Estudios Geol., 51: 243-257 (1995)

GEOQUIMICA DE LAS LAGUNAS SALADAS DE LOS MONEGROS (ZARAGOZA). I. DETERMINACION EXPERIMENTAL DE LOS EFECTOS DEL REEQUILIBRIO MIRABILITA-SOLUCION CON LA TEMPERATURA EN UN SISTEMA NATURAL

L. F. Auqué *, V. Vallès **, H. Zouggari ***, P. L. López * y G. Bourrié ***

RESUMEN

Las oscilaciones de temperatura ambiental condicionan la evolución geoquímica de las lagunas de Los Monegros a distintas escalas temporales. Las variaciones estacionales de temperatura se traducen en la existencia de dos ciclos evolutivos con cambios en la secuencia de precipitación (Pueyo, 1978-79): durante el verano se produce la precipitación sucesiva de carbonatos, yeso y halita mientras que en el ciclo de invierno la secuencia pasa a ser de carbonatos, yeso y mirabilita. Y las variaciones diarias de temperatura en este último ciclo provocan, a su vez, la alternancia de procesos de precipitación de mirabilita, al descender la temperatura durante la noche, y de posterior disolución al elevarse en los períodos diurnos.

Cuando el grado de concentración evaporativa de las salmueras y la proporción de mirabilita precipitada es importante (en primavera) pueden observarse además rápidos procesos de reequilibrio mirabilita-solución causados por las variaciones diurnas de temperatura. Los cálculos temordinámicos realizados con muestras representativas de ese estadio evolutivo de las lagunas, mediante la ampliación del modelo HMW (Harvie, Moller y Weare, 1984) incluido en el código PHRQPITZ (Plummer *et al.,* 1988), señalan una situación de equilibrio respecto a la mirabilita para todas ellas, independientemente de su grado de concentración y temperatura. Por otro lado, las observaciones de campo confirman que pequeñas oscilaciones de temperatura son suficientes para desencadenar estos procesos de reequilibrio con una cinética muy rápida.

Para aislar los efectos de este proceso de los provocados por la pauta normal de concentración de las lagunas se ha estudiado experimentalmente la variación de solubilidad de la mirabilita, entre 0 y 30 °C, con una muestra de salmuera natural representativa de un avanzado estadio de concentración. Los resultados indican que las modificaciones de la solubilidad de la mirabilita con la temperatura maximizan sus efectos en el intervalo entre 20 y 30 °C, rango de oscilación frecuente en el sistema natural durante la primavera. Estos efectos se traducen en removilizaciones de varios centenares de gramos de mirabilita por kilogramo de solución, modificaciones de la fuerza iónica de 4 a 8 molal y cambios en la actividad del agua entre 0,943 y 0,896; pero afectan de forma desigual al estado de saturación de la salmuera respecto a otros minerales: los de yeso y halita no se ven apenas influenciados mientras que los de thenardita, bloedita y glauberita sufren importantes variaciones.

Los especiales caracteres de estos sistemas (con soluciones de alta concentración y una evolución en condiciones de temperatura variable) provocan modificaciones en las pautas de evolución deducidas a partir de la regla de la divisoria química o de alcalinidad residual generalizada. Y las variaciones de temperatura detectadas en las lagunas condicionan asimismo la aplicación de aproximaciones más elaboradas de modelización geoquímica: el análisis termodinámico de la evolución de las lagunas considerando un valor de temperatura constante (25 °C), simplificación normalmente utilizada en cálculos de este tipo, puede provocar importantes discrepancias entre los resultados previstos y los constatados en el sistema natural, especialmente en el caso de la mirabilita. Los resultados obtenidos con los datos de campo y de laboratorio confirman la validez de la ampliación del modelo HMW incluida en el PHRQPITZ.

Palabras clave: *Salmuevas, solubilidad de mirabilita, temperatura, modelización geoquímica*

* Area Petrología y Geoquímica. Depto. Ciencias de la Tierra. Fac. Ciencias. Universidad de Zaragoza. 50009 Zaragoza (España).
** Laboratoire de Science du Sol, Institut National de la Recherche Agronomique. Domaine St. Paul, Site Agroparc. 84914 Avignon. CEDEX 9 (France).
*** Laboratoire de Science du Sol, Institut National de la Recherche Agronomique. 65 Route de St. Brieuc, 35042 Rennes (France).

ABSTRACT

Geochemical evolution of Los Monegros playa-lakes is affected by temperature fluctuations in the brine body at different time scales. Temