturación calculados con GeoT y en la parte inferior los parámetros estadísticos asociados. Tomada de González-Guzmán et al. (2019).....	4
3. A) Listado jerárquico de parámetros de influencia y grupos de minerales. B) Conjuntos de alteración mineral representativos de la clasificación jerárquica de la figura A). T = toleítico, CA = calco-alcalino, S = silícico, SC = siliciclástico, C = carbonato, N = neutral, A = ácido, LT = temperatura baja, MT = temperatura moderada, HT = temperatura alta. Tomada de Palmer et al. (2014).....	10
4. Procedimiento general implementado en PyGeoT.....	17
5. Gráfica generada con PyGeoT para una muestra de agua de Bradys Hot Springs, NV (M-8). La parte superior de cada figura muestra las temperaturas (puntos azules) estimadas usando los 20 conjuntos de minerales de mejor agrupamiento. Las barras de error corresponden a valores de T-spread calculados por iGeoT para cada conjunto de minerales. Los triángulos rojos representan las concentraciones de Al optimizadas, los cuadros naranjas representan las concentraciones optimizadas de Mg, y la línea sólida naranja representa la concentración analizada de Mg. La tabla en la parte inferior indica los minerales involucrados en cada conjunto (el número de identificación de cada conjunto de minerales se muestra en la parte superior). El número situado enseguida del nombre del mineral es el número de veces que un mineral es seleccionado entre los 20 mejores conjuntos de minerales (representados por los bloques azules de la cuadrícula). El cuadro azul en la derecha presenta la estimación de temperatura con PyGeoT, la desviación estándar (s), la dispersión de temperatura (T-spread), así como los resultados de los geotermómetros clásicos, y el BHT. El cuadro naranja y el triángulo rojo reportan la mediana de los valores optimizados (Opt.) de Mg y Al, respectivamente, así como la concentración analizada de Mg y Al cuando está disponible. n.m. significa no medido.....	18
6. Acuífero conceptual utilizado para simular el transporte reactivo.....	20
7. (A) Índices de saturación mineral, (B) pH correspondiente después de 1000 años de simulación de transporte reactivo sobre los 200 metros del dominio modelado, y (C) evolución correspondiente de las concentraciones de Na, K, Al y SiO ₂ de la simulación a 1000 años.....	23
8. Resultados de PyGeoT para las composiciones de aguas simuladas a (A) 50 m, (B) 100 m, y (C) 200 m. La parte superior de cada figura muestra las temperaturas (puntos azules) estimadas usando los 20 conjuntos de minerales de mejor agrupamiento. Las barras de error corresponden a valores de T-spread calculados por iGeoT para cada conjunto de minerales. Los triángulos rojos representan las concentraciones de Al optimizadas y la línea roja sólida la concentración de Al del modelo TOUGHREACT (TR). La tabla en la parte inferior indica los	

- minerales involucrados en cada conjunto (el número de identificación de cada conjunto de minerales se muestra en la parte superior). El número situado enseguida del nombre del mineral es el número de veces que un mineral es seleccionado entre los 20 mejores conjuntos de minerales (representados por los bloques azules de la cuadrícula). El cuadro azul en la derecha presenta la estimación de temperatura con PyGeoT, la desviación estándar (s), la dispersión de temperatura (T-spread), así como los resultados de los geotermómetros clásicos, y el BHT (la temperatura simulada en este caso). El cuadro rojo reporta la mediana de los valores optimizados (Opt.) y la concentración de Al del modelo TOUGHREACT.....25
9. (A) Índices de saturación de minerales ($\log(Q/K)$) y (B) parámetros estadísticos calculados para la composición del agua simulada a 200 m del modelo de transporte reactivo. El conjunto de minerales usado para el cálculo de temperatura es uno de los 20 conjuntos de minerales con mejor agrupamiento seleccionados por PyGeoT (número ID 2154). El intervalo de temperatura asociado con la estimación de GeoT (dentro de los paréntesis) corresponde a la dispersión de temperatura (T-spread), el intervalo de temperatura definido por el estado de saturación (SI = 0) de todos los minerales considerados.....26
 10. Mapa de relieve que muestra la ubicación de los sitios geotérmicos del Basin and Range utilizados en este estudio.....32
 11. Resultados de PyGeoT para las muestras de agua del Basin and Range: (A) Hawthorne, NV (HWAAD-2A), (B) Hawthorne, NV (ECPT11), (C) Raft River, ID (RRG-1), (D) Raft River, ID (RRG-3), (E) Bradys Hot Springs, NV (B-8), (F) Bradys Hot Springs, NV (DH-15), (G) Paisley, OR (SVE-1), (H) Paisley, OR (Colahan Hot Well), (I) Neal Hot Springs, OR (NHS-2), (J) Neal Hot Springs, OR (NHS-8), and (K) Neal Hot Springs, OR (Neal PW-1). La parte superior de cada figura muestra las temperaturas (puntos azules) estimadas usando los 20 conjuntos de minerales de mejor agrupamiento. Las barras de error corresponden a valores de T-spread calculados por iGeoT para cada conjunto de minerales. Los triángulos rojos representan las concentraciones de Al optimizadas, los cuadros naranjas representan las concentraciones optimizadas de Mg, la línea sólida roja representa la concentración analizada de Al, y la línea sólida naranja representa la concentración analizada de Mg. La línea punteada naranja en la Figura G representa el límite de detección del Mg. La tabla en la parte inferior indica los minerales involucrados en cada conjunto (el número de identificación de cada conjunto de minerales se muestra en la parte superior). El número situado enseguida del nombre del mineral es el número de veces que un mineral es seleccionado entre los 20 mejores conjuntos de minerales (representados por los bloques azules de la cuadrícula). El cuadro azul en la derecha presenta la estimación de temperatura con PyGeoT, la desviación estándar (s), la dispersión de temperatura (T-spread), así como los resultados de los geotermómetros clásicos, y el BHT. El cuadro naranja y el triángulo rojo reportan la mediana de los valores optimizados (Opt.) de Mg y Al, respectivamente, así como la concentración analizada de Mg y Al cuando está disponible. n.m. significa no medido. b.d.l. significa debajo del límite de detección.....40
 12. Resultados de PyGeoT para la muestra de agua del pozo HWAAD-2A de Hawthorne usando conjuntos de minerales sin ningún polimorfo de SiO₂.....42
 13. Resultados de iGeoT para (A) Hawthorne (pozo HWAAD-2A), y (B) Raft River (pozo RRG-3) usando albita para fijar la concentración de Al45
 14. Resultados de PyGeoT para las muestras de agua de: (A) Hawthorne, NV (HWAAD-2A), y (B) Bradys Hot Springs, NV (B-8). La lista de minerales contiene montmorillonita-K y beidellita-Ca en lugar de montmorillonita-Mg y beidellita-Na.....47

15. Resultados de PyGeoT para las muestras de agua de: (A) Hawthorne, NV (HWAAD-2A), y (B) Bradys Hot Springs, NV (B-8). La lista de minerales contiene anortita (Ab₁₀An₉₀-lo) en lugar de albita-baja.....49
16. Resultados de PyGeoT para las muestras de agua de: (A) Hawthorne, NV (HWAAD-2A), y (B) Neal Hot Springs, OR (NHS-2). La base de datos termodinámicos para los cálculos de temperatura es la THERMODDEM.....51
17. Resultados de PyGeoT incluyendo geotermometría clásica. TR: Simulación con TOUGHREACT a 200 m; pozos HWAAD-2A y ECPT11 de Hawthorne; pozos RRG-1 y RRG-3 de Raft River; pozos B-8 y DH-15 de Bradys Hot Springs; pozos Colahan Hot Well y SVE-1 de Paisley; pozos NHS-2, NHS-8 y Neal PW-1 de Neal Hot Springs. Las barras de error indican un rango de $\pm 20^{\circ}\text{C}$ alrededor de la temperatura de fondo de pozo (BHT) de cada sitio.....54
18. Mapa de relieve y localización (A) del sistema geotérmico La Jolla y Falla Agua Blanca, y (B) de las manifestaciones termales Uruapan, Ajusco, San Vicente y Valle Trinidad a lo largo de la Falla Agua Blanca.....67
19. Relación de las concentraciones de Cl y Na.....71
20. Relación de las concentraciones de Cl y K.....71
21. Relación de las concentraciones de dos elementos conservativos Cl y Br.....72
22. Relación isotópica $\delta^{18}\text{O}$ y δD de las manifestaciones hidrotermales en La Jolla.....72
23. Relación de las concentraciones de Cl y Mg. La extrapolación de Mg=0 define la concentración de Cl del miembro termal final.....74
24. Modelos conceptuales de los tres escenarios de simulación. Los tres escenarios están descritos en el texto. Las isothermas mostradas están basadas en los modelos conceptuales del trabajo doctoral de Carbajal-Martínez et al. (2023).....80
25. (A) Malla de modelado BATCH o 0D, (B) Malla de modelado 1D utilizada para los procesos simulados, y) (C) Malla de modelado 0D y conjuntos de minerales utilizados para simular reequilibrio cerca de la superficie.....83
26. Resultados de PyGeoT para las muestras (A) Pozo 368-1 y (B) Playa La Jolla.....89
27. Diagramas Schoeller para las composiciones muestreadas de los manantiales Playa La Jolla, Playa La Jolla 1, y Playa La Jolla 2 y los resultados obtenidos en las simulaciones (A) AMC-150-a y AMC-150-b (Tabla 18), (B) AMC-180-a y AMC-180-b (Tabla 18), (C) URC-150-a y URC-150-b (Tabla 18), y (D) AU-150-cb y AU-150-ta (Tabla 19). Las concentraciones están en meq/L.....95

Lista de tablas

Tabla	Página
1 Geotermómetros clásicos usados en este trabajo. El rango de temperatura se refiere al rango de temperaturas en el que la formulación del geotermómetro fue calibrada.....	4
2 Estequiometría de las reacciones, ecuaciones de disociación y constantes de equilibrio de los minerales considerados en la lista.....	13
3 Composición química del agua inicial (1) e inyectada (2) (de Kaasalainen y Stefánsson, 2012). Las concentraciones están en mg/L.....	20
4 Minerales usados en la simulación de transporte reactivo, junto con sus respectivas constantes de equilibrio (K), constantes de velocidad de reacción (k_{25}), energías de activación (Ea) y áreas superficiales reactivas.....	21
5 Concentraciones de Al para el modelo de transporte reactivo. Los valores dentro de la columna ‘Modelo’ corresponden a los valores de la simulación de transporte reactivo. La columna ‘mediana’ muestra la mediana de los valores estimados por optimización numérica con iGeoT. La última columna muestra el rango completo de concentraciones que involucran los valores mínimos y máximos optimizados con iGeoT. Las concentraciones están en mg/L.....	25
6 Composición química de las aguas seleccionadas para aplicarles geotermometría. Todas las concentraciones están en mg/L. Las temperaturas de fondo de pozo (BHT) y la profundidad también se reportan cuando están disponibles; b.d.l. significa “debajo del límite de detección”.....	34
7 Temperatura medida en el fondo del pozo (BHT) y temperaturas del reservorio estimadas (°C) usando geotermómetros clásicos y PyGeoT. La columna T_{sdev} se refiere a la desviación estándar de las temperaturas estimadas con PyGeoT. Los valores de los parámetros estimados por optimización numérica (concentraciones de Al y Mg) también se muestran (concentraciones en mg/L). En la última columna se muestran otras estimaciones de temperatura con el método de geotermometría multicomponente publicadas por otros autores.....	41
8 Porcentajes de aguas cuya incertidumbre de estimación de temperature se encuentra en un rango de $\pm 20^{\circ}\text{C}$. Todos los resultados están en porcentaje (%), excepto el número de aguas por categoría.....	43
9 Porcentajes de aguas cuya incertidumbre de estimación de temperature se encuentra en un rango de $\pm 30^{\circ}\text{C}$. Todos los resultados están en porcentaje (%), excepto el número de aguas por categoría.....	44
10 Síntesis de los minerales observados a través de análisis XRD de las rocas del Basin and Range (columna 2), los minerales seleccionados al menos 10 veces por PyGeoT (columna 3), y los minerales usados por otros autores para aplicar geotermometría multicomponente a los mismos sitios (columna 4). Los minerales señalados con negrita en la columna 3 son los minerales que coinciden con los observados.....	58

11	Composición y valores isotópicos de las aguas termales de La Jolla. Concentraciones en mg/L. Valores de temperatura en °C. NM significa no medido. DLT significa debajo del límite de detección. Tomadas de Carbajal (2019). *Tomada de Arango-Galván et al. (2011).	70
12	Valores de fracción de mezcla y concentraciones de Cl, Na, K, y SiO ₂ recalculadas eliminando el porcentaje aportado por el agua de mar en la mezcla. Concentraciones en mg/L. Valores de temperatura en °C.	76
13	Nombre de las simulaciones 0D del primer y segundo escenario y sus características principales.	84
14	Nombre de las simulaciones 1D del primer y segundo escenario y sus características principales.	85
15	Nombre de las simulaciones del tercer escenario y sus características principales.	86
16	Temperaturas medidas en superficie y estimadas con geotermómetros clásicos y geotermometría multicomponente (PyGeoT) usando los valores de Cl, Na, K, y SiO ₂ recalculados eliminando el porcentaje aportado por el agua de mar en la mezcla. Valores de temperatura en °C.	88
17	Composiciones químicas obtenidas con los modelos reactivos en 0D. Los valores de concentraciones están en mg/L. Los valores de temperatura están en °C.	91
18	Composiciones químicas obtenidas con los modelos en 1D para el primer y segundo escenario de simulación. Los valores de concentraciones están en mg/L. Los valores de temperatura están en °C.	93
19	Composiciones químicas obtenidas con los modelos reactivos en 0D para el tercer escenario de simulación. Los valores de concentraciones están en mg/L. Los valores de temperatura están en °C.	94
20	Errores relativos en % de las simulaciones en 1D.	97
21	Composiciones químicas de las muestras de agua de la Argonne Geothermal Geochemical Database (Clark et al., 2010) utilizadas en este trabajo.	117

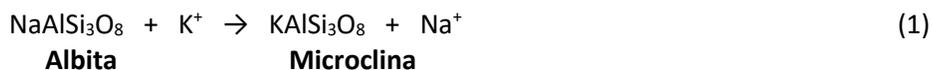
Capítulo 1. Introducción

1.1 Antecedentes

Los sistemas geotérmicos, una fuente de energía renovable, requieren de estudios de exploración confiables que permitan inferir características del reservorio profundo, tales como temperatura, presión, permeabilidad, porosidad, geometría del reservorio, tipos de rocas, alteraciones minerales, así como el origen de sus fluidos (Stober y Bucher, 2013). Entre las disciplinas utilizadas para caracterizar reservorios geotérmicos destacan la geoquímica de fluidos y en las últimas décadas, la modelación numérica (Peiffer et al., 2014; Wanner et al., 2014).

La geoquímica de fluidos se encuentra involucrada en todas las etapas de un proyecto geotérmico, tanto durante la exploración y evaluación del recurso como durante su producción. El muestreo y análisis de fluidos geotérmicos (agua y gas) permiten caracterizar condiciones fisicoquímicas del reservorio, tales como el origen del fluido, su composición química y los procesos de interacción agua-roca (Nicholson, 1993). En particular, durante la exploración de un sistema geotérmico es posible estimar la temperatura del reservorio utilizando la geotermometría de solutos. Esta metodología requiere de análisis químicos de aguas termales provenientes de manantiales o pozos y ha sido utilizada por años como una alternativa de bajo costo comparada con la exploración por perforación (Fournier, 1977).

Los geotermómetros de solutos más comúnmente aplicados (llamados “clásicos” o “tradicionales”) se basan en la concentración de solutos de especies disueltas, como la sílice (SiO₂) (Fournier, 1977; Fournier y Potter, 1982) o la concentración de varios elementos disueltos, como sodio-potasio (Na-K), sodio-potasio-calcio (Na-K-Ca), o potasio-magnesio (K-Mg) (Fournier y Truesdell, 1973; Giggenbach, 1988) (Tabla 1). Giggenbach (1988) propuso también un diagrama ternario en el que se grafican las concentraciones de Na, K y Mg de los fluidos, y esto permite discriminar entre aguas termales que están completamente equilibradas, parcialmente equilibradas o lejos del equilibrio (**Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). El geotermómetro de Na-K se basa en el equilibrio entre los elementos disueltos Na y K en el fluido geotérmico y los minerales albita y microclina:



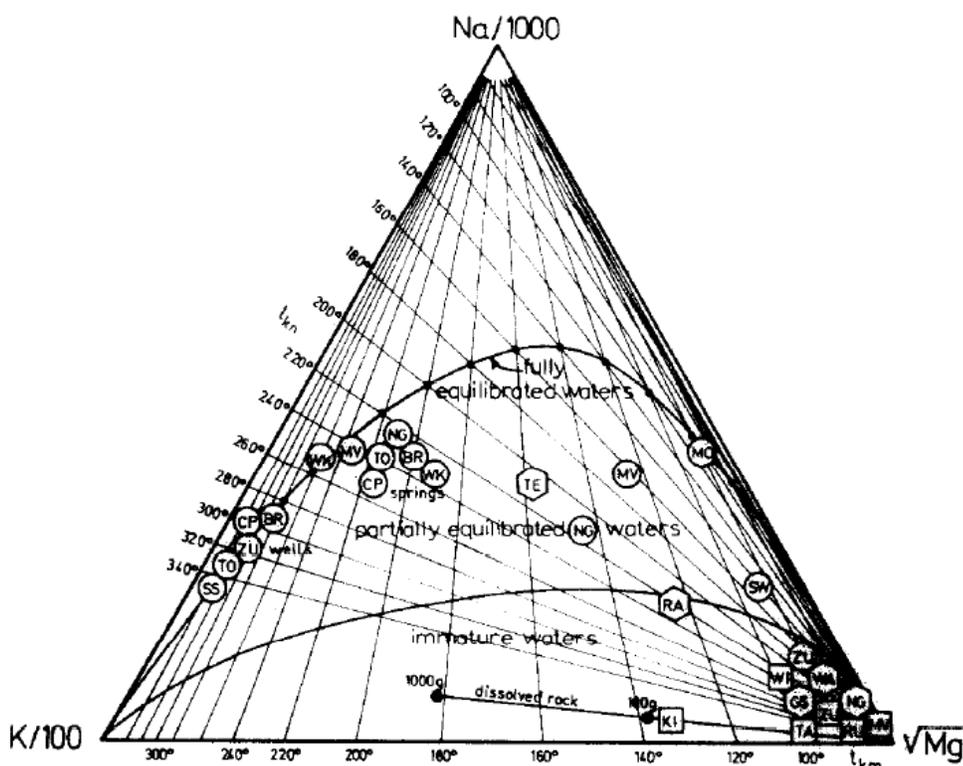
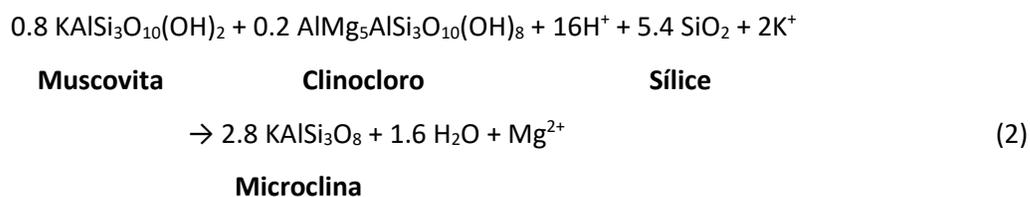


Figura 1. Diagrama triangular de las concentraciones relativas en Na-K-Mg^{1/2} de las aguas termales (Giggenbach, 1988). Se delimitan los campos de aguas inmaduras, equilibrio parcial y aguas en equilibrio. El cruce de las isotermas t_{km} y t_{kn} permite trazar la línea de equilibrio parcial.

Una de las formulaciones más aceptadas de este geotermómetro es la propuesta por Giggenbach (1988) que se muestra en la Tabla 1. El geotermómetro de Na-K-Ca fue derivado de manera empírica y se aplica cuando las aguas geotérmicas tienen alto contenido en Ca. No obstante, este geotermómetro es sensible en gran medida a la precipitación de calcita y a las pérdidas de CO₂ (Fournier y Truesdell, 1973). El geotermómetro de K/Mg de Giggenbach (1988) se basa en el equilibrio con los minerales muscovita, clinocloro, microclina y un polimorfo de sílice:



Este último geotermómetro suele ser más sensible a procesos de re-equilibrio mineral debido a que el Mg es un elemento traza en fluidos geotérmicos. Por lo tanto, incluso pequeñas cantidades de precipitación o disolución de minerales que albergan Mg en su composición, pueden afectar significativamente la concentración de este elemento en el agua (Peiffer et al., 2014).

Por otro lado, el método de geotermometría multicomponente, descrito en Reed y Spycher (1984), se basa en el cálculo de los índices de saturación (IS) en un amplio rango de temperaturas de un conjunto de minerales seleccionados que se espera que estén presentes en el reservorio (Figura 2). Este método se basa en análisis completos de aguas. En particular, el IS de un mineral en específico está dado por:

$$IS = \log\left(\frac{Q}{K}\right) \quad (3)$$

donde Q es el producto de la actividad iónica y K es la constante de equilibrio mineral. Los IS son graficados en función de la temperatura, y la temperatura del reservorio es estimada por el agrupamiento de los IS cerca de cero (punto de equilibrio químico). Para automatizar este método, Spycher et al. (2014) desarrollaron el software GeoT. Más recientemente, GeoT se acopló con iTOUGH2 (Finsterle y Zhang, 2011) para convertirse en iGeoT (Spycher y Finsterle, 2016; Spycher et al., 2016). Esta versión actualizada permite la reconstrucción de composiciones de fluidos geotérmicos profundos mediante la optimización numérica de parámetros de entrada (por ejemplo, concentraciones de especies acuosas y gaseosas, fracción de dilución, y fracción de pérdida de vapor).

Los geotermómetros clásicos son herramientas confiables para inferir la temperatura de los yacimientos geotérmicos de alta temperatura, en los cuales las aguas geotérmicas han alcanzado equilibrio químico con varios aluminosilicatos como el feldespato potásico o la albita (Fournier, 1977, 1981; Giggenbach, 1988; Giggenbach et al., 1983, entre muchos otros). Las dos suposiciones principales para una aplicación exitosa de estos geotermómetros son: (1) el fluido del yacimiento alcanzó el equilibrio con los minerales involucrados en la formulación del geotermómetro, y (2) el fluido no se reequilibra durante su ascenso a la superficie, debido a la disolución y/o precipitación de minerales. Sin embargo, en sistemas geotérmicos de baja (< 100°C) a mediana (100 – 200°C) temperatura (BMT) (clasificación por Benderitter y Cormy, 1990), la cinética de las reacciones agua-roca es más lenta que a altas temperaturas, haciendo que el equilibrio completo entre los fluidos y los minerales del reservorio sea menos común de alcanzar (White, 1970; Fournier et al., 1974; Truesdell, 1976; Fournier, 1977, 1989; Ellis, 1979). Por lo tanto, los geotermómetros clásicos pueden fallar en estimar con precisión la temperatura de reservorios geotérmicos de BMT. En este sentido, la geotermometría multicomponente es más flexible, porque el

usuario puede elegir el conjunto de minerales a considerar en sus cálculos de temperatura (p. ej., Palmer et al., 2014). Sin embargo, el hecho de que el método multicomponente se base en los IS de posibles minerales en el reservorio dificulta su aplicación a sitios donde no se dispone de datos mineralógicos del subsuelo. Además, este método es bastante sensible al conjunto de minerales utilizado en los cálculos de temperatura (p. ej., Peiffer et al., 2014; Xu et al., 2016; King et al., 2016).

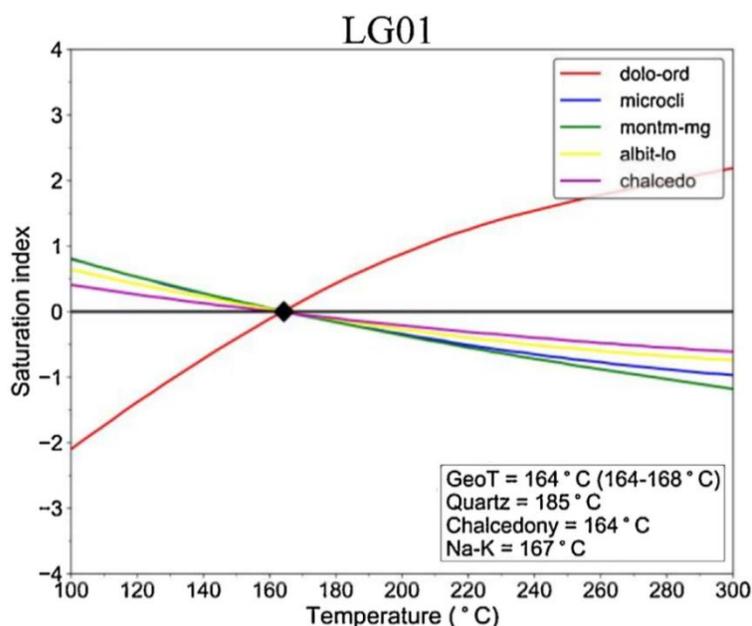


Figura 2. Geotermometría multicomponente aplicada a un agua geotérmica (LG01) del campo Los Geysers (Valle de Querétaro, México). Se muestran los índices de saturación calculados con GeoT. La temperatura del reservorio es estimada con el cruce de las curvas de los índices de saturación alrededor de 0. Las temperaturas estimadas con geotermómetros clásicos también se reportan. Tomada de González-Guzmán et al. (2019).

Tabla 1. Geotermómetros clásicos usados en este trabajo. El rango de temperatura se refiere al rango de temperaturas en el que la formulación del geotermómetro fue calibrada.

Geotermómetro	Ecuación	Rango de temperatura	Referencia
SiO ₂ (cuarzo)	$T = -42.198 + 0.288315 - 3.6686 \times 10^{-4} S^2 + 3.1665 \times 10^{-7} S^3 + 77.034 \log S$	< 330°C	Fournier y Potter (1982)
SiO ₂ (calcedonia)	$T = [1032 / (4.69 - \log S)] - 273.15$	20 - 250°C	Fournier (1977)
Na-K	$T = [1390 / (\log_{10}(Na / K) + 1.75)] - 273.15$	>180°C	Giggenbach (1988)
Na-K-Ca	$T = [1647 / (\log_{10}(Na / K) + \beta [\log_{10}((Ca^{0.5}) / Na) + 2.06] + 2.47)] - 273.15$	4 - 340°C	Fournier y Truesdell (1973)
K-Mg	$T = [4410 / (14.0 - \log (K^2 / Mg))] - 273.15$	>180°C	Giggenbach (1988)

Temperatura (T) en °C.

$\beta = 4/3$ para $T < 100^\circ\text{C}$; $\beta = 1/3$ para $T > 100^\circ\text{C}$

S es la concentración de SiO₂ en mg/kg

La aplicación de geotermómetros de solutos a sistemas geotérmicos costeros se ve afectada por el proceso de mezcla con aguas marinas. Los procesos de mezcla ocultan la composición química inicial del fluido (Arnórsson et al., 1983; Vidal y Vidal, 2003). En particular, modifican la concentración de elementos y especies en los que se basan los geotermómetros clásicos, como la relación Na-K o la concentración absoluta de SiO_2 (Bischoff y Dickson, 1975; Seyfried y Bischoff, 1979; entre muchos otros). Las variaciones de concentración en estos solutos afectan las estimaciones de temperatura.

Para una aplicación exitosa de geotermometría de solutos a aguas geotérmicas costeras, es necesario remover la fracción de mezcla con agua de mar de las aguas geotérmicas, recalcular la composición de solutos utilizados en las formulaciones geotermométricas y aplicar los geotermómetros deseados. Para estimar la fracción de mezcla con agua de mar comúnmente se utiliza la extrapolación de la concentración de Mg a cero. Esta técnica consiste en asumir que el miembro termal final de un sistema geotérmico tiene una concentración insignificante de Mg (0 mg/L o cercana a 0 mg/L), debido a que la concentración de Mg generalmente decrece cuando la temperatura incrementa (White, 1968; Ellis, 1971; Arnórsson, 1978; Fournier y Potter, 1979; Prol-Ledesma et al., 2004; Villanueva et al., 2006). Esta metodología puede verse afectada cuando el fluido geotérmico está equilibrado con conjuntos de minerales que contienen fases sólidas hidrotermales que aportan Mg a la solución (ver capítulo 4.4.2). La sensibilidad de los fluidos a las distintas fases sólidas que contienen Mg fue evaluada utilizando modelado geoquímico, con el cual también fue posible reproducir la composición química de manifestaciones termales superficiales y como consecuencia, inferir el origen y composición del fluido geotérmico profundo.

Los recursos de baja-mediana temperatura y de sistemas costeros son más abundantes que los recursos de alta temperatura (p. ej., Williams et al., 2011), y pueden ser usados de manera directa para la desalinización de agua de mar, secado de alimentos, invernaderos, calefacción de viviendas, entre muchas otras actividades (Zheng et al., 2015; Bertani, 2016; Carbajal-Martínez et al., 2021). Por lo tanto, esta investigación pretende ser de ayuda para desarrollar métodos de exploración adecuados para este tipo de sistemas. Para alcanzar lo anterior, en los siguientes capítulos se presenta una evaluación de los límites de la geotermometría clásica y multicomponente aplicados a sistemas geotérmicos de baja-mediana temperatura. Se muestra también el desarrollo de una metodología automatizada de selección de minerales para aplicar geotermometría multicomponente. Se presentan los resultados de un análisis de sensibilidad del método multicomponente con un número elevado (13,330) de conjuntos de minerales aplicado a aguas geotérmicas sintéticas y aguas recolectadas en sistemas geotérmicos del Basin and Range, E. U. A. De estas últimas aguas se conocen las temperaturas medidas en el fondo de los pozos donde fueron muestreadas. Esta temperatura es denominada BHT a lo largo de este trabajo por sus siglas en

inglés (BHT = bottom hole temperature). Por otra parte, para abordar y corregir los efectos de la mezcla y dilución en aguas geotérmicas costeras y obtener estimaciones de temperatura razonables, se utilizaron composiciones químicas de fluidos recolectados en manifestaciones termales de un sistema geotérmico costero de la península de Baja California.

1.2 Hipótesis

Para mejorar la respuesta de los métodos geotermométricos en condiciones de baja-mediana temperatura y de mezcla con aguas salinas (sistemas costeros), es fundamental caracterizar los procesos físico-químicos que controlan la composición química del fluido geotérmico. En específico, se tiene que: identificar los minerales de alteración que se han formado por procesos de interacción agua-roca, considerar el impacto de las reacciones de alteración mineral bajo condiciones cinéticas y no de equilibrio, así como cuantificar los procesos de mezcla y de separación de fase. Con base a esta información, se puede reconstituir la composición inicial del agua geotérmica y definir el método geotermométrico más adecuado. Se plantea la hipótesis de que el método de geotermometría multicomponente puede identificar el polimorfo de sílice que controla la sílice disuelta en el fluido, además de identificar algunos de los minerales de alteración sin ningún análisis mineralógico específico del sitio. Lo anterior aunado a que el método ha demostrado funcionar en condiciones de equilibrio parcial, indica que el método multicomponente es capaz de ofrecer estimaciones de temperatura apropiadas.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Mejorar la estimación de temperatura de sistemas geotérmicos de baja-mediana temperatura y costeros por medio de geotermometría de solutos y aplicar la metodología a sistemas geotérmicos de la península de Baja California.

1.3.2 Objetivos específicos

1. Identificar los minerales de alteración hidrotermal más comunes en sistemas geotérmicos activos mediante una revisión bibliográfica.
2. Desarrollar una metodología basada en métodos de discriminación gráfica y estadística para identificar, a partir de la composición química de un fluido, los minerales que mejores estimaciones de temperatura ofrezcan mediante la geotermometría multicomponente.
3. Realizar simulaciones numéricas de transporte reactivo con el código TOUGHREACT, en específico, simulaciones de las reacciones de alteración mineral bajo condiciones cinéticas.
4. Evaluar el desempeño del método desarrollado utilizando una base de datos con composiciones químicas de aguas geotérmicas de cinco sitios de la provincia del Basin and Range, así como también procesar una base de datos con composiciones químicas de aguas de pozos geotérmicos de los Estados Unidos de América.
5. Evaluar en cada simulación y muestra de agua geotérmica la respuesta de cada tipo de geotermómetro y de la metodología desarrollada en este trabajo para establecer sus límites de uso y proponer soluciones de mejora.
6. Investigar métodos de reconstitución de composición química para identificar el origen y composición del miembro termal profundo de un sistema geotérmico costero en la península de Baja California mediante modelado geoquímico y extrapolación de Mg a cero.
7. Investigar los efectos del reequilibrio de minerales en la composición de fluidos geotérmicos costeros.
8. Estudiar el impacto que tiene el proceso de mezcla en la aplicación de la geotermometría de solutos.

Capítulo 2. PyGeoT: una herramienta para automatizar la selección de minerales para la geotermometría multicomponente

2.1 Introducción

La geotermometría multicomponente es un método que se basa en el equilibrio termodinámico de diversos minerales con un fluido geotérmico. En contraste con los geotermómetros clásicos cuyas formulaciones se basan en minerales específicos, el método multicomponente resulta más flexible ya que los usuarios deben elegir el conjunto de minerales que considerarán en sus cálculos de temperatura. Para una aplicación exitosa del método de geotermometría multicomponente, se requiere identificar qué conjunto de minerales ha alcanzado el equilibrio con el fluido. Esta información suele estar ausente cuando se explora un nuevo sistema geotérmico donde no hay acceso directo al reservorio. Por lo tanto, los usuarios de este método no cuentan con una lista de minerales con la cual realizar sus estimaciones de temperatura. Reconociendo este problema específico del método multicomponente, Palmer et al. (2014) revisaron 48 sistemas geotérmicos con diferentes tipos de roca en el reservorio (toleíticas, calco-alcálicas, silíceas, siliciclásticas, y carbonatadas), temperaturas (baja-media-alta) y tipos de aguas (neutral y ácida), y como resultado formularon listas de conjuntos de minerales de alteración para cada clasificación (Figura 3). Si bien tales listas son de gran ayuda para reducir los posibles minerales que prevalecen dentro del reservorio, rápidamente surgen algunos inconvenientes.

Primero, las listas involucran varios minerales a los que se les hace referencia según su respectivo nombre de grupo o solución sólida, como esmectitas, clorita, zeolitas y epidotas. Por lo tanto, el usuario debe elegir qué mineral específico perteneciente a estos grupos o soluciones sólidas debe considerar. Por ejemplo, en la base de datos termodinámica *soltherm.h06* utilizada en este estudio (Reed y Palandri, 2006) se presentan esmectitas ricas en Mg, Fe, Ca y K. Además, el usuario puede especificar los datos de solubilidad de una solución sólida en específico en la base de datos termodinámicas. La elección de uno u otro mineral afectará a la estimación de temperatura ya que estos minerales tienen diferentes solubilidades y el cálculo de sus índices de saturación implica la actividad de diferentes especies.

El segundo inconveniente está relacionado con la composición química de los minerales propuestos, especialmente los que contienen Fe, como la pirita (Fe^{2+}), goethita (Fe^{3+}), hematita (Fe^{3+}) así como todos los silicatos que contienen Fe. Es común que en los análisis químicos de agua falten concentraciones de

Fe, lo que hace imposible calcular directamente el índice de saturación de tales minerales. Además, el Fe es un elemento traza sensible a condiciones redox en aguas geotérmicas y su concentración en aguas muestreadas en la superficie suele ser diferente de la concentración de Fe en el reservorio. Problemas similares ocurren con las concentraciones de Al, y en menor grado, de Mg. Peiffer et al. (2014) demostraron que las concentraciones de Al y Mg son sensibles a procesos de precipitación-disolución mineral que afectan al fluido y las rocas en el reservorio, y también cuando el fluido asciende a la superficie. En este trabajo, las concentraciones de Al y Mg del reservorio son recalculadas utilizando una rutina de optimización desarrollada en iGeoT (ver sección 2.2.2.2). Aunque se podría aplicar el mismo método para inferir las concentraciones profundas de Fe, se tomó la decisión de excluir a los minerales que contienen Fe de este estudio, para evitar agregar complejidad al proceso de optimización al estimar la concentración de un tercer elemento (que podría aumentar el potencial de falsos mínimos en el proceso de optimización).

En vista de las problemáticas mencionadas anteriormente, se desarrolló un script en lenguaje Python, llamado PyGeoT, que prueba de manera automática la sensibilidad del método multicomponente utilizando 13,330 conjuntos de minerales, conformados por una lista de 21 minerales comunes en sistemas geotérmicos (ver sección 2.2.1). Este script ejecuta de manera automatizada el software GeoT/iGeoT con las composiciones químicas de aguas geotérmicas consideradas y los 13,330 conjuntos de minerales, al mismo tiempo que realiza optimización numérica de las concentraciones de Al y Mg. Como resultado final proporciona una gráfica que sintetiza los resultados de temperatura obtenidos.

Con la finalidad de probar la respuesta de PyGeoT con composiciones de aguas en un medio controlado y con condiciones específicas, se realizó modelación numérica con el software TOUGHREACT (Xu et al., 2014). Se generaron composiciones químicas sintéticas de aguas geotérmicas a las cuales se les aplicó el script desarrollado con el propósito de observar las diferentes estimaciones de temperatura con los geotermómetros clásicos y multicomponente, así como para observar si PyGeoT es capaz de elegir los minerales involucrados en las simulaciones. De manera sintetizada, los objetivos de este capítulo son: (i) identificar a los minerales más comunes en sistemas geotérmicos, (ii) desarrollar el script para automatizar la geotermometría multicomponente, y (iii) evaluar la respuesta del script utilizando aguas sintéticas obtenidas con simulación numérica.

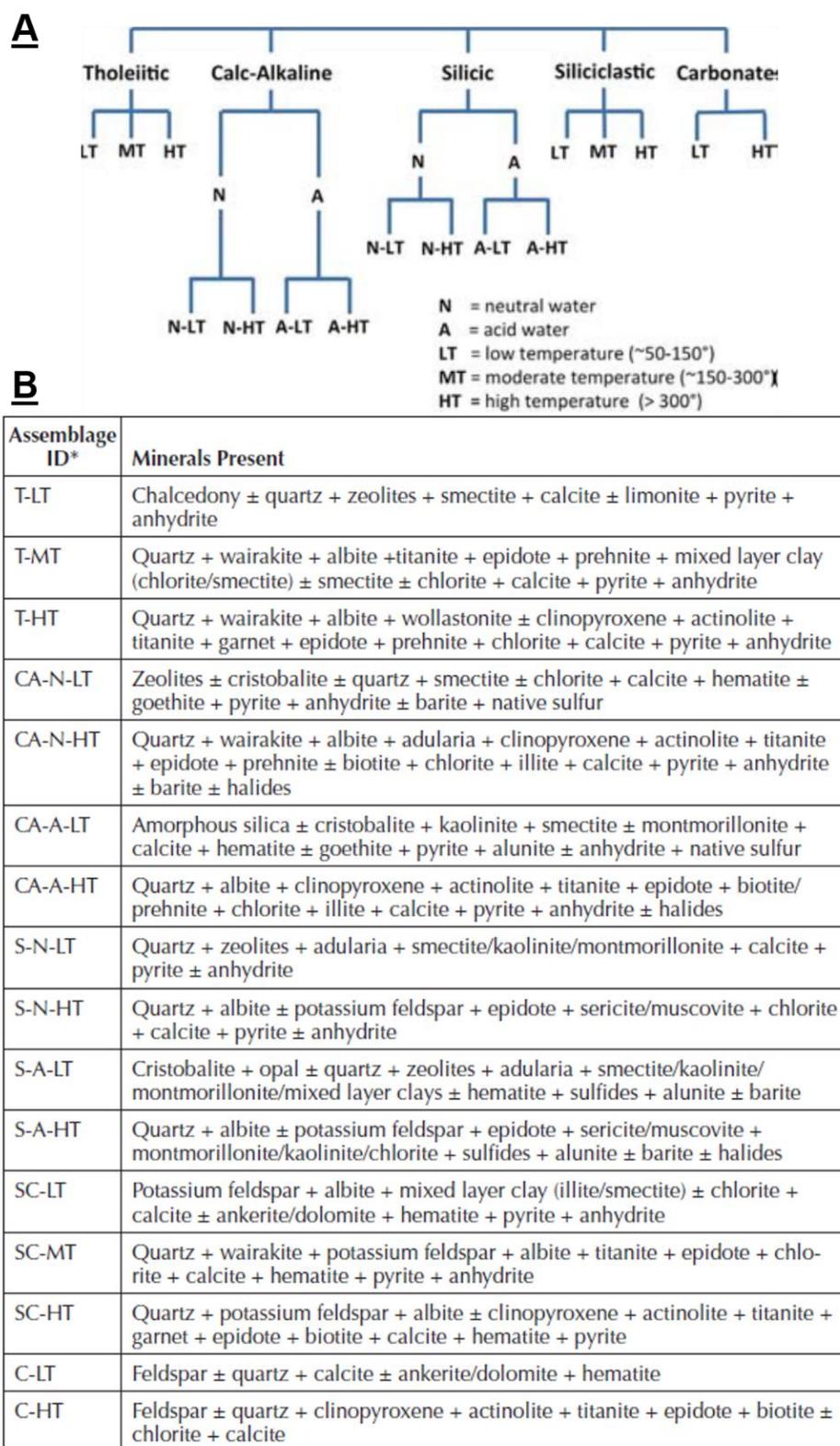


Figura 3. A) Listado jerárquico de parámetros de influencia y grupos de minerales. B) Conjuntos de alteración mineral representativos de la clasificación jerárquica de la figura A). T = toleítico, CA = calco-alkalino, S = silícico, SC = siliciclástico, C = carbonato, N = neutral, A = ácido, LT = temperatura baja, MT = temperatura moderada, HT = temperatura alta. Tomada de Palmer et al. (2014).

2.2 Materiales y métodos

2.2.1 Minerales de alteración hidrotermal

En este trabajo de tesis, se probó la sensibilidad del método multicomponente definiendo conjuntos de minerales de una lista que contiene los siguientes 21 minerales: calcedonia, cuarzo, albita, microclina, muscovita, paragonita, illita, caolinita, clinocloro, clinozoisita, prehnita, laumontita, wairakita, heulandita, clinoptilolita-K, calcita, dolomita, anhidrita, yeso, montmorillonita-Mg, y beidellita-Na (Tabla 2). Estos minerales hacen referencia a fases hidrotermales comunes en lugar de fases primarias en la roca encajonante. Además, no son específicos de un determinado régimen térmico, lo que permite trabajar con conocimiento limitado sobre el régimen térmico de los sistemas geotérmicos. Finalmente, su reacción de disolución con agua involucra principalmente a las especies disueltas típicamente reportadas en análisis químicos (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , and SiO_2) y solo una especie (Al^{3+}) no analizada. La selección de estos 21 minerales se formuló siguiendo el trabajo reciente de Cioni y Marini (2020) y otros estudios de Schwartz (1959), Browne (1978), Henley y Ellis (1983), Stefánsson y Arnórsson (2000), entre otros. Según estos autores, los grupos minerales comunes en los sistemas geotérmicos son los polimórfos de sílice, feldespatos, micas blancas, cloritas, epidotas, prehnita, zeolitas, arcillas, carbonatos, y sulfatos. Los minerales de alteración más comúnmente observados en cada grupo de minerales se integraron a la lista. Información más detallada sobre la selección de los 21 minerales mencionados previamente se presenta a continuación.

Los polimorfos de sílice, cuarzo y calcedonia, son algunos de los minerales hidrotermales más comunes y son estables en un amplio rango de temperatura. La calcedonia controla la sílice disuelta a temperaturas inferiores a 110°C y el cuarzo a temperaturas superiores a 180°C hasta 350°C (Arnórsson, 1975; Henley y Ellis, 1983). Según Arnórsson (1975), la solubilidad del sílice entre 110 y 180°C puede controlarse mediante cualquiera de los dos polimorfos. Los feldespatos alcalinos albita y microclina se encuentran en casi todos los sistemas geotérmicos, ya que frecuentemente ocurren como minerales de alteración de rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias (Stefánsson y Arnórsson, 2000). Los feldespatos alcalinos y las plagioclasas de composición intermedia son poco comunes, ya que el feldespato exhibe soluciones sólidas limitadas en condiciones geotérmicas (Cioni y Marini, 2020). Dentro del grupo de las micas blancas, la muscovita es comúnmente observada en varios sistemas geotérmicos activos (Hedenquist y Browne, 1989; McDowell y Elders, 1980). La paragonita también es común (Kühn, 2004). Entre las cloritas hidrotermales, las fases más abundantes son clinocloro y chamosita (Cioni y Marini, 2020). Su temperatura de formación fluctúa entre

130 – 300°C (Cathelineau y Nieva, 1985). En este trabajo, la chamosita no es considerada porque contiene Fe. De 436 muestras de epidotas compiladas por Cioni y Marini (2020), la clinozoisita fue la fase más abundante. La prehnita es otro grupo mineral comúnmente observado a alta temperatura (200 – 350°C; Cioni and Marini, 2020). Este grupo tiene soluciones sólidas de composición variable. La prehnita puede ser rica en Fe o libre de Fe. La prehnita rica en Fe no fue incorporada en la lista. Las zeolitas más comunes son laumontita, wairakita, heulandita, y clinoptilolita. Las zeolitas generalmente ocurren en sistemas de BMT (p. ej., heulandita: 25 – 150°C; laumontita: 100 – 220°C), sin embargo, la wairakita es típica de temperaturas altas (220 – 320°C) (Browne, 1978; Inoue, 1995). Entre los carbonatos, la calcita es el polimorfo termodinámicamente estable del carbonato de calcio a bajas presiones. Por lo general, forma incrustaciones en los pozos, afectando el rendimiento óptimo de los sistemas de bombeo (p. ej., Wanner et al., 2017). La siderita es también abundante en ciertos sistemas, al igual que la dolomita y la ankerita. Los carbonatos ricos en Fe, siderita y ankerita, son excluidos de la lista. Los minerales de arcilla como la caolinita, beidellita, montmorillonita, e illita también son comunes (p. ej., Browne, 1978; Inoue, 1995) y, por lo tanto, están integrados en la lista de 21 minerales. Finalmente, los sulfatos anhidrita y yeso son también considerados. A partir de datos experimentales, Hardie (1967) reporta una temperatura de transición entre el yeso y la anhidrita de 58°C que es consistente con la temperatura de formación de la anhidrita en ambientes evaporíticos (~60 °C; Ossorio et al., 2014). Sin embargo, varios autores reportan anhidrita a temperaturas más altas (180 – 320°C; Reyes, 1990; Inoue, 1995), y yeso en un rango más amplio de temperaturas (25 – 220°C; Inoue, 1995).

Se definió además el número de minerales utilizado en cada conjunto de minerales de acuerdo con las siguientes consideraciones. La regla de las fases de Gibbs se puede utilizar para definir el número máximo de minerales que pueden alcanzar el equilibrio con una fase fluida. La regla de las fases de Gibbs para un sistema a presión y temperatura constante puede simplificarse de la siguiente manera:

$$F = C - P \geq 0 \quad (4)$$

donde F representa los grados de libertad, C el número de componentes, y P el número de fases (Gibbs, 1875). La composición química de las aguas consideradas en este estudio involucra 9 componentes (Na, K, Ca, Mg, Al, SO₄, HCO₃, SiO₂, and H₂O incluyendo el H⁺). Debido a que el grado de libertad en el equilibrio químico es cero, puede haber hasta 8 minerales en equilibrio con la solución, que también cuenta como una fase. Si se supone que un polimorfo de SiO₂ (como la calcedonia o el cuarzo) siempre forma parte del conjunto mineral en equilibrio con el fluido, quedan 7 minerales para crear combinaciones. El número de posibles combinaciones de 7 minerales (usando los 21 minerales seleccionados en este trabajo) es

bastante grande (116,280), y ejecutar cálculos de geotermometría multicomponente con todas estas combinaciones sería bastante intenso hablando computacionalmente. Además, el número de minerales dictado por la regla de Gibbs es un máximo, ya que el agua del reservorio no necesariamente se equilibra con todos estos minerales.

Tabla 2. Estequiometría de las reacciones, ecuaciones de disociación y constantes de equilibrio de los minerales considerados en la lista.

Mineral	Estequiometría	Log(K) _a
Cuarzo	$\text{SiO}_2 = \text{SiO}_2(\text{aq})$	-4.047
Calcedonia	$\text{SiO}_2 = \text{SiO}_2(\text{aq})$	-3.728
Albita	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 4\text{H}^+ = \text{Al}^{3+} + \text{Na}^+ + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{SiO}_2(\text{aq})$	1.412
Microclina	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 4\text{H}^+ = \text{Al}^{3+} + \text{K}^+ + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{SiO}_2(\text{aq})$	-1.703
Muscovita	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2 = \text{K}^+ + 3\text{Al}^{3+} + 3\text{SiO}_2(\text{aq}) + 6\text{H}_2\text{O}$	8.708
Paragonita	$\text{NaAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 = \text{Na}^+ + 3\text{Al}^{3+} + 3\text{SiO}_2(\text{aq}) + 6\text{H}_2\text{O}$	12.415
Illita	$\text{K}_{0.6}\text{Al}_{1.8}\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{3.5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 8\text{H}^+ = 5\text{H}_2\text{O} + 3.5\text{SiO}_2(\text{aq}) + 0.25\text{Mg}^{2+} + 0.6\text{K}^+ + 2.3\text{Al}^{3+}$	8.055
Caolinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 6\text{H}^+ = 5\text{H}_2\text{O} + 2\text{SiO}_2(\text{aq}) + 2\text{Al}^{3+}$	3.199
Clinocloro	$\text{AlMg}_5\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8 + 16\text{H}^+ = 12\text{H}_2\text{O} + 3\text{SiO}_2(\text{aq}) + 5\text{Mg}^{2+} + 2\text{Al}^{3+}$	66.315
Clinozoisita	$\text{Ca}_2\text{Al}_3(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH}) = 2\text{Ca}^{2+} + 3\text{Al}^{3+} + 3\text{SiO}_2(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}$	39.824
Prehnita	$\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 = 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 3\text{SiO}_2(\text{aq}) + 6\text{H}_2\text{O}$	30.141
Laumontita	$\text{AlMg}_5\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8 + 8\text{H}^+ = 8\text{H}_2\text{O} + 4\text{SiO}_2(\text{aq}) + \text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}^{3+}$	11.529
Wairakita	$\text{Ca}(\text{Si}_4\text{Al}_2)\text{O}_{12}(2(\text{H}_2\text{O})) = \text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+} + 4\text{SiO}_2(\text{aq}) + 6\text{H}_2\text{O}$	15.918
Heulandita	$\text{Ca}_4(\text{Si}_{27}\text{Al}_9)\text{O}_{72}(24(\text{H}_2\text{O})) = \text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 7\text{SiO}_2(\text{aq}) + 10\text{H}_2\text{O}$	-6.532
Clinoptilolita-K	$\text{Ca}_{1.73}\text{Fe}_{0.02}\text{Al}_{3.4}\text{Si}_{14.53}\text{O}_{35.99} \cdot 10.93(\text{H}_2\text{O}) + 13.87\text{H}^+ = 17.86\text{H}_2\text{O} + 14.53\text{SiO}_2(\text{aq}) + 1.73\text{Ca}^{2+} + 3.45\text{Al}^{3+} + 0.02\text{Fe}^{3+}$	-5.992
Calcita	$\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ = \text{HCO}_3^- + \text{Ca}^{2+}$	1.809
Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$	4.058
Anhidrita	$\text{CaSO}_4 = \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	-4.306
Yeso	$\text{CaSO}_4(2(\text{H}_2\text{O})) = \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-4.443
Montmorillonita-Mg	$(\text{Al},\text{Mg})_2\text{SiO}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2(n(\text{H}_2\text{O})) = 0.5\text{Mg}^{2+} + 1.67\text{Al}^{3+} + 4\text{SiO}_2(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}$	1.245
Beidellita-Na	$0.3\text{NaAl}_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2(n(\text{H}_2\text{O})) = 0.33\text{Na}^+ + 2.33\text{Al}^{3+} + 3.67\text{SiO}_2(\text{aq}) + 4.66\text{H}_2\text{O}$	3.714

^a A 25°C, de acuerdo con la base de datos Soltherm.h06 (Reed y Palandri, 2006)

Por estas razones, la cantidad total de minerales en cada conjunto mineral se redujo a 6 y se definieron algunas condiciones para formar los conjuntos. 1) Todos los conjuntos minerales deben contener un polimorfo de sílice, ya sea calcedonia o cuarzo. 2) Solo se permite un carbonato por conjunto de minerales (ya sea calcita o dolomita); esta condición también se aplica a los sulfatos (yeso o anhidrita) y zeolitas (ya

sea wairakita, laumontita, heulandita o clinoptilolita). La segunda condición se implementó para evitar la repetición de minerales del mismo grupo en el mismo conjunto. En consecuencia, se pueden formar un total de 13,330 conjuntos de minerales a partir de la lista original de 21 minerales. La respuesta del método de geotermometría multicomponente a todos estos conjuntos de minerales está automatizada en PyGeoT (sección 2.2.2.3).

2.2.2 Geotermometría multicomponente optimizada y análisis de sensibilidad

2.2.2.1 GeoT-iGeoT: optimización de parámetros clave

Spycher et al. (2014) desarrollaron el software GeoT para automatizar el método de geotermometría multicomponente. GeoT realiza un análisis estadístico de las curvas de los IS para estimar la temperatura de equilibrio. En particular, calcula la mediana (RMED), la media (MEAN), la desviación estándar (SDEV) y el error cuadrático medio (RMSE) de los IS de minerales seleccionados en función de la temperatura. El usuario puede especificar un número determinado de minerales de “mejor agrupamiento” para ser considerados en la estimación de temperatura. Para la estimación de temperatura, GeoT primero calcula los índices de saturación de los minerales seleccionados en incrementos de temperatura preseleccionados (típicamente 1°C) en un rango de temperatura determinado (típicamente de 50 – 300°C). Luego elimina todos aquellos minerales que nunca se acercan al equilibrio más allá de un valor de IS de ± 0.05 en todo el rango de temperatura considerado y calcula la mediana (RMED) de los valores de los IS de todos los minerales restantes en cada incremento de temperatura evaluado. Finalmente, GeoT estima la temperatura de equilibrio del reservorio como la dada por la mediana mínima de los valores absolutos de los IS (T_{RMED}). El programa selecciona los minerales de “mejor agrupamiento” como aquellos que muestran los valores de SI más bajos en T_{RMED} . GeoT también calcula la dispersión de la temperatura (T-spread), que es el intervalo de temperatura definido por el estado de saturación (IS = 0) de todos los minerales considerados. El software también proporciona estimaciones de temperatura utilizando los geotermómetros clásicos de cuarzo (Fournier y Potter, 1982), calcedonia (Fournier, 1977), Na-K (Giggenbach, 1988), Na-K-Ca (Fournier y Truesdell, 1973), y K-Mg (Giggenbach, 1988).

La versión actualizada de GeoT (iGeoT) realiza optimización de parámetros del modelo a través del análisis de una función objetivo. Esta función se obtiene de la minimización de la suma de los residuales al cuadrado, ponderada por las medidas de agrupamiento. Sin entrar en más detalles (los cuales están

explicados en el subcapítulo 2.2.2.2 “Optimización numérica” de esta sección), el proceso de optimización busca mejorar el agrupamiento de las curvas de los IS alrededor de cero (equilibrio).

Para una aplicación exitosa de la geotermometría multicomponente, es crucial contar con análisis precisos de Al. Esto se debe a que la mayoría de los minerales de alteración de interés son aluminosilicatos, que como su nombre lo indica, tienen Al en su composición (p. ej., micas, arcillas, zeolitas, feldspatos, cloritas) (Pang y Reed, 1998). Muchos análisis químicos de aguas geotérmicas no reportan la concentración de Al o tienen mediciones con grandes incertidumbres. Lo mismo ocurre con el Mg, que es componente de esmectitas, epidotas, y carbonatos. Las incertidumbres con respecto al Al resultan de la formación de coloides de Al y procesos de reequilibrio entre el fluido y las rocas del reservorio cuando el fluido asciende a la superficie, lo que puede alterar fuertemente la concentración original de Al en profundidad. Para resolver este problema, se han desarrollado dos métodos principales. La primera metodología está basada en el procedimiento presentado por Pang y Reed (1998) nombrado “Fix-Al”, que consiste en asumir que la concentración de Al está limitada por el equilibrio termodinámico ($IS = 0$) con una fase sólida que contiene Al (p. ej. albita, microclina) durante todo el rango de temperatura considerado. Este método también puede ser aplicado a concentraciones desconocidas de otras especies disueltas, como el Mg. La segunda metodología consiste en la optimización numérica descrita de manera breve anteriormente y con mayor detalle en la sección 2.2.2.2. Esta metodología fue elegida para aplicarla en este trabajo usando iGeoT para estimar las concentraciones de Al y Mg.

2.2.2.2 Optimización numérica

Diversos algoritmos de minimización, implementados en iGeoT, permiten identificar el valor mínimo de la función objetivo mediante la actualización iterativa de los parámetros del modelo y determinando la respuesta del modelo a las variaciones de cualquier parámetro de entrada. En este estudio, usamos el algoritmo de minimización Levenberg-Marquardt (Levenberg, 1994; Marquardt, 1963), que se basa en el ajuste de curvas de mínimos cuadrados, es más rápido que otros algoritmos y funciona bien para la mayoría de las aplicaciones de iTOUGH2 (Finsterle, 2007). Para optimizar la concentración de especies disueltas, una concentración inicial es requerida. Este valor (valor “guess”) se utiliza como punto de partida para el procedimiento de optimización utilizando el algoritmo de Levenberg-Marquardt. Cuanto más se acerque el valor inicial al valor “real”, mayor será la posibilidad de una optimización exitosa (Spycher y Finsterle, 2016). Además, se debe de especificar un rango de valores posibles. El algoritmo de minimización evalúa combinaciones de parámetros sobre el rango completo de valores y detecta el posible valor mínimo

de la función objetivo. Los rangos usados en este trabajo para estimar las concentraciones de Al y Mg fueron basados en el trabajo de Peiffer et al. (2014). Los valores de los límites superiores reportados por Peiffer et al. (2014) se ampliaron para incorporar concentraciones de sistemas de alta a baja temperatura. De esta forma, la metodología no se limita a un régimen termal en específico. Para el Al, el rango de concentraciones posibles fue definido de $1 \times 10^{-4.4}$ a 1×10^{-10} mol/L, y para el Mg, de $1 \times 10^{-2.78}$ to 1×10^{-10} mol/L. Cabe señalar que con aguas más ácidas ($\text{pH} < 4$) que las consideradas aquí, el límite superior de concentración de Al tendría que incrementarse porque la solubilidad del Al es mayor a pH bajo. Con respecto al Mg, puede ser necesario elevar el límite superior porque las aguas ácidas (p. ej. aguas 'steam-heated') tienen concentraciones relativamente elevadas de Mg (Nicholson, 1993; Kaasalainen y Stefánsson, 2012).

Spycher and Finsterle (2016) reconocieron un problema relacionado con la optimización de los parámetros de entrada y la opción de seleccionar solamente los minerales de "mejor agrupamiento" ("best-clustering") en los cálculos de temperatura con iGeoT. Cuando se utiliza esta opción, el usuario ordena a iGeoT que seleccione un número determinado de minerales de "mejor agrupamiento" de una lista de minerales más grande y que calcule la temperatura de equilibrio con esta lista reducida. Sin embargo, cuando se utiliza esta opción, la lista de minerales de "mejor agrupamiento" puede evolucionar y cambiar durante el proceso de optimización, lo que puede crear discontinuidades en la función objetivo y aumentar la probabilidad de convergencia a un falso mínimo. Para evitar este problema, Spycher y Finsterle (2016) recomiendan usar una lista fija de minerales cuando se optimizan parámetros de entrada. Para resolver el problema relacionado con la optimización de los parámetros de entrada y la selección de minerales, un script denominado PyGeoT fue creado y su funcionamiento es descrito en la siguiente sección.

2.2.2.3 PyGeoT: pre y pos procesado de datos para iGeoT

Se desarrolló un script en lenguaje Python, llamado PyGeoT, para probar automáticamente la sensibilidad del método de geotermometría multicomponente con respecto a la selección de fases minerales. Este script realiza un pre y post procesado de archivos de entrada y salida del software iGeoT (Figura 4). PyGeoT primero crea archivos de entrada para iGeoT al usar una o varias composiciones de aguas almacenadas en un archivo de texto (.txt) independiente (paso 1). Posteriormente genera 13,330 conjuntos de minerales (que contienen 6 minerales cada uno) de la lista de 21 minerales mencionada previamente (paso 2) y asigna un rango de valores para diversos parámetros, como las concentraciones de Al y Mg, que requieren optimización (paso 3). Es importante mencionar que el usuario puede modificar la lista de 21 minerales a

partir de la cual se forman los conjuntos de minerales. La idea detrás de esta lista es proporcionar una guía general sobre los minerales de alteración más comunes, especialmente cuando se carece de dicho conocimiento en un sitio geotérmico en particular.

Diagrama de flujo del script PyGeoT

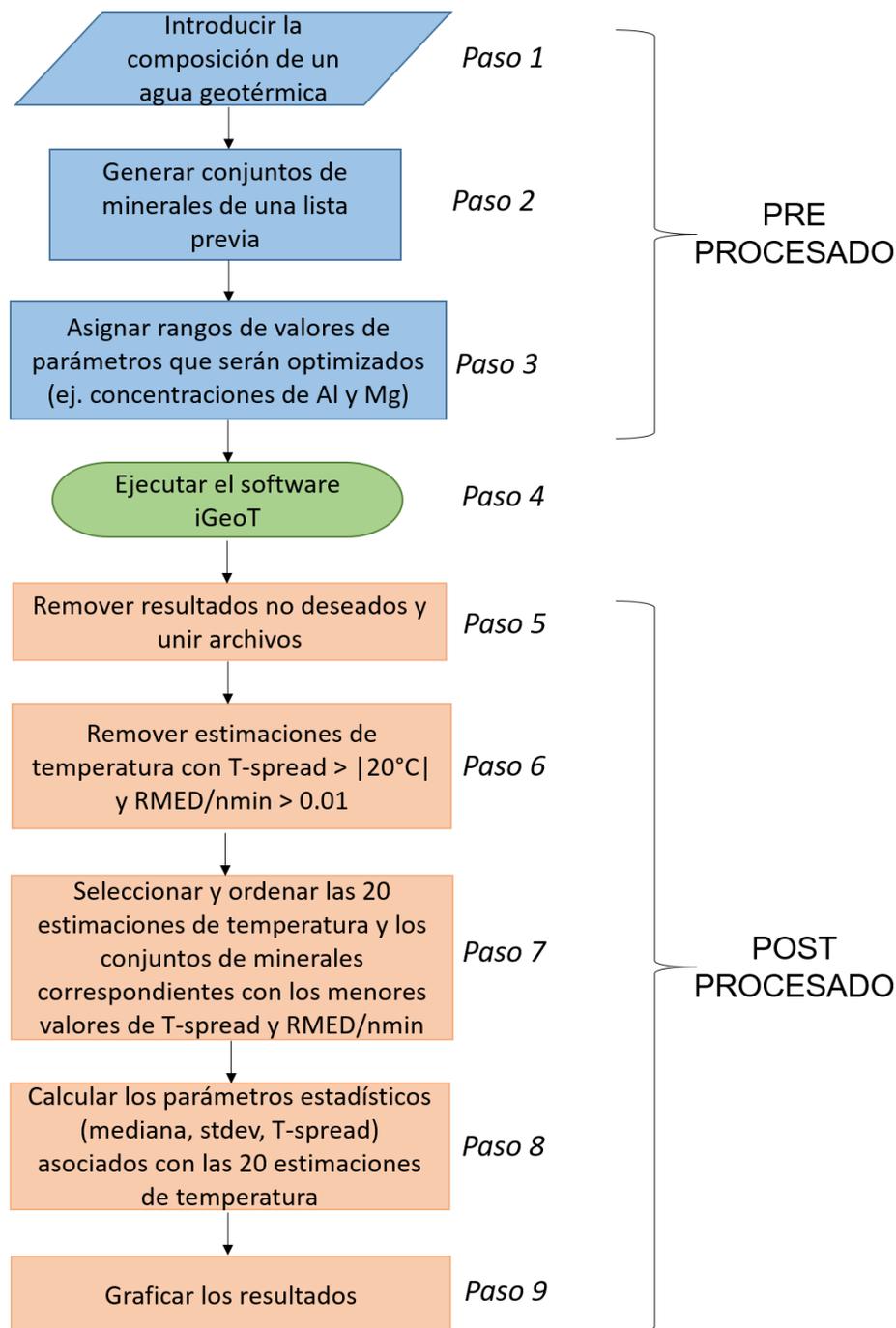


Figura 4. Procedimiento general implementado en PyGeoT.

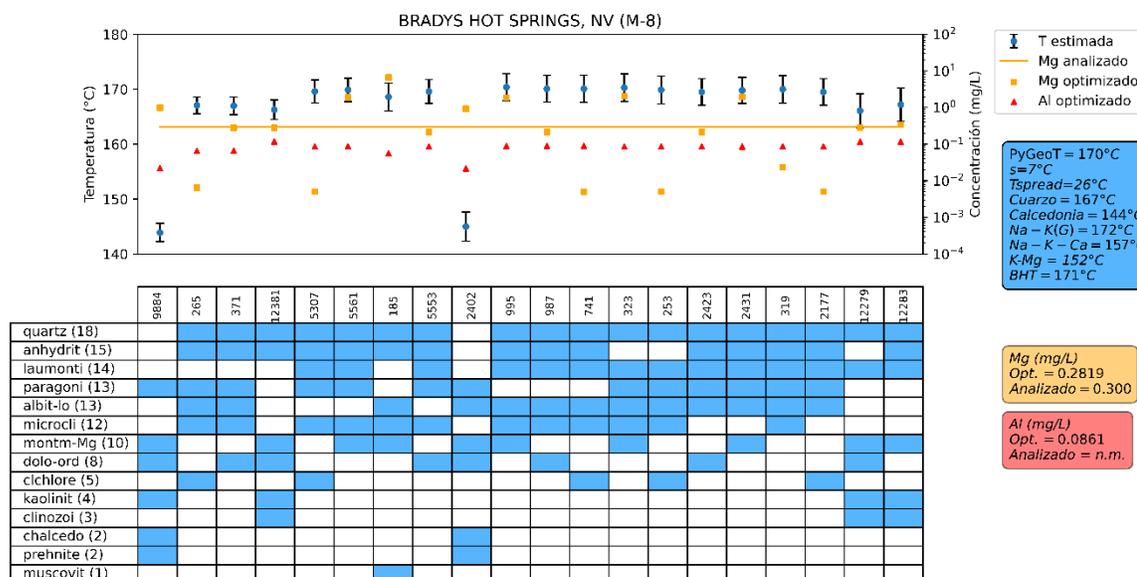


Figura 5. Gráfica generada con PyGeoT para una muestra de agua de Bradys Hot Springs, NV (M-8). La parte superior de cada figura muestra las temperaturas (puntos azules) estimadas usando los 20 conjuntos de minerales de mejor agrupamiento. Las barras de error corresponden a valores de T-spread calculados por iGeoT para cada conjunto de minerales. Los triángulos rojos representan las concentraciones de Al optimizadas, los cuadros naranjas representan las concentraciones optimizadas de Mg, y la línea sólida naranja representa la concentración analizada de Mg. La tabla en la parte inferior indica los minerales involucrados en cada conjunto (el número de identificación de cada conjunto de minerales se muestra en la parte superior). El número situado enseguida del nombre del mineral es el número de veces que un mineral es seleccionado entre los 20 mejores conjuntos de minerales (representados por los bloques azules de la cuadrícula). El cuadro azul en la derecha presenta la estimación de temperatura con PyGeoT, la desviación estándar (s), la dispersión de temperatura (T-spread), así como los resultados de los geotermómetros clásicos, y el BHT. El cuadro naranja y el triángulo rojo reportan la mediana de los valores optimizados (Opt.) de Mg y Al, respectivamente, así como la concentración analizada de Mg y Al cuando está disponible. n.m. significa no medido.

2.2.3 Modelo de transporte reactivo

2.2.3.1 Simulador numérico

Las simulaciones de transporte reactivo fueron realizadas con TOUGHREACT V3 (Xu et al., 2014). Este código permite simular el modelado acoplado de flujo de calor y fluido multifásico en el subsuelo, además del transporte de solutos y reacciones químicas. TOUGHREACT puede considerar medios porosos o fracturados de una, dos o tres dimensiones y cualquier número de especies químicas presentes en fase líquida, sólida y gaseosa. La disolución y precipitación de minerales puede abordarse en condiciones de equilibrio o cinéticas. Cuando los minerales se ponen a reaccionar cinéticamente, TOUGHREACT calcula las reacciones de precipitación y disolución de acuerdo con la ecuación de la Teoría del Estado de Transición (Lasaga, 1984):

$$r = A \cdot k_{25} \cdot \left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \right] \cdot \left(1 - \frac{Q}{K} \right) \quad (5)$$

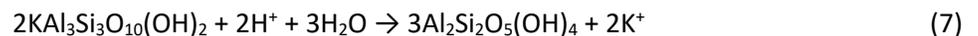
Donde r es la velocidad de reacción ($\text{mol kg}_{H_2O}^{-1} \text{s}^{-1}$), A es el área de superficie reactiva ($\text{m}^2 \text{kg}_{H_2O}^{-1}$), k_{25} es la constante de la velocidad de reacción a 25°C ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$), E_a es la energía de activación (kJ mol^{-1}), T es la temperatura (K), R es la constante de los gases ideales, Q es el producto de las actividades iónicas y K la constante de equilibrio de la reacción. Los valores de k_{25} y E_a para cada mineral fueron definidos de acuerdo con Palandri y Kharaka (2004).

2.2.3.2 Modelo conceptual

Para crear condiciones específicas y probar la respuesta de los geotermómetros de solutos, se realizaron simulaciones de transporte reactivo con TOUGHREACT V3 (Xu et al., 2014). El objetivo del modelo es simular composiciones de aguas en un sistema hidrotermal y evaluar la respuesta de los geotermómetros tanto clásicos como multicomponente. El modelo también se usa para probar si PyGeoT es capaz de elegir los minerales involucrados en la simulación teórica. Se optó por simular un caso de alteración argílica avanzada por las siguientes razones. Este tipo de alteración está asociado con aguas ácido-sulfatadas calentadas con vapor ('steam-heated') y puede ocurrir en condiciones de temperatura baja a media (Reed, 1997). Además, el conjunto mineral considerado en la formulación clásica del geotermómetro Na-K (feldespatos Na y K) suele estar totalmente alterado cuando se produce este tipo de alteración. Por lo tanto, es el peor de los casos para aplicar geotermómetros de Na-K ya que las concentraciones de Na y K están controladas por fases de potasio y sodio que no son los minerales en los que se basan estos geotermómetros. Por el contrario, este escenario es ideal para probar el potencial del método multicomponente. En particular, se simuló la alteración de muscovita y paragonita en caolinita (Pirajno, 1992; Kühn, 2004):



paragonita **caolinita**



muscovita **caolinita**

El transporte reactivo se simula a lo largo de una malla horizontal en 1D de 200 m de largo, discretizada en 200 bloques cada uno con un volumen de 1 m^3 (Figura 6). Se utilizó la ecuación de estado EOS1 para

simular un flujo de agua completamente saturado que ocurre como una sola fase. El modelo pretende simular un acuífero con una litología inicial constante que interactúa con un agua ácido-sulfatada. Se asumen condiciones isotérmicas (150°C a lo largo del modelo) y una presión de 10 bares en el primer bloque. A toda la malla se le asignó una permeabilidad de 10^{-12} m^2 y una porosidad de 0.1 para simular un medio permeable que permita el transporte del fluido. La simulación se corrió por un periodo de 1000 años para alcanzar condiciones de estado estable (Figura 7).

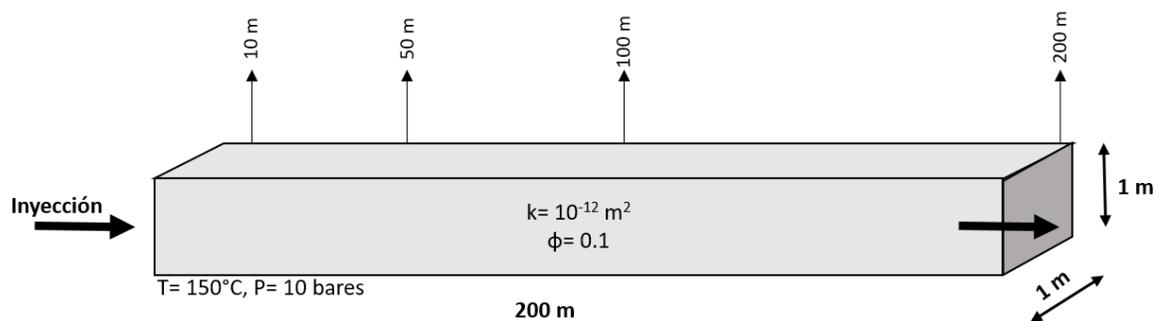


Figura 6. Acuífero conceptual utilizado para simular el transporte reactivo.

Un término fuente asignado al bloque límite de la izquierda induce un fluido a una velocidad constante de $\sim 1.25 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ en todo el dominio. El agua ácida-sulfatada inyectada corresponde a un fluido calentado con vapor ('steam-heated') del área geotérmica Krýsuvík en Islandia (Tabla 3, Kaasalainen y Stefánsson, 2012). La composición inicial del agua en el acuífero sintético es el agua meteórica superficial del río Thjórsá, Islandia (Kaasalainen and Stefánsson, 2012).

Tabla 3. Composición química del agua inicial (1) e inyectada (2) (de Kaasalainen y Stefánsson, 2012). Las concentraciones están en mg/L.

#	T (°C)	pH	SiO ₂	Na	K	Mg	Ca	Cl	SO ₄	Al
1	150	7.45	11.5	7.79	0.47	1.41	3.89	3.37	4.80	0.01
2	150	2.02	384	137.44	2.48	31.2	31.2	5.2	3407	258.9

Para simular las reacciones (6) y (7), se asignó una abundancia arbitraria de paragonita y muscovita al modelo (Tabla 4). La caolinita inicialmente está ausente, pero se forma progresivamente durante el período de simulación a medida que los dos minerales originales interactúan con el fluido ácido inyectado. Se asume que la sílice está presente inicialmente como calcedonia, que se eligió arbitrariamente dado que

ambos polimorfos de SiO_2 (cuarzo y calcedonia) pueden estar en equilibrio entre 110 y 180°C (Arnórsson, 1975). Como los carbonatos y los sulfatos son minerales comunes en sistemas geotérmicos (Wanner et al., 2017), se incluyeron abundancias iniciales de calcita y yeso en el modelo (Tabla 4).

La disolución y precipitación de minerales se simulan utilizando la ecuación de velocidad (Ec. 5) (Lasaga et al., 1994; Steefel y Lasaga, 1994). Las áreas de superficie reactiva específicas para calcedonia, calcita y yeso ($394 \text{ cm}^2/\text{g}$), y para paragonita, muscovita y caolinita ($6824 \text{ cm}^2/\text{g}$) se tomaron de Dobson et al. (2003). En su trabajo calcularon estas áreas superficiales usando granos esféricos con un diámetro de $60 \mu\text{m}$ para los minerales que no son arcillas y láminas rectangulares con dimensiones de $60 \times 60 \times 1.2 \mu\text{m}$ para los minerales de arcilla. Las constantes de velocidad de reacción y energías de activación se seleccionaron de acuerdo con Palandri y Kharaka (2004). Finalmente, TOUGHREACT se ejecutó con la base de datos termodinámica 'soltherm.h06' de Reed y Palandri (2006).

Tabla 4. Minerales usados en la simulación de transporte reactivo, junto con sus respectivas constantes de equilibrio (K), constantes de velocidad de reacción (k_{25}), energías de activación (E_a) y áreas superficiales reactivas.

Mineral	Abundancia (vol. % de sólido)	Log(K) ^a	$k_{25}(\text{moles m}^{-2} \text{s}^{-1})^b$	E_a (kJ/mol) ^b	Área de superficie (cm^2/g) ^c
Paragonita	20	12.415	1.00E-13	22.00	6824
Muscovita	20	8.708	2.81E-14	22.00	6824
Caolinita	0	3.180	6.60E-14	22.20	6824
Calcedonia	40	-3.728	3.92E-12	74.50	394
Calcita	10	1.816	1.54E-06	23.50	394
Yeso	10	-4.443	1.62E-03	0.00	394

^a A 25°C, base de datos soltherm.h06 (Reed y Palandri, 2006).

^b A 25°C, Palandri y Kharaka (2004).

^c Dobson et al. (2003).

2.3 Resultados del modelo de transporte reactivo

Los resultados mostrados a continuación corresponden a los resultados obtenidos después de 1000 años de simulación, cuando el modelo alcanzó condiciones de estado estable. Los índices de saturación de los 6 minerales usados en la simulación varían con la distancia (Figura 7A). En este trabajo se consideró que la composición de un agua está equilibrada con un número específico de minerales si el valor absoluto de sus índices de saturación es menor a 0.05. Este valor cercano a cero es el mismo que Spycher et al. (2014) implementaron en GeoT-iGeoT para seleccionar a los minerales de mejor agrupamiento. Dentro de los

primeros 10 metros del dominio modelado el fluido está subsaturado con respecto a yeso, calcita, muscovita, y paragonita y ligeramente sobresaturado con respecto a caolinita. La disolución de muscovita y paragonita libera K, Na, Al, y SiO₂ a la solución (Figura 7C). La precipitación de caolinita consume Al y SiO₂. La disolución combinada de paragonita y muscovita y la precipitación de caolinita consume H⁺ y neutraliza progresivamente el fluido inyectado. El pH a lo largo de la trayectoria del fluido (Figura 7B) se vuelve estable (cerca del pH 6.5) a 100 m, donde el fluido se acerca al equilibrio con la mayoría de los minerales (Figura 7A). A esta distancia, el fluido aún está ligeramente sobresaturado con respecto a la caolinita (SI = 0.097), y tiende a alcanzar el equilibrio con este mineral hacia 200 m (SI = 0.03). Como la solubilidad de la calcedonia no depende del pH debajo de valores de 8 (Rimstidt and Barnes, 1980; Rimstidt, 1997), la composición del fluido después de 1000 años permanece equilibrada con este mineral a lo largo de todo el dominio modelado.

2.4 Resultados del análisis geotermométrico

Los cálculos geotermométricos con las composiciones de aguas simuladas a 10, 50, 100 y 200 m después de 1000 años de inyección se realizaron utilizando PyGeoT y geotermómetros clásicos (Figuras 8 y 9). Se asumió un escenario donde la concentración de Al es desconocida, lo cual es común en análisis químicos de agua. Por lo tanto, las concentraciones de Al son calculadas por optimización numérica a través de iGeoT. La optimización de Mg no fue realizada para este caso en particular porque no había minerales que contengan Mg involucrados en la simulación de transporte reactivo. Por esta razón, PyGeoT se ejecutó sin minerales de Mg (ilita, clinocloro, dolomita, y montmorillonita-Mg), lo que resulta en una lista de solo 17 minerales de la cual se forman conjuntos de 6 minerales. A 10 m, ninguno de los resultados asociados con los 20 conjuntos de minerales con mejor agrupamiento tiene una dispersión de temperatura (T-spread) menor a 20°C, que es uno de los filtros aplicados a los resultados (paso 6, Figura 4). Por lo tanto, PyGeoT no puede estimar una temperatura a esta distancia. Por el contrario, a 50, 100 y 200 m, las temperaturas estimadas (haciendo referencia a la mediana de los datos y se muestra como “PyGeoT” en la leyenda de la Fig. 8) y sus respectivas desviaciones estándar (“s” en la leyenda de la Fig. 8) son 150 ± 6 °C, 150 ± 7 °C, y 150 ± 6 °C, respectivamente, las cuales coinciden con la temperatura simulada.

Para cada una de las muestras simuladas (50, 100, y 200 m) cuando el cuarzo es seleccionado en lugar de la calcedonia (Fig. 8A-C) (esto solo ocurre una vez dentro de los 20 conjuntos de minerales con mejor agrupamiento), la temperatura estimada es ~25-30°C mayor que la temperatura simulada (150°C). Esto destaca el impacto que tiene la selección correcta del polimorfo de sílice en la estimación de temperatura.

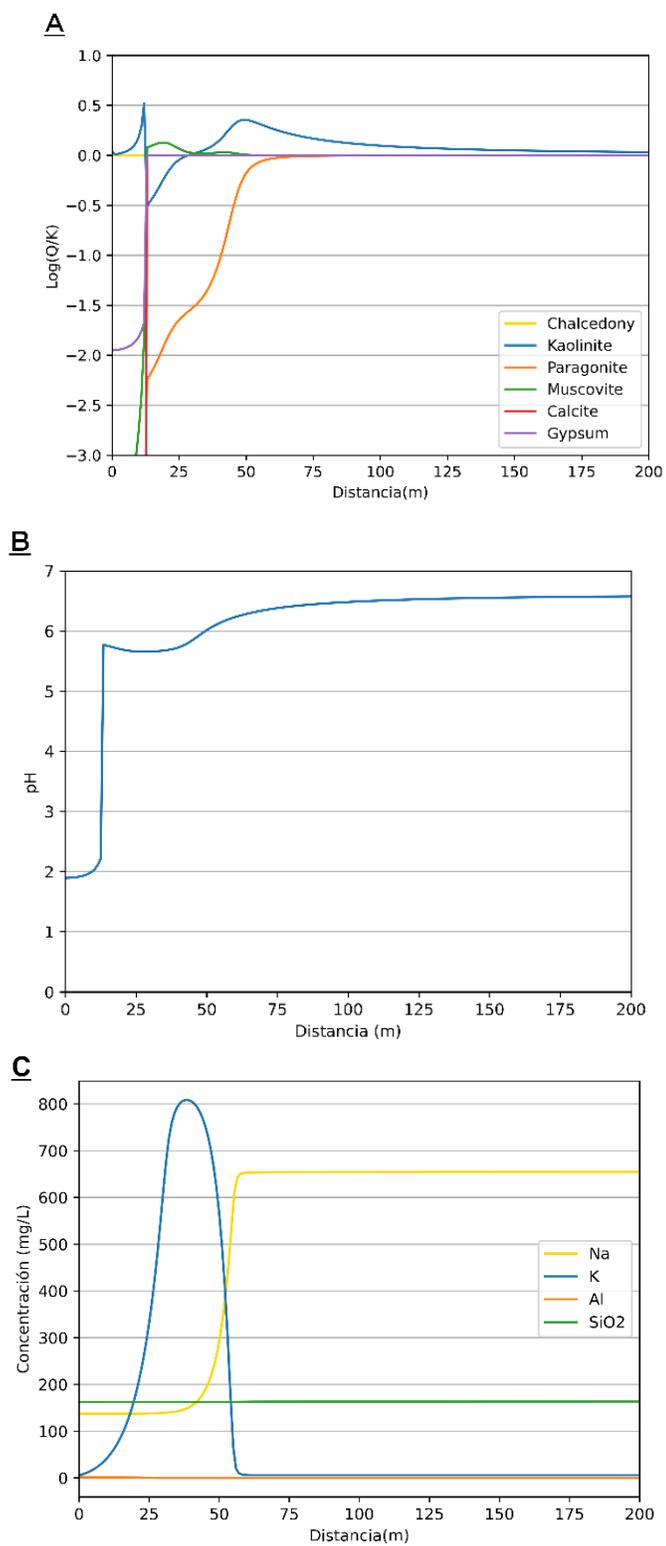


Figura 7. (A) Índices de saturación mineral, (B) pH correspondiente después de 1000 años de simulación de transporte reactivo sobre los 200 metros del dominio modelado, y (C) evolución correspondiente de las concentraciones de Na, K, Al y SiO₂ de la simulación a 1000 años.

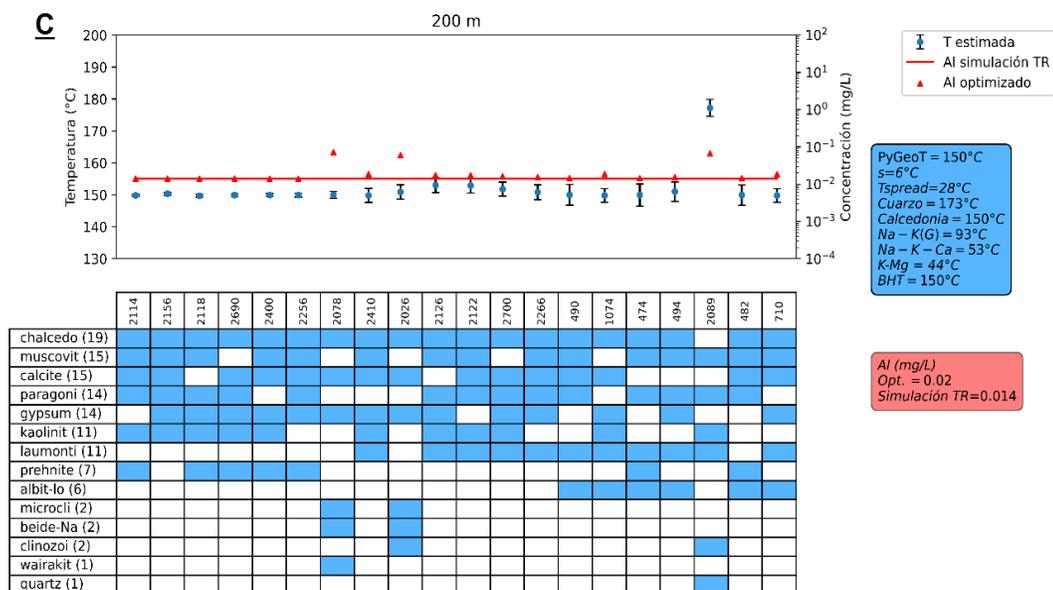


Figura 8. Resultados de PyGeoT para las composiciones de aguas simuladas a (A) 50 m, (B) 100 m, y (C) 200 m. La parte superior de cada figura muestra las temperaturas (puntos azules) estimadas usando los 20 conjuntos de minerales de mejor agrupamiento. Las barras de error corresponden a valores de T-spread calculados por iGeoT para cada conjunto de minerales. Los triángulos rojos representan las concentraciones de Al optimizadas y la línea roja sólida la concentración de Al del modelo TOUGHREACT (TR). La tabla en la parte inferior indica los minerales involucrados en cada conjunto (el número de identificación de cada conjunto de minerales se muestra en la parte superior). El número situado enseguida del nombre del mineral es el número de veces que un mineral es seleccionado entre los 20 mejores conjuntos de minerales (representados por los bloques azules de la cuadrícula). El cuadro azul en la derecha presenta la estimación de temperatura con PyGeoT, la desviación estándar (s), la dispersión de temperatura (T-spread), así como los resultados de los geotermómetros clásicos, y el BHT (la temperatura simulada en este caso). El cuadro rojo reporta la mediana de los valores optimizados (Opt.) y la concentración de Al del modelo TOUGHREACT.

Las variaciones en las concentraciones de Al (Tabla 7) revelan que el proceso de optimización es sensible a los minerales elegidos para la función objetivo. Mientras que el valor de la mediana de las concentraciones optimizadas de Al a 50 m (0.04 mg/L) es diferente de la concentración de Al dada por la simulación de transporte reactivo (0.006 mg/L), a partir de los 100 m, la mediana de las concentraciones optimizadas (0.02 mg/L) es similar a la concentración modelada (0.014 mg/L).

Tabla 5. Concentraciones de Al para el modelo de transporte reactivo. Los valores dentro de la columna 'Modelo' corresponden a los valores de la simulación de transporte reactivo. La columna 'mediana' muestra la mediana de los valores estimados por optimización numérica con iGeoT. La última columna muestra el rango completo de concentraciones que involucran los valores mínimos y máximos optimizados con iGeoT. Las concentraciones están en mg/L.

Aguas simuladas	Modelo	Mediana	Rango de Al ³⁺ optimizado
50 m	0.006	0.04	0.007 a 0.075
100 m	0.014	0.02	0.012 a 0.069
200 m	0.014	0.02	0.013 a 0.072

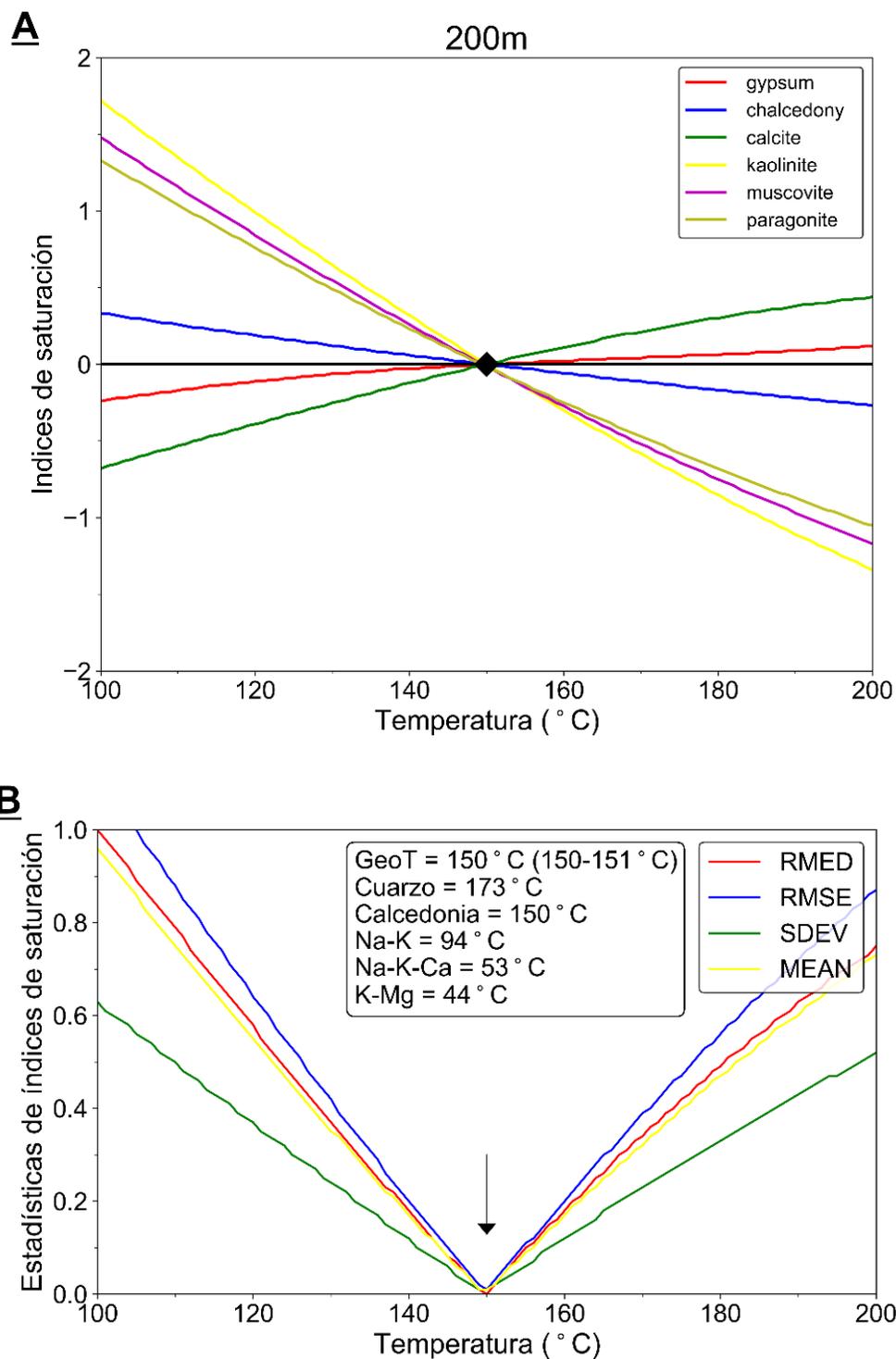


Figura 9. (A) Índices de saturación de minerales ($\log(Q/K)$) y (B) parámetros estadísticos calculados para la composición del agua simulada a 200 m del modelo de transporte reactivo. El conjunto de minerales usado para el cálculo de temperatura es uno de los 20 conjuntos de minerales con mejor agrupamiento seleccionados por PyGeoT (número ID 2154). El intervalo de temperatura asociado con la estimación de GeoT (dentro de los paréntesis) corresponde a la dispersión de temperatura (T-spread), el intervalo de temperatura definido por el estado de saturación (SI = 0) de todos los minerales considerados.

2.5 Discusión

2.5.1 Estimación de temperatura e identificación del polimorfo de sílice

El método desarrollado en PyGeoT es capaz de predecir la temperatura del modelo de transporte reactivo incluso si no todos los minerales han alcanzado el equilibrio con el fluido (a 50 m del modelo). En la simulación, el geotermómetro de sílice (calcedonia) es la mejor opción para estimar la temperatura del reservorio modelado porque la solubilidad de la calcedonia depende en su mayoría de la temperatura (no se ve afectada por pH ácidos) y alcanza el equilibrio más rápido que los aluminosilicatos. Sin embargo, para una correcta aplicación de los geotermómetros de sílice, es requerido tener una aproximación de la temperatura del reservorio, con el fin de escoger el polimorfo de sílice correcto (calcedonia o cuarzo). Además, incluso con una aproximación de la temperatura del reservorio, la elección del geotermómetro de sílice puede ser incierta. En contraste, utilizando el modelo de transporte reactivo, se demostró que el método de geotermometría multicomponente implementado en iGeoT usando el método de selección de minerales de PyGeoT, es capaz de identificar automáticamente los minerales equilibrados con el fluido incluyendo el polimorfo de sílice correcto, dependiendo del grado de equilibrio. Esto es una ventaja clara comparado con los geotermómetros de sílice clásicos.

El método implementado en PyGeoT fuerza la rutina de optimización (implementada por iGeoT) para siempre seleccionar al menos uno de los dos polimorfos de sílice, calcedonia o cuarzo, en cada uno de los diferentes conjuntos de minerales. Al aplicar esta condición, el proceso de optimización (usado en iGeoT) calcula concentraciones de Al y Mg (dentro del rango definido por el usuario) que permiten que el índice de saturación de los minerales seleccionados que contienen Al y Mg sea el más cercano a cero (equilibrio) a la temperatura dictada por el polimorfo de sílice.

Los criterios utilizados para elegir entre los conjuntos de minerales con mejor agrupamiento están basados en la dispersión de temperatura mínima (T-spread) dentro de los minerales de cada conjunto, y el valor mínimo del parámetro estadístico RMED/nmin. Estos criterios son la clave para seleccionar el polimorfo de sílice apropiado. En una fase inicial de este trabajo se consideró sílice amorfa como parte de la lista de minerales (ver sección 2.2.1) que utiliza PyGeoT. Sin embargo, este mineral nunca era seleccionado dentro de los 20 conjuntos de minerales con mejor agrupamiento, por lo que se decidió removerlo de la lista y así disminuir el número de combinaciones de minerales.

2.5.2 Selección automática de minerales versus el conjunto de minerales simulado

La capacidad de PyGeoT para identificar los minerales involucrados en el modelo de transporte reactivo fue probada. Los minerales utilizados en el modelo de transporte reactivo son calcedonia, calcita, yeso, caolinita, paragonita y muscovita. Con la composición del fluido calculada a 50 m dentro del modelo, PyGeoT puede identificar tres de los seis minerales involucrados en la simulación teórica (Figura 8A). Estos tres minerales (calcedonia, yeso y calcita), tienen constantes de velocidad de reacción más altas que los otros minerales involucrados en la simulación y, por lo tanto, alcanzan rápidamente el equilibrio dentro del acuífero simulado. A pesar de que estos resultados son para un caso ideal, demuestran la capacidad de PyGeoT para estimar la temperatura correcta incluso cuando el fluido solo está equilibrado con algunos minerales, es decir, “parcialmente equilibrado”, al seleccionar repetidamente estos minerales de “reacción rápida” dentro de los 20 conjuntos de minerales de mejor agrupamiento. El término “equilibrio parcial” se refiere al hecho de que al menos la mitad de los minerales involucrados en el modelo están en equilibrio con el fluido. A medida que el fluido se acerca al equilibrio completo (100 m), PyGeoT selecciona 5 de los 6 minerales involucrados en la reacción entre los minerales más seleccionados (Figura 8B). Cuando el fluido está completamente equilibrado (200 m), los minerales más seleccionados son los 6 minerales utilizados en la simulación de transporte reactivo (Figura 8C). La Figura 9 muestra las curvas de los índices de saturación de los minerales simulados considerando la composición del agua a 200 m del modelo.

A lo largo del capítulo 2 se describió el trabajo realizado para desarrollar el script PyGeoT y se puso a prueba su eficacia para estimar la temperatura de reservorios geotérmicos utilizando un modelo de transporte reactivo. Se demostró que PyGeoT tiene la habilidad de seleccionar los minerales involucrados en el modelo de transporte reactivo, en específico el polimorfo de SiO_2 que controla la sílice disuelta. También se comprobó que el script es capaz de estimar la temperatura del reservorio incluso cuando solo 3 de los 6 minerales involucrados en la simulación están en equilibrio con el fluido geotérmico. El hecho de que el script tenga la capacidad de seleccionar los minerales involucrados en el modelo de transporte reactivo resulta prometedor para sitios donde se desconoce la mineralogía del reservorio. La capacidad de optimización de parámetros de iGeoT en conjunto con la selección automatizada de minerales de PyGeoT (a través de parámetros estadísticos adecuados (RMED, RMED/nmin)) resulta en estimaciones de temperatura apropiadas. Por otro lado, utilizando el modelo de transporte reactivo, se demostró que el script también tiene limitaciones. Al utilizar la composición de agua simulada a 10 m PyGeoT no fue capaz de estimar una temperatura. Esto sucede porque a esta distancia no hay equilibrio entre los minerales y el fluido geotérmico. Por lo tanto, es necesario que el fluido tenga al menos equilibrio con algunos minerales del sistema (equilibrio parcial). Los resultados anteriores se obtuvieron utilizando un sistema

controlado, es decir, todas las condiciones, minerales y características del modelo son asignadas y conocidas por el usuario. De modo que, en el siguiente capítulo, el script se pone a prueba con composiciones químicas de aguas reales. Algunas de estas muestras pertenecen a sistemas geotérmicos de E.U.A. ubicados en la provincia del Basin and Range y se cuenta con temperaturas medidas en el fondo del pozo, así como la mineralogía del reservorio para algunos sitios. En cuanto al resto de las muestras, se compiló una base de datos con aguas de pozos geotérmicos en todo E.U.A., no solo en la provincia del Basin and Range, de las cuales se reporta la temperatura medida en el fondo del pozo y su composición química.

Capítulo 3. Aplicación de PyGeoT a sistemas geotérmicos del Basin and Range y a una base de datos geoquímicos

3.1 Introducción

Uno de los principales desafíos a los que se enfrentan los usuarios del método de geotermometría multicomponente es seleccionar los minerales que usarán para los cálculos de estimación de temperatura. En este trabajo de tesis se ha desarrollado un script llamado PyGeoT que incorpora la aplicación de la geotermometría multicomponente con la optimización de parámetros a través de iGeoT y a su vez, la automatización de la selección de minerales para realizar estimaciones de temperatura. Esto permite que los usuarios puedan realizar análisis de sensibilidad en cuanto a las temperaturas estimadas con distintos conjuntos de minerales.

En una primera etapa, PyGeoT fue aplicado a composiciones químicas sintéticas de aguas simuladas con condiciones de temperatura y mineralogía específicas. Aun cuando los resultados han sido favorables, es necesario comprobar la eficacia de PyGeoT con composiciones de aguas de sistemas geotérmicos reales. Por lo que, para evaluar los límites de la geotermometría de solutos en sistemas de baja-mediana temperatura así como la efectividad del proceso de selección del conjunto de minerales (PyGeoT), se seleccionaron cinco sitios geotérmicos de la provincia del Basin and Range ubicada al oeste de los Estados Unidos con temperaturas del reservorio desde 98°C hasta 171°C.

La selección de los sitios incluye Hawthorne, Nevada; Raft River, Idaho; Bradys Hot Springs, Nevada; Paisley, Oregon; y Neal Hot Springs, Oregon (Figura 10). Las temperaturas de fondo de pozo (BHT, por sus siglas en inglés) así como las composiciones de agua correspondientes, están disponibles para todos los sitios. Tres de estos sitios fueron seleccionados porque anteriormente se les aplicó geotermometría multicomponente (Hawthorne por Ayling y Hinz, 2020; Raft River y Neal Hot Springs por Neupane et al., 2015). Esto facilita la comparación con la metodología desarrollada en este estudio. Los estudios previos de estos sitios usan listas fijas de minerales reportados en análisis XRD o se basan en la litología general del área, y por lo tanto, no evaluaron la sensibilidad de las temperaturas calculadas al conjunto de minerales utilizado.

Para evaluar la metodología desarrollada con PyGeoT con un número mayor de muestras de agua, se procesó una base de datos con composiciones químicas de aguas de pozos geotérmicos muestreados alrededor de los Estados Unidos de América, denominada Argonne Geothermal Geochemical Database (<https://gdr.openei.org/submissions/202>. Fecha de consulta: 18 de julio de 2019). Esta base de datos proviene de una compilación más grande de datos geoquímicos de potenciales fuentes geotérmicas desarrollada por Clark et al. (2010). Todas las muestras usadas en este trabajo derivan de pozos con temperaturas de fondo de pozo menores a 200°C. Se revisó que cada análisis de agua tenga un error de balance de cargas dentro de $\pm 10\%$, pH medido, y concentraciones reportadas de Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} y SiO_2 . Por el contrario, las concentraciones de Al están ausentes para la mayoría de las muestras de la base de datos. Para esto, iGeoT es usado para optimizar la concentración de Al así como de Mg.

Finalmente, como no se toma en cuenta la pérdida de SiO_2 por precipitación o por enriquecimiento de SiO_2 a través de pérdida de vapor, solo se toman en cuenta análisis de agua para los que el geotermómetro de cuarzo o calcedonia estima la temperatura del fondo de pozo dentro de un rango de $\pm 20^\circ\text{C}$. Esto asegura que se está trabajando solo con composiciones de agua para los cuales el contenido de SiO_2 está en equilibrio o cerca de el con calcedonia o cuarzo a la temperatura del fondo del pozo. El número de muestras de agua de la base de datos que cumple con estas condiciones es 80 y las composiciones químicas de estas aguas se muestran en el Anexo A.

En este capítulo se presentan las composiciones químicas y características de las aguas seleccionadas para la aplicación de PyGeoT, así como los resultados de temperatura obtenidos. Diversos análisis de sensibilidad fueron realizados utilizando las composiciones químicas de las aguas presentadas en este capítulo. Entre estos análisis de sensibilidad se encuentra una comparación entre los métodos principales para determinar la concentración de elementos traza como Al y Mg (Fix-Al y optimización numérica, descritos en la sección 2.2.2.1 y 2.2.2.2).

Se presenta también una comparación entre los resultados obtenidos utilizando una base de datos termodinámicos llamada THERMODDEM (Blanc et al., 2012). Las variaciones en la composición química de algunos minerales como esmectitas y plagioclasas también fue evaluada y los resultados son presentados a lo largo de este capítulo. Finalmente, se discuten las temperaturas obtenidas con PyGeoT y se comparan con los resultados de geotermómetros clásicos. Los sitios geotérmicos que cuentan con mineralogía observada sirvieron para evaluar la capacidad de PyGeoT para identificar los minerales de alteración de un sitio en específico.



Figura 10. Mapa de relieve que muestra la ubicación de los sitios geotérmicos del Basin and Range utilizados en este estudio.

3.2 Materiales y métodos

3.2.1 Composición química de aguas geotérmicas del Basin and Range

Se seleccionaron dos muestras de cada uno de los sitios mencionados previamente, con la excepción de Neal Hot Springs, para el cual un tercer análisis fue considerado para discutir la sensibilidad a la concentración de SiO_2 y la calidad de los análisis químicos. Solo se consideraron muestras de agua de pozos para evitar tratar con composiciones químicas mezcladas o diluidas, dado que la tubería del pozo impide la mezcla de fluidos geotérmicos profundos con acuíferos superficiales. La pérdida de SiO_2 a través de 'scaling' (precipitación) y el enriquecimiento de SiO_2 a través de ebullición dentro del pozo no fueron tomados en cuenta. El 'scaling' silíceo no es común en sistemas geotérmicos de baja temperatura (Kristmannsdóttir, 1989; Gunnarsson y Arnórsson, 2005), y hasta donde se sabe, no hay estudios de geotermometría que tomen en cuenta la pérdida de SiO_2 en el agua muestreada de pozos de baja-mediana temperatura. La pérdida de vapor por ebullición y, por lo tanto, enriquecimiento de SiO_2 no es significativa en los sistemas de baja-mediana temperatura. Asumiendo un proceso ideal de ebullición isoentálpica, la pérdida de vapor solo alcanza el 9% si un agua con una temperatura inicial de 150°C hierve a 100°C (Nicholson, 1993). Este porcentaje no es significativo y por lo tanto, este proceso no fue considerado para las muestras de agua utilizadas en este trabajo.

Los datos de la química del agua de los pozos utilizados en este estudio se muestran en la Tabla 6. Los análisis de los fluidos seleccionados tienen un error de balance de cargas dentro de $\pm 10\%$.

3.2.2 Análisis de sensibilidad

3.2.2.1 Composición de esmectitas y soluciones sólidas de plagioclasas

Las esmectitas utilizadas en secciones anteriores para los cálculos de temperatura son dos: montmorillonita-Mg y beidellita-Na. La selección de estos dos minerales fue basada en la revisión de múltiples artículos donde los autores reportan el uso de montmorillonita-Mg (Siler et al., 2017; Tarán et al., 2017; Munoz-Saez et al., 2018; entre otros) y beidellita-Na (King et al., 2016; Neupane et al., 2017; Barcelona et al., 2019) para sus estimaciones geotermométricas y modelado geoquímico. Sin embargo, la composición de las esmectitas puede variar ampliamente entre un sitio y otro e incluso si la mineralogía de un determinado sitio es observada, la composición específica de las esmectitas es raramente identificada.

Con la finalidad de investigar el efecto que tienen las variaciones en la composición química de las esmectitas, se realizó una prueba. La montmorillonita-Mg fue cambiada por montmorillonita-K en la lista de minerales y la beidellita-Na fue cambiada por beidellita-Ca. Estas esmectitas (montmorillonita-K y beidellita-Ca) fueron seleccionadas porque también han sido reportadas en diversos trabajos (Wannamaker et al., 2015; King et al., 2016; Munoz-Saez et al., 2018; entre otros). Una situación similar se presenta con las soluciones sólidas de las plagioclasas. A temperaturas menores de 300°C, las plagioclasas muestran soluciones sólidas limitadas que consisten en albita-baja y anortita (Cioni y Marini, 2020). De acuerdo con Helgeson et al. (1978), el nombre albita-baja (low-albite en inglés) se refiere a la fase completamente ordenada de este mineral. Además, albita-baja es utilizado para referirse a la fase de baja temperatura (albita hidrotermal), en lugar de la fase de alta temperatura (albita magmática) (Ferguson et al., 1958). En la lista de minerales para ejecutar PyGeoT solamente se considera a albita-baja. Por lo tanto, para efectos de análisis de sensibilidad de las estimaciones de temperatura, se sustituyó albita-baja por diferentes plagioclasas: oligoclasa, andesina, labradorita, bitownita y anortita. Los resultados se muestran en la sección 3.3.3.2. PyGeoT fue ejecutado con dos muestras del sistema Basin and Range (HWAAD-2A de Hawthorne, NV y B-8 de Bradys Hot Springs, NV) considerando los escenarios mencionados anteriormente.

Tabla 6. Composición química de las aguas seleccionadas para aplicarles geotermometría. Todas las concentraciones están en mg/L. Las temperaturas de fondo de pozo (BHT) y la profundidad también se reportan cuando están disponibles; b.d.l. significa “debajo del límite de detección”.

Muestra	Sitio	Temperatura de muestreo (°C)	BHT (°C)	Profundidad (m)	pH	SiO ₂	Na	K	Ca	Mg	Cl	SO ₄	HCO ₃
HWAAD-2A ^a	Hawthorne, NV	-	115	1500	7.05	70.4	1489	36	60.4	1.83	1982	458	79.6
ECPT11 ^a	Hawthorne, NV	-	98.4	1200	8.40	80	265	14.3	34.5	0.04	78.6	500	55.4
RRG1 ^b	Raft River, ID	-	137.4	1521	7.20	132	670	83.2	56.2	0.11	1181	62.1	40
RRGE-3 ^c	Raft River, ID	-	149	1789	6.90	158	1194	105	224	0.50	2260	60	44
B-8 ^d	Bradys Hot Springs, NV	132	171	1057	8.55 ^e	200	980	47	46	0.50	1470	314	57.6
DH-15 ^d	Bradys Hot Springs, NV	117	-	18	8.50	170	720	53	20	0.20	930	170	66
SVE-1 ^f	Paisley, OR	-	115	414	8.50	142	311	10.9	29.5	b.d.l.	232	391	76.8
Colahan Hot Well ^f	Paisley, OR	-	111	300 ^g	8.29	148	314	10.9	27.1	0.138	221	368	95.9
NHS-2 ^h	Neal Hot Springs, OR	-	141	979 ^j	6.77	155	177	13	7	0.04	125	79	189
NHS-8 ^h	Neal Hot Springs, OR	-	140	1098 ⁱ	6.73	155	183	12	6	0.12	124	78	196
Neal PW-1 ^j	Neal Hot Springs, OR	65	141 ⁱ	703 ⁱ	7.19	203	196	15.3	7.89	0.045	120	99	209

^a Ayling y Hinz (2020)

^b Ayling y Moore (2013)

^c Dolenc et al. (1981)

^d Welch y Preissler (1986), el pozo B-8 también es nombrado como “M-8; Benoit et al. (1982). Nótese que DH-15 es un pozo superficial de gradiente de

temperatura, y la temperatura medida no corresponde a la temperatura actual del reservorio de Bradys Hot Springs.

^e Medido en el laboratorio

^f Makovsky (2013)

^g Roy Mink, comunicación personal (2021)

^h Simmons (2019)

ⁱ U.S. Geothermal Inc (2008); OpenEI (2015)

^j Neupane et al. (2015), este pozo es el NHS-1

3.2.2.2 Bases de datos termodinámicos

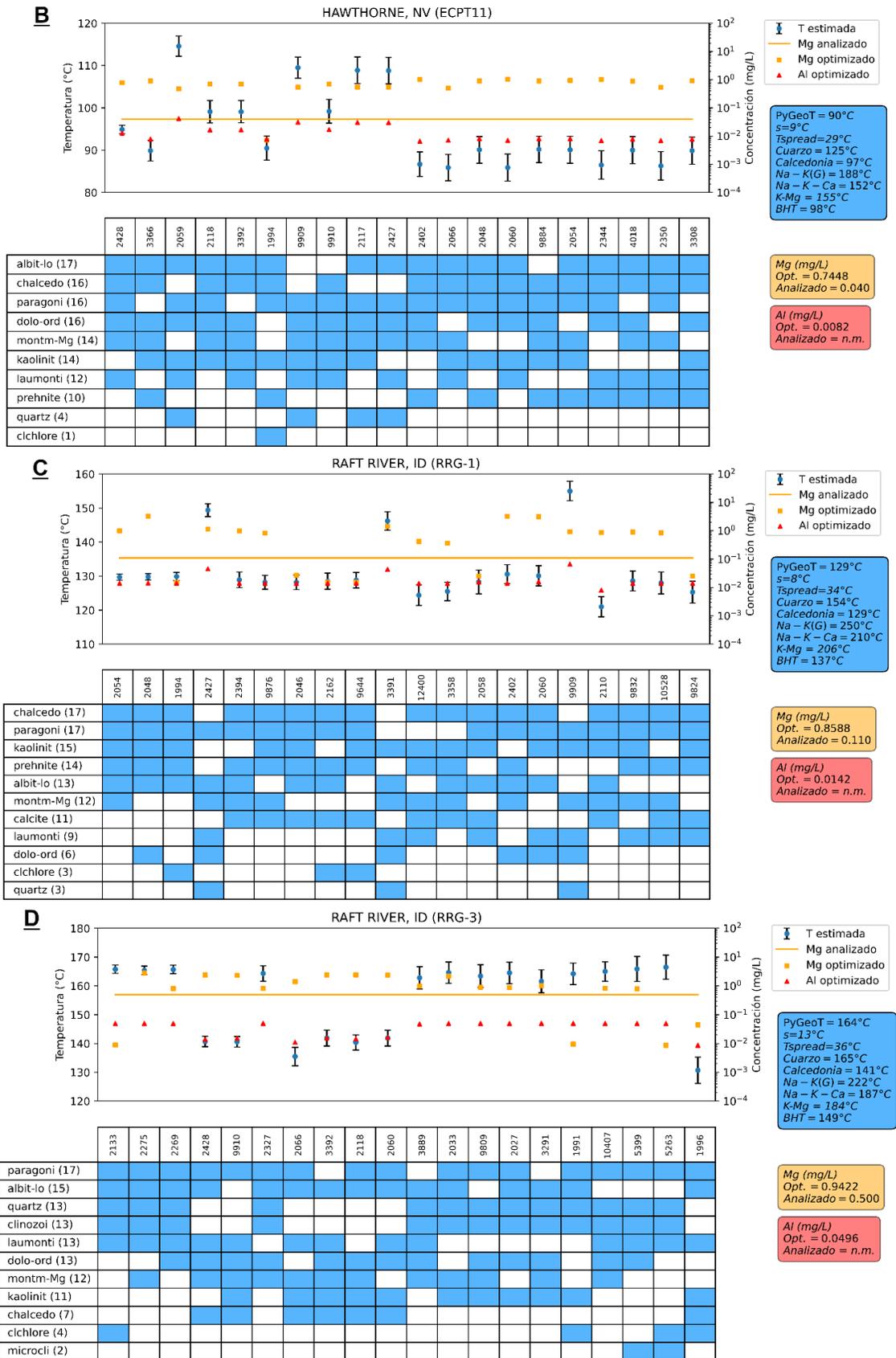
Existen diversos códigos y softwares como GeoT/iGeoT (Spycher et al., 2014), TOUGHREACT (Xu et al., 2014), PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999), Geochemist's Workbench (Bethke, 1995), entre otros, que sirven para realizar modelado geoquímico y análisis geotermométricos. Estos códigos y softwares han sido ampliamente utilizados en las últimas décadas para estudiar y caracterizar sistemas geotérmicos. Para su funcionamiento, requieren bases de datos que contienen datos termodinámicos de minerales, gases y especies acuosas. Las diferencias principales entre una base de datos y otra radica en el orden, grado, cristalinidad y composición de los minerales considerados en cada base de datos (Blasco et al., 2017). Estas diferencias pueden tener un impacto en el cálculo de temperatura realizado por el código y software.

Como se mencionó anteriormente, los cálculos realizados en este trabajo han sido utilizando la base de datos termodinámicos SOLTHERM (Reed y Palandri, 2006). Esta base de datos incorpora datos de minerales principalmente de Holland y Powell (1998), y datos de especies acuosas principalmente de Johnson et al. (1992). Esta base de datos se desarrolló específicamente para sistemas de alta temperatura, sin embargo, ha sido probada con numerosos tipos de sistemas geotérmicos de diferentes regímenes de temperatura (Peiffer et al., 2014; King et al., 2016; Xu et al., 2016; Neupane et al., 2017; Olgúin-Martínez et al., 2022; entre muchos otros). Con el objetivo de realizar una comparación en los resultados de temperatura y selección de minerales a través de PyGeoT, se utilizó una base de datos termodinámicos distinta para dos muestras del Basin and Range (HWAAD-2A de Hawthorne y B-8 de Bradys Hot Springs). La base de datos utilizada es llamada THERMODDEM (Blanc et al., 2012) y fue creada por el Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM). Esta base de datos termodinámicos fue diseñada para modelado geoquímico de estudios ambientales que se enfocan en procesos de interacción agua-roca a baja temperatura, específicamente en sistemas químicos que involucran materiales de desecho. Los resultados se muestran en la sección 3.3.3.3.

3.3 Resultados

3.3.1 Aguas geotérmicas del Basin and Range

La eficacia de PyGeoT para calcular automáticamente la temperatura de equilibrio sin conocimiento de la alteración mineralógica o del régimen térmico es probada con muestras de agua de la provincia del Basin



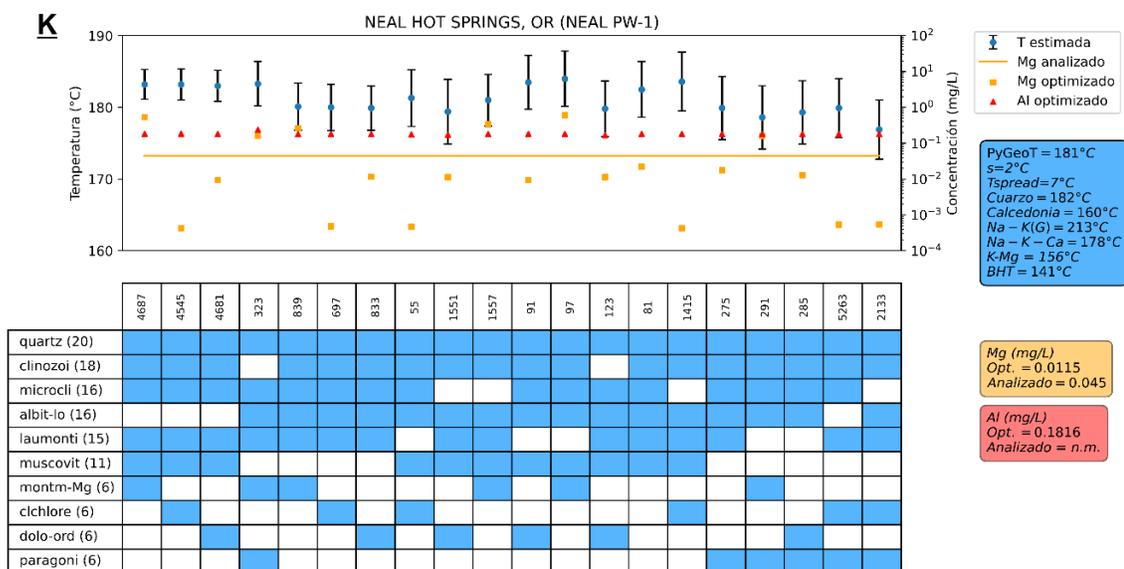


Figura 11. Resultados de PyGeoT para las muestras de agua del Basin and Range: (A) Hawthorne, NV (HWAAD-2A), (B) Hawthorne, NV (ECPT11), (C) Raft River, ID (RRG-1), (D) Raft River, ID (RRG-3), (E) Bradys Hot Springs, NV (B-8), (F) Bradys Hot Springs, NV (DH-15), (G) Paisley, OR (SVE-1), (H) Paisley, OR (Colahan Hot Well), (I) Neal Hot Springs, OR (NHS-2), (J) Neal Hot Springs, OR (NHS-8), and (K) Neal Hot Springs, OR (Neal PW-1). La parte superior de cada figura muestra las temperaturas (puntos azules) estimadas usando los 20 conjuntos de minerales de mejor agrupamiento. Las barras de error corresponden a valores de T-spread calculados por iGeoT para cada conjunto de minerales. Los triángulos rojos representan las concentraciones de Al optimizadas, los cuadros naranjas representan las concentraciones optimizadas de Mg, la línea sólida roja representa la concentración analizada de Al, y la línea sólida naranja representa la concentración analizada de Mg. La línea punteada naranja en la Figura G representa el límite de detección del Mg. La tabla en la parte inferior indica los minerales involucrados en cada conjunto (el número de identificación de cada conjunto de minerales se muestra en la parte superior). El número situado enseguida del nombre del mineral es el número de veces que un mineral es seleccionado entre los 20 mejores conjuntos de minerales (representados por los bloques azules de la cuadrícula). El cuadro azul en la derecha presenta la estimación de temperatura con PyGeoT, la desviación estándar (s), la dispersión de temperatura (T-spread), así como los resultados de los geotermómetros clásicos, y el BHT. El cuadro naranja y el triángulo rojo reportan la mediana de los valores optimizados (Opt.) de Mg y Al, respectivamente, así como la concentración analizada de Mg y Al cuando está disponible. n.m. significa no medido. b.d.l. significa debajo del límite de detección.

Las concentraciones optimizadas de Al y Mg se reportan en la Tabla 7 en rangos que involucran los valores optimizados mínimos y máximos para los 20 conjuntos de minerales con los mejores parámetros estadísticos.

La concentración de Al solo ha sido reportada para 2 muestras de agua de Neal Hot Springs (NHS-2 y NHS-8); ambos tenían concentraciones medidas de 0.071 mg/kg (Simmons, 2019). En contraste, las concentraciones de Mg están disponibles para todos los sitios, aunque en el caso de Paisley se reportó por debajo del límite de detección (<0.5 mg/L; Makovsky, 2013). En la subsección 3.3.3.1 se presenta una comparación con el método “Fix-Al” usando muestras de agua de Hawthorne y Raft River.

Tabla 7. Temperatura medida en el fondo del pozo (BHT) y temperaturas del reservorio estimadas (°C) usando geotermómetros clásicos y PyGeoT. La columna T_{sidev} se refiere a la desviación estándar de las temperaturas estimadas con PyGeoT. Los valores de los parámetros estimados por optimización numérica (concentraciones de Al y Mg) también se muestran (concentraciones en mg/L). En la última columna se muestran otras estimaciones de temperatura con el método de geotermometría multicomponente publicadas por otros autores. ^a Ayling y Hinz (2020), ^b Neupane et al. (2015). Para aplicar el geotermómetro de K-Mg a las muestras se utilizó la concentración de Mg medida por los distintos autores.

Sitio	BHT (°C)	Profundidad del BHT (m)	T_{cuarzo}	$T_{calciclina}$	T_{Na-K} (°C)	$T_{Na-K-Ca}$	T_{K-Mg}	PyGeoT		Rango de Al^{3+} optimizado	Rango de Mg^{2+} optimizado	Valor de Al^{3+} medido	Valor de Mg^{2+} medido	Temperaturas estimadas por otros autores
								T_{PyGeoT}	T_{sidev}					
Hawthorne (HWAAD-2A)	115	1500	119	90	140	137	122	110	5	0.0021 – 0.052	0.047 – 39.62	-	1.83	117 ± 13 ^a
Hawthorne (ECPT11)	98	1200	125	97	188	152	155	90	9	0.0069 – 0.041	0.0071 – 1.01	-	0.04	120 ± 6 ^b
Raft River (RRG-1)	137	1521	154	129	250	210	206	129	8	0.0080 – 0.066	0.015–3.33	-	0.11	135 ± 4 ^b
Raft River (RRGE-3)	149	1789	165	141	222	187	184	164	13	0.0086 – 0.049	0.0081 – 2.79	-	0.50	-
Bradys Hot Springs (B-8)	171	1057	181	159	180	166	153	176	3	0.063 – 0.17	0.00039 – 34.25	-	0.50	-
Bradys Hot Springs (DH-15)	-	-	170	146	209	190	175	165	10	0.075 – 0.12	0.0003 – 8.95	-	0.20	-
Paisley (SVE-1)	115	414	158	133	160	136	-	150	8	0.021–0.10	0.0008 – 1.83	-	b.d.l.	-
Paisley (Colahan Hot Well)	111	300	161	137	160	136	125	154	8	0.023 – 0.105	0.0010 – 2.44	-	0.138	-
Neal Hot Springs (NHS-2)	141	979	164	140	209	174	154	142	9	0.011 – 0.16	0.0037 – 1.90	0.071	0.04	-
Neal Hot Springs (NHS-8)	140	1090	164	140	201	170	131	147	10	0.01 – 0.21	0.002 – 1.60	0.071	0.12	-
Neal Hot Springs (Neal PW-1)	141	703	182	160	213	178	156	181	2	0.17 – 0.23	0.0004 – 0.605	-	0.045	157 ± 4 ^b

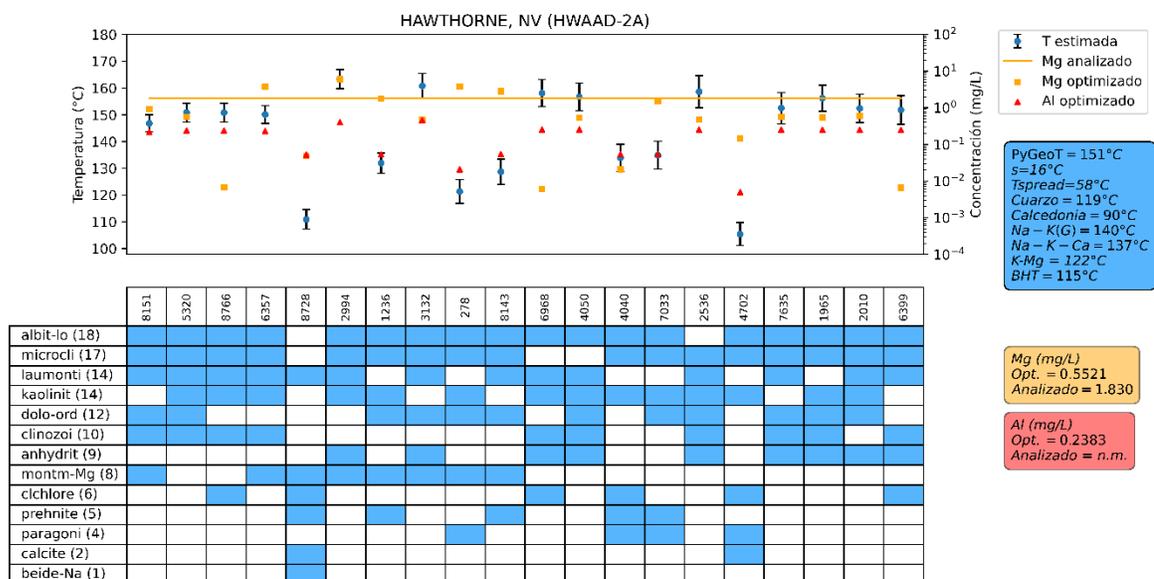


Figura 12. Resultados de PyGeoT para la muestra de aguadel pozo HWAAD-2A de Hawthorne usando conjuntos de minerales sin ningun polimorfo de SiO₂.

3.3.2 Base de datos “Argonne Geothermal Geochemical Database”

Los resultados del análisis geotermométrico de la base de datos geotérmicos con 80 composiciones químicas de aguas están divididos en diversas categorías de acuerdo con la temperatura del fondo del pozo (80-120°C, 120-160°C, y 160-200°C), composiciones químicas (aguas bicarbonatadas, aguas cloruradas, y aguas sulfatadas), y sólidos totales disueltos (bajo-STD: <1000 mg/L, alto-STD >1000 mg/L). La distribución de las aguas dentro de las categorías no es uniforme. La base de datos tiene una mayor cantidad (58 aguas) de muestras de baja temperatura (80-120°C) que muestras con temperatura media (22 aguas).

Lo mismo ocurre con las categorías de composiciones químicas; las aguas bicarbonatadas son más abundantes (44 aguas). Concerniente a las categorías de STD, se cuenta con casi la misma cantidad de aguas en ambas categorías (bajo y alto STD; 41 y 39 aguas, respectivamente). La Tabla 8 resume los porcentajes de temperaturas acertadas (dentro de ±20°C de la temperatura del fondo de pozo) por PyGeoT, y los geotermómetros clásicos utilizados en este trabajo: SiO₂ (cuarzo y calcedonia), Na-K (Giggenbach, 1988), Na-K-Ca, y K-Mg para las 80 aguas.

Tabla 8. Porcentajes de aguas cuya incertidumbre de estimación de temperatura se encuentra en un rango de $\pm 20^\circ\text{C}$. Todos los resultados están en porcentaje (%), excepto el número de aguas por categoría.

	Temperatura			Composición			Sólidos totales disueltos (STD)	
	80-120°C	120-160°C	160-200°C	HCO ₃	Cl	SO ₄	<1000 mg/L	>1000 mg/L
PyGeoT	47	50	67	57	42	30	51	46
Calcedonia	57	40	67	50	62	60	44	69
Cuarzo	55	70	75	70	54	40	71	51
Na-K (G)	0	10	33	5	4	20	0	13
Na-K-Ca	10	20	42	14	12	30	17	15
K-Mg	13	10	35	17	16	20	9	17
Número de aguas por categoría	58	10	12	44	26	10	41	39

Dentro de las categorías de temperatura, PyGeoT tiene porcentajes de estimaciones correctas de temperatura que varían desde 47 a 67% (de 27 a 5 muestras de agua), mientras que las estimaciones del geotermómetro de calcedonia varían de 40 a 67% (de 33 a 4 muestras de agua) y el cuarzo de 55 a 75% (de 32 a 7 muestras de agua). El geotermómetro de Na-K de Giggenbach (1988) alcanza un porcentaje de 33% (4 muestras de agua) en la categoría de temperatura más alta (160-200°C), mientras que en la más baja (80-120°C) su eficiencia es de 0%. Los geotermómetros de Na-K-Ca y K-Mg tienen resultados similares, alcanzando el porcentaje más alto en la categoría de temperatura más alta (42% y 35%, respectivamente, es decir, 5 y 4 muestras de agua).

En cuanto a las categorías de composición, PyGeoT hace un mejor trabajo con las aguas ricas en bicarbonato, estimando de manera correcta las temperaturas un 57% de las veces (25 muestras de agua). Lo mismo ocurre con el geotermómetro de cuarzo con un rendimiento del 70% (30 muestras de agua). El geotermómetro de calcedonia trabaja mejor con las aguas ricas en Cl, mientras que los geotermómetros de Na-K, Na-K-Ca, y K-Mg alcanzan el porcentaje más alto con las aguas ricas en sulfato.

Concerniente a las categorías de STD, PyGeoT tiene un porcentaje más alto de temperaturas estimadas correctamente con los fluidos bajo-STD (51%, 21 muestras de agua). El geotermómetro de calcedonia tiene un mejor rendimiento con las aguas alto-STD (69%, 27 muestras de agua), el geotermómetro de cuarzo con las aguas bajo-STD (71%, 29 muestras de agua), y el geotermómetro de Na-K con las aguas alto-STD (13%, 5 muestras de agua).

Los resultados anteriores sirven para advertir sobre las limitaciones de la geotermometría de solutos en general, ya sea del tipo clásico o multicomponente. El análisis de las 80 composiciones de aguas de la base de datos geotérmica revela que PyGeoT provee estimaciones de temperatura similares a las de los geotermómetros de cuarzo y calcedonia, con porcentajes de estimaciones correctas de temperatura de 47% (27 muestras de agua), 50% (5 muestras de agua), y 67% (8 muestras de agua) para los rangos de temperatura 80-120°C, 120-160°C, y 160-200°C, respectivamente. Considerando que la base de datos toma en cuenta solamente muestras de agua para las que los geotermómetros de cuarzo o calcedonia coinciden con la temperatura de fondo de pozo dentro de $\pm 20^\circ\text{C}$, se esperaba que el método PyGeoT tuviera un mayor porcentaje de estimaciones correctas de temperatura.

En general, de la totalidad de 80 aguas, PyGeoT estima apropiadamente la temperatura del 49% de ellas. En cuanto al 51% de aguas que no entran dentro del rango de temperatura de $\pm 20^\circ\text{C}$ de diferencia con la temperatura medida, solo la mitad de estas tiene entre $\pm 10^\circ\text{C}$ de diferencia extra, es decir, tienen una diferencia de temperatura dentro de $\pm 30^\circ\text{C}$ (Tabla 9). Para la mitad restante se tienen estimaciones de temperatura con diferencias entre 30 y 40°C comparadas con la temperatura medida, y una sola estimación de temperatura con diferencia de hasta 66°C. Estos errores son menores que los obtenidos al comparar las estimaciones de temperatura resultantes con el geotermómetro de Na-K, que llegan a tener diferencias con la temperatura medida de hasta 356°C. Finalmente, es importante mencionar que el desempeño de los geotermómetros de Na-K, Na-K-Ca, y K-Mg es pobre en condiciones de temperatura baja-mediana con porcentajes de estimaciones correctas de temperatura que varían entre 0 y 20% en el rango de 80-160°C.

Tabla 9. Porcentajes de aguas cuya incertidumbre de estimación de temperatura se encuentra en un rango de $\pm 30^\circ\text{C}$. Todos los resultados están en porcentaje (%), excepto el número de aguas por categoría.

	Temperatura		
	80-120°C	120-160°C	160-200°C
PyGeoT	64	90	100
Calcedonia	70	60	75
Cuarzo	65	100	100
Na-K (G)	0	20	42
Na-K-Ca	21	20	67
K-Mg	18	20	45
Número de aguas por categoría	58	10	12

3.3.3 Análisis de sensibilidad

3.3.3.1 Comparación entre optimización numérica y el método Fix-Al

Otro método para calcular la concentración de Al disuelto es llamado Fix-Al y fue propuesto por Pang y Reed (1998). Para aplicarlo en este trabajo y comparar sus resultados con los de la optimización numérica de Al, se utilizó el método 'blind search' (descrito en la sección 2), lo que significa que GeoT-iGeoT es ejecutado con la lista de 21 minerales, de la cual el programa selecciona los 6 minerales con mejor agrupamiento. El software automáticamente selecciona los minerales que tienen los mejores parámetros estadísticos a la temperatura estimada (revisar la sección 2.2.2 para más detalles del método). En la Figura 13 se muestran los resultados obtenidos con el método Fix-Al aplicado en las muestras de agua de Hawthorne y Raft River, usando albita para fijar la concentración de Al. Este mineral fue escogido porque es uno de los aluminosilicatos más seleccionados por PyGeoT (Figura 11).

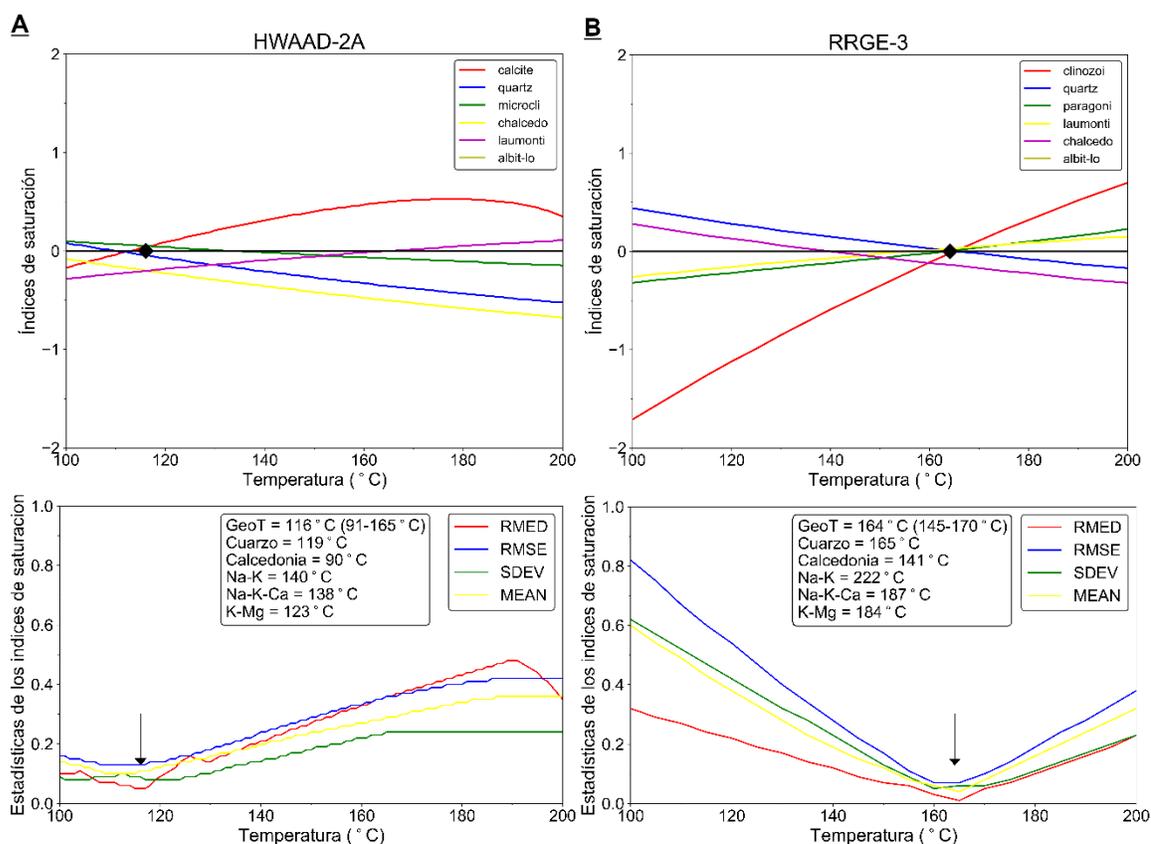


Figura 13. Resultados de iGeoT con el método 'blind-search' para (A) Hawthorne (pozo HWAAD-2A), y (B) Raft River (pozo RRG-3) usando albita para fijar la concentración de Al.

Las temperaturas estimadas con el método Fix-Al se caracterizan por valores de dispersión de temperatura que son más grandes que los valores obtenidos con PyGeoT. La Figura 13A muestra que las curvas de los índices de saturación para Hawthorne tienen un pobre agrupamiento con una dispersión de temperatura de 74°C. Para Raft River, la dispersión de temperatura es menor (25°C) usando este método (Figura 13B). En contraste, usando PyGeoT, todos los conjuntos de minerales seleccionados están caracterizados por dispersiones de temperatura menores o iguales a 20°C (porque se aplicó un filtro en el paso 6, descrito en la sección 2.2.2.3, Figura 4). A pesar de que las temperaturas de equilibrio calculadas con el método Fix-Al para ambas muestras de agua son acertadas (dentro de un rango de $\pm 20^\circ\text{C}$ de la temperatura de fondo de pozo), las elevadas dispersiones de temperatura hacen este método menos preciso. Además, el método es altamente sensible a la elección del mineral con el que se fije la concentración de Al. Por lo tanto, los resultados pueden variar dependiendo qué mineral se seleccione para los cálculos.

3.3.3.2 Estimaciones de temperatura con esmectitas y plagioclasas de distintas composiciones químicas

En esta sección se presentan los resultados del análisis de sensibilidad usando PyGeoT y esmectitas de distintas composiciones químicas y soluciones sólidas de las plagioclasas (oligoclasa, andesina, labradorita, bitownita) hasta el miembro final compuesto de Ca (anortita). Primeramente, se muestran las estimaciones de temperatura con las distintas esmectitas. Los resultados obtenidos para la muestra HWAAD-2A de Hawthorne, NV se muestran en la Figura 14A y los resultados de la muestra B-8 de Bradys Hot Springs, NV en la Figura 14B. La estimación de temperatura por PyGeoT para la muestra HWAAD-2A de Hawthorne es igual que la obtenida con la lista de minerales original (110°C; Figura 11A). Las principales diferencias se observan en la dispersión de temperatura (T_{spread} en la gráfica) que es menor por 5°C cuando se utiliza montmorillonita-K y beidellita-Ca. Esto se debe a que en lugar de seleccionar cuarzo 18 veces, se selecciona 19, reduciendo así la diferencia entre las estimaciones de temperatura. Los principales minerales seleccionados son diferentes. Mientras que antes la montmorillonita-Mg era seleccionada 12 veces, ahora la montmorillonita-K es seleccionada solamente 7 veces y el clinocloro ahora es seleccionado 14 veces. En cuanto a la beidellita-Ca, esta es seleccionada 6 veces en lugar de 5 como la beidellita-Na. Sin embargo, estas diferencias no afectan la estimación de temperatura por PyGeoT. Otra diferencia sutil se observa en la concentración optimizada de Mg, que es menor cuando se utiliza montmorillonita-K y beidellita-Ca en el conjunto de minerales (0.1027 mg/L vs. 0.1058 mg/L).

La estimación de temperatura por PyGeoT para la muestra B-8 de Bradys Hot Springs con montmorillonita-K y beidellita-Ca en los grupos de minerales es prácticamente igual a la estimación con la lista de minerales original de PyGeoT (176°C vs. 175°C). La principal diferencia radica en el número de grupos que pasan los filtros establecidos por PyGeoT (ver sección 2.2.2.3), es decir, en lugar de 20 grupos de minerales, solo 13 grupos tienen una Tspread y un RMED/nmin adecuados. Entre los minerales más seleccionados, no aparecen montmorillonita-K ni beidellita-Ca, mientras que en la estimación con los grupos anteriores la montmorillonita-Mg era seleccionada 9 veces (Figura 11E). El polimorfo de SiO₂ más seleccionado sigue siendo cuarzo (13 veces), por lo que las diferencias entre los resultados de esta ejecución de PyGeoT y la anterior (Figura 11E) no presentan variaciones en la estimación de temperatura por PyGeoT.

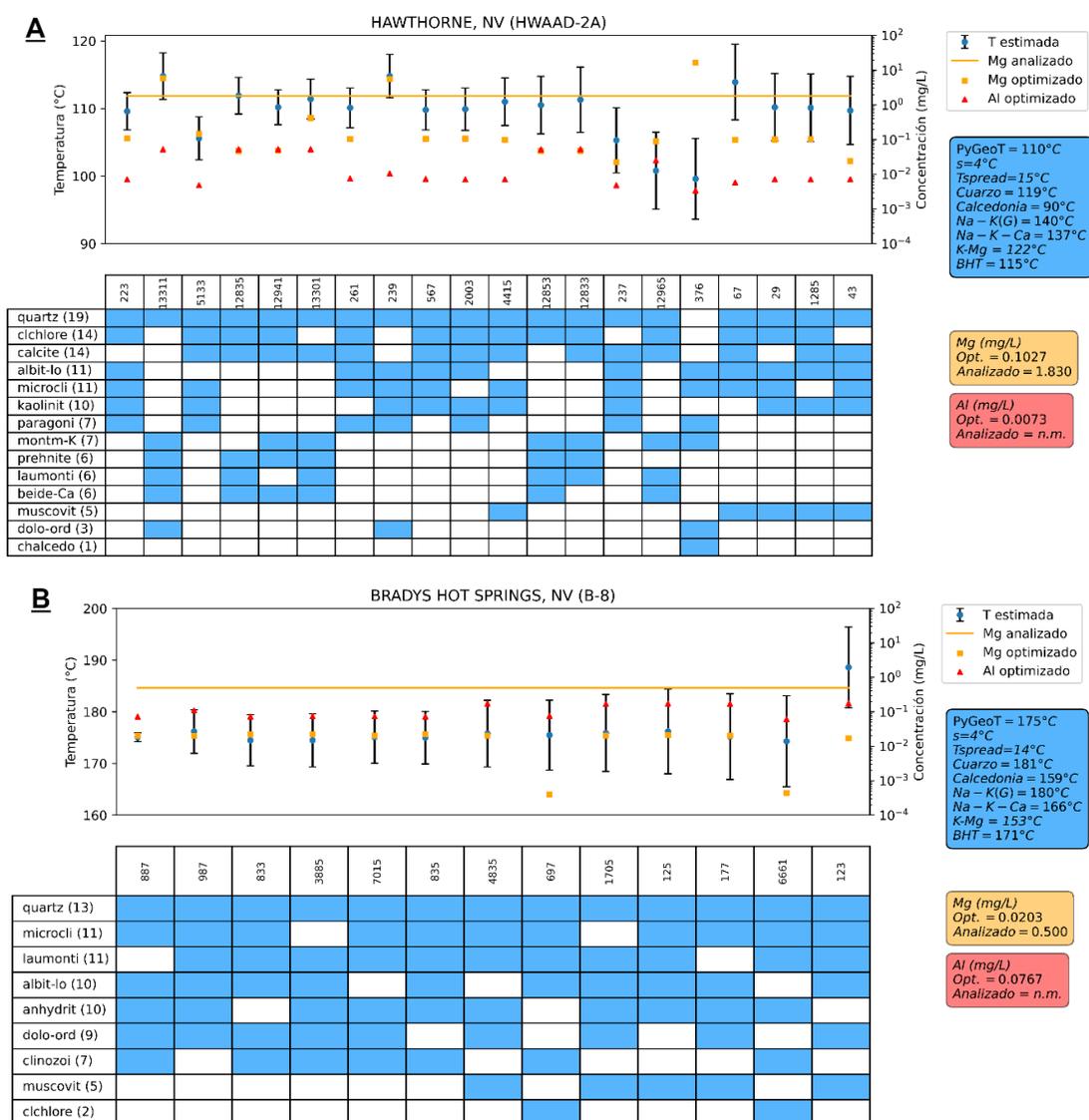


Figura 14. Resultados de PyGeoT para las muestras de agua de: (A) Hawthorne, NV (HWAAD-2A), y (B) Bradys Hot Springs, NV (B-8). La lista de minerales contiene montmorillonita-K y beidellita-Ca en lugar de montmorillonita-Mg y beidellita-Na.

Los resultados obtenidos con las distintas plagioclasas se describen a continuación. En las Figuras 15A y 15B únicamente se muestran los resultados obtenidos con PyGeoT y anortita en la lista de minerales por dos razones: (i) las estimaciones de temperatura con oligoclasa, andesina, labradorita, y bitownita en la lista de minerales son iguales a las obtenidas cuando se tiene albita en la lista, y (ii) debido a que anortita es el miembro final cuya composición es la más alejada de la de la albita (la albita es rica en Na mientras que la anortita en Ca).

Para la muestra HWAAD-2A de Hawthorne las estimaciones de temperatura con PyGeoT y las soluciones sólidas de plagioclasas resultan iguales o con 1°C de diferencia a la estimación obtenida con albita-baja en la lista (110°C; Figura 11A). La principal diferencia radica en el número de grupos de minerales que pasan los filtros que aplica PyGeoT ($T_{\text{spread}} < \pm 20^{\circ}\text{C}$ y $\text{RMED}/n_{\text{min}} < 0.01$). En la Figura 15A se observa que solamente 11 grupos de minerales logran pasar los filtros de PyGeoT, cuando usualmente se utilizan 20 para el cálculo de temperatura. También se observa que en ninguno de esos grupos se incluye a la anortita, mientras que en cálculos anteriores cuando se utilizaba albita-baja en la lista, esta era seleccionada hasta 10 veces. De acuerdo con Giggenbach (1981) la anortita es estable únicamente a temperaturas mayores a 300°C, lo que explica porque no es seleccionada por PyGeoT. En la sección 3.4.3 se discuten algunas razones por las que un número menor a 20 combinaciones de minerales pasa a través de los filtros de PyGeoT en los análisis de sensibilidad.

Para la muestra B-8 de Bradys Hot Springs, no se observa una variación significativa en la estimación de temperatura con respecto a la albita-baja en la lista de minerales (176°C vs. 175°C). Sin embargo, solo 7 grupos logran pasar los filtros de PyGeoT (Figura 15B) y la anortita solo es seleccionada 1 vez para las estimaciones de temperatura. Por otro lado, cuando se utilizaba albita-baja en la lista de minerales esta es seleccionada hasta 15 veces para las estimaciones (Figura 11E).

3.3.3.3 Comparación entre dos bases de datos termodinámicos

Los resultados obtenidos para la muestra HWAAD-2A de Hawthorne, NV se observan en la Figura 16A y los resultados de la muestra B-8 de Bradys Hot Springs, NV en la Figura 16B. La estimación de temperatura por PyGeoT utilizando la base de datos termodinámicos THERMODDEM para la muestra HWAAD-2A de Hawthorne es igual (110°C) que la estimación obtenida con la base de datos termodinámicos SOLTHERM, así como la desviación estándar (5°C).

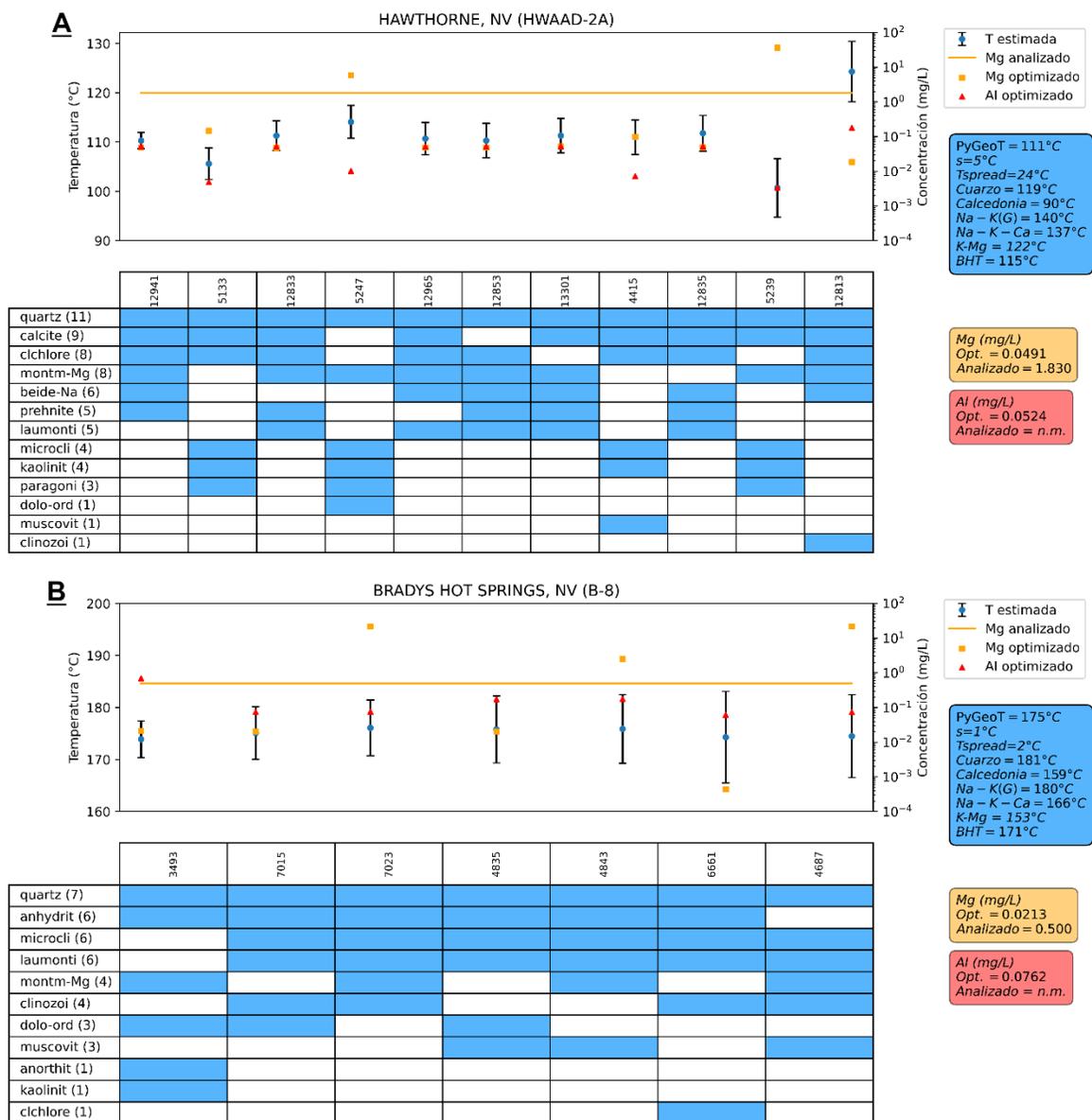


Figura 15. Resultados de PyGeoT para las muestras de agua de: (A) Hawthorne, NV (HWAAD-2A), y (B) Bradys Hot Springs, NV (B-8). La lista de minerales contiene anortita en lugar de albita-baja.

Las diferencias más notables radican en la concentración optimizada de Mg (15 mg/L vs. 0.1058 mg/L). Esto se debe a que al usar la base de datos SOLTHERM los minerales que controlan la optimización de Mg son la montmorillonita-Mg y el clinocloro, mientras que con THERMODDEM es la dolomita. Esto puede deberse a que las bases de datos termodinámicas utilizadas en este trabajo usan diferentes fuentes de datos experimentales y hacen distintas suposiciones durante su desarrollo, lo que puede conducir a diferencias en las propiedades termodinámicas calculadas de los minerales (como la solubilidad) y las especies acuosas. Como ejemplo, la constante de equilibrio (K) de la dolomita a 150°C calculada con la base de datos THERMODDEM tiene un valor de -0.6, mientras que a la misma temperatura tiene un valor

de -0.857 con la base de datos SOLTHERM. Estas variaciones afectan directamente las concentraciones de distintos solutos, incluido el Mg.

Cuando se utiliza la base de datos THERMODDEM los minerales más seleccionados por PyGeoT (más de 10 veces) son cuarzo, dolomita, microclina, caolinita, albita-baja, paragonita, clinocloro, y heulandita. Cuando se utiliza la base de datos SOLTHERM los minerales más seleccionados son cuarzo, calcita, microclina, montmorillonita-Mg, clinocloro, caolinita, paragonita, y albita-baja. Por lo que los minerales repetidos por ambas bases de datos para los cálculos de temperatura son cuarzo, microclina, caolinita, albita-baja, paragonita y clinocloro.

Para la muestra B-8 de Bradys Hot Springs la estimación de temperatura por PyGeoT utilizando la base de datos THERMODDEM es menor (147°C) que cuando se utiliza la base de datos SOLTHERM (176°C). Esto se debe a que utilizando la base de datos THERMODDEM, el polimorfo de SiO₂ más seleccionado por PyGeoT es la calcedonia en lugar del cuarzo (Figura 16B). La solubilidad de los dos polimorfos de sílice es diferente en ambas bases de datos. A manera de ejemplo, si se calculan las constantes de equilibrio (K) del cuarzo a 150°C utilizando los datos termodinámicos de ambas bases de datos y se estima la concentración de SiO₂, se tiene una diferencia de 25 mg/L (105 mg/L vs. 130 mg/L), lo que ocasiona una desigualdad de temperaturas estimadas con el geotermómetro de cuarzo de 17°C (140°C vs. 157°C). A pesar de que la diferencia entre el número de veces que cada polimorfo es seleccionado es casi nula (calcedonia = 11 veces y cuarzo = 9 veces), la estimación de temperatura se ve afectada.

En secciones anteriores se utilizaba un criterio para indicar si una estimación de temperatura era correcta o no. Este criterio decía que se consideraba que una temperatura fue estimada correctamente si se logra reproducir la temperatura medida en el fondo del pozo en un rango de $\pm 20^\circ\text{C}$. Si se compara la temperatura estimada por PyGeoT usando la base de datos THERMODDEM (147°C) y la temperatura medida en el fondo del pozo (171°C), se llegaría a la conclusión de que PyGeoT no funcionó adecuadamente para esta muestra. En lo que respecta al resto de los minerales seleccionados, se presentan algunas diferencias sutiles. Los minerales más seleccionados (10 o más veces) para la estimación de temperatura con la base de datos THERMODDEM son: microclina, dolomita, albita-baja, clinocloro y muscovita. Con la base de datos SOLTHERM los minerales más seleccionados son: laumontita, microclina, albita-baja, anhidrita y clinozoisita. La concentración optimizada de Mg para la muestra B-8 es más elevada usando la base de datos THERMODDEM (0.66 mg/L) que la SOLTHERM (0.02 mg/L).

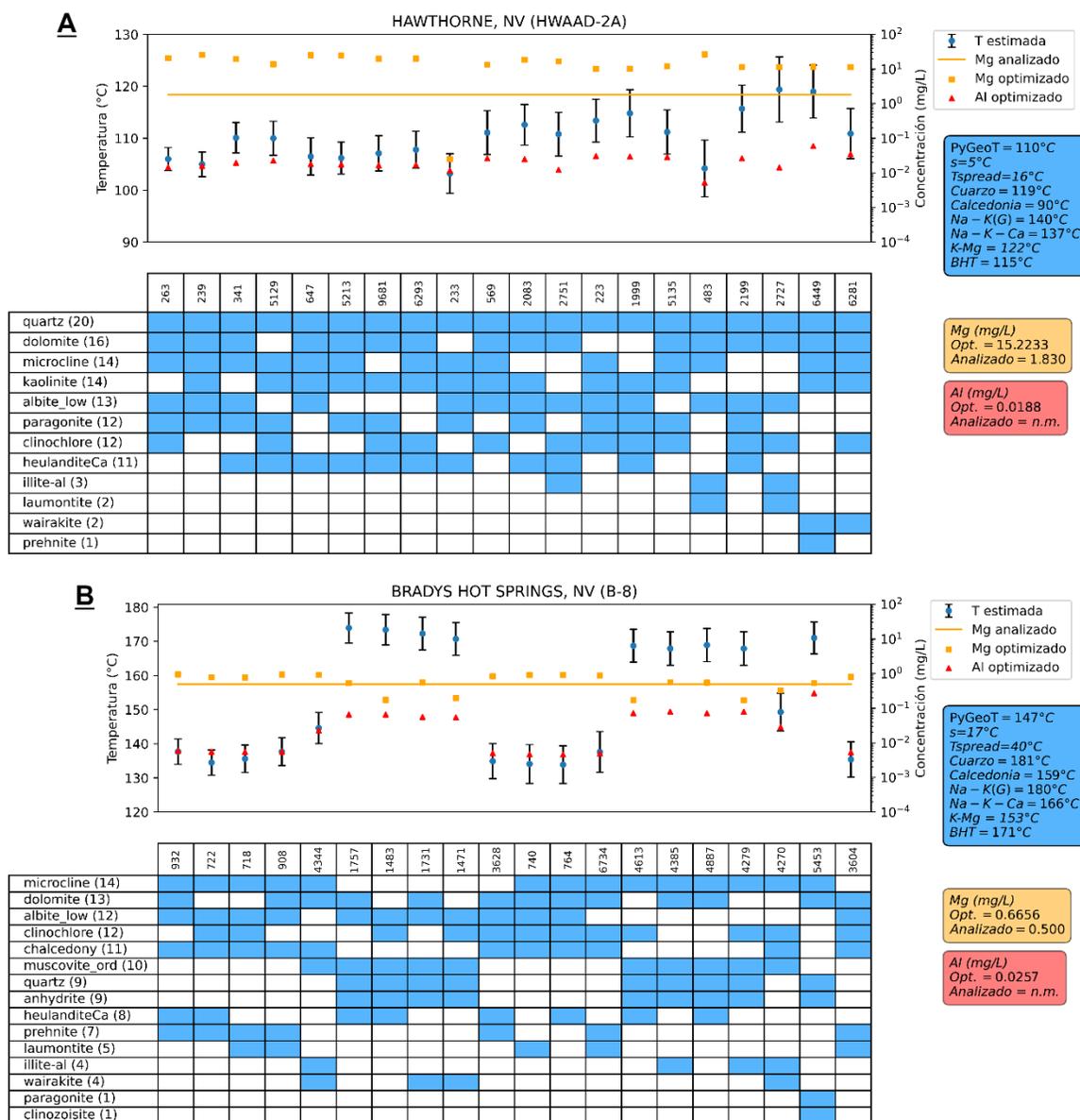


Figura 16. Resultados de PyGeoT para las muestras de agua de: (A) Hawthorne, NV (HWAAD-2A), y (B) Neal Hot Springs, OR (NHS-2). La base de datos termodinámicos para los cálculos de temperatura es la THERMODDEM.

3.4 Discusión

3.4.1 Estimación de temperatura e identificación del polimorfo de sílice

El análisis usando muestras de agua del Basin and Range muestra que las estimaciones de temperatura con PyGeoT son sensibles al polimorfo de SiO_2 seleccionado. Para la mayoría de las muestras de agua (excepto Colahan Well de Paisley), las temperaturas del fondo del pozo son estimadas dentro de $\pm 20^\circ\text{C}$

por el geotermómetro de cuarzo o de calcedonia (Tabla 7). PyGeoT es capaz de estimar las temperaturas del reservorio (reflejadas por las temperaturas medidas en el fondo del pozo) para 8 de las 11 muestras de agua de los sistemas geotérmicos del Basin and Range dentro de una ventana de $\pm 20^{\circ}\text{C}$ al elegir entre calcedonia o cuarzo como el polimorfo que controla la solubilidad del SiO_2 (Figura 17). Los resultados para cada uno de los 5 sitios del Basin and Range se discuten a continuación, comenzando con los tres sitios donde las estimaciones de PyGeoT coinciden con la temperatura medida en el fondo del pozo (Hawthorne, Raft River y Bradys Hot Springs), y terminando con los otros dos sitios (Paisley y Neal Hot Springs) donde la validez de las estimaciones de PyGeoT es menos directa.

En el caso particular de Hawthorne y la composición del pozo HWAAD-2A, PyGeoT selecciona cuarzo 18 veces dentro de los 20 conjuntos de minerales con mejor agrupamiento y estima una temperatura de $110 \pm 5^{\circ}\text{C}$, similar a la estimación del geotermómetro de cuarzo (119°C). Ayling y Hinz (2020) calcularon una temperatura similar ($117 \pm 13^{\circ}\text{C}$) usando GeoT. Con la composición del pozo ECPT11, la calcedonia es seleccionada 16 veces y la temperatura estimada por PyGeoT es 90°C , similar a la del geotermómetro de calcedonia (97°C). Para esta muestra de agua, Ayling y Hinz (2020) calculan una temperatura aún más elevada ($120 \pm 6^{\circ}\text{C}$) que PyGeoT. Ambas muestras (HWAAD-2A y ECPT11) provienen del mismo sistema geotérmico, pero de acuerdo con Ayling y Hinz (2020), el fluido del pozo HWAAD-2A representa un recurso más profundo y caliente (BHT de 115°C a 1500 m de profundidad) con una composición clorurada alcalina. En contraste, la muestra de agua del pozo ECPT11 se origina de un recurso más superficial y frío (BHT de 100°C a < 400 m de profundidad) con una composición sódica sulfatada. El agua del pozo HWAAD-2A tiene un contenido de sílice que es 9.6 mg/L menor que el agua del pozo ECPT11, pero de manera interesante, la temperatura calculada por PyGeoT (110°C) es 20°C más elevada (90°C para el pozo ECPT11). Esto sucede porque PyGeoT selecciona al cuarzo como el polimorfo que controla la sílice disuelta, y el cuarzo es menos soluble que la calcedonia (Fournier, 1985).

Una situación similar ocurre con las muestras de Raft River. Con la muestra de agua del pozo RRG-1, PyGeoT selecciona calcedonia 17 veces ($T_{\text{PyGeoT}} = 129 \pm 8^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{calcedonia}} = 129^{\circ}\text{C}$, BHT = 137°C) como la fase mineral de sílice, y con la composición del agua RRG-3 selecciona cuarzo 13 de las 20 veces ($T_{\text{PyGeoT}} = 164 \pm 13^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{cuarzo}} = 165^{\circ}\text{C}$, BHT = 149°C). Estas dos muestras tienen composición clorurada alcalina. Sin embargo, los dos pozos están localizados dentro de diferentes compartimientos del reservorio, lo que conduce a algunas variaciones en su geoquímica, con fluidos más salinos en la parte sureste, donde el pozo RRG-3 está localizado (Ayling y Moore, 2013). Además, los pozos no están revestidos por tubería a las mismas profundidades, y por lo tanto, el intervalo productivo para el pozo RRG-3 no está bien delimitado, ya que está abierto sobre un intervalo estratigráfico más largo. Neupane et al. (2015) calculó una

temperatura similar ($135 \pm 4^\circ\text{C}$) para el pozo RRG-1 usando un software de geotermometría multicomponente llamado RTest (Palmer et al., 2014).

Con las muestras de agua de Bradys Hot Springs, el cuarzo es el polimorfo de sílice más seleccionado: 20 veces con la muestra de agua del pozo B-8 ($T_{\text{PyGeoT}} = 176 \pm 3^\circ\text{C}$, $T_{\text{cuarzo}} = 181^\circ\text{C}$, BHT = 171°C) y 14 veces con la muestra DH-15 ($T_{\text{PyGeoT}} = 165 \pm 10^\circ\text{C}$, $T_{\text{cuarzo}} = 170^\circ\text{C}$, BHT = 171°C). Ambas muestras de agua tienen una composición sodio clorurada con una concentración de SiO_2 similar.

Con respecto a Paisley, PyGeoT selecciona cuarzo 17 veces con la composición SVE-1 y 18 veces con el agua Colahan Hot Well. Estas muestras tienen una composición sodio sulfatada y concentraciones de SiO_2 similares. Las estimaciones con PyGeoT ($T_{\text{PyGeoT}} = 150 \pm 8^\circ\text{C}$ y $T_{\text{PyGeoT}} = 154 \pm 8^\circ\text{C}$) son más elevadas que la temperatura medida en el fondo del pozo (115°C y 111°C) pero son consistentes con las temperaturas estimadas por el geotermómetro de cuarzo ($158\text{-}161^\circ\text{C}$) y el de Na-K de Giggenbach (160°C). Los dos pozos de Paisley fueron perforados a profundidades someras (414 m para el pozo SVE-1 y 300 m para Colahan Hot Well), lo que sugiere que el desajuste entre la temperatura del fondo del pozo y la estimación de PyGeoT posiblemente se deba a un flujo que asciende rápido hasta la superficie desde una porción más profunda (y caliente) del reservorio abajo de los pozos.

En el caso de Neal Hot Springs, PyGeoT selecciona calcedonia 12 veces con la muestra del pozo NHS-2 ($T_{\text{PyGeoT}} = 142 \pm 9^\circ\text{C}$, $T_{\text{calcedonia}} = 140^\circ\text{C}$, BHT = 141°C), y 11 veces con la muestra del pozo NHS-8 ($T_{\text{PyGeoT}} = 147 \pm 10^\circ\text{C}$, $T_{\text{calcedonia}} = 140^\circ\text{C}$, BHT = 140°C), y cuarzo 20 veces con la muestra del pozo Neal PW-1 ($T_{\text{PyGeoT}} = 181 \pm 2^\circ\text{C}$, $T_{\text{cuarzo}} = 182^\circ\text{C}$, BHT = 141°C). La discrepancia entre las temperaturas estimadas por PyGeoT es causada principalmente por la diferencia entre las concentraciones de SiO_2 (155 mg/L vs 203 mg/L) entre los dos sets de análisis geoquímicos (NHS-2 y NHS-8 de Simmons, 2019, y Neal PW-1 de Neupane et al., 2015). PyGeoT estima temperaturas cercanas a la temperatura del fondo del pozo usando los análisis químicos de Simmons (2019), mientras que la estimación de temperatura usando la composición química de Neal PW-1 sobreestima en gran medida la temperatura. Este caso en particular muestra como ligeras diferencias en análisis geoquímicos (principalmente en la concentración de SiO_2) pueden impactar las estimaciones de temperatura para un sistema. Simmons (2019) indica que las muestras de los pozos NHS-2 y NHS-8 fueron colectadas en cada pozo usando tubería flexible de acero inoxidable sumergida en hielo para evitar la separación de fases, por lo que las concentraciones de SiO_2 analizadas deben representar la composición del fluido del reservorio. Las altas concentraciones de SiO_2 del pozo Neal PW-1 sugieren que el fluido proviene de una porción más caliente del reservorio. Sin embargo, no hay evidencia directa para un sistema más caliente y profundo en Neal Hot Springs. Las temperaturas medidas en el fondo del pozo

de las 3 muestras consideradas en este estudio, medidas entre 979 y 1090 m, son 140 y 141°C; temperaturas similares para un pozo de producción en este sistema son reportadas también por Weijermars et al. (2017). Incluso el pozo de inyección más profundo (~ 2 km de profundidad) perforado en el área tiene una temperatura de fondo de pozo de solo 10°C más caliente que los pozos de producción mucho menos profundos (Ian Warren, comunicación personal, 2021). Por lo tanto, en vista de la ausencia de evidencia de temperaturas más altas, se sugiere que el análisis químico del pozo Neal PW-1 (NHS-1) reportado por Neupane et al. (2015) puede no ser representativo del sistema Neal Hot Springs. Errores analíticos en la concentración de SiO₂ o diferencias en el procedimiento de la recolección o análisis de muestras pueden ser causas potenciales para variaciones en la concentración reportada de sílice (p. ej., Verma et al., 2012). Esto también destaca cómo la selección de calcedonia versus cuarzo como las fases que controlan la sílice en PyGeoT puede impactar los resultados de la estimación de temperatura. De hecho, en los cálculos con geotermometría multicomponente realizados previamente por Neupane et al. (2015) se considera a la calcedonia en su conjunto de minerales y calculan una temperatura de 157 ± 4°C usando la composición de Neal PW-1.

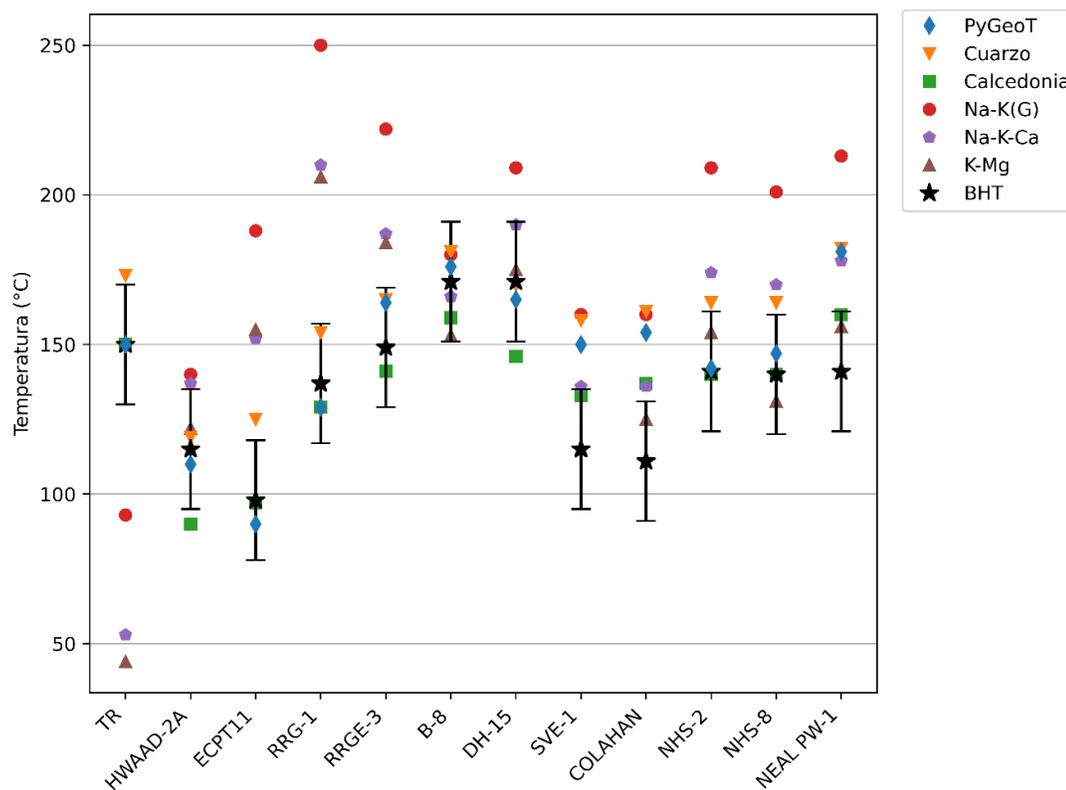


Figura 17. Resultados de PyGeoT incluyendo geotermometría clásica. TR: Simulación con TOUGHREACT a 200 m; pozos HWAAD-2A y ECPT11 de Hawthorne; pozos RRG-1 y RRG-3 de Raft River; pozos B-8 y DH-15 de Bradys Hot Springs; pozos Colahan Hot Well y SVE-1 de Paisley; pozos NHS-2, NHS-8 y Neal PW-1 de Neal Hot Springs. Las barras de error indican un rango de ±20°C alrededor de la temperatura de fondo de pozo (BHT) de cada sitio.

El geotermómetro clásico de Na-K (Giggenbach, 1988) tiene un desempeño pobre, lo que produce estimaciones de temperatura poco confiables para la mayoría de las muestras de agua examinadas en este estudio (Figura 17). Los geotermómetros de Na-K usualmente fallan en estimar la temperatura cuando las concentraciones disueltas de Na y K no están controladas principalmente por feldespatos. El geotermómetro de Na-K-Ca tiene un desempeño pobre también, mientras que el de K-Mg tiene un mejor rendimiento, estimando la temperatura de fondo de pozo de más de la mitad de las muestras de agua de este trabajo.

3.4.2 Selección automática de minerales versus el conjunto de minerales observados

Se identificaron diversos minerales que no son seleccionados para calcular las temperaturas del reservorio para los casos descritos arriba, como las zeolitas heulandita, clinoptinolita, wairakita, y el filosilicato ilita. Esto está ligado a tres posibles razones. 1) La wairakita es un mineral de alta temperatura ($> 215^{\circ}\text{C}$, Browne, 1978). 2) Uno de los filtros implementado en PyGeoT es que solo se permite una zeolita por conjunto de minerales. Para las muestras del Basin and Range, la zeolita más seleccionada es laumontita, lo que va de acuerdo con los minerales observados por análisis de rayos X al menos para 3 de los 5 sitios (Tabla 10). Sin embargo, esta restricción causa que otras zeolitas (heulandita y clinoptinolita) tengan menores oportunidades de aparecer dentro de los conjuntos de minerales usados para calcular la temperatura del reservorio. 3) Aun cuando la ilita fue observada en al menos 2 sitios (Hawthorne y Paisley), su temperatura de equilibrio (observada a través del punto de cruce de su índice de saturación) está lejos del resto de los minerales en múltiples conjuntos, lo que causa una dispersión de temperatura mayor de 20°C . Esto puede estar relacionado con sus datos termodinámicos. Entre los minerales hidrotermales que se encuentran en los sistemas geotérmicos activos, las ilitas son soluciones sólidas de composición variable. Los resultados serán diferentes dependiendo de la composición química de la ilita usada en la base de datos termodinámicos. En la sección 3.4.3 se discuten resultados relacionados con estimaciones de temperatura usando una base de datos termodinámicos llamada THERMODDEM.

Los resultados muestran que la temperatura calculada por PyGeoT siempre está cerca de la temperatura dada por el geotermómetro de cuarzo o calcedonia. El método de selección automática de minerales desarrollado por PyGeoT permite identificar algunos de los minerales de alteración observados, pero también puede seleccionar otros minerales que no son reportados para ninguno de los sitios anteriores como la paragonita y clinozoisita. El método desarrollado en este trabajo permite probar exhaustivamente la sensibilidad de la geotermometría multicomponente a diferentes conjuntos de minerales, pero se debe

de ser consciente de que no todos los minerales que forman los grupos con el mejor agrupamiento son necesariamente parte del conjunto de minerales observado en el reservorio. La razón principal por la que algunos minerales parecen estar equilibrados con el fluido basándose en la selección de PyGeoT y no corresponden al conjunto de minerales observados en el reservorio puede estar relacionada al hecho de que algunos minerales tienen propiedades termodinámicas similares, pero velocidades de reacción cinética muy diferentes.

El alcance de PyGeoT en términos de identificación de conjuntos de minerales con sistemas geotérmicos reales del Basin and Range se discute a continuación comparando los minerales seleccionados con los observados en campo o por análisis XRD, así como con los minerales seleccionados por otros autores que han aplicado geotermometría multicomponente (Tabla 10). Los 20 conjuntos de minerales con mejor agrupamiento seleccionados por PyGeoT involucran de 10 a 14 minerales de los 21 que considera la lista. Por lo tanto, es evidente que la mayoría de los minerales de alteración observados por otros autores en un sitio geotérmico determinado aparecerían en esta lista de 10-14 minerales. Por lo tanto, la discusión está basada en los minerales seleccionados al menos 10 veces (número entre paréntesis después del nombre del mineral en la Figura 11) dentro de los 20 conjuntos de minerales. Esto reduce la cantidad de minerales seleccionados a un número que va de 6 a 8 minerales.

Ayling y Hinz (2020) usaron un conjunto de minerales que consiste en cuarzo, albita, clinocloro, laumontita, sanidina, pirita, calcita, y hematita para el pozo HWAAD-2A de Hawthorne en sus cálculos con geotermometría multicomponente (Bridget Ayling, comunicación personal, 2021). Los 6 minerales de alteración identificados por difracción de rayos x y microscopio petrográfico para este pozo son: cuarzo, calcita, laumontita, clinoptinolita, illita y esmectita. Estos minerales pertenecen a la última etapa de mineralización (Ayling y Hinz, 2020). Usando la composición del pozo HWAAD-2A, PyGeoT es capaz de identificar (dentro de los minerales seleccionados más de 10 veces) 3 de los 6 minerales de alteración: cuarzo, calcita y montmorillonita-Mg (esmectita). La laumontita también es seleccionada, pero con menor frecuencia (5 veces), así como otra esmectita (beidellita-Na, 5 veces) (Tabla 10).

Para el pozo RRG-1 de Raft River, Neupane et al. (2015) usaron un conjunto de minerales que consiste en calcedonia, calcita, clinocloro, caolinita, y mordenita-K. Esta asociación de minerales está basada en la litología general del sistema geotérmico de Raft River. Jones et al. (2011) reportaron la mineralogía de alteración (usando análisis XRD y un estudio petrográfico) del pozo RRG-9; a profundidades mayores de 1000 m, se encontró illita/esmectita, clorita, analcima, y laumontita como las fases de arcilla y zeolita. Tres de los cinco minerales escogidos por Neupane et al. (2015) aparecen dentro de los más seleccionados por

PyGeoT (más de 10 veces): calcedonia, caolinita, y calcita (Figura 11C). PyGeoT escoge laumontita (zeolita) 9 veces en lugar de mordenita-K, la cual no es parte de la lista de 21 minerales considerada en este estudio. Clinocloro es seleccionado por PyGeoT solo 3 veces.

No hay información previa de la mineralogía específicamente relacionada con la geotermometría multicomponente aplicada a Bradys Hot Springs. Sin embargo, Ayling et al. (2012) reportaron la mineralogía de alteración (usando análisis XRD y QEMSCAN) de 3 muestras del pozo BCH-3 en el campo geotérmico de Bradys. Los minerales más abundantes reportados son: cuarzo, micas, esmectitas, plagioclasa-Na, feldespatos alcalinos, y zeolitas. Lutz et al. (2011) también reportaron un conjunto de minerales hidrotermales (a través de análisis XRD) para un pozo en específico (15-12) de Bradys Hot Springs: esmectitas, clorita, zeolitas (clinoptinolita, analcima, y laumontita), cuarzo, calcita, siderita, y ankerita. Los autores mencionan que estos minerales son consistentes con las temperaturas presentes dentro del pozo. De estas dos listas de minerales, PyGeoT selecciona más de 10 veces a los siguientes: cuarzo, laumontita, microclina, y albita. La anhidrita y clinozoisita son también seleccionadas más de 10 veces por PyGeoT. La montmorillonita-Mg (esmectita) también es seleccionada pero solo 9 veces, al igual que la muscovita (7 veces).

No hay estimaciones previas con geotermometría multicomponente para el sistema geotérmico de Paisley. Sin embargo, Makovsky et al. (2013) identificó cuarzo, montmorillonita, heulandita, albita, microclina, laumontita, calcita, ilita, y clinoptinolita, usando difracción de rayos x de recortes de pozos. De esta lista de 9 minerales, PyGeoT selecciona: cuarzo, albita, microclina, y laumontita más de 10 veces y montmorillonita-Mg 7 veces.

Para el pozo Neal PW-1 de Neal Hot Springs, Neupane et al. (2015) usó un conjunto de minerales basado en la litología general y la química del agua del sitio (p. ej., Palmer et al., 2014) que consiste en calcedonia, calcita, mordenita-K (zeolita), saponita-Na (esmectita), y beidellita-Mg (esmectita). Los minerales de alteración reportados de recortes del pozo Jordan #55 (perforado en 1980 a una profundidad de 2615 pies (797 m) en el área de Neal Hot Springs) incluye calcita, opalina, sílice, cuarzo, pirita, muscovita, clorita, y zeolitas (DOGAMI, 2011). Para el pozo Neal PW-1 PyGeoT selecciona cuarzo en lugar de calcedonia. Clinozoisita, microclina, albita y muscovita también son seleccionados más de 10 veces. La zeolita y esmectita seleccionada por Neupane et al. (2015) no son parte de la lista de 21 minerales y por lo tanto no son seleccionadas por PyGeoT. En su lugar, la zeolita laumontita es seleccionada 16 veces, mientras que la esmectita montmorillonita-Mg es seleccionada únicamente 6 veces.

Tabla 10. Síntesis de los minerales observados a través de análisis XRD de las rocas del Basin and Range (columna 2), los minerales seleccionados al menos 10 veces por PyGeoT (columna 3), y los minerales usados por otros autores para aplicar geotermometría multicomponente a los mismos sitios (columna 4). Los minerales señalados con negrita en la columna 3 son los minerales que coinciden con los observados.

Sitio	Minerales observados por análisis XRD (sistemas del Basin and Range)	Minerales más seleccionados por PyGeoT (al menos 10 veces)	Minerales usados por otros autores para geotermometría multicomponente
Hawthorne, Nevada (HWAAD-2A) ^a	Cuarzo, calcita, laumontita, clinoptilonita, ilita y esmectita	Cuarzo , calcita , microclina, montmorillonita-Mg , paragonita, clinocloro, albita y caolinita	Cuarzo, clinocloro, laumontita, sanidina, piritita, calcita y hematita
Raft River, Idaho (RRGE-3) ^b	Cuarzo, albita, microclina, calcita, muscovita, ilita, esmectita, piritita, clinocloro, analcima y laumontita	Paragonita, albita , cuarzo , clinozoisita, laumontita , dolomita, montmorillonita-Mg y caolinita	Calcedonia, calcita, clinocloro, caolinita y mordenita-K
Brady's Hot Springs (B-8) ^c	Cuarzo, micas, esmectitas, plagioclasas, feldespato alcalino, laumontita, clinoptilolita, analcima, calcita, siderita, ankerita y clorita	Cuarzo , laumontita , microclina , albita , anhidrita y clinozoisita.	-
Paisley, Oregon (SVEC-1) ^d	Cuarzo, montmorillonita, heulandita, albita, microclina, laumontita, calcita, ilita, y clinoptilolita	Cuarzo , albita , microclina , clinozoisita, muscovita y laumontita	-
Neal Hot Springs (Neal PW-1) ^e	Cuarzo, opalina, calcita, clorita, piritita, muscovita y zeolita	Cuarzo , clinozoisita, microclina, laumontita , albita y muscovita	Calcedonia, calcita, mordenita-K, saponita-Na y beidellite-Mg

^a Ayling and Hinz (2020), Ayling, comunicación personal (2021)

^b Dolenc et al. (1981); Jones et al. (2011); Ayling and Moore (2013); Clay Jones comunicación personal (2022)

^c Benoit et al. (1982); Ayling et al. (2012); Lutz et al. (2011)

^d Makovsky (2013)

^e Neupane et al. (2015); Weijermars et al. (2017); Mariner (1980); DOGAMI (2011)

3.4.3 Sensibilidad del método a la composición química de los minerales y a la base de datos termodinámicos

Las principales diferencias en los resultados obtenidos se encontraron cuando se utilizó la base de datos termodinámicos THERMOCHEM en lugar de la SOLTHERM. Esto es debido a que PyGeoT es sensible a la selección del polimorfo de SiO₂. De acuerdo con el polimorfo seleccionado, la estimación de temperatura se ve sesgada hacia uno de los dos geotermómetros de SiO₂ considerados en este trabajo. En el caso de una de las muestras utilizadas para el análisis de sensibilidad (B-8 de Bradys Hot Springs), el polimorfo de SiO₂ más seleccionado varía de una base de datos a otra. Esto ocurre porque la solubilidad de los polimorfos de SiO₂ de ambas bases de datos fue determinada de manera experimental. Sin embargo, en cada una de ellas los datos termodinámicos se derivan de mediciones y experimentos realizados por diferentes autores (Alexander et al., 1954; Okamoto et al., 1957; Helgeson et al., 1978; Iler, 1979; Holland y Powell, 1998, 2011) y siguiendo diversas metodologías. Esto ocasiona que existan diferencias en los datos experimentales entre una y otra base de datos y por ende, que se presenten variaciones en los resultados de temperatura obtenidos.

Dado que la constante de equilibrio de cada mineral varía de acuerdo con la base de datos y está directamente relacionada con el cálculo de los índices de saturación, las diferencias en su valor afectarán la predicción de temperatura. Cuando la base de datos SOLTHERM es usada, la ilita nunca es seleccionada dentro de los minerales utilizados para el cálculo de temperatura. Sin embargo, al utilizar la base de datos THERMODDEM, la ilita es seleccionada un par de veces (Figura 16). Blasco et al. (2017) realizó un análisis de sensibilidad con varias bases de datos termodinámicos y diferentes minerales (la ilita es parte de estos minerales) y encontró variaciones significativas en las temperaturas de equilibrio para los mismos minerales usando diferentes bases de datos. En general, la geotermometría multicomponente es sensible a la base de datos termodinámicos usada, y los cálculos de temperatura pueden variar dependiendo de cuál se escoja (Spycher et al., 2016). En el análisis de sensibilidad de Blasco et al. (2017), observaron como las temperaturas a las que la ilita está en equilibrio con una determinada muestra de agua varían de una base de datos a otra, siendo uno de los minerales que mayor diferencia de temperatura presenta entre las estimaciones. Cada usuario de PyGeoT es libre de utilizar la base de datos termodinámicos que considere apropiada, teniendo en cuenta el efecto que esta podrá tener en sus estimaciones de temperatura.

En cuanto a la sensibilidad de PyGeoT a la composición de esmectitas o plagioclasas, no se presentaron diferencias en la temperatura estimada. Sin embargo, los minerales seleccionados para el cálculo de temperatura si presentaron algunas diferencias al usar esmectitas o plagioclasas de una composición u otra. Sin importar las diferencias en los minerales seleccionados, PyGeoT es capaz de seleccionar el polimorfo de sílice adecuado, estimando así, la temperatura correcta del reservorio. Cabe mencionar que estos análisis de sensibilidad solamente fueron realizados con dos muestras de agua, por lo que sería adecuado realizar más pruebas con distintas muestras de agua.

A lo largo de los análisis de sensibilidad con las diferentes plagioclasas y esmectitas, se observó que en lugar de que PyGeoT realizara el cálculo de temperatura con 20 conjuntos de minerales, como usualmente se realiza, la estimación de temperatura se llevaba a cabo con una cantidad menor de conjuntos de minerales. Evidentemente, esto se debe a que no hay 20 conjuntos de minerales que cumplan con un T-spread $< \pm 20^{\circ}\text{C}$ y un RMED/nmin < 0.01 (ver sección 2.2.2.3). Se podría pensar que de entre miles de conjuntos de minerales evaluados, existen altas posibilidades de que un número excesivo de conjuntos minerales pase los filtros impuestos por PyGeoT. Sin embargo, los parámetros estadísticos que usa este script son rigurosos, en el sentido de que de las miles de posibilidades de conjuntos de minerales, solo unas cuantas logran cumplir con los requisitos que PyGeoT considera. Los grupos de minerales formados con la primera lista (Tabla 2) que solían estar en equilibrio con el fluido y tenían parámetros estadísticos adecuados (T-spread $< \pm 20^{\circ}\text{C}$ y un RMED/nmin < 0.01) ya no cumplen con los parámetros estadísticos

debido al cambio en la composición química de un mineral (esmectita o plagioclasa). Al variar un mineral de determinada composición por otro compuesto por un elemento diferente, existe la posibilidad de que este nuevo mineral no se encuentre en equilibrio con el fluido a la misma temperatura que el resto de las fases minerales, lo que ocasionará que los parámetros estadísticos no estén dentro de los valores aceptables.

3.4.4 Recomendaciones para análisis de geotermometría multicomponente

3.4.4.1 Optimización numérica de parámetros de entrada

Dentro de las preguntas que enfrentan los usuarios no expertos cuando utilizan geotermometría multicomponente está cómo optimizar las concentraciones de Al y Mg. Dado que estos elementos forman parte de los aluminosilicatos hidrotermales más comunes, una estimación apropiada de su concentración es esencial para calcular temperaturas del reservorio confiables. Es importante recordar también que el Al y el Mg son elementos sensibles a precipitación y disolución mineral y la mayoría del tiempo, las concentraciones analizadas de estos elementos en una muestra obtenida en una manifestación termal superficial no necesariamente reflejan la concentración del reservorio (Peiffer et al., 2014; Xu et al., 2016; Nitschke et al., 2017; Ystroem et al., 2020). Las concentraciones analizadas de Mg de muestras de fluidos recolectados de manifestaciones termales superficiales usualmente son mayores que aquellas obtenidas de pozos geotérmicos profundos (Ellis, 1970; Nicholson, 1993), mientras que lo contrario es el caso del Al (Barnes, 1975). Es también común que las concentraciones de Al no se reporten, y en algunos casos, los valores medidos de Mg están por debajo del límite de detección. Por lo tanto, optimizar las concentraciones de estos elementos es recomendado. El rango inicial de concentraciones del que iGeoT elige concentraciones de Al y Mg para crear una función objetivo es un parámetro importante que el usuario tiene que definir. Asumiendo que el usuario tiene un conocimiento limitado del régimen termal del sistema geotérmico bajo estudio, así como del conjunto de minerales de alteración, se recomienda usar un rango grande de concentraciones para ambos elementos (de $1 \times 10^{-4.4}$ a 1×10^{-10} mol/L para Al, y para Mg, el rango es de $1 \times 10^{-2.78}$ a 1×10^{-10} mol/L) (Peiffer et al., 2014). El límite superior para Al y Mg puede ser incrementado si se está trabajando con composiciones de aguas ácidas.

Se demostró que las concentraciones optimizadas de Mg varían significativamente dependiendo del conjunto de minerales. Por ejemplo, en el caso del pozo HWAAD-2A de Hawthorne, se optimizaron

concentraciones elevadas de Mg (1.63×10^{-03} mol/L o 39.62 mg/L para el conjunto de minerales con número 5239, Figura 11A) a una temperatura de 106°C cuando se eligen los minerales cuarzo, calcita, microclina, montmorillonita-Mg, paragonita y caolinita. En contraste, si el clinocloro es elegido a la misma temperatura (106°C) con el mismo conjunto de minerales (cuarzo, calcita, microclina, paragonita y caolinita), se optimizan menores concentraciones de Mg (5.76×10^{-06} mol/L o 0.14 mg/L para el conjunto de minerales número 5133, Figura 11A). King et al. (2016) también encontró que el método de geotermometría multicomponente es sensible a la concentración de SiO₂, especies redox Fe²⁺, H₂S, y a las concentraciones de Al y Mg. Los autores reportan gran concordancia de sus cálculos con geotermometría multicomponente y los geotermómetros de SiO₂. Estos últimos resultados son bastante similares a lo que se encontró con las muestras de agua de la provincia del Basin and Range en este estudio.

3.4.4.2 Procesos físicos que afectan la composición química del agua

Este capítulo se enfocó en casos ideales a los cuales no es necesario aplicarles correcciones por procesos físicos como mezcla, dilución o pérdida de vapor (por ebullición). El último proceso es poco común que afecte composiciones de aguas de sistemas geotérmicos de baja-mediana temperatura. La ebullición y la pérdida de vapor asociada son limitadas bajo dichas condiciones térmicas. Sin embargo, la desgasificación de CO₂ puede afectar los cálculos geotermométricos particularmente si el sistema tiene carbonatos. Battistel et al. (2014) demostraron que la desgasificación de CO₂ es algo que debe de ser considerado si el método de geotermometría multicomponente es aplicado a sistemas geotérmicos con reservorios con rocas que contienen carbonatos y minerales evaporíticos (como calcita, dolomita, aragonita y yeso). King et al. (2016) sugiere que la desgasificación de CO₂ puede ser determinada adecuadamente por optimización numérica debido a que ellos obtuvieron valores de temperatura razonables para los fluidos de Yellowstone procesados con esta metodología. Corregir este fenómeno puede ser llevado a cabo también en algunos sistemas al asumir una reacción de equilibrio continuo de la calcita durante la estimación de temperatura (Spycher et al., 2016).

Cuando se trabaja con análisis químicos de aguas de manantial, es importante detectar si se produjo dilución causada por la mezcla con agua de un acuífero superficial no termal y tomarlo en cuenta. iGeoT tiene la opción de considerarlo al optimizar un factor de concentración (cfact) que concentra (y por lo tanto reconstruye) la composición química completa. Diversos autores que investigan este proceso han usado esta capacidad de iGeoT (Spycher et al., 2018; Barcelona et al., 2019; Chatterjee et al., 2019). La mayoría de los resultados de estos trabajos muestra una mejora en el agrupamiento de los minerales. Sin

embargo, el factor de concentración debe de ser usado con cuidado dado que, en algunos casos, puede indicar un factor de dilución elevado que no es realista para algunos sitios geotérmicos (Spycher et al., 2018). Como este capítulo fue enfocado en su mayoría a investigar la sensibilidad de la geotermometría multicomponente al conjunto de minerales, no se realizó una investigación de casos de mezcla. La optimización de un factor de concentración (además de las concentraciones de Al y Mg) agregaría otro nivel de complejidad al proceso de optimización, lo que incrementaría el potencial de resultados erróneos.

Es altamente recomendado que el usuario seleccione las composiciones de manantiales que son las menos afectadas por dilución para asegurar que son las más cercanas a la composición original del reservorio. Si la muestra de agua está altamente diluida o reequilibrada, es mejor evitar aplicar cualquier método geotermométrico. Algunos criterios para reconocer fluidos diluidos y mezclados están basados en las concentraciones de elementos conservativos como Cl, Br, B, así como la concentración de SiO_2 (Fournier, 1979; Arnorsson, 1985). El agua de manantial que tiene mayor concentración de SiO_2 usualmente representa el agua menos diluida. La concentración de Mg también es comúnmente usada como otro indicador: altas concentraciones de Mg son usualmente consideradas como evidencia de mezcla con un fluido no termal o reequilibrado a bajas temperaturas (Nicholson, 1993). Sin embargo, se demostró anteriormente que el equilibrio con ciertos aluminosilicatos de Mg puede causar altas concentraciones disueltas de Mg. También se demostró que es importante considerar al menos un polimorfo de sílice cuando se usa PyGeoT. De lo contrario, las temperaturas estimadas con diferentes conjuntos de minerales estarán dispersas. Los usuarios de la geotermometría multicomponente a través de PyGeoT deben revisar si el polimorfo de sílice seleccionado por PyGeoT para calcular la temperatura del reservorio tiene sentido, en caso de que el usuario tenga información del posible polimorfo de SiO_2 controlando la sílice disuelta.

Los resultados obtenidos al aplicar geotermometría de solutos a la base de datos de composiciones químicas de sitios geotérmicos de E.U.A. sirven para demostrar que se debe de tener precaución al aplicar cualquier método geotermométrico a composiciones químicas de las cuales se tiene información escasa. La hipótesis detrás del deficiente desempeño de PyGeoT con la base de datos es que muchas de estas aguas tienen composiciones químicas que no han alcanzado el equilibrio con minerales distintos del cuarzo o la calcedonia. Esto ocasiona que la dispersión de la temperatura de cada conjunto de minerales sea mayor a $\pm 20^\circ\text{C}$, ya que no hay un punto de equilibrio entre los minerales y el fluido, por lo que las muestras de agua no pasarían el filtro implementado en PyGeoT (ver sección 2.2.2.3). Este escenario es común en sistemas geotérmicos de baja a mediana temperatura. La ecuación 5 muestra que las velocidades de reacción de los minerales son unos cuantos órdenes de magnitud más bajos a temperaturas medianas y bajas en comparación con temperaturas altas. Esta es una clara limitación de la geotermometría de solutos

en sistemas de baja-mediana temperatura. Otra hipótesis para el explicar el desempeño de la geotermometría con esta base de datos es que las temperaturas reportadas para los pozos no corresponden con las temperaturas del reservorio geotérmico. Este podría ser el caso de pozos someros que no alcanzan la profundidad del reservorio. Debido a que se tiene información limitada de las aguas de la base de datos, no es posible confirmar o descartar dicha hipótesis.

Los capítulos 2 y 3 de este trabajo de tesis han sido publicados en Olgún-Martínez, M. G., Peiffer, L., Dobson, P. F., Spycher, N., Inguaggiato, C., Wanner, C., Hoyos, A., Wurl, J., Makovsky, K., & Ruiz-Aguilar, D. (2022). PyGeoT: A tool to automate mineral selection for multicomponent geothermometry. *Geothermics*, *104*, 102467. El artículo se puede descargar en <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2022.102467>. PyGeoT está disponible para descarga en <https://github.com/PyGeoT/PyGeoT>.

Capítulo 4. Geotermometría de solutos aplicada a sistemas geotérmicos costeros

4.1 Introducción

En sistemas geotérmicos costeros, la mezcla de fluidos geotérmicos con agua de mar constituye una de las mayores problemáticas en el estudio de este tipo de sistemas ya que la composición del fluido geotérmico profundo se ve 'enmascarada' por el agua de mar. Este fenómeno puede ocurrir en sistemas geotérmicos orogénicos con fallas en los que el agua meteórica circula a profundidad y es descargada cerca de la costa en donde ha ocurrido infiltración de agua de mar (Wanner et al., 2019; Hernández-Morales et al., 2021; Carbajal-Martínez et al., 2023). La mezcla también puede ocurrir en sistemas geotérmicos de origen magmático/volcánico ubicados en costas donde el agua de mar entra al sistema hidrotermal (p.ej. sistemas geotérmicos de Islandia; Arnorsson, 1975; Arnorsson, 1995; entre muchos otros). O bien, el fluido geotérmico se mezcla con agua de mar durante el muestreo de fluidos en descargas submarinas o intermareales.

En zonas costeras la infiltración de agua de mar al subsuelo es un proceso común. Posterior a la infiltración, ocurren procesos de interacción agua-roca que modifican la composición inicial del agua de mar infiltrada. Este fenómeno ha sido estudiado por diversos autores (Bischoff y Dickson, 1975; Bischoff y Seyfried, 1978; Seyfried y Bischoff, 1979; Hajash y Chandler, 1982), realizando experimentos de laboratorio en donde interactúan rocas volcánicas (basaltos, riolitas y andesitas) y agua de mar por un determinado tiempo a diferentes temperaturas y presiones. Entre los resultados de estos experimentos se encuentra que la concentración de Mg del agua de mar decrece en un alto porcentaje (más del 90%) debido a que se incorpora en fases minerales que lo contienen (p. ej. arcillas). La concentración de SO_4 también es removida del agua de mar en gran proporción ya que forma parte de diversos minerales (p.ej. la anhidrita, yeso, barita). Por el contrario, las concentraciones iniciales de SiO_2 , Ca y K en el agua incrementan. Las concentraciones de Na y Cl no se modifican significativamente. Los resultados de estos experimentos ayudan a dar una interpretación más acertada a los datos geoquímicos recolectados en sistemas geotérmicos costeros.

La mezcla con agua de mar modifica la composición química de los fluidos geotérmicos, lo cual resulta problemático cuando se requiere aplicar geotermometría de solutos a las muestras de agua. En específico,

la modificación del cociente Na-K original, así como de la concentración absoluta de SiO₂ impacta los resultados ya que son elementos y especies en los que se basan algunos de los geotermómetros clásicos más utilizados. Los geotermómetros de SiO₂ tienden a verse bastante afectados porque están basados en la concentración absoluta de un solo componente disuelto, el cual disminuye su concentración al mezclarse con agua de mar. Si la mezcla con agua de mar es extrema, la temperatura estimada por el geotermómetro de Na-K tiende a acercarse a valores de 160°C. Esta temperatura aparente es obtenida cuando se aplican los geotermómetros de Na-K a la composición del agua de mar (Cruz et al., 2020).

Para eliminar el efecto de mezcla con agua de mar y recalcular la composición del fluido termal profundo, se suele utilizar un método basado en la extrapolación de la concentración de Mg a cero. Este método es comúnmente usado en sistemas donde se asume que el miembro termal final tiene una concentración insignificante de Mg (cero o cercana a cero). Esto regularmente se cumple en aguas geotérmicas muestreadas en pozos geotérmicos de alta temperatura (> 175°C, de acuerdo con Fournier y Potter, 1979), debido a que el Mg es removido de la solución al incorporarse fácilmente a minerales de alteración como la clorita (Nicholson, 1993). Este método ha sido aplicado por diversos autores a sitios geotérmicos costeros (White, 1968; Ellis, 1971; Arnórsson, 1978; Fournier y Potter, 1979; Prol-Ledesma et al., 2004; Villanueva et al., 2006; Arango-Galván et al., 2011) para estimar el porcentaje de agua de mar en muestras de aguas termales. Por otro lado, en condiciones de baja-mediana temperatura, la clorita (clinocloro) no es la fase sólida hidrotermal principal que contiene Mg. Generalmente, por debajo de 180°C, otras fases sólidas como dolomita, talco y diferentes minerales arcillosos (p. ej., ilitas, esmectitas, vermiculitas y saponitas) se encuentran en sistemas geotérmicos activos controlando la concentración de Mg (Cioni and Marini, 2020). Esto ocasiona que una parte del Mg sea liberada en solución y que la concentración de Mg sea diferente de cero. Por lo tanto, bajo condiciones de baja-mediana temperatura, el método de extrapolación de Mg a cero podría generar incertidumbre en cuanto a la estimación de la composición del miembro final termal.

Con la finalidad de estudiar el alcance de esta metodología, a lo largo de este capítulo se plantean diversos escenarios en los que se cuestiona la aplicación de la extrapolación de Mg a cero a sistemas costeros de baja-mediana temperatura. Para investigar las diferentes condiciones en las que este método podría no ser el adecuado para recalcular la composición del miembro termal profundo, se utilizó la composición química de fluidos termales recolectados en la zona geotérmica de La Jolla, ubicada al suroeste de la ciudad de Ensenada, Baja California (Carbajal, 2019; Carbajal-Martínez et al., 2021; Carbajal-Martínez et al., 2023). También se realizaron modelos de transporte reactivo simulando diferentes escenarios que buscan identificar el origen del miembro termal profundo.

De manera sintetizada, los objetivos de este capítulo son: (i) identificar el origen del miembro termal profundo, (ii) investigar los efectos de la temperatura y el reequilibrio del fluido con minerales arcillosos en la composición de los fluidos, y (iii) estudiar el impacto que tiene el proceso de mezcla en la aplicación de la geotermometría de solutos. En la siguiente sección se describe de manera general el sistema geotérmico de La Jolla, así como la composición de algunas de sus manifestaciones hidrotermales.

4.2 Materiales y métodos

4.2.1 Área de estudio

El área de estudio se localiza en playa La Jolla, ubicada al noroeste de la península de Baja California, al noreste de la península de Punta Banda y al suroeste del municipio de Ensenada (Figura 18). La región tiene un clima semiárido, con una temperatura anual promedio de 17°C y una precipitación anual promedio de 225 mm (CLICOM, 2022). La península de Baja California ha tenido una evolución compleja, dado que el régimen tectónico ha cambiado de subducción a un régimen de extensión de la corteza durante el Mioceno superior y el Plioceno (Martín-Barajas, 2000). Esto dio inicio a la apertura del Golfo de California hace 12 Ma, y al surgimiento de complejos sistemas de fallas.

El origen del hidrotermalismo en la zona de playa La Jolla está relacionado con la circulación de fluidos a lo largo del plano de la falla Agua Blanca ya que dicha estructura cruza por el área de estudio. Esta falla tiene un comportamiento dextral-normal y una longitud de ~150 km con una dirección ~72° NW-SE (Allen et al., 1960). De acuerdo con Gastil et al. (1975) esta falla cruza por tres grupos litológicos. Estos grupos son nombrados pre-batolítico (compuesto por rocas metamórficas, volcánicas y sedimentarias), batolítico (compuesto por rocas ígneas intrusivas) y postbatolítico (compuesto por rocas volcánicas extrusivas y rocas sedimentarias). Las rocas que afloran en esta zona son unidades sedimentarias y volcánicas de la Formación Alisitos, que están superpuestas discordantemente por limolitas y areniscas de la Formación Rosarito. Hacia el este, la Formación Alisitos está intruida por granito-tonalitas y gabros que corresponden al Batolito Cretácico Peninsular (SGM, 1997).

El área de estudio ha sido ampliamente estudiada durante las últimas décadas por diversos autores (Vidal et al., 1978; Arango-Galván et al., 2011; Carbajal, 2019; Carbajal-Martínez et al., 2021; entre muchos otros). La zona cuenta con diversas manifestaciones hidrotermales, entre las cuales se han reportado

fumarolas submarinas con temperaturas de hasta 102°C localizadas al noroeste de la península de Punta Banda, aproximadamente a 400 m de la costa a una profundidad de 30 m en el mar (Vidal et al., 1978). Cerca de estas manifestaciones (<500 m), en la playa La Jolla, existen 6 pozos someros con temperaturas que van desde los 30°C hasta los 73°C (Tabla 11). Una de las manifestaciones intermareales ubicada en la arena de la playa La Jolla tiene temperaturas máximas de 52°C en la superficie y hasta 93°C a 20 cm de profundidad (Carbajal-Martínez et al., 2021).

Estas altas temperaturas son asociadas con la descarga difusa de agua caliente sobre la arena. La extensión de esta anomalía termal varía dependiendo de las condiciones de la marea (mareas altas o bajas). Las manifestaciones termales en esta zona (playa La Jolla) han sido estudiadas y encontradas aptas para aprovechar la energía geotérmica por medio de una planta desalinizadora (Carbajal-Martínez et al., 2021).

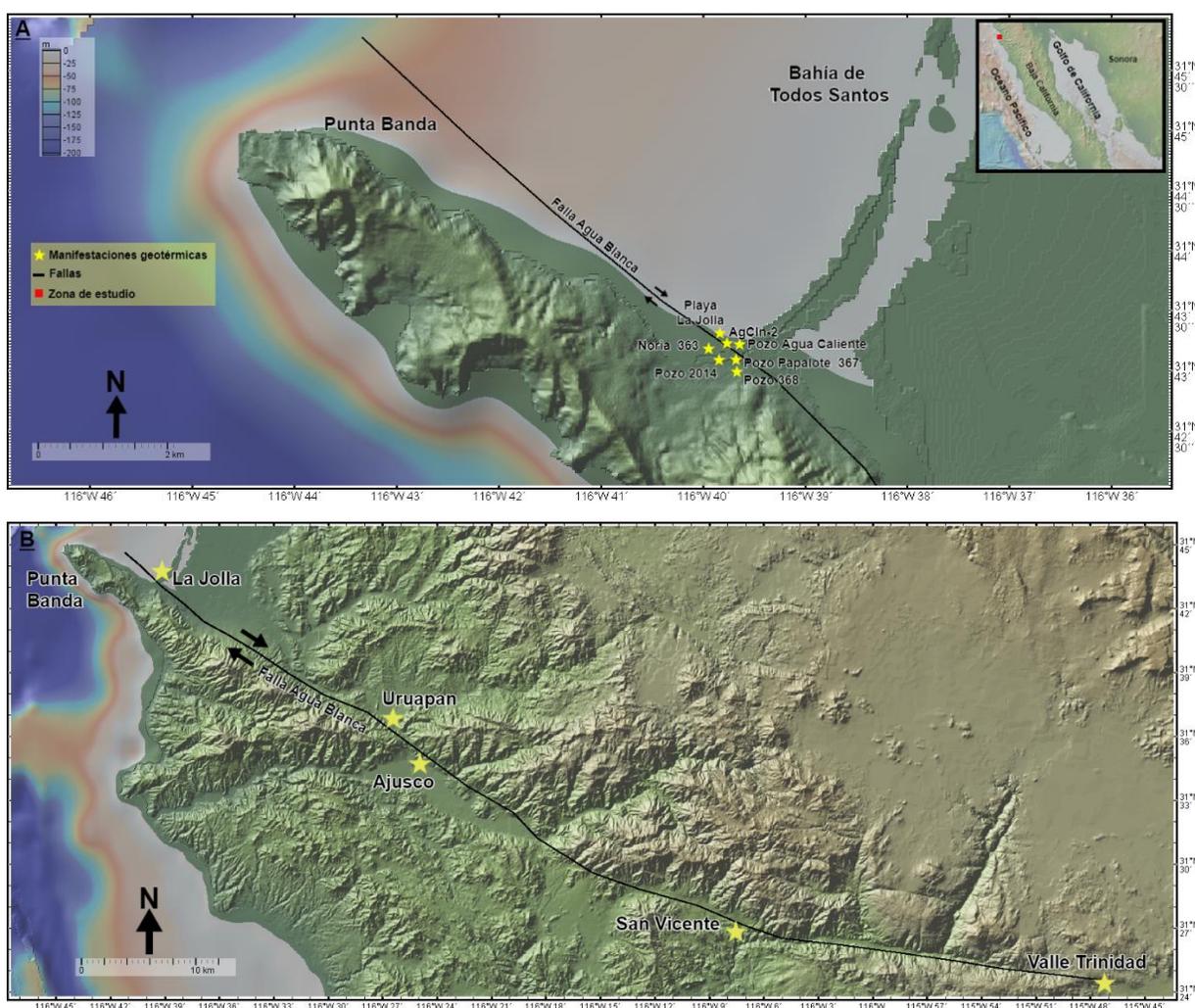


Figura 18. Mapa de relieve y localización (A) del sistema geotérmico La Jolla y Falla Agua Blanca, y (B) de las manifestaciones termales Uruapan, Ajusco, San Vicente y Valle Trinidad a lo largo de la Falla Agua Blanca

4.2.2 Muestreo, análisis y composición química de las muestras de agua

Las muestras del área de La Jolla fueron recolectadas por Carbajal (2019) en 6 pozos con profundidades que van desde los 3 m hasta los 76-90 m y que se dejaron fluir al menos cinco minutos antes de la recolección (en este trabajo no se tomó en consideración la composición de los pozos 369-1 y 369-2 ya que estos no estaban en funcionamiento, es decir, tenían agua estancada). Carbajal (2019) también tomó muestras del agua que emana sobre la arena en la playa La Jolla cavando hoyos someros para su recolección (Playa La Jolla, Playa La Jolla 1 y Playa La Jolla 2) (Figura 18A). Adicionalmente, se recolectó una muestra del agua de mar. De acuerdo con Carbajal (2019) y Carbajal-Martínez et al. (2023) se realizaron mediciones in-situ de pH (con un medidor portátil OAKTON 150), temperatura (con un dispositivo termoelectrónico HANNA HI 93503), y conductividad eléctrica (con un medidor de conductividad Thermo Scientific Orion 105A). Todas las muestras fueron filtradas utilizando un filtro MILLIPORE de 0.45 μm . La alcalinidad también fue determinada in-situ por titulación con una solución de H_2SO_4 0.02 M al agua filtrada. Las muestras para determinar cationes fueron acidificadas con HNO_3 ultra puro. Las concentraciones de aniones fueron determinadas usando un cromatógrafo de iones Dionex ICS-1100 y los cationes mediante un plasma de acoplamiento inductivo junto con un espectrómetro de emisión óptico (ICP-OES). Los isótopos de $\delta^{18}\text{O}$ y δD se analizaron con la técnica de espectrometría de masas IRMS (Isotope Ratio Mass Spectrometry).

Todas las muestras tomadas en la zona de playa La Jolla tienen concentraciones de Na y Cl menores (Na = 2,294-3,961 mg/L; Cl = 4,849-7,738 mg/L) que el agua de mar (Na = 10,818 mg/L; Cl = 18,338 mg/L). Las concentraciones de Mg también son igualmente menores (42-190 mg/L) que la del agua de mar (1,155 mg/L). Por el contrario, las concentraciones de SiO_2 son más altas (48-87 mg/L) que el agua de mar (3.4 mg/L). En cuanto al K, las concentraciones de las muestras termales tienen valores menores (82-146 mg/L) que el agua de mar (349 mg/L). Las relaciones isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$ y δD de las manifestaciones hidrotermales presentan valores de $\delta^{18}\text{O}$ de -4.1 a -5.9‰ y el δD de -30 a -39‰, mientras que la muestra de agua de mar local tiene valores de $\delta^{18}\text{O}$ de -0.9‰ y de δD de -2.0‰. Carbajal (2019) también recolectó muestras de agua de manantiales termales y pozos localizados al oeste de la falla Agua Blanca, en la parte montañosa (Figura 18B).

En la Tabla 11 se muestra la composición de cuatro de estas muestras: Valle Trinidad, San Vicente, Uruapan y Ajusco. De estas solo Ajusco corresponde a un pozo, el resto provienen de manantiales termales. Estos fluidos tienen concentraciones de Na y Cl menores que las muestras de La Jolla y que el agua de mar (Valle Trinidad, Na = 156 mg/L y Cl = 137 mg/L; San Vicente 1, Na = 99 mg/L y Cl = 101 mg/L; Uruapan, Na = 225

mg/L y Cl = 266 mg/L; Ajusco, Na = 192 mg/L y Cl = 357 mg/L). En la Tabla 11 se incluye también una muestra tomada por Arango-Galván et al. (2011) en la zona de Punta Banda. Esta muestra corresponde a una manifestación intermareal (AgCln-2). La finalidad de incluir en este trabajo todas las composiciones mencionadas anteriormente es utilizarlas en las siguientes subsecciones para comparar los resultados obtenidos y discutir sobre el origen del fluido termal profundo.

Con la finalidad de analizar qué tan afectadas se han visto las muestras de La Jolla por la mezcla con agua de mar, se realizaron diagramas de dispersión en donde se grafica la concentración de elementos mayores contra la concentración de Cl (Figuras 19, 20), así como también se grafica la relación Br/Cl de las muestras termales que presentan Br analizado (Figura 21) (Carbajal-Martínez et al., 2023). En específico, la relación entre Na y Cl indica un proceso de mezcla entre el agua de mar y un fluido termal, debido a que las muestras cercanas a la zona de La Jolla tienen una tendencia lineal óptima ($R^2 = 0.98$) (Figura 19).

En esta gráfica se observan tres grupos de aguas. El primer grupo corresponde a los manantiales subaéreos y pozos muestreados fuera de la zona de La Jolla que tienen concentraciones menores en Na (99-225 mg/L) y en Cl (101-357 mg/L) que las muestras de La Jolla (Na=2294-3900 mg/L y Cl=4849-7738 mg/L). El segundo y tercer grupo de aguas corresponde a las muestras intermareales y pozos cercanos a la zona de La Jolla.

Al graficar las concentraciones de dos elementos conservativos (Br y Cl; Figura 21) se observa una buena correlación entre las muestras intermareales y el agua de mar, cuya tendencia señala también el proceso de mezcla de los fluidos termales y el agua de mar. Los valores isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$ y δD también son útiles para identificar procesos de mezcla y conocer el origen de los fluidos (Craig, 1961). Al observar la relación isotópica de las muestras termales (Figura 22) se puede notar que presentan valores que caen fuera de la línea mundial de agua meteórica (GMWL, Global Meteoric Water Line, Craig, 1961) y señalan una mezcla entre un fluido termal de origen meteórico y agua de mar.

Al observar los diagramas de dispersión y la correlación que tienen las muestras, se puede inferir que las aguas de manantiales y pozos del sistema geotérmico de La Jolla sufrieron mezcla con agua de mar. Por otro lado, se observa que las aguas termales de Uruapan, Ajusco, San Vicente y Valle Trinidad tienen un origen meteórico.

Tabla 11. Composición y valores isotópicos de las aguas termales de La Jolla. Concentraciones en mg/L. Valores de temperatura en °C. NM significa no medido. DLT significa debajo del límite de detección. Tomadas de Carbajal (2019). *Tomada de Arango-Galván et al. (2011).

Muestra	T	pH	Na	Cl	SiO ₂	K	Ca	Mg	SO ₄	HCO ₃	B	Br	δ ¹⁸ O‰	δD‰
Agua de mar	19	8.05	10818	18338	3.4	349	438	1155	2526	46	4.2	54.4	-0.9	-2.0
Pozo 368-1	50	6.78	2379	5012	48	95	820	63	365	56	7.4	15.5	-5.3	-37
Pozo 368-2	50	6.92	2341	4849	48	94	766	62	386	56	7.1	NM	-5.5	-38
Playa La Jolla	50	6.78	3961	7738	83	146	833	190	614	46	9	23.7	-4.3	-31.7
Playa La Jolla- 1	55	6.74	3733	7396	87	141	847	150	557	61	9.7	21.7	-4.1	-30
Playa La Jolla- 2	60	6.43	3002	6279	87	122	786	96	420	46	8	21.3	-5.2	-34
Noria 363	30	6.54	2341	4849	75	94	766	62	386	56	8.1	NM	-5.8	-38
Pozo 2014	29	6.19	2294	4895	63	82	700	98	312	90	7.6	NM	-5.8	-39
Pozo Papalote 367	38	6.49	2370	4888	76	101	730	42	264	49	8.3	NM	-5.9	-38
Pozo Agua Caliente	45	6.40	2659	5442	86	109	802	53	332	20	8.4	NM	-5.3	-35
Valle Trinidad	37	9.76	156	137	54	1.9	2.6	0.04	65	90	-	DLT	-8.5	-61
San Vicente	46	9.4	99	101	46	1.1	2.7	0.02	59	27	-	DLT	-7.6	-47.8
Uruapan	47	8.6	225	266	53	3.1	15.2	0.6	121	61	-	0.8	-7.4	-49
Ajusco	43	7.0	192	357	43	3.2	70.7	24.6	113	72	-	1.1	-7.2	-45
AgCIn-2*	53	6.8	4230	7928	105	213	898	334	815	186	8.4	-	-3.0	-26

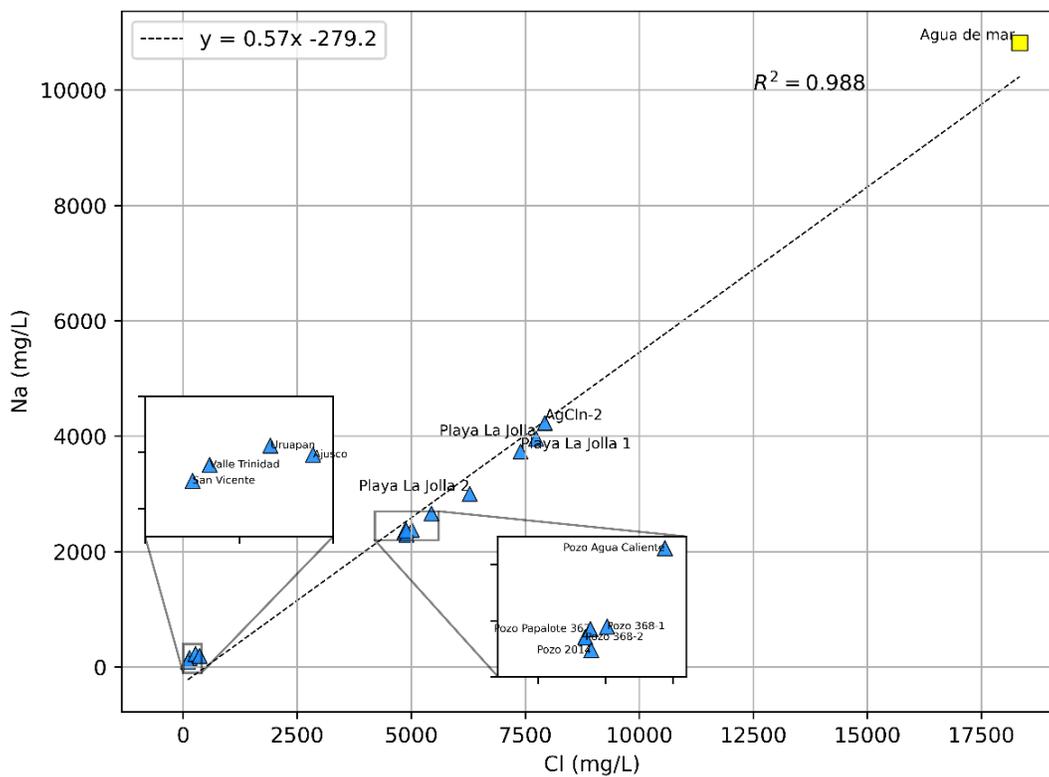


Figura 19. Relación de las concentraciones de Cl y Na.

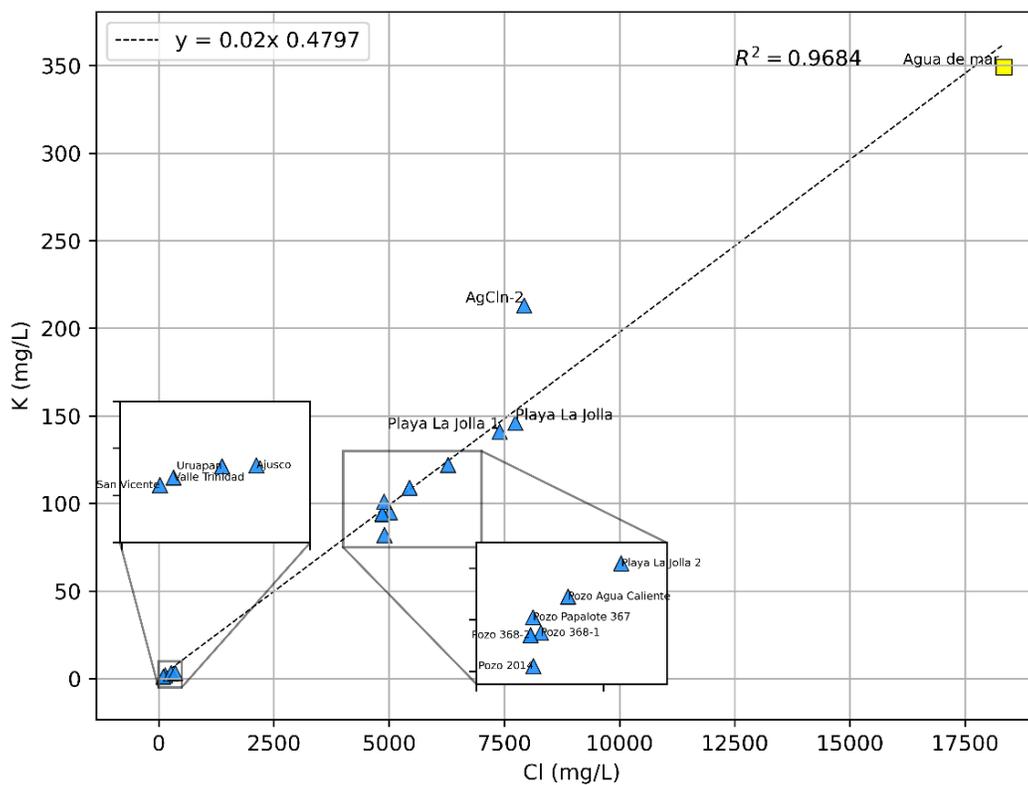


Figura 20. Relación de las concentraciones de Cl y K.

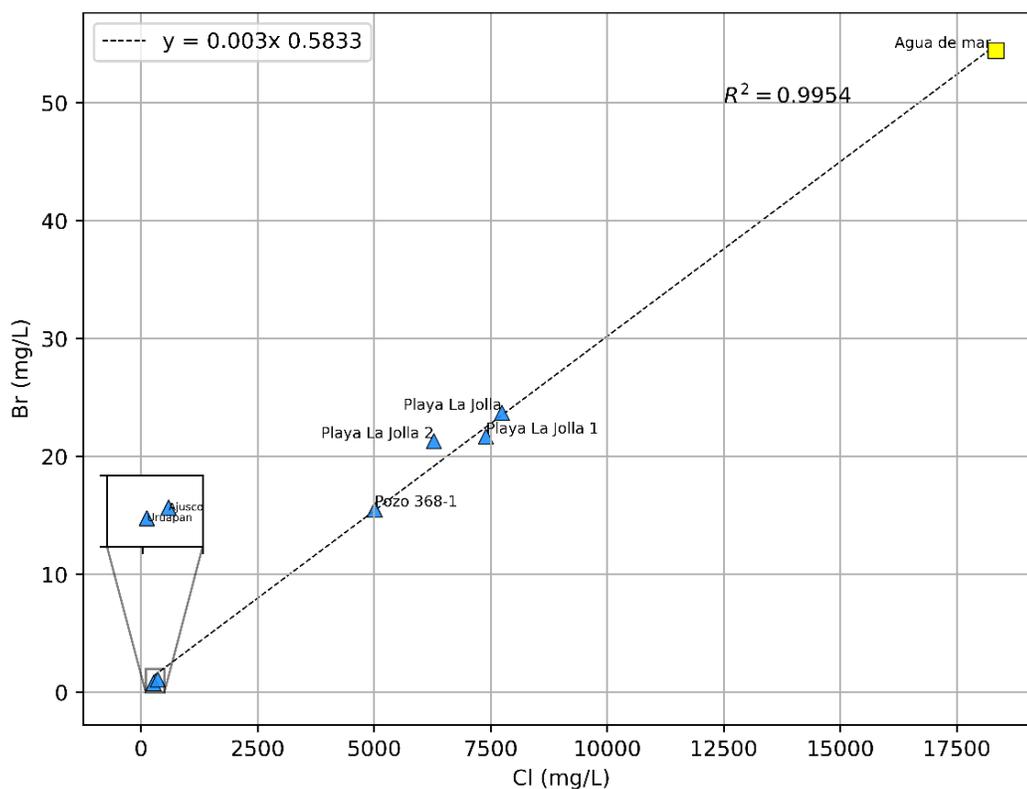


Figura 21. Relación de las concentraciones de dos elementos conservativos Cl y Br.

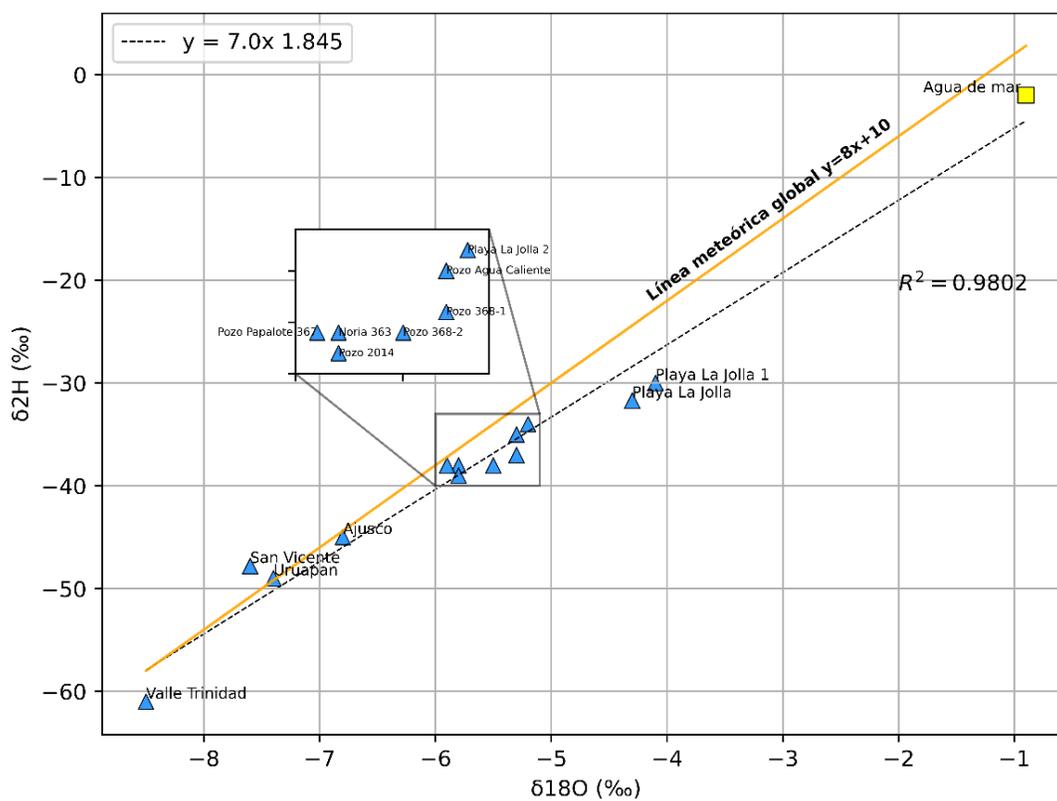


Figura 22. Relación isotópica $\delta^{18}O$ y δ^2H de las manifestaciones hidrotermales en La Jolla.

4.2.3 Reconstitución del miembro termal profundo a partir de extrapolación de Mg a cero

Con el fin de reconstituir la composición del miembro termal profundo de un sistema geotérmico costero es fundamental estimar el porcentaje de mezcla con agua de mar que afecta al fluido geotérmico. Esto se estima utilizando la concentración de elementos conservativos como el Cl, Br, o B del miembro termal profundo. Para estimar la concentración de un elemento conservativo del miembro termal profundo se suele aplicar el método de la extrapolación de Mg a cero. Este método consiste en construir gráficas de un determinado elemento vs. la concentración de Mg y extrapolar la ecuación de regresión lineal a Mg = 0 (Figura 23). De esta forma se obtiene la concentración de los iones en el fluido termal antes de mezclarse con agua de mar. Una vez que se conoce la concentración del elemento conservativo del miembro termal profundo, cabe mencionar que usualmente se utiliza la concentración de Cl, se procede a calcular la fracción de mezcla con agua de mar. Una mezcla es el resultado de la combinación de componentes en proporciones distintas (Faure y Mensing, 2005), por lo que es necesario emplear la ecuación que permita calcular la contribución de los componentes en la mezcla (Ecuación 8).

$$Cl_M = Cl_A * F_A + Cl_B * (1 - F_A); \rightarrow F_A = \frac{Cl_M - Cl_B}{Cl_A - Cl_B} \quad (8)$$

Donde Cl_M es la concentración analizada de Cl en la mezcla (manantial o pozo muestreado), Cl_A y Cl_B son las concentraciones analizadas de Cl del agua de mar y de un agua cuya composición sea representativa del fluido termal antes de la mezcla con agua de mar, respectivamente. F_A es la fracción de mezcla con agua de mar. Al utilizar esta ecuación se asume que el fluido no sufrió reequilibrio durante su ascenso a la superficie. Una vez calculada la fracción de mezcla del agua, se estiman las concentraciones de elementos y especies que son usadas para calcular temperaturas con geotermómetros clásicos (por ejemplo Na, K, SiO_2). Para esto se utiliza la misma ecuación de modelo de mezcla lineal (Ec. 8), sustituyendo los valores de fracción de mezcla (F_A) calculados en el paso anterior para cada muestra de agua y considerando las concentraciones del elemento o especie que se está investigando. Es decir, el porcentaje de mezcla con agua de mar que se haya calculado para una determinada muestra se sustituye en la ecuación 8, junto con los valores de la concentración en superficie del elemento o especie del agua de mar (miembro A) y de la mezcla (manantial o pozo muestreado, M).

Una vez que se estima la concentración de los elementos y especies en el miembro final termal requeridos por los geotermómetros, se calcula la temperatura del miembro termal final (miembro B). Es importante recalcar que este método toma en consideración las siguientes suposiciones: 1) solo hay dos miembros

finales, uno corresponde a un agua termal y el otro al agua de mar (no hay agua subterránea que pueda aportar algo de Mg), y 2) no hay reequilibrio del agua de mar con rocas que disminuirían la concentración de Mg de los fluidos resultantes.

Para aplicar la metodología descrita y determinar la composición química del miembro final hidrotermal, se utilizaron las composiciones químicas de las siguientes muestras descritas previamente (sección 4.2.1): Pozo 368-1, Pozo 368-2, Playa La Jolla, Playa La Jolla 1, Playa La Jolla 2, Noria 363, Pozo 2014, Pozo Papalote 367 y Pozo Agua Caliente (Tabla 11).

El primer paso para eliminar el efecto de mezcla con el agua de mar y recalculer la composición del fluido termal profundo, es estimar la concentración de Cl del miembro termal profundo usando la extrapolación del Mg = 0 (Figura 23). Para las muestras de La Jolla, se estima una concentración de Cl de 4,594 mg/L. Con esta concentración de Cl, es posible calcular la fracción de mezcla con agua de mar para cada una de las muestras utilizando la Ec. 8 (Tabla 12).

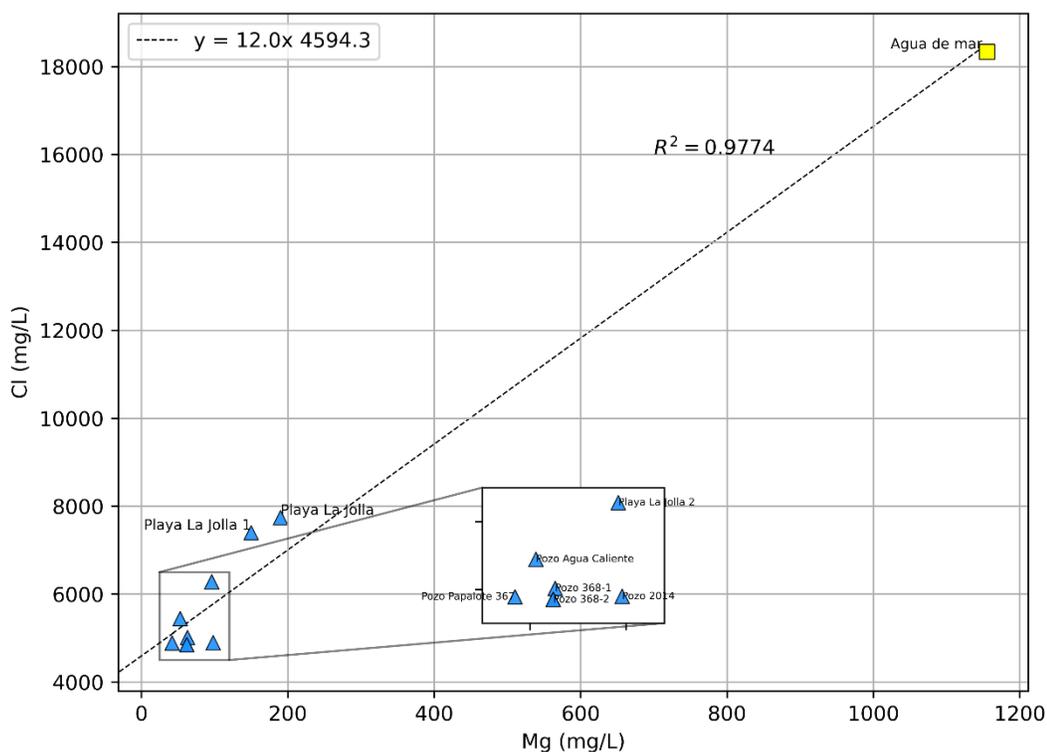


Figura 23. Relación de las concentraciones de Cl y Mg. La extrapolación de Mg=0 define la concentración de Cl del miembro termal final.

Para calcular la fracción de mezcla se utilizaron como miembros finales la concentración en Cl del agua de mar (A; 18,338 mg/L) y el Cl del miembro final termal calculado con extrapolación de Mg a cero (B; 4,594

mg/L). Este último valor es representativo del fluido termal antes de la mezcla con agua de mar. Los porcentajes de mezcla van desde 1.8% (Pozo 368-2) hasta 22% (Playa La Jolla). Una vez que se conoce la fracción de mezcla con agua de mar de cada muestra, se puede calcular la concentración de Na, K, y SiO₂ (especies necesarias para utilizar los geotermómetros clásicos de Na-K y SiO₂) utilizando la ecuación de modelo de mezcla lineal (Ec. 8).

Para calcular las concentraciones de los elementos y especies mencionadas anteriormente, se consideraron como miembros las concentraciones de Na y K del agua de mar (Na = 10,818 mg/L y K = 349 mg/L) y las concentraciones medidas en superficie para cada muestra. Los resultados se muestran en la Tabla 15. Las concentraciones reconstituidas de Na y K son parecidas a las medidas, con valores que van desde 1,910 a 2,185 mg/L para el Na, y valores desde 76 a 95 mg/L para el K.

4.2.4 Reconstitución del miembro termal profundo a través de simulación de transporte reactivo

Para desarrollar los modelos de transporte reactivo se utilizó TOUGHREACT (descrito en la sección 2.2.3.1). Se consideraron tres escenarios principales de simulación, los cuales están descritos detalladamente en las secciones 4.2.4.2 “Escenarios de simulación y composición de las aguas usadas en el modelado”, 4.2.4.3 “Modelos conceptuales en 0D (BATCH)” y 4.2.4.4 “Modelos conceptuales en 1D” a continuación. Con los diversos escenarios simulados se busca comprobar y/o descartar las hipótesis relacionadas con el origen del fluido geotérmico profundo en la zona de la playa La Jolla. Es decir, identificar si (i) el fluido termal profundo tiene un origen meteórico, ha sufrido procesos de interacción agua-roca y ha sufrido mezcla con agua de mar cerca de la superficie, o (ii) si el fluido termal profundo es principalmente agua de mar infiltrada que ha sufrido procesos de interacción agua-roca y en su ascenso a la superficie se ha mezclado con agua de mar moderna.

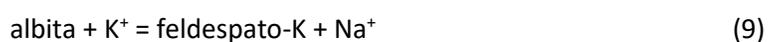
Además, se involucraron minerales arcillosos en las simulaciones para investigar el efecto en la concentración de Mg del reequilibrio del fluido termal con este tipo de minerales. Conocer el origen del fluido, permitió emitir un juicio razonable sobre las estimaciones de temperatura obtenidas con las distintas formulaciones geotermométricas. Además, fue posible reconocer las limitaciones del método a través de su aplicación a este tipo de fluidos (costeros). A las aguas sintéticas obtenidas de las simulaciones, se les aplicaron los geotermómetros de Na-K (Giggenbach, 1988), de cuarzo (Fournier and Potter, 1982), y de calcedonia (Fournier, 1977).

Tabla 12. Valores de fracción de mezcla y concentraciones de Cl, Na, K, y SiO₂ recalculadas eliminando el porcentaje aportado por el agua de mar en la mezcla. Concentraciones en mg/L. Valores de temperatura en °C. N.D: no determinado.

Muestra	T	Fracción de mezcla (x)	1-x	Cl	Na	K	SiO ₂
Agua de mar	19	-	-	18338	10818	349	3.4
Miembro termal Pozo 368-1	50	0.0304	0.9696	4594	2114	87	49
Miembro termal Pozo 368-2	50	0.0186	0.9814	4594	2181	89	49
Miembro termal Playa La Jolla	50	0.2282	0.7712	4594	1927	86	106
Miembro termal Playa La Jolla-1	55	0.2039	0.7961	4594	1919	88	108
Miembro termal Playa La Jolla-2	60	0.1226	0.8774	4594	1910	90	99
Miembro termal Noria 363	30	0.0186	0.9814	4594	2181	89	76
Miembro termal Pozo 2014	29	0.0219	0.9781	4594	2103	76	64
Miembro termal Pozo Papalote 367	38	0.0214	0.9786	4594	2185	95	77
Miembro termal Pozo Agua Caliente	45	0.0617	0.9383	4594	2122	93	91
Composición de agua termal de Arango-Galván et al. (2011)	N.D.	-	-	4809	2204	133	100

4.2.4.1 Asociación mineral

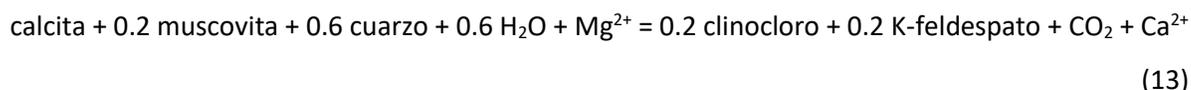
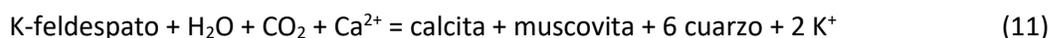
En esta sección se definen los minerales secundarios que se utilizan en las simulaciones de TOUGHREACT, así como también se da una breve explicación de por qué fueron seleccionados. De acuerdo con Giggenbach (1984, 1988), Guidi et al. (1990), y Chiodini et al. (1991), la composición química de fluidos hidrotermales a temperatura media-alta (150-300°C) está controlada por el siguiente conjunto de minerales: albita, feldespato-K, muscovita, clinocloro, cuarzo (o calcedonia), anhidrita, calcita y un silicato de calcio-aluminio. Las siguientes reacciones describen el equilibrio entre los solutos principales (Na, K, Ca, Mg, Al, SO₄, HCO₃, SiO₂) y la asociación de minerales mencionada anteriormente:





Las dos ecuaciones anteriores son la base para los geotermómetros derivados de Na-K y K-Mg (Giggenbach, 1988; entre otros).

En sistemas con desgasificación de CO₂, se asume que la presión parcial del CO₂ es controlada externamente. En consecuencia, la actividad del Ca está controlada por el equilibrio con la calcita y está relacionada con las actividades de K, Na y Mg de la siguiente manera:



Sin embargo, cuando la desgasificación de CO₂ es baja, lo que generalmente ocurre en secciones de sistemas geotérmicos/volcánicos distantes de la zona principal de desgasificación, la presión parcial de CO₂ puede ser controlada por la siguiente reacción que involucra a un silicato de calcio-aluminio:



La clinozoisita es el silicato de Ca y Al propuesto para el rango de temperatura 200-280°C (Chiodini et al., 1991).

Si se asume que la calcita y la anhidrita son parte del sistema:



Si la concentración del soluto dominante conservativo, Cl, es conocida, entonces las concentraciones de la mayoría de los solutos mayores (Na, K, Ca, Mg, Al, SO₄, HCO₃, SiO₂) puede ser calculado para una temperatura y presión específicas usando algún modelo de especiación (Guidi et al., 1990; Chiodini et al., 1991). En este trabajo seguimos este método utilizando el software de transporte reactivo TOUGHREACT V3 (Xu et al., 2014) descrito en la sección 2.2.3.1. La lista de minerales considerada consta de albita, feldespato-K, muscovita, clinocloro, cuarzo, clinozoisita, calcita, y anhidrita. A esta lista de minerales se le

realiza una variación al cambiar clinocloro por montmorillonita-Na con la finalidad de realizar un análisis de sensibilidad de las simulaciones a la presencia de un mineral u otro. Los detalles se presentan en las siguientes subsecciones.

4.2.4.2 Escenarios de simulación y composición de las aguas usadas en el modelado

Se consideraron tres escenarios de simulación principales para investigar el origen del miembro termal profundo en La Jolla. Para esto, se debe reconocer si el fluido termal profundo es similar a las aguas termales muestreadas tierra adentro, es decir, un fluido tipo manantial termal de Uruapan, de origen meteórico y con baja salinidad ($STD = 0.75 \text{ mg/L}$), o corresponde a agua de mar que fue modificada por procesos de mezcla con agua meteórica e interacción agua-roca.

El primer escenario consiste en simular un agua de mar que ha sido diluida al entrar en contacto con agua meteórica en profundidad y ha reaccionado con un conjunto de minerales secundarios hasta alcanzar el equilibrio a una temperatura determinada (Figura 24A). Posteriormente, esa agua equilibrada asciende a la superficie y en su camino se mezcla con agua de mar moderna. El objetivo de la mezcla con agua de mar moderna es reproducir la composición de los manantiales observados en superficie. Además, debido a la ubicación de algunas manifestaciones termales en La Jolla (zonas de descarga difusiva), es un hecho que existe cierta cantidad de mezcla con agua de mar moderna en la zona somera. Los perfiles de resistividad realizados por Arango-Galván et al. (2011) muestran que hay zonas de resistividades bajas (pueden indicar la presencia de agua de mar que es conductora de electricidad) en profundidades entre los 10 y 60 m. En este primer escenario se considera como fluido termal profundo a la composición del agua de mar diluida (dividida) por un factor de 4, debido a dos razones: a) la concentración de Cl de los manantiales y pozos muestreados en La Jolla (Tabla 11) oscila entre los 4,000 y 7,000 mg/L, y b) el cálculo en donde se extrapoló la concentración de Mg a cero da como resultado un valor de Cl de 4,594 mg/L, que es bastante cercano al valor que se obtiene al dividir la concentración de Cl del agua de mar entre 4 ($Cl = 4,584 \text{ mg/L}$). Esto nos indica que, si el fluido termal profundo correspondiera a agua de mar, esta estaría diluida o mezclada con agua menos salina.

Para simular la mezcla del fluido termal profundo con agua de mar moderna durante su ascenso a la superficie, se consideraron valores de 20% y 12% de mezcla, es decir, un aporte del 20% y 12% de agua de mar moderna. Estos porcentajes de mezcla fueron calculados previamente en la sección 4.2.3 utilizando la ecuación de mezcla lineal (Ec. 8) para el caso de un agua salina profunda (Miembro termal profundo

Playa La Jolla-1 y Playa La Jolla-2). Lo anterior fue realizado para reproducir las composiciones de los manantiales muestreados en La Jolla (Playa La Jolla, Playa La Jolla 1 y Playa La Jolla 2; Tabla 11) utilizando como fluido termal profundo el agua de las simulaciones de este primer escenario.

El segundo escenario hace referencia a un agua con baja salinidad de origen meteórico (agua de un manantial termal de Uruapan, Na = 225 mg/L; Cl = 266 mg/L) que proviene de tierra adentro, de partes más altas (sistemas montañosos), se equilibra a profundidad con un conjunto de minerales secundarios y durante su ascenso a la superficie se mezcla con agua de mar moderna (Figura 24B). La diferencia principal con el primer escenario radica en la baja salinidad del agua utilizada como miembro termal profundo. Por lo tanto, no se está tomando en cuenta en este escenario de simulación la extrapolación a Mg = 0. Además, para reproducir las composiciones de los manantiales utilizando como fluido termal profundo el agua de las simulaciones de este segundo escenario, se consideró un aporte de agua de mar moderna al fluido termal profundo de 33% y 41%. Para obtener estos dos últimos valores se utilizó la Ec. 8 y la concentración de Cl del manantial termal de Uruapan.

El tercer escenario de simulación explora los efectos de la precipitación de minerales de Mg y sílice cerca de la superficie (Figura 24C). En este escenario se utilizó una composición inicial del fluido formada por 15% agua de mar y 75% agua de un manantial termal de Uruapan (lo que le otorga concentraciones de Na= 1,792 mg/L y Cl= 2,950 mg/L), para posteriormente mezclarse con 10% de agua de mar durante su ascenso a la superficie. Lo anterior ocasiona que en su totalidad se tenga 25% de mezcla con agua de mar. Este porcentaje está basado en el cálculo de las estimaciones de fracciones de agua de mar moderna en las muestras de la Playa La Jolla (sección 4.2.3). Inicialmente, el fluido compuesto por 15% agua de mar y 75% agua de un manantial termal de Uruapan reacciona con el conjunto de minerales secundarios definido previamente hasta alcanzar el equilibrio. Posteriormente, asciende a la superficie mezclándose en su camino con agua de mar moderna y reaccionando con algunos minerales cerca de la superficie.

Para simular los tres escenarios descritos anteriormente, se realizaron dos tipos de modelado: 0D y 1D. Básicamente, en este trabajo el modelado en 0D sirve para recrear la composición química del fluido termal profundo en equilibrio con un conjunto de minerales a una determinada temperatura. El modelado en 1D sirve para simular la mezcla y transporte del fluido hacia la superficie. Las condiciones de temperatura de los modelos se detallan en las secciones 4.2.4.3 y 4.2.4.4. En las siguientes subsecciones se presentan todos los detalles relacionados con los tres escenarios de simulación.

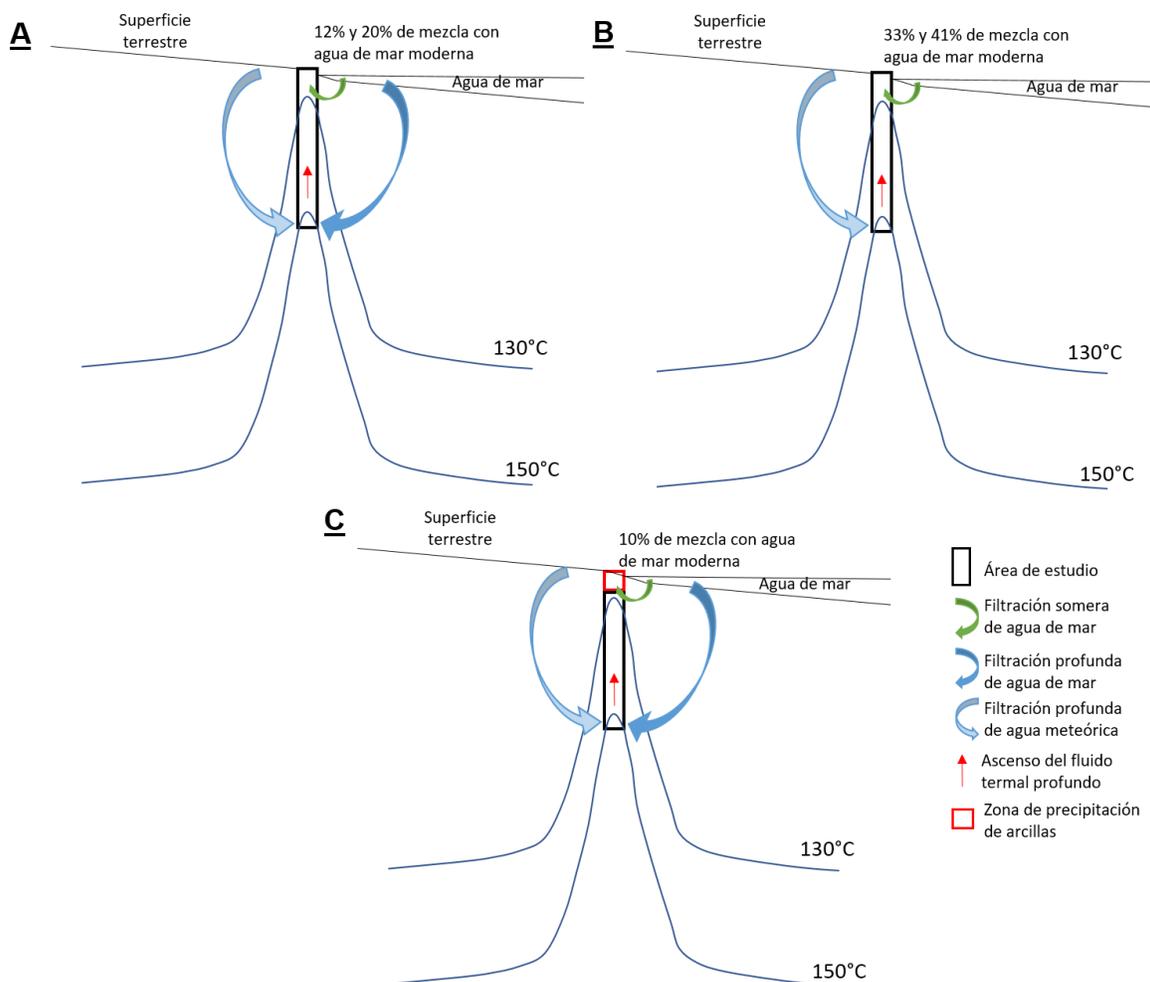


Figura 24. Modelos conceptuales de los tres escenarios de simulación. Los tres escenarios están descritos en el texto. Las isothermas mostradas están basadas en los modelos conceptuales del trabajo doctoral de Carbajal-Martínez et al. (2023).

4.2.4.3 Modelos conceptuales en OD (BATCH)

El primer tipo de simulaciones es denominado OD o BATCH dado que consiste en un modelo estático, sin transporte, y para el cual se usa una malla de un solo bloque. Al utilizar este tipo de simulaciones se evita la complejidad de calibrar el flujo del fluido y las velocidades de reacción de los minerales para alcanzar el equilibrio, lo cual es necesario cuando se modela transporte reactivo en 1, 2 o 3D. Las simulaciones OD o BATCH de este capítulo tienen como finalidad reproducir la composición química del fluido termal profundo en equilibrio con el conjunto de minerales definido anteriormente en la sección 4.2.3.1.

La composición de un agua determinada reacciona con el conjunto de minerales descrito en la sección 4.2.3.1 (albita, feldespato-K, muscovita, clinocloro, cuarzo, clinozoisita, calcita, y anhidrita) a una

temperatura establecida hasta alcanzar condiciones de equilibrio, simulando un reservorio que ha sufrido alteración mineral (Figura 25A). Se asumió una abundancia arbitraria de los minerales mencionados anteriormente que suma 100% (todos con un porcentaje de 10% de abundancia, excepto la calcita, a la cual se le asignó 30%). Un área de superficie reactiva de $394 \text{ cm}^2/\text{g}$ fue definida para todos los minerales excepto para el clinocloro y muscovita, para los cuales fue asignado un valor de $6824 \text{ cm}^2/\text{g}$ debido a que tienen una estructura distinta al resto (laminar). Estos valores han sido propuestos por Dobson et al. (2003) y usados en diversos estudios de modelación (Peiffer et al., 2014; Wanner et al., 2014). Las constantes de velocidad de reacción y las energías de activación se seleccionaron de acuerdo con Palandri y Kharaka (2004). Las constantes de equilibrio 'K' provienen de la base de datos termodinámica Soltherm.H06-June 06 (Reed y Palandri, 2006).

Se realizaron simulaciones a 3 temperaturas para abarcar un rango amplio de temperatura, dado que se busca utilizar al método de modelado geoquímico para validar las estimaciones geotermométricas. Si una simulación logra reproducir una composición similar a la muestreada en superficie se puede suponer que esa simulación tiene las condiciones de temperatura, mineralogía y composición de fluidos cercanas a las del reservorio. Las temperaturas a las que se realizaron las simulaciones 0D fueron tres: 130°C , 150°C , y 180°C . Se realizaron simulaciones a temperaturas más elevadas (hasta 250°C), sin embargo, los resultados de estas no se muestran dado que no permitieron reproducir las composiciones químicas observadas en superficie.

Las composiciones químicas obtenidas en las simulaciones 0D son utilizadas en el bloque de inyección basal del segundo tipo de simulaciones, lo cual es descrito en la siguiente subsección.

4.2.4.4 Modelos conceptuales en 1D

Para el segundo tipo de simulaciones se utiliza una malla vertical con longitud de 200 m, discretizada en bloques de 1 m de largo con un volumen de 1 m^3 cada uno (Figura 25B). Se introduce al modelo 1D las composiciones generadas con las simulaciones 0D colocando un bloque de inyección a 200 m de profundidad. Un segundo bloque de inyección fue colocado a 50 m de profundidad con la finalidad de introducir agua de mar moderna al modelo y tratar de reproducir la composición de los manantiales observados en superficie.

El tamaño de la malla y la profundidad a la que se colocó el bloque de inyección de agua de mar moderna fueron seleccionados de manera arbitraria. Esto es debido a que el modelado en 1D únicamente tiene como objetivos enfriar conductivamente los fluidos de las simulaciones en 0D y generar mezcla con agua de mar moderna, por lo que no se ve afectado por la longitud de la malla o la profundidad del bloque de inyección. Una porosidad constante de 5% fue asignada a lo largo del dominio.

Para las simulaciones en 1D, se generaron gradientes termales lineales que van desde los 130, 150 y 180°C (temperaturas de las simulaciones 0D) en el bloque inferior, hasta 50 y 100°C en el bloque superior. El gradiente que alcanza los 50°C en la parte superior busca representar a las manifestaciones termales de playa La Jolla que tienen un rango de temperaturas entre 29 y 60°C (pozos y descargas difusivas de agua). Por otro lado, el gradiente que alcanza los 100°C en la parte superior de la malla toma en consideración a las manifestaciones termales con temperaturas más altas (descargas difusivas de agua a 20 cm de profundidad).

Los bloques de inyección descritos anteriormente han sido asignados a la malla para simular la infiltración o entrada de agua de mar moderna al modelo. En la parte inferior de la malla se han asignado bloques de inyección para inducir un flujo rápido ascendente a la superficie (Figura 25B).

Con el fin de explorar distintos porcentajes de mezcla entre los fluidos (porcentajes descritos en la sección 4.2.3.2), los valores de inyección de agua utilizados fueron 2.53×10^{-3} , 2.30×10^{-3} , 1.92×10^{-3} , 1.69×10^{-3} y $2.59 \times 10^{-3} \text{ kg/s}^{-1}$ (tasas de inyección del fluido termal profundo). Las tasas de inyección utilizadas en el bloque a 50 m de altura de la malla se modificaron de acuerdo con el porcentaje de mezcla con agua de mar que se buscaba simular, con valores que varían entre 3.45×10^{-4} , 5.76×10^{-4} , 9.50×10^{-4} , 1.18×10^{-3} y $2.88 \times 10^{-4} \text{ kg/s}^{-1}$ (tasas de inyección de agua de mar moderna).

Es importante no confundir los tres escenarios de simulación descritos en la sección 4.2.3.2 con los dos tipos de simulación (0D y 1D) descritos en esta sección. Estos últimos son utilizados únicamente para generar las condiciones planteadas en los tres escenarios principales de simulación, es decir, son etapas de cada uno de los escenarios. Para generar las condiciones de cada escenario, el fluido termal profundo se equilibra con un conjunto de minerales en una simulación 0D o BATCH, y asciende a la superficie y se mezcla con agua de mar moderna en una simulación 1D. Sin embargo, en el tercer escenario, además de lo anterior, se considera el reequilibrio con una serie de minerales cerca de la superficie. Esto con la finalidad de explorar los efectos de la precipitación de minerales de Mg en superficie o cerca de ella y observar el comportamiento de la concentración de Mg (si disminuye o aumenta).

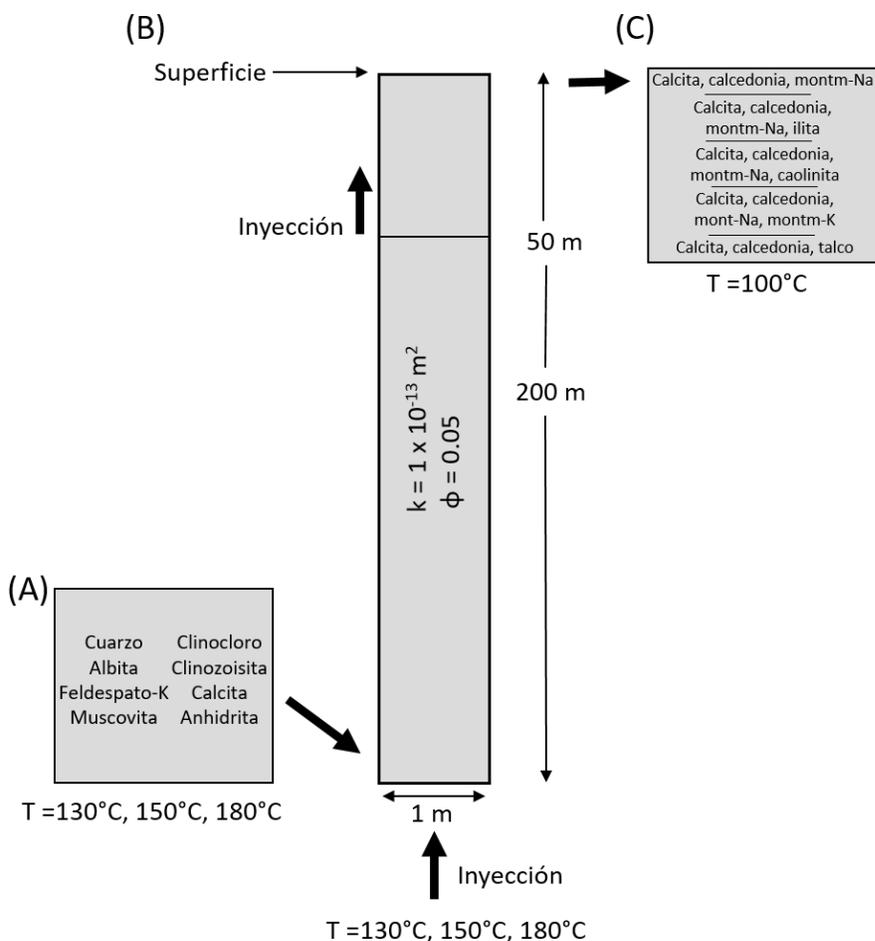


Figura 25. (A) Malla de modelado BATCH o 0D, (B) Malla de modelado 1D utilizada para los procesos simulados, y) (C) Malla de modelado 0D y conjuntos de minerales utilizados para simular reequilibrio cerca de la superficie.

Este último reequilibrio en superficie fue realizado con un modelo 0D (Figura 24C) para evitar la complejidad de calibrar el flujo del fluido y las tasas de reacción de los minerales para alcanzar equilibrio. Por lo tanto, una vez que el fluido se equilibra con la lista de minerales considerada (albita, feldespato-K, muscovita, clinocloro, cuarzo, clinozoisita, calcita, y anhidrita), asciende a la superficie y se mezcla con agua de mar moderna (10% de mezcla). La composición resultante en el bloque superior es considerada como agua inicial para una segunda simulación en 0D en donde se ponen a reaccionar un conjunto de minerales determinado y se realizaron algunas pruebas de sensibilidad variando estos minerales.

Para mayor facilidad de presentación y discusión de resultados, las simulaciones fueron nombradas como se describe a continuación.

4.2.4.5 Nomenclatura de las simulaciones

El primer escenario de simulación es el que considera como fluido termal profundo a la composición del agua de mar diluida (dividida) por un factor de 4. Este escenario fue duplicado para realizar un análisis de sensibilidad al sustituir clinocloro por una esmectita (montmorillonita-Na) en el conjunto de minerales. Las simulaciones OD de este escenario llevan las letras AM en el nombre, seguido de la letra C o E, que indica si en la lista de minerales que reaccionan se encuentra la clorita (C) o la esmectita (E). Posteriormente, se coloca la temperatura a la que fue realizada la simulación (130, 150 o 180°C) (Tabla 13). Para las simulaciones 1D de este escenario, se añade al nombre la letra 'a' indicando un porcentaje de mezcla con agua de mar moderna de 20%, y se añade la letra 'b' para indicar un porcentaje de mezcla de 12% (Tabla 14).

Tabla 13. Nombre de las simulaciones OD del primer y segundo escenario y sus características principales.

Nombre de la simulación	Temperatura (°C)	Fluido termal profundo	Clorita/esmectita
AMC-180	180	Agua de mar diluida por un factor de 4	Clorita
AME-180	180	Agua de mar diluida por un factor de 4	Esmectita
AMC-150	150	Agua de mar diluida por un factor de 4	Clorita
AME-150	150	Agua de mar diluida por un factor de 4	Esmectita
AMC-130	130	Agua de mar diluida por un factor de 4	Clorita
AME-130	130	Agua de mar diluida por un factor de 4	Esmectita
URC-180	180	Agua de Uruapan	Clorita
URE-180	180	Agua de Uruapan	Esmectita
URC-150	150	Agua de Uruapan	Clorita
URE-150	150	Agua de Uruapan	Esmectita
URC-130	130	Agua de Uruapan	Clorita
URE-130	130	Agua de Uruapan	Esmectita

En el segundo escenario, donde se utiliza como fluido termal profundo la composición de un manantial termal de Uruapan, las simulaciones OD tienen las letras UR en el nombre. Este escenario también se utilizó para realizar un análisis de sensibilidad con respecto a la presencia de clorita o de esmectita en el conjunto de minerales. Por lo tanto, el nombre también está acompañado de la letra (C) o (E) de acuerdo con el mineral que se haya considerado (Tabla 13). Este escenario fue simulado a tres temperaturas (130, 150, y 180°C) que también son indicadas en el nombre. Para las simulaciones 1D, se añade al nombre la letra 'a'

indicando un porcentaje de mezcla con agua de mar moderna de 33%, y se añade la letra 'b' para indicar un porcentaje de mezcla de 41% (Tabla 14).

Las simulaciones del tercer escenario, en las que se utiliza 15% de agua de mar y 75% de agua de Uruapan en su composición inicial, llevan las letras AU en su nombre, acompañadas de la temperatura a la que se realizó la simulación (150°C). Como se mencionó anteriormente, para este tercer escenario, se consideraron distintos conjuntos de minerales en una segunda simulación en OD. El primero de los conjuntos está conformado por calcita, montmorillonita-Na y calcedonia, al cual se le denomina 'caso base' (cb). Se realizaron diversas pruebas agregando minerales al caso base, como ilita, caolinita y montmorillonita-K. Además, se realizó una prueba utilizando talco en lugar de montmorillonita-Na en el caso base. Para nombrar e identificar estas variaciones en los conjuntos de minerales, se añaden las letras iniciales del mineral que se agrega al caso base (Tabla 15). Los resultados se muestran en el siguiente subcapítulo.

Tabla 14. Nombre de las simulaciones 1D del primer y segundo escenario y sus características principales.

Nombre de la simulación	Temperatura (°C)	Porcentaje de mezcla (%)	Clorita/esmectita
AMC-180-a	180	20	Clorita
AMC-180-b	180	12	Clorita
AMC-150-a	150	20	Clorita
AMC-150-b	150	12	Clorita
AMC-130-a	130	20	Clorita
AMC-130-b	130	12	Clorita
AME-150-a	150	20	Esmectita
AME-150-b	150	12	Esmectita
AME-130-a	130	20	Esmectita
AME-130-b	130	12	Esmectita
URC-180-a	180	33	Clorita
URC-180-b	180	41	Clorita
URC-150-a	150	33	Clorita
URC-150-b	150	41	Clorita
URC-130-a	130	33	Clorita
URC-130-b	130	41	Clorita
URE-150-a	150	33	Esmectita
URE-150-b	150	41	Esmectita
URE-130-a	130	33	Esmectita
URE-130-b	130	41	Esmectita

Tabla 15. Nombre de las simulaciones del tercer escenario y sus características principales.

Nombre de la simulación	Temperatura (°C)	Minerales reaccionando en superficie
AU-150	150	Simulación 0D con la lista de minerales principal
AU-150-1D	150	Solo mezcla con agua de mar moderna, no reacción en superficie
AU-150-cb	150	Calcita, calcedonia, montmorillonita-Na
AU-150-il	150	Calcita, calcedonia, montmorillonita-Na, ilita
AU-150-ca	150	Calcita, calcedonia, montmorillonita-Na, caolinita
AU-150-mo	150	Calcita, calcedonia, montmorillonita-Na, montmorillonita-K
AU-150-ta	150	Calcita, calcedonia, talco

La diferencia principal entre cada escenario de simulación es la composición del fluido termal profundo. Para evitar confundir al lector con las múltiples simulaciones realizadas, de manera resumida se menciona la característica principal de cada escenario de simulación: a) en las simulaciones del escenario 1 se usa como fluido termal profundo a la composición del agua de mar diluida por un factor de 4 y en sus nombres están presentes las letras AM (iniciales de agua de mar), b) en las simulaciones del escenario 2 se usa como fluido termal profundo a la composición de un manantial termal de Uruapan y en sus nombres están presentes las letras UR, y c) en las simulaciones del escenario 3 se usa un agua compuesta de agua de mar y agua de Uruapan y en los nombres están presentes las letras AU. Lo más relevante del escenario 3 es que en este se considera una segunda etapa de simulación en 0D donde el fluido reacciona con distintos conjuntos de minerales cerca de la superficie. Los resultados de todas las simulaciones ayudan a discutir el posible origen y temperatura del miembro termal profundo.

4.3 Resultados

4.3.1 Estimación de temperatura del miembro termal profundo con geotermometría clásica

Con el método de extrapolación de Mg a 0 fue posible calcular el porcentaje aportado por el agua de mar a las distintas muestras de agua de La Jolla y posteriormente recalculamos las concentraciones de Na, K, y SiO₂ (Tabla 12). Utilizando estas concentraciones se estimaron temperaturas utilizando el geotermómetro de Na-K de Giggenbach (1988), los geotermómetros de cuarzo de Fournier y Potter (1982) y de calcedonia de Fournier (1977) y geotermometría multicomponente usando PyGeoT (Tabla 16). Para poder aplicar

geotermometría multicomponente fue necesario tomar algunas consideraciones, entre las cuales está fijar las concentraciones de Ca, HCO_3 y SO_4 con ciertos minerales. Los detalles de la aplicación del método multicomponente se encuentran en la sección 4.3.2.

Las temperaturas obtenidas con el geotermómetro de Na-K oscilan entre 162°C y 179°C , por lo que podrían considerarse cercanas al valor estimado para el agua de mar (156°C). En la sección 4.1 se mencionó que si la mezcla con agua de mar es extrema, la temperatura estimada por el geotermómetro de Na-K tiende a acercarse a valores de 160°C . Sin embargo, en el caso de las manifestaciones termales de La Jolla en específico, aun realizando el cálculo de temperatura con los valores de Na y K recalculados después de eliminar el porcentaje de mezcla con agua de mar, para algunas muestras los valores son cercanos a 160°C . Por lo tanto, este valor de temperatura no refleja mezcla con agua de mar.

Con el geotermómetro de cuarzo se obtienen temperaturas entre 101°C y 142°C , mientras que las temperaturas más bajas se obtienen con el geotermómetro de calcedonia entre 71°C y 116°C . La estimación de temperatura más elevada con el geotermómetro de Na-K (179°C) podría ser un indicador de la temperatura máxima en el sistema dado que en la zona de estudio y en la falla por donde circula el fluido abundan rocas que contienen feldspatos y cuarzo (Batolito Cretácico Peninsular). Por lo tanto, las concentraciones acuosas de Na, K, y SiO_2 están controladas por reacciones con estos minerales a lo largo de los distintos caminos del fluido a la superficie.

En la siguiente sección se observa que PyGeoT identifica a estos minerales (cuarzo, albita, microclina), lo que sirve como validación de la afirmación anterior. Por otro lado, los resultados obtenidos con el geotermómetro de calcedonia para estas manifestaciones termales indican la temperatura mínima estimada para este sistema (71 - 116°C). El geotermómetro de cuarzo así como el de calcedonia pueden verse afectados por diversos procesos de reequilibrio, entre los que destacan la disolución y precipitación de sílice.

Por lo tanto, las concentraciones medidas originalmente (utilizadas en la ecuación de mezcla lineal) podrían ser menores que lo que se encuentra en el reservorio y por ende, ocasionar que la temperatura estimada sea menor. Por estas razones, se considera que la estimación de temperatura por los geotermómetros de SiO_2 puede representar las temperaturas mínimas del sistema.

Tabla 16. Temperaturas medidas en superficie y estimadas con geotermómetros clásicos y geotermometría multicomponente (PyGeoT) usando los valores de Cl, Na, K, y SiO₂ recalculados eliminando el porcentaje aportado por el agua de mar en la mezcla. Valores de temperatura en °C. N.D: no determinado.

Muestra	T	Na-K (G)	Cuarzo	Calcedonia	PyGeoT
Agua de mar	19	156	0	-25	-
Miembro termal Pozo 368-1	50	170	102	71	90±11
Miembro termal Pozo 368-2	50	170	101	71	89±11
Miembro termal Playa La Jolla	50	175	141	114	137±7
Miembro termal Playa La Jolla-1	55	177	142	116	138±10
Miembro termal Playa La Jolla-2	60	179	137	110	130±12
Miembro termal Noria 363	30	170	123	94	115±10
Miembro termal Pozo 2014	29	162	114	85	104±10
Miembro termal Pozo Papalote 367	38	173	124	95	112±11
Miembro termal Pozo Agua Caliente	45	174	132	105	125±11
Composición de agua termal de Arango-Galván et al. (2011)	N.D.	195	137	110	133±11

4.3.2 Estimación de temperatura y selección de minerales automatizada por PyGeoT

En los capítulos 2 y 3 de este trabajo de tesis se realizaron comparaciones entre las temperaturas obtenidas por PyGeoT y las temperaturas medidas en el fondo de los pozos de las muestras (BHT por sus siglas en inglés). Sin embargo, en esta subsección no es posible realizar tal comparación porque las muestras de La Jolla corresponden a manantiales o pozos de los cuales solo se conoce la temperatura superficial. No obstante, lo que se realizó fue una comparación de las temperaturas obtenidas por PyGeoT y los geotermómetros clásicos, así como un análisis de la selección automática de minerales por PyGeoT para las distintas muestras de La Jolla.

Dado que para ejecutar PyGeoT se requiere la concentración de todos los iones mayores (Na, K, Ca, Mg, Cl, SO₄, HCO₃) además de la concentración de SiO₂ y Al, se hicieron algunas suposiciones. Mientras que las concentraciones de Na, K, Cl, y SiO₂ fueron recalculadas previamente en este capítulo y las concentraciones de Mg y Al son optimizadas mediante PyGeoT, las concentraciones de Ca, SO₄ y HCO₃ fueron estimadas de

una manera diferente. Manteniendo el fluido al equilibrio con calcita se delimitaron las concentraciones de Ca y HCO₃, mientras que la concentración de SO₄ es calculada asumiendo equilibrio con la anhidrita.

Al observar la Tabla 16, es evidente que las temperaturas estimadas por PyGeoT para las distintas composiciones químicas recalculadas de La Jolla son similares a las del geotermómetro de cuarzo (89-138°C vs. 101-142°C). De hecho, para las 9 muestras de La Jolla, el polimorfo de sílice más seleccionado es cuarzo (algunos ejemplos de los resultados de PyGeoT se muestran en la Figura 26).

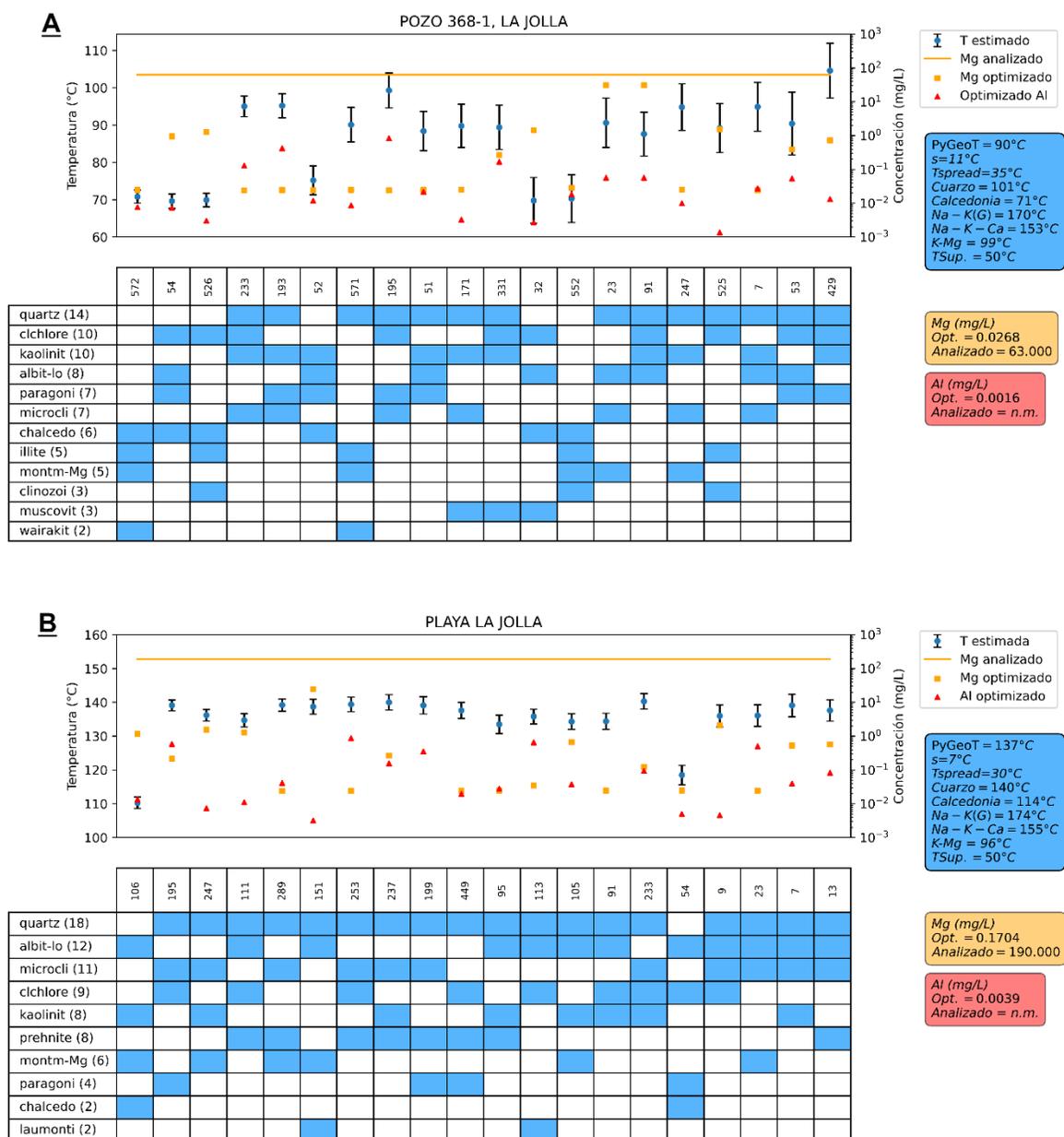


Figura 26. Resultados de PyGeoT para las muestras (A) Pozo 368-1 y (B) Playa La Jolla.

Los grupos de minerales para ejecutar PyGeoT están compuestos por 6 minerales, por lo tanto, 2 de estos 6 minerales fueron calcita y anhidrita. En lo que respecta al resto de los minerales seleccionados para los cálculos de temperatura, para describir estos resultados se consideran como minerales “más seleccionados” a los 4 minerales seleccionados un mayor número de veces (número que aparece enseguida del nombre del mineral en las Figuras 26A y 26B). Esto reduce la lista de minerales más seleccionados a solo 5, entre los que se encuentran cuarzo, caolinita, albita, clinocloro y microclina para ambas muestras (Figura 26). El hecho de que el cuarzo, la albita y la microclina sean seleccionados en múltiples ocasiones por PyGeoT es un indicador más de que el fluido está en equilibrio con dichos minerales debido a que son abundantes en la zona de estudio y en la falla por donde circula el fluido hacia la superficie (mencionado en la sección 4.2.1 y 4.3.1). Sin embargo, las temperaturas estimadas por los geotermómetros de cuarzo y Na-K tienen valores diferentes entre sí (para la muestra de Playa La Jolla: cuarzo = 140°C y Na-K = 174°C), mientras que la temperatura estimada por PyGeoT es cercana al geotermómetro de cuarzo como se mencionó anteriormente (137±7°C). Además, los minerales más seleccionados por PyGeoT para las muestras de La Jolla coinciden con algunos de los minerales utilizados en el modelo OD para equilibrar el fluido a profundidad (cuarzo, albita, microclina, clinocloro, calcita y anhidrita).

4.3.3 Simulaciones con TOUGHREACT

4.3.3.1 Simulaciones en OD (BATCH)

Los resultados de las simulaciones en OD a las distintas temperaturas realizadas se muestran en la Tabla 17, así como la composición de los fluidos termales finales utilizados para cada uno de los escenarios simulados, con la finalidad de compararlos.

Las aguas de las simulaciones AMC y AME (aguas que tienen como fluido termal profundo a la composición del agua de mar diluida por un factor de 4) muestran un aumento en la concentración de SiO₂ y Ca con respecto al fluido original (SiO₂ = 0.75 mg/L vs. 103-187 mg/L; Ca = 110 mg/L vs. 506-1198 mg/L), lo cual resulta acorde a lo descrito en la introducción de este capítulo con respecto al comportamiento de diversos componentes cuando hay procesos de interacción agua-roca. Con respecto al Mg, este disminuye su concentración en un alto porcentaje (289 vs. 0.01 mg/L) cuando se considera clinocloro en el conjunto de minerales. Por el contrario, cuando se usa una esmectita en lugar de clinocloro, la concentración en Mg

aumenta (289 vs. 470 mg/L). En cuanto a la concentración de K, solo cuando se modela a 180°C es que la concentración aumenta (87 vs. 115 mg/L), mientras que para el resto de las temperaturas de simulación la concentración tiene un valor menor (87 vs. 32-65 mg/L). Por último, la concentración de SO₄ es removida en gran proporción de la solución (631 vs. 75-412 mg/L), justo como se ha observado en los experimentos de interacción agua-roca mencionados en la introducción.

Tabla 17. Composiciones químicas obtenidas con los modelos reactivos en OD. Los valores de concentraciones están en mg/L. Los valores de temperatura están en °C.

Muestra/ Simulación	T	pH	Na	Cl	SiO ₂	K	Ca	Mg	SO ₄	HCO ₃	Na-K (G)	Cuarzo	Calcedonia
Agua de mar	19	8.1	10818	18338	3	349	438	1155	2526	46	156	0	-25
Agua de mar ÷ 4	19	8.1	2704	4584	0.75	87	110	289	631	12	156	-52	-59
Uruapan	47	8.6	225	266	53	3	15	0.63	121	61	112	105	75
15% Agua de mar + 75% Agua de Uruapan	-	-	1791	2950	40	55	77	174	470	53	153	92	61
AMC-180	180	6.8	2424	4584	187	115	506	0.013	75	8	179	176	154
AMC-150	150	7.1	2086	4584	133	65	887	0.011	114	3	154	154	129
AME-150	150	7.2	1684	4584	134	52	593	455	334	4	153	154	130
AMC-130	130	7.4	1788	4584	103	39	1198	0.01	164	2	134	139	112
AME-130	130	7.5	1463	4584	105	32	820	470	412	2	134	140	114
URC-180	180	7.5	371	266	196	20	16	0.001	591	20	187	179	157
URC-150	150	7.8	393	266	143	13	39	0.001	636	8	157	158	134
URE-150	150	7.8	387	266	143	13	36	61	856	9	158	158	134
URC-130	130	8.0	402	266	113	9	66	0.001	696	4	136	144	118
URE-130	130	8.0	393	266	113	9	65	71	949	5	137	144	118
AU-150	150	7.2	1480	2950	133	46	403	0.006	141	4	153	154	129

Las aguas de las simulaciones URC y URE (aguas que tienen como fluido termal profundo a la composición del agua de un manantial de Uruapan) tienen un comportamiento similar a las aguas AMC y AME en algunos solutos (SiO₂, Ca, y Mg). La concentración de SiO₂ incrementa con respecto al fluido original (53 vs. 113-196 mg/L), al igual que la concentración de Ca (15 vs. 16-66 mg/L). La concentración de Mg para Uruapan era baja inicialmente (0.63 mg/L) y en las composiciones resultantes de las simulaciones disminuye aún más (hasta 0.001 mg/L). Cuando se utiliza esmectita en el conjunto de minerales, la concentración de Mg aumentó en gran proporción (hasta 71 mg/L). La concentración de K aumentó (3 vs. 9-20 mg/L) al igual que la de SO₄ (121 vs. 591-949 mg/L).

El agua de la simulación AU incrementa sus concentraciones en SiO₂ y Ca con respecto al fluido original (SiO₂ = 40 vs. 133 mg/L; Ca = 77 vs. 403 mg/L). La concentración de Mg disminuye en gran proporción (174 vs. 0.006 mg/L), al igual que la de SO₄ (470 vs. 141 mg/L).

La mayoría de los resultados anteriores son similares a los obtenidos por Bischoff y Dickson (1975), Bischoff y Seyfried (1978), Seyfried y Bischoff (1979), Hajash y Chandler (1982), los cuales realizaron experimentos de laboratorio en donde se pusieron a interactuar rocas volcánicas con agua de mar por un determinado periodo de tiempo. Sus resultados se encuentran descritos en la introducción de este capítulo. Esta concordancia entre ambos resultados incrementa la confianza en cuanto a los resultados de las simulaciones de transporte reactivo.

4.3.3.2 Simulaciones en 1D

Las composiciones químicas de las simulaciones 1D se muestran en la Tabla 18, así como la aplicación de geotermometría clásica a estas composiciones sintéticas. En la simulación AMC-150-a las concentraciones de los iones y especies K, SO_4 , Ca y SiO_2 son similares a las de los manantiales Playa La Jolla y Playa La Jolla 1 (K = 122 vs. 146 y 141 mg/L; SO_4 = 597 vs. 614 y 557 mg/L; Ca = 791 vs. 833 y 847; SiO_2 = 107 vs. 83 y 87 mg/L) (Figura 25A). En la simulación AMC-150-b las concentraciones simuladas son similares a las muestreadas en Playa La Jolla 2. En cuanto a la concentración de Mg, esta es más cercana al valor medido en superficie en Playa La Jolla 1 (Mg = 139 vs. 150 mg/L) (Figura 27A).

En la simulación AMC-130-a se observan concentraciones de los iones y especies K, SO_4 y SiO_2 similares a las del manantial Playa La Jolla 1 (K = 101 vs. 141 mg/L; SO_4 = 637 vs. 557 mg/L; SiO_2 = 83 vs. 87 mg/L) (Tabla 18). A esta temperatura (130°C) la concentración de SiO_2 simulada (83 mg/L) tiene un valor más cercano a los valores muestreados (83-87 mg/L), comparando los resultados con las otras temperaturas simuladas (150°C y 180°C). El factor principal que ocasiona que la concentración de SiO_2 simulada sea menor es la temperatura. La solubilidad de las fases de sílice disminuye con la temperatura, por lo que se tienen menores concentraciones a menores temperaturas.

En la simulación AMC-180-a las concentraciones de K y SO_4 son similares a las concentraciones medidas en el manantial Playa La Jolla y Playa La Jolla 1 (K = 162 vs. 146 y 141 mg/L; SO_4 = 515 vs. 614 y 557 mg/L) (Figura 27B). Sin embargo, la concentración de SiO_2 simulada es casi el doble de los valores medidos en los manantiales (SiO_2 = 152 vs. 83-87 mg/L).

Por otro lado, en las simulaciones del segundo escenario (aguas que inician las letras URC y URE), no se logra reproducir concentraciones similares a los manantiales en Ca, Mg, y SO_4 (Figura 27C). Las concentraciones en K y SiO_2 de las simulaciones con temperaturas de 150°C y 130°C son similares a los

valores muestreados en los manantiales ($\text{SiO}_2 = 68\text{-}96$ vs. $83\text{-}87$ mg/L; $\text{K} = 122\text{-}156$ vs. $122\text{-}146$ mg/L) (Tabla 18).

Tabla 18. Composiciones químicas obtenidas con los modelos en 1D para el primer y segundo escenario de simulación. Los valores de concentraciones están en mg/L. Los valores de temperatura están en °C.

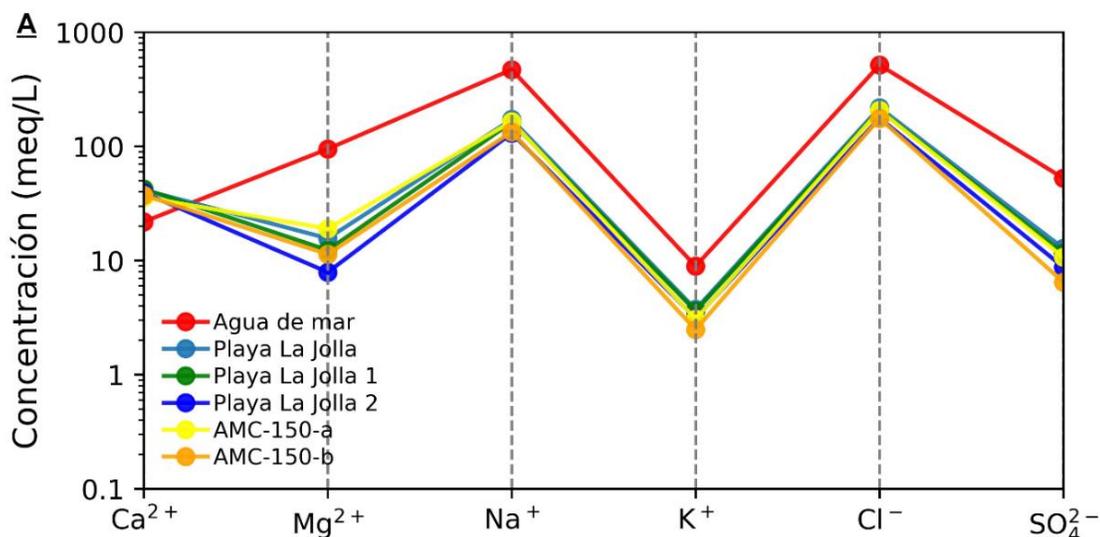
Muestra/ Simulación	T	pH	Na	Cl	SiO_2	K	Ca	Mg	SO_4	HCO_3	Na-K (G)	Cuarzo	Calcedonia
Agua de mar	19	8.1	10818	18338	3	349	438	1155	2526	46	156	0	-25
Playa La Jolla	50	6.8	3961	7738	83	146	833	190	614	46	163	127	99
Playa La Jolla 1	55	6.7	3733	7396	87	141	847	150	557	61	165	130	102
Playa La Jolla 2	60	6.4	3002	6279	87	122	786	96	420	46	169	130	102
Pozo 368-1	50	6.78	2379	5012	48	95	820	63	365	56	168	100	70
AMC-180-a	180	8.7	4104	7339	150	162	484	231	565	3	168	161	137
AMC-180-b	180	8.3	3430	6235	165	143	493	139	369	5	171	168	144
AMC-150-a	150	8.4	3834	7339	107	122	791	231	597	3	155	141	115
AMC-150-b	150	8.2	3134	6235	117	99	830	139	403	4	154	146	120
AME-150-a	150	8.6	3512	7339	108	112	556	595	773	3	155	142	115
AME-150-b	150	8.5	2779	6235	119	88	570	539	597	3	155	147	122
AMC-130-a	130	8.2	3596	7339	83	101	1041	231	637	3	148	127	99
AMC-130-b	130	8.1	2871	6235	91	76	1104	139	448	3	145	132	105
AME-130-a	130	8.5	3335	7339	84	96	738	607	835	3	149	128	100
AME-130-b	130	8.5	2585	6235	93	70	771	552	665	3	146	133	106
URC-180-a	180	9.5	3828	6248	133	129	139	382	1232	3	158	154	129
URC-180-b	180	9.8	4665	7696	117	156	171	475	1387	2	158	146	120
URC-150-a	150	8.8	3842	6248	96	125	160	382	1262	6	156	135	108
URC-150-b	150	9.0	4677	7696	85	152	189	475	1414	4	156	128	101
URE-150-a	150	8.9	3838	6248	97	125	159	423	1409	5	156	135	108
URE-150-b	150	9.1	4673	7696	85	152	189	511	1543	4	156	128	101
URC-130-a	130	8.6	3848	6248	76	122	182	382	1302	8	155	123	94
URC-130-b	130	8.7	4682	7696	68	149	209	475	1449	7	155	117	88
URE-130-a	130	8.6	3842	6248	77	122	181	430	1472	7	155	123	95
URE-130-b	130	8.7	4677	7696	68	149	208	516	1598	6	155	117	88

Las concentraciones simuladas de K en el tercer escenario (aguas que inician con las letras AU) tienen valores distintos a los muestreados en los manantiales ($\text{K} = 77\text{-}829$ vs. $122\text{-}146$ mg/L) (Figura 27D). Tampoco se logra reproducir las concentraciones de Ca y SO_4 muestreadas en superficie ya que se obtienen valores más bajos con las simulaciones ($\text{Ca} = 403\text{-}551$ vs. $786\text{-}847$ mg/L; $\text{SO}_4 = 380$ vs. $420\text{-}614$ mg/L). En cuanto a las concentraciones de SiO_2 , se tienen valores similares a las muestreadas en los manantiales ($\text{SiO}_2 = 83\text{-}104$ vs. $83\text{-}87$ mg/L; Tabla 19).

Las variaciones en la concentración de Mg entre cada una de las simulaciones de este escenario proporcionan pistas sobre el comportamiento de la concentración de Mg cerca de la superficie. Estas variaciones son causadas por la precipitación o disolución de minerales que contienen Mg. Los resultados son discutidos en el siguiente subcapítulo.

Tabla 19. Composiciones químicas obtenidas con los modelos reactivos en OD para el tercer escenario de simulación. Los valores de concentraciones están en mg/L. Los valores de temperatura están en °C.

Muestra/ Simulación	T	pH	Na	Cl	SiO2	K	Ca	Mg	SO4	HCO3	Na-K (G)	Cuarzo	Calcedonia
Agua de mar	19	8.1	10818	18338	3	349	438	1155	2526	46	156	0	-25
Playa La Jolla	50	6.8	3961	7738	83	146	833	190	614	46	163	127	99
Playa La Jolla 1	55	6.7	3733	7396	87	141	847	150	557	61	165	130	102
Playa La Jolla 2	60	6.4	3002	6279	87	122	786	96	420	46	169	130	102
AU-150-cb	100	7.9	2414	4490	104	77	403	116	380	3	155	139	113
AU-150-il	100	6.16	2171	4490	83	623	551	0.0	380	229	333	127	99
AU-150-ca	100	7.01	2408	4490	85	77	417	109	379	24	155	128	101
AU-150-mo	100	7.96	1971	4490	103	829	403	116	380	3	381	139	112
AU-150-ta	100	6.24	2414	4490	83	77	523	56	380	186	155	127	99



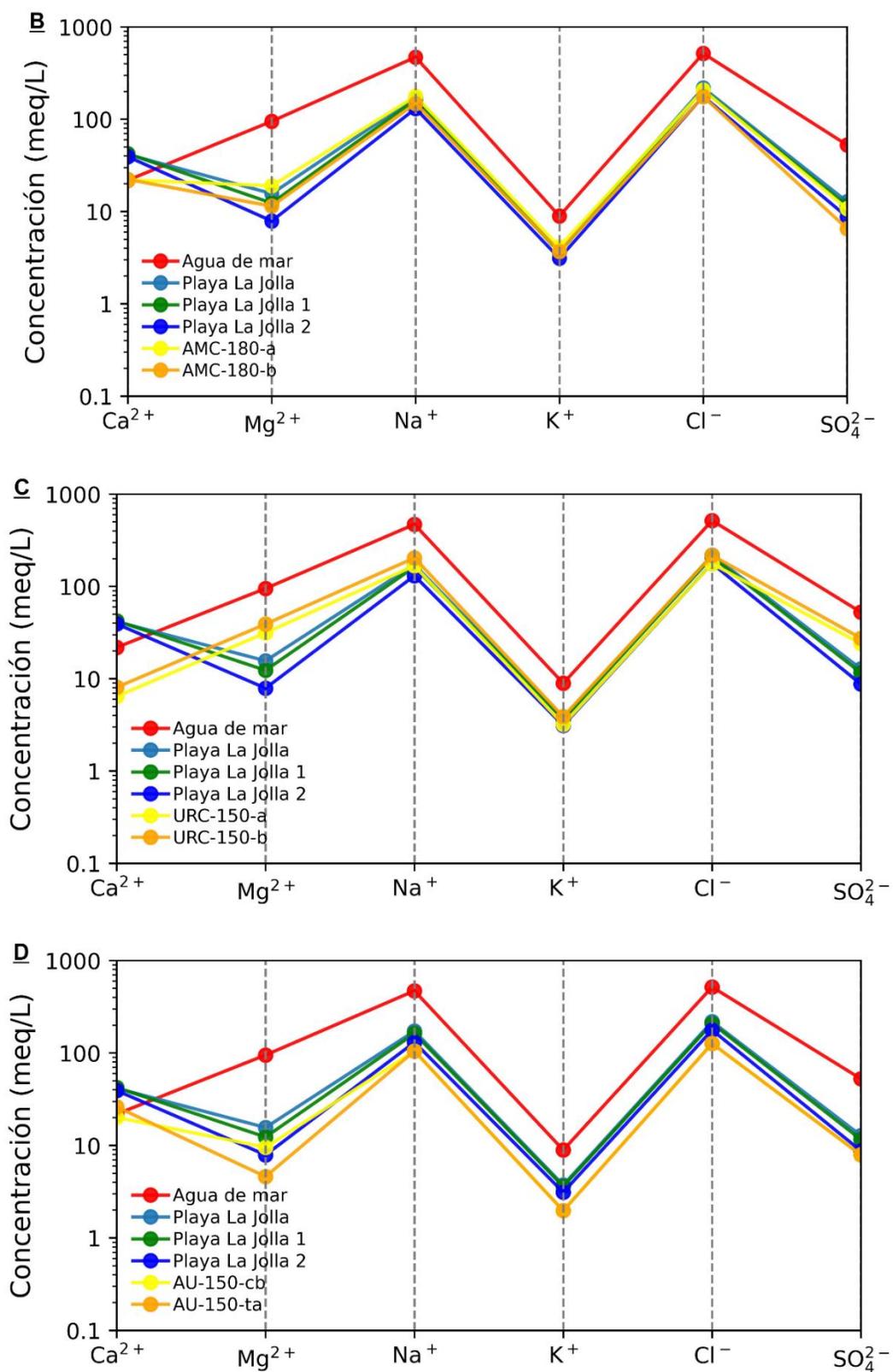


Figura 27. Diagramas Schoeller para las composiciones muestreadas de los manantiales Playa La Jolla, Playa La Jolla 1, y Playa La Jolla 2 y los resultados obtenidos en las simulaciones (A) AMC-150-a y AMC-150-b (Tabla 18), (B) AMC-180-a y AMC-180-b (Tabla 18), (C) URC-150-a y URC-150-b (Tabla 18), y (D) AU-150-cb y AU-150-ta (Tabla 19). Las concentraciones están en meq/L.

4.4 Discusión

4.4.1 Origen, composición química y temperatura del miembro termal profundo

Para identificar el origen y composición de un miembro termal profundo, se debe de partir de las composiciones químicas conocidas. En la zona de La Jolla, las composiciones químicas con las que se cuenta corresponden a las aguas muestreadas en manantiales termales y pozos. La composición química de un fluido muestreado en superficie suele estar afectada por procesos químicos y físicos, los cuales ocasionan que la composición en superficie sea diferente de la composición del fluido en el reservorio (Nicholson, 1993). Con la ayuda de diversas herramientas, entre las que se encuentra el modelado geoquímico y el método de la extrapolación de Mg a cero, se buscó reproducir la composición química de las aguas de manantiales y pozos de la zona partiendo de distintos fluidos termales profundos a distintas temperaturas.

Es primordial identificar a las composiciones químicas simuladas que logran reproducir la concentración de solutos de las muestras de manifestaciones termales tomadas en superficie. Para ello, se realizó una comparación cuantitativa calculando el error relativo (Tabla 20). Se seleccionó la muestra Playa La Jolla 1 para comparar las composiciones de las simulaciones, debido a que de las tres muestras de manantiales termales, Playa La Jolla 1 tiene valores intermedios en la mayoría de los solutos.

Las composiciones sintéticas de las simulaciones que tienen como fluido termal profundo la composición del agua de mar diluida por un factor de 4, poseen errores relativos bajos (< 35%) para todos los solutos, con la excepción del Mg (-54%). En cuanto a las composiciones sintéticas que usan como fluido termal profundo a la muestra de Uruapan, los errores relativos de ciertos solutos son elevados (hasta -217%). Por lo tanto, lo anterior señala que el fluido termal profundo es probablemente salino, ya que utilizando la composición del agua de mar diluida como fluido inicial en las simulaciones fue posible reproducir la composición de los manantiales termales en superficie. En cuanto a las simulaciones que consideran un reequilibrio somero con minerales arcillosos, los errores en los distintos solutos van desde 5% para la concentración de SiO₂ hasta -342% para la concentración de K. Los resultados de estas últimas simulaciones son discutidos a profundidad en la siguiente sección. En la zona costera se presenta una constante infiltración de agua de mar al continente. El agua de mar se calienta en profundidad, se mezcla con agua meteórica y se ve afectada por procesos de disolución y precipitación mineral. Posteriormente, el fluido termal profundo asciende a la superficie en donde se produce una mezcla con agua de mar

moderna tal y como lo asevera también Carbajal-Martínez et al. (2023). En consecuencia, la composición de las manifestaciones termales en superficie es producto de un proceso de mezcla entre agua meteórica, agua de mar antigua, y agua de mar moderna. Si la composición del fluido termal profundo fuera menos salina (similar al manantial termal de Uruapan), no hubiera sido posible reproducir las concentraciones de la mayoría de los solutos de los manantiales muestreados en superficie. Sin embargo, es importante resaltar que los modelos presentados son una simplificación del sistema real, y por consiguiente no se considera este modelo como la única solución.

Como se mencionó en la sección 4.1, el agua de mar enmascara la composición original del fluido geotérmico profundo. Para eliminar el efecto de mezcla con agua de mar se utilizó el método de extrapolación de Mg a cero, y posteriormente la ecuación para calcular la contribución de los componentes en una mezcla. Esto permite obtener la composición de las manifestaciones termales sin la componente de agua de mar moderna. Los resultados obtenidos con el método de extrapolación de Mg a cero para el miembro termal final del manantial Playa La Jolla (sección 4.2.3) son similares a los obtenidos con la simulación AMC-150 (Tabla 17), lo que sugiere que la composición sintética y la recalculada de esta agua corresponden al miembro termal profundo para este sistema. Las concentraciones de Na (1,927 vs. 2,086 mg/L), K (86 vs 65 mg/L), SiO₂ (106 vs. 133 mg/L) y Mg (0 vs. 0.01 mg/L) reflejan valores cercanos entre ambos miembros termales, por lo que el método de extrapolación de Mg a cero resulta favorecedor para los fluidos geotérmicos de La Jolla. Arango-Galván et al. (2011) calcularon una concentración de Cl de 4809 mg/L con el método de extrapolación de Mg a cero utilizando sus muestras de La Jolla. Este valor estimado de Cl es parecido al calculado en este trabajo (4,594 mg/L).

Tabla 20. Errores relativos en % de las simulaciones en 1D.

Muestra/Simulación	Na	SiO ₂	K	Ca	Mg	SO ₄
AMC-180-a	-10	-72	-15	43	-54	-2
AMC-180-b	-8	-90	-1	42	7	34
AMC-150-a	-3	-23	13	7	-54	-7
AMC-150-b	16	-34	30	2	7	28
AMC-130-a	4	5	28	-23	-54	-14
AMC-130-b	23	-5	46	-30	7	20
URC-150-a	-3	-10	11	81	-155	-127
URC-150-b	-25	-2	-8	78	-217	-154
AU-150-cb	35	-19	45	54	23	32
AU-150-il	42	5	-342	35	100	32

Los valores de temperatura estimados con las concentraciones recalculadas de Na, K, y SiO₂ (geotermómetro de Na-K = 162-179°C; geotermómetro de cuarzo = 101-142°C, geotermómetro de calcedonia = 71-116°C y PyGeoT = 137±7°C) en este trabajo (Tabla 16), resultan menores que la temperatura propuesta para Punta Banda por Vidal-Lorandi y Vidal-Lorandi (2003) de 200°C. Estos autores aplican el geotermómetro de cuarzo a la composición química de un fluido que se descarga sobre la arena de Punta Banda y que tiene 50% de mezcla con agua de mar. La muestra que ellos utilizan tiene inicialmente una concentración mayor de SiO₂ (156 mg/L) que las consideradas en este trabajo (48-87 mg/L) y por lo tanto, al recalcular la concentración de SiO₂ considerando la mezcla con agua de mar, esta concentración aumenta (260 mg/L) lo que justifica su estimación de temperatura. Por otra parte, Arango-Galván et al. (2011) se abstienen de aplicar geotermómetros de cationes debido a la mezcla de los fluidos con agua de mar. Sin embargo, si aplican los geotermómetros de cuarzo y calcedonia a su miembro termal final calculado y obtienen valores muy similares a los estimados en este trabajo (cuarzo = 137°C y calcedonia = 110°C).

Las estimaciones de temperatura con el geotermómetro de Na-K para la composición recalculada del manantial Playa La Jolla utilizando el método de extrapolación de Mg a cero son válidas cuando los minerales albita y microclina controlan la composición química del fluido. El hecho de que las simulaciones con TOUGHREACT que involucran estos dos minerales permiten reproducir la composición química del agua en superficie valida el uso del geotermómetro Na-K. Además, PyGeoT aplicado al miembro termal recalculado también identifica estos minerales entre los más utilizados para el cálculo de temperatura, lo cual es evidencia de que las temperaturas estimadas con este geotermómetro son válidas para este sitio en particular. Sin embargo, como se vió anteriormente también hay sistemas geotérmicos (Capítulo 3) donde las temperaturas obtenidas con este geotermómetro no son adecuadas, y por lo tanto, no es recomendable aplicarlo.

Como se mencionó anteriormente (sección 4.2.4.3), en un intento por reproducir las composiciones geoquímicas de las manifestaciones termales en superficie, se realizaron simulaciones con TOUGHREACT a 250°C. Sin embargo, las concentraciones de diversos solutos (SiO₂, K, Mg) tenían valores elevados, por lo que no fue posible reproducir la composición de las manifestaciones utilizando esta temperatura y se descartó la posibilidad de que la temperatura del reservorio sea igual o mayor a 250°C.

4.4.2 Reequilibrio del miembro termal profundo con minerales arcillosos

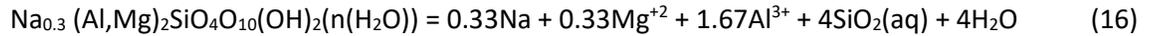
En los experimentos de interacción agua-roca realizados por Bischoff y Dickson (1975) y Seyfried y Bischoff (1979) a 70°C, 150°C y 200°C, utilizando agua de mar y basaltos, se explica que los cambios más notables en las concentraciones de solutos ocurren para el Mg y SO₄. En cuanto a la concentración de Mg, esta decrece significativamente (hasta el 98% de su concentración) debido a la formación de arcillas, como la montmorillonita (Bischoff y Dickson, 1975; Seyfried y Bischoff, 1979). En el caso opuesto, Seyfried y Bischoff (1979) especifican que durante el enfriamiento de un fluido (agua de mar) que reaccionó a 150°C con un basalto por un tiempo determinado, la concentración de Mg aumentó considerablemente reflejando reacciones asociadas al producto de alteración, que en este caso consistía en esmectita. En este trabajo, a través de modelado geoquímico, se estudió cómo afecta la disolución y precipitación de montmorillonita a la concentración de Mg.

En sistemas geotérmicos activos la concentración de Mg puede estar controlada por fases sólidas como minerales arcillosos (ilitas, esmectitas, vermiculitas, saponitas) (Cioni y Marini, 2022). La concentración en Mg del fluido termal en estos sistemas no siempre es cercana a cero. El modelado geoquímico realizado en la sección 4.2.3.3, muestra cómo un agua equilibrada con un conjunto de minerales que contiene montmorillonita tiene una mayor cantidad de Mg en solución, comparada con otra agua equilibrada con un conjunto de minerales que contiene clinocloro. Esto corrobora que la presencia de minerales como esmectitas puede aportar Mg a la solución. En estos casos, extrapolar la concentración de Mg a cero para reconstituir la composición química del fluido profundo no es recomendado. Para el caso particular de La Jolla, la concordancia entre las composiciones químicas del miembro termal profundo simulado y el recalculado a partir de la extrapolación de Mg a cero, indican que el fluido no se ha reequilibrado con minerales arcillosos en su ascenso hacia la superficie. O por lo menos, si el fluido se reequilibró con minerales arcillosos, estos no contienen Mg, como por ejemplo la caolinita. Por lo tanto, el método de extrapolación de Mg debe de usarse con precaución, teniendo en cuenta que no resulta favorecedor para fluidos que se han equilibrado con fases sólidas arcillosas como ilitas, esmectitas, vermiculitas, saponitas, etc.

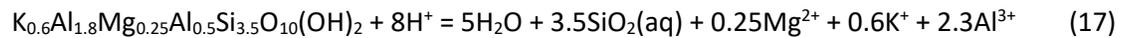
Las simulaciones que consideran reequilibrio con un conjunto de minerales cerca de la superficie, fueron realizadas para observar el comportamiento de las concentraciones de Mg. A partir de los resultados, se pueden discutir los siguientes puntos. La simulación denominada 'caso base', que considera el reequilibrio con calcita, calcedonia y montmorillonita-Na (Ec. 16) no presenta variaciones entre la concentración de Mg inicial (116 mg/L) y la concentración de Mg final (116 mg/L). Esto se debe a que al realizar esta

simulación de reequilibrio ‘somero’ no hubo cambios significativos en el estado de equilibrio de la montmorillonita. Desde el comienzo de la simulación el índice de saturación de este mineral era muy cercano a cero (0.06) debido a que el mineral estaba muy cerca del equilibrio con el fluido. Al finalizar la simulación, el índice de saturación de la montmorillonita-Na es un valor muy cercano a cero pero negativo (-6.27×10^{-09}), lo que indica que el mineral se encuentra subsaturado y no precipita. Por el contrario, cuando se incorpora illita (Ec. 17) a los minerales del caso base, se observa que ocurre precipitación de montmorillonita-Na hasta alcanzar el equilibrio y al finalizar la simulación su índice de saturación es un valor cercano a cero pero positivo (2.76×10^{-09}). En este caso, la concentración de Mg inicial (116 mg/L) disminuye hasta un valor muy cercano a cero (7.9×10^{-11} mg/L). Cuando se incorpora caolinita (Ec. 18) al conjunto de minerales que reacciona en el caso base también ocurre precipitación de montmorillonita-Na hasta alcanzar el equilibrio, y la concentración de Mg disuelto disminuye poco (al finalizar la simulación se tienen 109 mg/L).

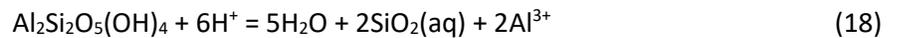
Para entender cuál es el proceso que controla la disminución en la concentración de Mg, es necesario analizar las reacciones de disolución de los distintos minerales empleados.



Montmorillonita



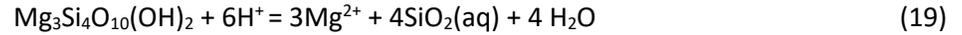
Illita



Caolinita

Al observar estas reacciones, se puede deducir que en el primer caso (caso base) no hay precipitación de montmorillonita-Na porque no hay suficiente Al en solución. Solo hasta que otro mineral como la illita o caolinita está presente y se disuelve para alcanzar el equilibrio es que la montmorillonita precipita. Estos minerales al disolverse aportan Al a la solución. Sin los minerales adicionales, no hay suficiente Al para que la montmorillonita pueda precipitar, de modo que la concentración de Mg no presenta variaciones. Por lo tanto, el Al es el elemento limitante en este caso.

Otro claro ejemplo es la simulación en donde reacciona calcita, calcedonia y talco en superficie. La concentración de Mg antes del reequilibrio es de 116 mg/L y una vez que el fluido se reequilibra es de 56 mg/L. En este caso si hay una reducción en la concentración de Mg sin necesidad de incorporar un mineral adicional. Si se observa la estequiometría de la reacción del talco (Ec. 19), este no requiere Al, solamente Mg^{2+} y SiO_2 .



Talco

Todos los resultados de los escenarios de reequilibrio somero, indican que no es posible definir un conjunto de minerales que dé una solución única. Los valores de pH de estas simulaciones coinciden o son más cercanos a los valores medidos en los manantiales termales en superficie (6.1-7.9 vs. 6.4 - 6.8), debido a que el reequilibrio somero hace que la disolución de los minerales considerados libere H^+ , lo que disminuye el valor del pH.

Capítulo 5. Conclusiones

El presente trabajo aborda dos problemas frecuentes al aplicar geotermometría de solutos clásica y multicomponente a aguas de sistemas geotérmicos. El primero de ellos está relacionado con la selección del conjunto de minerales que se debe de usar en los cálculos de geotermometría multicomponente. Para resolver este problema, se desarrolló una nueva herramienta llamada PyGeoT que incorpora la aplicación de geotermometría multicomponente con optimización numérica de parámetros a través de iGeoT y la automatización de la selección de minerales. Con esta herramienta es posible realizar análisis de sensibilidad en cuanto a las temperaturas estimadas con distintos conjuntos de minerales. El segundo problema está relacionado con la aplicación de geotermometría en aguas que han sufrido mezcla con agua marina. Para abordar este problema se utilizó modelado geoquímico con la finalidad de validar la efectividad del método de extrapolación de Mg a cero y para validar las estimaciones de temperatura con geotermometría de solutos. De acuerdo con los resultados obtenidos, se obtuvieron las siguientes conclusiones, que pueden ser divididas en dos secciones principales.

Geotermometría de solutos en sistemas geotérmicos de baja-mediana temperatura

En este trabajo de tesis se investigó la sensibilidad del método de geotermometría multicomponente con respecto a la selección de conjuntos de minerales por medio de un nuevo script de pre y post procesamiento de datos llamado PyGeoT. Este script ejecuta automáticamente el software GeoT-iGeoT. La temperatura a la que el cuarzo o la calcedonia reflejan equilibrio con el fluido es a menudo un excelente indicador de la temperatura del reservorio de sistemas geotérmicos de baja y mediana temperatura. Por lo tanto, uno de los geotermómetros de sílice proporciona excelentes resultados cuando se aplica análisis químicos de pozos geotérmicos. PyGeoT tiene el potencial de identificar qué polimorfo de sílice controla la solubilidad de la sílice, así como algunos de los minerales de alteración sin ningún análisis mineralógico específico del sitio.

Los geotermómetros clásicos basados en la relación Na-K suelen sobreestimar la temperatura de sistemas geotérmicos donde el fluido no se encuentra en equilibrio con los minerales en los que se basan estos geotermómetros. De acuerdo con el análisis de sistemas geotérmicos del Basin and Range, el geotermómetro de Na-K de Giggenbach (1988) tuvo un desempeño pobre. Para estos sistemas de baja-mediana temperatura PyGeoT selecciona pocas veces a la microclina y la albita juntos como los minerales controlando las concentraciones de Na y K del fluido. Por lo tanto, esto ocasiona que la estimación de temperatura con el geotermómetro de Na-K sea errónea. Sin embargo, en el caso de Bradys Hot Springs,

donde ambos minerales son seleccionados por PyGeoT múltiples veces, la temperatura estimada es correcta. Cuando las condiciones de equilibrio entre fluidos y minerales solo se cumplen parcialmente, PyGeoT puede estimar una temperatura razonable del reservorio, como se demostró con el modelo de transporte reactivo.

El análisis de las 80 composiciones químicas correspondientes a pozos geotérmicos de E.U.A. revela que PyGeoT es capaz de estimar apropiadamente la temperatura medida en el fondo del pozo en 47-67% de los casos (dentro del intervalo de temperatura de 80-200°C). El 33-53% restante probablemente corresponde a muestras de agua cuyas composiciones no reflejan condiciones de equilibrio con varios minerales. En este sentido, como trabajo a futuro, se podría implementar la optimización de otros parámetros (desgasificación de CO₂, mezcla) además de las concentraciones de Al y Mg.

La capacidad de reconstruir las condiciones del reservorio profundo mediante optimización numérica a través de iGeoT y la automatización de la selección de minerales por PyGeoT es una clara ventaja sobre los geotermómetros clásicos para explorar sistemas geotérmicos de baja-mediana entalpía. En este tipo de sistemas es posible que no se haya alcanzado el equilibrio completo entre el fluido y los minerales del reservorio. Sin embargo, el método, así como cualquier otra formulación geotermométrica, puede conducir a estimaciones de temperatura erróneas si la composición del fluido está lejos del equilibrio. Otra advertencia es que la temperatura estimada por PyGeoT depende en gran medida de la concentración de SiO₂ disuelto. Para Neal Hot Springs, el mayor contenido de sílice en la muestra analizada del pozo PW-1 condujo a una temperatura estimada más elevada que la temperatura medida en el reservorio.

Geotermometría de solutos en sistemas geotérmicos costeros

A través de diversas herramientas como la extrapolación de Mg a cero y el modelado geoquímico, se estudió el origen y composición química del fluido termal profundo en el sistema geotérmico de La Jolla, ubicado en Ensenada, Baja California. Al aplicar el método de extrapolación de Mg a las manifestaciones termales de La Jolla, se obtiene una concentración de Cl de 4,594 mg/L, la cual es similar a la obtenida al dividir la concentración de Cl del agua de mar entre 4. Con el modelado geoquímico fue posible validar el método de extrapolación de Mg a 0 al lograr reproducir la composición de manifestaciones termales en superficie considerando un fluido termal profundo compuesto por agua de mar diluida por un factor de 4, y por ende, se validaron también las estimaciones de temperatura con geotermometría clásica. Las simulaciones cuyos resultados son similares a los fluidos muestreados en superficie fueron realizadas a 150°C. La consistencia entre los resultados del método de extrapolación de Mg a cero y el modelado

geoquímico permite concluir que su aplicación fue eficaz en la zona de La Jolla y que el fluido termal profundo es salino e interactúa con los minerales del reservorio a 150°C. La composición de las manifestaciones termales en superficie es producto de un proceso de mezcla entre agua meteórica, agua de mar antigua y agua de mar moderna.

Se investigó la sensibilidad de la concentración de Mg a la disolución de esmectitas utilizando el fluido geotérmico profundo estimado para La Jolla. Cuando el agua está equilibrada con un conjunto de minerales que contiene montmorillonita hay una mayor concentración de Mg en solución, en comparación con un conjunto de minerales que contiene clinocloro. Esto demuestra que la presencia de minerales como esmectitas puede aportar Mg a la composición del fluido. Para los casos donde el agua está equilibrada con esmectitas, el método de extrapolación de Mg a cero no es recomendado.

Al aplicar PyGeoT a las composiciones químicas recalculadas de las manifestaciones termales de La Jolla, se identificaron diversos minerales de alteración, entre los que se encuentran cuarzo, caolinita, albita, clinocloro y microclina. Si el fluido se encuentra en equilibrio con albita y microclina, como lo sugiere PyGeoT, esto indica que la temperatura estimada por el geotermómetro de Na-K para estos fluidos es acertada, la cual es 174°C. Esta podría considerarse como la temperatura máxima en el reservorio. De acuerdo con estos resultados, PyGeoT puede ser usado para validar la aplicabilidad del geotermómetro de Na-K, dado que ayuda a identificar si el fluido está en equilibrio con los minerales en los que se basa la formulación de este geotermómetro. La temperatura estimada con el geotermómetro de cuarzo es de 140°C y evidentemente, la estimación de temperatura de PyGeoT es cercana a este último geotermómetro ($137 \pm 7^\circ\text{C}$). Como el polimorfo de SiO_2 más seleccionado por PyGeoT es cuarzo, es aceptable tomar las temperaturas estimadas por este geotermómetro y PyGeoT como las temperaturas mínimas del reservorio. Ambas estimaciones son cercanas a la temperatura inferida a través de modelado geoquímico (150°C).

Literatura citada

- Alexander, G. B., Heston, W. M., & Iler, R. K. (1954). The solubility of amorphous silica in water. *The Journal of Physical Chemistry*, 58(6), 453-455. DOI: <https://doi.org/10.1021/j150516a002>.
- Allen, C. R., Silver, L. T., & Stehli, F. G. (1960). Agua Blanca fault—A major transverse structure of northern Baja California, Mexico. *Geological Society of America Bulletin*, 71(4), 467-482. DOI: [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1960\)71\[467:ABFMTS\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1960)71[467:ABFMTS]2.0.CO;2).
- Arango-Galván, C., Prol-Ledesma, R. M., Flores-Márquez, E. L., Canet, C., & Estrada, R. E. V. (2011). Shallow submarine and subaerial, low-enthalpy hydrothermal manifestations in Punta Banda, Baja California, Mexico: Geophysical and geochemical characterization. *Geothermics*, 40(2), 102–111. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2011.03.002>.
- Arnórsson, S. (1975). Application of the silica geothermometer in low temperature hydrothermal areas in Iceland. *American Journal of Science*, 275(7), 763–784. DOI: <https://doi.org/10.2475/ajs.275.7.763>.
- Arnórsson, S. (1978). Major element chemistry of the geothermal sea-water at Reykjanes and Svartsengi, Iceland. *Mineralogical Magazine*, 42(322), 209-220. DOI: <https://doi.org/10.1180/minmag.1978.042.322.07>.
- 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, 299–335. DOI: [https://doi.org/10.1016/0377-0273\(85\)90039-3](https://doi.org/10.1016/0377-0273(85)90039-3).
- Arnórsson, S., Gunnlaugsson, E., & Svavarsson, H. (1983). The chemistry of geothermal waters in Iceland. II. Mineral equilibria and independent variables controlling water compositions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(3), 547-566. DOI: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(83\)90277-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(83)90277-6).
- Ayling, B., Rose, P., Petty, S., Zemach, E., & Drakos, P. (2012). QEMSCAN (Quantitative evaluation of minerals by scanning electron microscopy): capability and application to fracture characterization in geothermal systems. *Proceedings, 37th Workshop on Geothermal Reservoir Engineering*, Stanford University. <https://pangea.stanford.edu/ERE/pdf/IGAstandard/SGW/2012/Ayling.pdf>.
- Ayling, B., & Moore, J. (2013). Fluid geochemistry at the Raft River geothermal field, Idaho, USA: New data and hydrogeological implications. *Geothermics*, 47, 116–126. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2013.02.004>.
- Ayling, B. F., & Hinz, N. H. (2020). Developing a conceptual model and power capacity estimates for a low-temperature geothermal prospect with two chemically and thermally distinct reservoir compartments, Hawthorne, Nevada, USA. *Geothermics*, 87, 101870. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2020.101870>.
- Barajas, A. M. (2000). Volcanismo y extensión en la Provincia Extensional del Golfo de California. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 53(1), 72-83. DOI: <https://dx.doi.org/10.18268/BSGM2000v53n1a4>.
- Barcelona, H., Lelli, M., Norelli, F., Peri, G., & Winocur, D. (2019). Hydrochemical and geological model of the Bañitos-Gollete geothermal system in Valle del Cura, main Andes Cordillera of San Juan,

- Argentina. *Journal of South American Earth Sciences*, 96, 102378. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2019.102378>.
- Barnes, R. B. (1975). The determination of specific forms of aluminum in natural water. *Chemical Geology*, 15(3), 177–191. DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(75\)90018-2](https://doi.org/10.1016/0009-2541(75)90018-2).
- Battistel, M., Hurwitz, S., Evans, W., & Barbieri, M. (2014). Multicomponent geothermometry applied to a medium-low enthalpy carbonate-evaporite geothermal reservoir. *Energy Procedia*, 59, 359–365. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.10.389>.
- Benderitter, Y., & Cormy, G. (1990). Possible approach to geothermal research and relative costs. En: Dickson, M. H., & Fanelli, M., eds., *Small Geothermal Resources: A Guide to Development and Utilization*, UNITAR, New York, 59–69.
- Benoit, W. R., Hiner, J. E., & Forest, R. T. (1982). Discovery and geology of the Desert Peak geothermal field: a case history. *Nevada Bureau of Mines and Geology Bulletin 97*, University of Nevada, Reno, 82. DOI: <https://doi.org/10.2172/5488138>.
- Bertani, R. (2016). Geothermal power generation in the world 2010–2014 update report. *Geothermics*, 60, 31–43. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2015.11.003>.
- Bethke, C. M. (1995). *Geochemist's Workbench*. (U.S. Patent No. 1880256).
- Bischoff, J. L., & Dickson, F. W. (1975). Seawater-basalt interaction at 200°C and 500 bars: implications for origin of seafloor heavy metal deposits and regulation of seawater chemistry. *Earth Planet. Sci. Lett.* 25, 385–397. DOI: [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(75\)90257-5](https://doi.org/10.1016/0012-821X(75)90257-5).
- Bischoff J. L. & Seyfried Jr., W. E. (1978) Hydrothermal chemistry of seawater from 25° to 350°C. *American Journal of Science*, 278, 838–860. DOI: <https://doi.org/10.2475/ajs.278.6.838>.
- Blanc, P., Lassin, A., Piantone, P., Azaroual, M., Jacquemet, N., Fabbri, A., & Gaucher, E. C. (2012). Thermoddem: A geochemical database focused on low temperature water/rock interactions and waste materials. *Applied Geochemistry*, 27(10), 2107–2116. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.06.002>.
- Blasco, M., Gimeno, M. J., & Auqué, L. F. (2017). Comparison of different thermodynamic databases used in a geothermometrical modelling calculation. *Procedia Earth and Planetary Science*, 17, 120–123. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2016.12.023>.
- Browne, P. R. L. (1978). Hydrothermal alteration in active geothermal fields. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 6, 229–250. DOI: <https://doi.org/10.1146/annurev.ea.06.050178.001305>.
- Carbajal Martínez, D. (2019). Exploración geotérmica en el municipio de Ensenada, Baja California, mediante métodos geoquímicos y geofísicos. Tesis de Maestría en Ciencias. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California. 141 hojas.
- Carbajal-Martínez, D., Peiffer, L., Hinojosa-Corona, A., Trasviña-Castro, A., Arregui-Ojeda, S. M., Carranza-Chávez, F. J., & Casallas-Moreno, K. L. (2021). UAV-based thermal imaging and heat output estimation of a coastal geothermal resource: La Jolla beach, Baja California, Mexico. *Renewable Energy*, 168, 1364–1376. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.12.113>.

- Carbajal-Martínez, D., Wanner, C., Diamond, L. W., Peiffer, L., Fletcher, J. M., Inguaggiato, C., & Contreras-López, M. (2023). Behavior of amagmatic orogenic geothermal systems: Insights from the Agua Blanca Fault, Baja California, Mexico. Authorea. DOI: 10.22541/essoar.167415207.75063507/v1.
- Cathelineau, M., & Nieva, D. (1985). A chlorite solid solution geothermometer the Los Azufres (Mexico) geothermal system. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 91(3), 235-244. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00413350>.
- Chatterjee, S., Sinha, U. K., Biswal, B. P., Jaryal, A., Patbhaje, S., & Dash, A. (2019). Multicomponent versus classical geothermometry: Applicability of both geothermometers in a medium-enthalpy geothermal system in India. *Aquatic Geochemistry*, 25(3), 91–108. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10498-019-09355-w>.
- Chiodini, G., Cioni, R., Guidi, M., & Marini, L. (1991). Chemical geothermometry and geobarometry in hydrothermal aqueous solutions: a theoretical investigation based on mineral-solution equilibrium model. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 2709–2727. DOI: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90438-B](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90438-B).
- Cioni, R., & Marini, L. (2020). *A Thermodynamic Approach to Water Geothermometry*. Italy: Springer. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-030-54318-1>.
- Clark, C.E., Harto, C.B., Sullivan, J.L., & Wang, M. Q. (2010). Water Use in the Development and Operation of Geothermal Power Plants. Prepared for the US DOE EERE Geothermal Technologies Program, under contract DE-AC02-06CH11357. Argonne National Laboratory, ANL/EVS/R-10/5. DOI: <https://doi.org/10.2172/1013997>.
- CLICOM (Climate Computing project) (2022). Datos climáticos diarios del CLICOM del Servicio Meteorológico Nacional (SMN) a través de su plataforma web del CICESE (<http://clicom-mex.cicese.mx>).
- Craig, H. (1961). Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 133(3465), 1702–1703. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.133.3465.1702>.
- Cruz, R. Y. B., Peiffer, L., Weber, B., Herguera, J. C., Liotta, M., Fernández, A. G., & Kretzschmar, T. G. (2020). Geochemical characteristics of pore waters from sediment cores of the Wagner Basin, Gulf of California. *Applied Geochemistry*, 113, 104467. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104467>.
- Dobson, P. F., Kneafsey, T. J., Sonnenthal, E. L., Spycher, N., & Apps, J. A. (2003). Experimental and numerical simulation of dissolution and precipitation: Implications for fracture sealing at Yucca Mountain, Nevada. *Journal of Contaminant Hydrology*, 62-63, 459–476. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(02\)00155-9](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(02)00155-9).
- DOGAMI (Oregon Department of Geology and Mineral Industries) (2011). GTILO – Geothermal Information Layer for Oregon – Wells. Jordan Well 55 (API 3604590002), https://www.oregongeology.org/gtilo/ngds/well/GW/Jordan_Well_55_GW-080/Jordan_Well_55_GW-080.pdf
- Dolenc, M. R., Hull, L. C., Mizell, S. A., Russell, B. F., Skiba, P. A., Strawn, J. A., & Tullis, J. A. (1981). Raft River geoscience case study (No. EGG-2125-Vol. 1). Idaho National Engineering Lab., Idaho Falls (USA). <https://www.osti.gov/servlets/purl/6098820>.

- Ellis, A. J. (1970). Quantitative interpretation of chemical characteristics of hydrothermal systems. *Geothermics*, 2, 516-528. DOI: [https://doi.org/10.1016/0375-6505\(70\)90050-7](https://doi.org/10.1016/0375-6505(70)90050-7).
- Ellis, A. J. (1971). Magnesium ion concentrations in the presence of magnesium chlorite, calcite, carbon dioxide, quartz. *American Journal Science (United States)*, 271(5). doi:10.2475/ajs.271.5.481. DOI: <https://doi.org/10.2475/ajs.271.5.481>.
- Ellis, A. J. (1979). Chemical geothermometry in geothermal systems. *Chemical Geology*, 25(3), 219–226. DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(79\)90143-8](https://doi.org/10.1016/0009-2541(79)90143-8).
- Faure, G., & Mensing, T.M. (2005). *Isotopes: Principles and Applications*. (3rd ed.) John Wiley & Sons.
- Ferguson, R. B., Traill, R. J., & Taylor, W. H. (1958). The crystal structures of low-temperature and high-temperature albites. *Acta Crystallographica*, 11(5), 331-348. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0365110X5800092X>.
- Finsterle, S. (2007). iTOUGH2 User's Guide, Report LBNL-40040. Lawrence Berkeley National Laboratory, California. <https://itough2.lbl.gov/itough2-users-guide/>.
- Finsterle, S., & Zhang, Y. (2011). Solving iTOUGH2 simulation and optimization problems using the PEST protocol. *Environmental Modelling & Software*, 26(7), 959–968. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2011.02.008>.
- Fournier, R. O. (1977). Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems. *Geothermics*, 5(1-4), 41–50. DOI: [https://doi.org/10.1016/0375-6505\(77\)90007-4](https://doi.org/10.1016/0375-6505(77)90007-4).
- Fournier, R. O. (1979). A revised equation for the Na/K geothermometer. *Transactions Geothermal Resources Council*, 3, 221–224. <https://www.geothermal-library.org/index.php?mode=pubs&action=view&record=1000361>.
- Fournier, R. O. (1981). Application of water geochemistry to geothermal exploration and reservoir engineering. En: Rybach, L. & Muffler, L. J. P. (eds), *Geothermal System: Principles and Case Histories*, Wiley. <https://www.geothermal-library.org/index.php?mode=pubs&action=view&record=1029904>.
- Fournier, R. O. (1985). The behavior of silica in hydrothermal solutions. In: Berger, B.R. and Bethke, P.M. (eds) *Geology and geochemistry of epithermal systems*. *Reviews in Economic Geology*, 2, Society of Economic Geologists, 45–61. DOI: <https://doi.org/10.5382/Rev.02.03>.
- Fournier, R. O., & Truesdell, A. H. (1973). An empirical Na-K-Ca geothermometer for natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37(5), 1255–1275. DOI: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(73\)90060-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(73)90060-4).
- Fournier, R. O., White, D. E., & Truesdell, A. H. (1974). Geochemical indicators of subsurface temperature part 1, basic assumptions. *US Geological Survey Journal of Research*, 2, 259–262. <https://pubs.er.usgs.gov/publication/70232438>.
- Fournier, R. O., & Potter, R. W. (1979). Magnesium correction to the Na-K-Ca chemical geothermometer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43(9), 1543-1550. DOI: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(79\)90147-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(79)90147-9).

- Fournier, R. O., & Potter, R. W. (1982). Revised and expanded silica (quartz) geothermometer. *Bull., Geothermal Resources Council*, 11(10). <https://www.geothermal-library.org/index.php?mode=pubs&action=view&record=7000176>.
- Gastil, R. G., Phillips, R. P. & Allison, E. C. (1975). Reconnaissance geology of the state of Baja California, Geological Society of America, 140. DOI: <https://doi.org/10.1130/MEM140>
- Gibbs, J. W. (1875). On the equilibrium of heterogeneous substances. Reprinted in: *The Scientific Papers of J. Willard Gibbs, vol.1: Thermodynamics*. New York: Dover Publications Inc., 1961, 55–349. DOI: <https://doi.org/10.11588/heidok.00013220>.
- Giggenbach, W. F. (1981). Geothermal mineral equilibria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45(3), 393-410. DOI: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(81\)90248-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(81)90248-9).
- Giggenbach, W. F. (1988). Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geothermometers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(12), 2749–2765. DOI: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90143-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90143-3).
- Giggenbach, W. F., Gonfiantini, R., Jangi, B. L., & Truesdell, A. H. (1983). Isotopic and chemical composition of Parbati valley geothermal discharges, north-west Himalaya, India. *Geothermics*, 12(2-3), 199–222. DOI: [https://doi.org/10.1016/0375-6505\(83\)90030-5](https://doi.org/10.1016/0375-6505(83)90030-5).
- González-Guzmán, R., Inguaggiato, C., Peiffer, L., Weber, B., & Kretzschmar, T. (2019). Fault-controlled geothermal fluids of the northern Trans-Mexican Volcanic Belt: A geochemical and isotopic study of the Los Geysers field (Valley of Queretaro, Mexico). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 388, 106681. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2019.106681>.
- Guidi, M., Marini, L., Scandiffio, G., & Cioniti, R. (1990). Chemical geothermometry in hydrothermal aqueous solutions: the influence of ion complexing. *Geothermics*, 19(5), 415–441. DOI: [https://doi.org/10.1016/0375-6505\(90\)90056-H](https://doi.org/10.1016/0375-6505(90)90056-H).
- Gunnarsson, I., & Arnórsson, S. (2005). Impact of silica scaling on the efficiency of heat extraction from high-temperature geothermal fluids. *Geothermics*, 34(3), 320–329. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2005.02.002>.
- Hajash, A., & Chandler, G. W. (1982). An experimental investigation of high-temperature interactions between seawater and rhyolite, andesite, basalt and peridotite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 78, 240–254. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00398919>.
- Hardie, L. A. (1967). The gypsum—anhydrite equilibrium at one atmosphere pressure. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 52(1-2), 171-200. <https://pubs.geoscienceworld.org/msa/ammin/article-abstract/52/1-2/171/542198/The-Gypsum-anhydrite-Equilibrium-at-One-Atmosphere>.
- Hedenquist, J. W., & Browne, P. R. (1989). The evolution of the Waiotapu geothermal system, New Zealand, based on the chemical and isotopic composition of its fluids, minerals and rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(9), 2235-2257. DOI: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(89\)90347-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(89)90347-5).

- Helgeson, H. C., Delany, J. M., Nesbitt, H. W. & Bird, D. K. (1978). Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. *American Journal of Science*, 278A, 229. http://dewcommunity.org/uploads/4/1/7/6/41765907/helgeson_et_al_1978.pdf.
- Henley, R. W., & Ellis, A. J. (1983). Geothermal systems ancient and modern: a geochemical review. *Earth-Science Reviews*, 19(1), 1–50. DOI: [https://doi.org/10.1016/0012-8252\(83\)90075-2](https://doi.org/10.1016/0012-8252(83)90075-2).
- Hernández-Morales, P., Wurl, J., Green-Ruiz, C., & Morata, D. (2021). Hydrogeochemical Characterization as a Tool to Recognize “Masked Geothermal Waters” in Bahía Concepción, Mexico. *Resources*, 10(3), 23. DOI: <https://doi.org/10.3390/resources10030023>.
- Holland, T. J. B., & Powell, R. T. J. B. (1998). An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest. *Journal of Metamorphic Geology*, 16(3), 309–343. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.1998.00140.x>.
- Holland, T. J. B., & Powell, R. (2011). An improved and extended internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest, involving a new equation of state for solids. *Journal of metamorphic Geology*, 29(3), 333–383. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.2010.00923.x>.
- Iler, R. K., 1979. *The chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*. Wiley, New York. DOI: <https://doi.org/10.1002/ange.19800920433>.
- Inoue, A. (1995). Formation of clay minerals in hydrothermal environments. In *Origin and Mineralogy of Clays* (268–329). Springer, Berlin, Heidelberg. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-662-12648-6_7.
- Johnson, J. W., Oelkers, E. H., & Helgeson, H. C. (1992). SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000 C. *Computers & Geosciences*, 18(7), 899–947. DOI: [https://doi.org/10.1016/0098-3004\(92\)90029-Q](https://doi.org/10.1016/0098-3004(92)90029-Q).
- Jones, C., Moore, J., Teplow, W., & Craig, S. (2011). Geology and hydrothermal alteration of the Raft River geothermal system, Idaho. *Proceedings, 36th Workshop on Geothermal Reservoir Engineering*, Stanford University. <https://www.osti.gov/biblio/1781418>.
- Kaasalainen, H., & Stefánsson, A. (2012). The chemistry of trace elements in surface geothermal waters and steam, Iceland. *Chemical Geology*, 330, 60–85. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.08.019>.
- King, J. M., Hurwitz, S., Lowernstern, J. B., Nordstrom, D. K., & McCleskey, R. B. (2016). Multireaction equilibrium geothermometry: A sensitivity analysis using data from the Lower Geyser Basin, Yellowstone National Park, USA. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 328, 105–114. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2016.10.010>.
- Kristmannsdóttir, H. (1989). Types of scaling occurring by geothermal utilization in Iceland. *Geothermics*, 18(1-2), 183–190. DOI: [https://doi.org/10.1016/0375-6505\(89\)90026-6](https://doi.org/10.1016/0375-6505(89)90026-6).
- Kühn, M. (2004). *Reactive flow modeling of hydrothermal systems* (Vol. 103). Springer Science & Business Media. DOI: <https://doi.org/10.1007/b13902>.
- Lasaga, A. C. (1984). Chemical kinetics of water-rock interactions. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 89(B6), 4009–4025. DOI: <https://doi.org/10.1029/JB089iB06p04009>.

- Levenberg, K. (1944). A method for the solution of certain nonlinear problems in least squares. *Quarterly of Applied Mathematics*, 2, 164–168. <https://www.jstor.org/stable/43633451>.
- Lutz, S. J., Zutshi, A., Robertson-Tait, A., Drakos, P., & Zemach, E. (2011). Lithologies, hydrothermal alteration, and rock mechanical properties in wells 15-12 and BCH-3, Bradys Hot Springs geothermal field, Nevada. *Geothermal Resources Council Transactions*, 35, 469–476. <https://www.geothermal-library.org/index.php?mode=pubs&action=view&record=1029280>.
- Makovsky, K. A. (2013). The Geothermal System Near Paisley Oregon: A Tectonomagmatic Framework for Understanding the Geothermal Resource Potential of Southeastern Oregon. M.S. Thesis, Boise State University, 203. <https://scholarworks.boisestate.edu/td/592>.
- Mariner, R. H. (1980). Chemical and isotopic data for water from thermal springs and wells of Oregon. U.S. Geological Survey Open File Report 80–737, 50. DOI: <https://doi.org/10.3133/ofr80737>.
- Marquardt, D. W. (1963). An algorithm for least-squares estimation of non-linear parameters. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, 11(2), 431–441. DOI: <https://doi.org/10.1137/0111030>.
- McDowell, S. D., & Elders, W. A. (1980). Authigenic layer silicate minerals in borehole Elmore 1, Salton Sea geothermal field, California, USA. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 74(3), 293–310. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00371699>.
- Munoz-Saez, C., Manga, M., & Hurwitz, S. (2018). Hydrothermal discharge from the El Tatio basin, Atacama, Chile. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 361, 25–35. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2018.07.007>.
- Neupane, G., Baum, J. S., Mattson, E. D., Mines, G. L., Palmer, C. D., & Smith, R. W. (2015). Validation of multicomponent equilibrium geothermometry at four geothermal power plants. *Proceedings, 40th Workshop on Geothermal Reservoir Engineering*, Stanford University, 17. <https://inldigitalibrary.inl.gov/sites/sti/sti/6398221.pdf>.
- Neupane, G., Mattson, E. D., Spycher, N., Dobson, P. F., Conrad, M. E., Newell, D. L., & Worthing, W. (2017). Geochemical evaluation of the geothermal resources of Camas Prairie, Idaho. *Proceedings, 42nd Workshop on Geothermal Reservoir Engineering*. Stanford University, Stanford, CA, 12. https://www.researchgate.net/profile/Ghanashyam-Neupane/publication/313903977_Geochemical_Evaluation_of_the_Geothermal_Resources_of_Camas_Prairie_Idaho/links/58af4216aca2725b54112108/Geochemical-Evaluation-of-the-Geothermal-Resources-of-Camas-Prairie-Idaho.pdf
- Nicholson, K. (1993). *Geothermal Fluids: Chemistry and Exploration Techniques*. Springer New York, 263. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-642-77844-5>.
- Nitschke, F., Held, S., Villalon, I., Neumann, T., & Kohl, T. (2017). Assessment of performance and parameter sensitivity of multicomponent geothermometry applied to a medium enthalpy geothermal system. *Geothermal Energy*, 5(1), 1–20. DOI: <https://doi.org/10.1186/s40517-017-0070-3>.
- Okamoto, G., Okura, T., & Goto, K. (1957). Properties of silica in water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 12(1-2), 123–132. DOI: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(57\)90023-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(57)90023-6).

- Olguín-Martínez, M. G., Peiffer, L., Dobson, P. F., Spycher, N., Inguaggiato, C., Wanner, C., Hoyos, A., Wurl, J., Makovsky, K., & Ruiz-Aguilar, D. (2022). PyGeoT: A tool to automate mineral selection for multicomponent geothermometry. *Geothermics*, 104, 102467. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2022.102467>.
- OpenEI. (2015). Neal Hot Springs Geothermal Area. National Renewable Energy Laboratory. https://openei.org/wiki/Neal_Hot_Springs_Geothermal_Area
- Ossorio, M., Van Driessche, A. E. S., Pérez, P., & García-Ruiz, J. M. (2014). The gypsum–anhydrite paradox revisited. *Chemical Geology*, 386, 16–21. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.07.026>.
- Palandri, J. L., & Kharaka, Y. K. (2004). A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling. U.S. Geological Survey Open File Report 2004-1068, 64 p. <https://pubs.usgs.gov/of/2004/1068/>.
- Palmer, C. D., Ohly, S. R., Smith, R. W., Neupane, G., McLing, T., & Mattson, E. (2014). Mineral selection for multicomponent equilibrium geothermometry. *Geothermal Resources Council Transactions*, 38, 453–459. <https://www.osti.gov/biblio/1178072>.
- Pang, Z.-H., & Reed, M. H. (1998). Theoretical chemical thermometry on geothermal waters: problems and methods. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 1083–1091. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00037-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00037-4).
- Parkhurst D. L. & Appelo C. A. J., (1999). User's guide to PHREEQC (Version 2), A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. USGS Report 99–4259, 312. DOI: <https://doi.org/10.3133/wri994259>.
- Peiffer, L., Wanner, C., Spycher, N., Sonnenthal, E. L., Kennedy, B. M., & Iovenitti, J. (2014). Optimized multicomponent vs. classical geothermometry: insights from modeling studies at the Dixie Valley geothermal area. *Geothermics*, 51, 154–169. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2013.12.002>.
- Pirajno, F. (1992). Hydrothermal alteration. In *Hydrothermal Mineral Deposits* (101–155). Springer, Berlin, Heidelberg. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-642-75671-9_5.
- Prol-Ledesma, R. M., Canet, C., Torres-Vera, M. A., Forrest, M. J., & Armienta, M. A. (2004). Vent fluid chemistry in Bahía Concepción coastal submarine hydrothermal system, Baja California Sur, Mexico. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 137, 311–328. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2004.06.003>.
- Reed, M. H. (1997). Hydrothermal alteration and its relationship to ore fluid composition. In: Barnes, H.L. (Ed.), *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 3rd ed. John Wiley & Sons, 303–366 (Chapter 7). DOI: <http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.2.22438.96327>.
- Reed, M. H., & Spycher, N. (1984). Calculation of pH and mineral equilibria in hydrothermal waters with application to geothermometry and studies of boiling and dilution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48 (7), 1479–1492. DOI: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(84\)90404-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90404-6).
- Reed, M., & Palandri, J. (2006). SOLTHERM. H06, a database of equilibrium constants for minerals and aqueous species. Disponible a través de los autores.

- Reyes, A. G. (1990). Petrology of Philippine geothermal systems and the application of alteration mineralogy to their assessment. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 43(1-4), 279-309. DOI: [https://doi.org/10.1016/0377-0273\(90\)90057-M](https://doi.org/10.1016/0377-0273(90)90057-M).
- Rimstidt, J. D. (1997). Quartz solubility at low temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(13), 2553–2558. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00103-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00103-8).
- Rimstidt, J. D., & Barnes, H. L. (1980). The kinetics of silica-water reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(11), 1683–1699. DOI: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(80\)90220-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(80)90220-3).
- Schwartz, G. M. (1959). Hydrothermal alteration. *Economic Geology*, 54(2), 161–183. DOI: <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.54.2.161>.
- Servicio Geológico Mexicano (SGM) (1997). Carta geológico-minera de Ensenada, Baja California H11-2. <https://www.gob.mx/sgm/articulos/descarga-las-cartas-impresas-editadas-por-el-sgm-70622?idiom=es>.
- Seyfried Jr, W. E., & Bischoff, J. L. (1979). Low temperature basalt alteration by sea water: an experimental study at 70°C and 150°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43(12), 1937–1947. DOI: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(79\)90006-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(79)90006-1).
- Simmons, S. (2019). Western USA Assessment of High Value Materials in Geothermal Fluids and Produced Fluids – Final Report. Univ. of Utah, Salt Lake City, UT (United States). Energy & Geoscience Institute (EGI). <http://gdr.openei.org/submissions/1266>.
- Spycher, N., Peiffer, L., Sonnenthal, E. L., Saldi, G., Reed, M. H., & Kennedy, B. M. (2014). Integrated multicomponent solute geothermometry. *Geothermics*, 51, 113–123. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2013.10.012>.
- Spycher, N., & Finsterle, S. (2016). iGeoT v1. 0: Automatic Parameter Estimation for Multicomponent Geothermometry, User's Guide (No. LBNL-1005841). Lawrence Berkeley National Lab. (LBNL), Berkeley, CA (United States). DOI: <https://doi.org/10.2172/1339970>.
- Spycher, N., Finsterle, S., & Dobson, P. (2016). New developments in multicomponent geothermometry. *Proceedings, 41st Workshop on Geothermal Reservoir Engineering*, Stanford University, 9. <https://pangea.stanford.edu/ERE/pdf/IGAstandard/SGW/2016/Spycher.pdf>.
- Spycher, N., McKoy, M. L., Ayling, B., Bill, M., Bosshardt, K., Cameron, E., Creason, C. G., DiGiulio, J., Dobson, P., Justman, D., Hammack, R., McKoy, M., Miller, R., Mark-Moser, M., Rackley, I., Rose, K., Siler, D., Supp, J., Veloski, G., Zehner, R., & Zuza, A. (2018). Small Business Vouchers Pilot: Technical Assistance from Lawrence Berkeley National Laboratory and National Energy Technology Laboratory to Elko Heat Company and the City of Wells, Nevada. NETL-TRS-7-2018, NETL Technical Report Series, U.S. Department of Energy, National Energy Technology Laboratory: Morgantown, WV, 196. DOI: <https://doi.org/10.18141/1430193>.
- Steeffel, C. I., & Lasaga, A. C. (1994). A coupled model for transport of multiple chemical species and kinetic precipitation/dissolution reactions with application to reactive flow in single phase hydrothermal systems. *American Journal of Science*, 294(5), 529–592. DOI: <http://dx.doi.org/10.2475/ajs.294.5.529>.

- Stefánsson, A., & Arnórsson, S. (2000). Feldspar saturation state in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(15), 2567–2584. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00392-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00392-6).
- Stober, I., & Bucher, K. (2013). *Geothermal energy: from theoretical models to exploration and development*. Springer Berlin Heidelberg. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-030-71685-1>.
- Truesdell, A. H. (1976). Summary of section III-geochemical techniques in exploration. In *Proceedings, 2nd United Nations Symposium on the Development and Use of Geothermal Resources*, vol. 1, 103–129. <https://publications.mygeoenergynow.org/grc/1005014.pdf>.
- U.S. Geothermal Inc. (2008). U.S. Geothermal Announces More Test Results from the Neal Hot Springs Production Well and a Key Addition to Senior Staff. Boise Idaho: U.S. Geothermal Inc. <https://www.energy.gov/eere/geothermal/articles/us-geothermal-announces-successful-completion>.
- Verma, M. P., Izquierdo, G., Urbino, G. A., Gangloff, S., García, R., Aparicio, A., & Javino, F. (2012). Inter-laboratory comparison of SiO₂ analysis for geothermal water chemistry. *Geothermics*, 44, 33–42. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2012.06.003>.
- Vidal, V. M. V., Vidal, F. V., Isaacs, J. D., & Young, D. R. (1978). Coastal Submarine Hydrothermal Activity off Northern Baja California. *Journal of Geophysical Research*, 83 (B4), 1757–1774. DOI: <https://doi.org/10.1029/JB083iB04p01757>.
- Vidal-Lorandi, V. M., & Vidal-Lorandi, F. V. (2003). Geothermometry of the coastal submarine hydrothermal system off Punta Banda. En: Instituto de Ciencias Del Mar y Limnología, UNAM, México, 111–121. https://books.google.com.mx/books?id=DpFrVdvCg34C&pg=PA111&lpg=PA111&dq=Geothermometry+of+the+coastal+submarine+hydrothermal+system+off+Punta+Banda+Vidal&source=bl&ots=dQH7hXwr_Z&sig=ACfU3U2W6ZPRDLotvujXV2YJOu8orR6s5A&hl=es-419&sa=X&ved=2ahUKEwiU3pCekLr9AhUiJOQIHxqNBCw4ChDoAXoECAMQAw#v=onepage&q=Geothermometry%20of%20the%20coastal%20submarine%20hydrothermal%20system%20off%20Punta%20Banda%20Vidal&f=false.
- Villanueva, R. E., Prol-Ledesma, R. M., Torres-Vera, M. A., Canet, C., Armienta, M. A., & de Ronde, C. E. J. (2006). Comparative study of sampling methods and in situ and laboratory analysis for shallow-water submarine hydrothermal systems. *Journal of Geochemical Exploration*, 89(1-3), 414–419. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2005.11.020>.
- Wannamaker, P. E., Meigs, A. J., Kennedy, B. M., Moore, J. N., Sonnenthal, E. L., Maris, V., & Trimble, J. D. (2015). Play fairway analysis of the central cascades arc-backarc regime, Oregon: Preliminary Indications. *Geothermal Resources Council Transactions*, 39, 785–791. <https://publications.mygeoenergynow.org/grc/1032219.pdf>.
- Wanner, C., Peiffer, L., Sonnenthal, E., Spycher, N., Iovenitti, J., & Kennedy, B. M. (2014). Reactive transport modeling of the Dixie Valley geothermal area: Insights on flow and geothermometry. *Geothermics*, 51, 130-141. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2013.12.003>.
- Wanner, C., Eichinger, F., Jahrfeld, T., & Diamond, L. W. (2017). Causes of abundant calcite scaling in geothermal wells in the Bavarian Molasse Basin, Southern Germany. *Geothermics*, 70, 324–338. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2017.05.001>.

- Wanner, C., Diamond, L. W., & Alt-Epping, P. (2019). Quantification of 3-D thermal anomalies from surface observations of an orogenic geothermal system (Grimsel Pass, Swiss Alps). *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 124(11), 10839–10854. DOI: <https://doi.org/10.1029/2019JB018335>.
- Weijermars, R., Zuo, L., & Warren, I. (2017). Modeling reservoir circulation and economic performance of the Neal Hot Springs geothermal power plant (Oregon, US): an integrated case study. *Geothermics*, 70, 155–172. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2017.04.011>.
- Welch, A. H., & Preissler, A. M. (1986). Aqueous geochemistry of the Bradys Hot Springs geothermal area, Churchill County, Nevada. Selected Papers in the Hydrologic Sciences. U. S. Geological Survey Water-Supply Paper, 2290, 17–36. https://data.nbmj.unr.edu/public/Geothermal/GreyLiterature/Welch_BradysGeochem_1986.pdf.
- White, D. E. (1970). Geochemistry applied to the discovery, evaluation, and exploitation of geothermal energy resources. *Geothermics, Special Issue 2*, 58–80. <https://www.geothermal-library.org/index.php?mode=pubs&action=view&record=1004712>.
- White, D. E., Brannock, W. W., & Murata, K. J. (1956). Silica in hot-spring waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 10(1-2), 27–59. DOI: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(56\)90010-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(56)90010-2).
- White, D. E. (1968). Environments of generation of some base-metal ore deposits. *Economic Geology*, 63(4), 301-335. DOI: <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.63.4.301>.
- Williams, C. F., Reed, M. J., & Anderson, A. F. (2011). Updating the classification of geothermal resources. Proceedings, 36th Workshop on Geothermal Reservoir Engineering, Stanford University, 7. https://www.energy.gov/sites/default/files/2014/02/f7/updated_classification_geothermal_resources_paper.pdf.
- Xu, T., Sonnenthal, E.L., Spycher, N., & Zheng, L. (2014). TOUGHREACT V3.0-OMP Reference Manual: A Parallel Simulation Program for Non-Isothermal Multiphase Geochemical Reactive Transport. LBNL Manual: http://esdl.lbl.gov/FILES/research/projects/tough/documentation/TOUGHREACT_V3-OMP_Ref.Manual.pdf.
- Xu, T., Hou, Z., Jia, X., Spycher, N., Jiang, Z., Feng, B., & Yuan, Y. (2016). Classical and integrated multicomponent geothermometry at the Tengchong geothermal field, Southwestern China. *Environmental Earth Sciences*, 75(24), 1–10. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12665-016-6298-6>.
- Ystroem, L. H., Nitschke, F., Held, S., & Kohl, T. (2021). Sensitivity analysis for the basalt specific multicomponent geothermometer for high temperature settings. Proceedings, World Geothermal Congress 2020+1, Reykjavik, Iceland, April - October 2021, 4. https://www.researchgate.net/profile/Lars-Ystroem/publication/359400775_An_Integrated_Sensitivity_Analysis_for_the_Basalt_Specific_Multicomponent_Geothermometer_for_High_Temperature_Settings/links/623a013195678e2612847d68/An-Integrated-Sensitivity-Analysis-for-the-Basalt-Specific-Multicomponent-Geothermometer-for-High-Temperature-Settings.pdf.
- Zheng, K., Dong, J., Chen, Z., Tian, T., Wang, G. (2015). Speeding up industrialized development of geothermal resources in China—Country update report 2010–2014. En: Proceedings World

Geothermal Congress 2015, Melbourne, Australia April 19–24 2015. <http://www.geothermal-energy.org/pdf/IGAstandard/WGC/2015/01051.pdf>.

Anexos

Anexo A

Tabla 21. Composiciones químicas de las muestras de agua de la Argonne Geothermal Geochemical Database (Clark et al., 2010) utilizadas en este trabajo.

# de agua	BHT(°C)	pH	SiO ₂	Na	K	Ca	Mg	Cl	HCO ₃	SO ₄
1	187	6.12	269	1700	150	16	0.24	2142	560	156
2	187	7.7	250	760	69	13	0.012	710	715	202
3	182	3.55	180	450	26	44	0.6	380	114.27	470
4	180	7.68	263	723	42	41	1.6	556	668	225
5	173	6.08	219	620	51	16.6	0.4	794	327	123
6	170	6	231	643	53	14.5	0.4	796	306	125
7	170	6.7	130	798	49	47	4	825	705	196
8	164	6.21	125	220	17	16	1.4	49	440	100
9	164	6.55	155	450	22	45	0.2	383	122	456
10	162	8.3	167	980	40	0.1	0.1	600	1340	64
11	162	6.05	218	628	54	15.8	0.4	801	331	125
12	161	6.66	182	570	62	24	0.061	773	412	117
13	158	3.95	110	1700	55	120	1	2750	112	66
14	156.9	6.05	218	646	50	14.8	0.3	779	336	126
15	154	6.6	125	665	69	7.8	1.2	889	212	118
16	152.2	5.9	110	170	8.4	4.8	0.06	22	246	102
17	149	6.02	187	654	49	15.2	0.5	783	327	126
18	147	7.74	129	433	36	48	1.2	804	64	53
19	146	7.23	102	400	27	57	0.76	614	45	61
20	137	6.71	155	325	27	16	4	348	273	65
21	129.8	7	70	9	4	37	7	5	161	6
22	127.8	6.6	57	16	6	26	11	3.5	164	4.4
23	120	6.21	96	575	41	39	2.3	52	1519	82
24	115.6	8.9	50	1760	154	73	0.5	2790	134	38
25	114	6.71	54	12	5	21	7	3	122	4
26	113.7	6.3	56	40	5.8	14	2.5	6.4	117	22
27	112	7	71	10	5	41	8	4	166	4
28	112	6.75	74	129	8	5	1	38	281	14

29	112	6.7	99.6	1180	33.3	21.9	11.9	831	1906	196
30	112	6.53	109	186	8.2	10	0.3	47	152	236
31	110	7	69	9	4	41	8	5	173	17
32	110	6.65	71	31	5.6	33	21	4.5	256	26
33	110	6.12	83	57	13	23	6	29	173	31
34	110	6.65	94	170	9.5	18	0.3	30	116	280
35	109	6.13	63	72	2	12	0.9	21	98	60
36	108	6.8	45	15	4	15	4	24	61	14
37	105	7.5	120	10600	1250	1130	74	19700	574	621
38	105	7.5	120	10600	1250	1130	74	19700	1880	621
39	102.8	6.5	55	4716	138	7820	59	21400	330	79
40	98.1	8.4	100	280	5.5	16	0.1	200	57	320
41	97.2	8.6	109	313	13	40	1	49	52	642
42	97	7.14	95	314	21	59	3.9	553	101	61
43	96.5	7.9	69	210	10	7.7	0.5	51	260	180
44	96.3	6.4	50	127	5.5	12	1	17	159	156
45	96.1	8.4	90	386	17	22	0.2	275	458	46
46	96	7.57	37	330	12	510	190	38	664	2200
47	95.5	7.6	99	270	21	58	0.4	52	64	580
48	94.4	6.4	90	440	16	18	0.2	260	448	380
49	94.2	8	98	450	13	39	0.1	540	50	370
50	94	8.3	105	110	2.9	1.4	0.1	12	165	55
51	93.9	7.2	90	405	18	22	0.19	250	486	245
52	93.3	7.9	39	171	8.5	187	113	569	209	300
53	93.3	8	58	467	15	40	1.5	525	48	329
54	93	6.62	52	52	4.1	69	26	21	246	144
55	93	7.4	90	560	22	53	0.4	900	55	57
56	93	6.85	97	2050	190	77	52	3274	30	314
57	93	8.9	90	200	4	15	0.1	59	48	360
58	92	6.35	76	65	2.5	1.6	0.1	10	132	26
59	91.2	7	52	44	8	49	12	10	315	10
60	90	7	68	10	4	36	7	6	149	5
61	90	5.9	35	370	32	35	0.1	570	59	52
62	90	7.7	97	1110	35	130	0.4	1900	36	61
63	89.6	7	68	9	4	38	8	3	168	4
64	88	8	40.3	88.7	32.2	24.7	25.8	127	300	1.2

65	88	6.38	40	29	5.9	57	21	21	279	35
66	87	6.3	36	12	5	15	2.8	2.6	78	11
67	85	8.01	16	78.7	1.45	5.51	2.64	26	174	17.9
68	84	8.05	21.1	46.7	3.75	118	40.2	69.7	440	62.8
69	84	7.8	48.8	146	9.38	73.8	47.8	193	325	128
70	83.8	6.6	21	7.6	1.6	7.6	3.4	2	47	8.7
71	83.3	7.57	34	100	12	440	160	41	255	1600
72	83	6.63	28	22	4.8	19	6.3	13	100	21
73	82.6	6.6	66	14	5.9	25	14	1.5	183	4.1
74	82.2	6.75	61	8	5	41	10	3	154	15
75	82	7.8	20.4	18	5.87	79	27.6	26.2	287	57.2
76	82	7.8	20.4	18	5.87	79	27.6	26.2	287	57.2
77	81	6.63	39	94	4.6	42	13	170	135	14
78	80	7	67	11	4	41	8	5	163	5
79	80	6.7	22.8	4.28	1.38	56.4	16.7	3.58	232	18.8
80	80	6.39	31	99	10	65	28	60	288	174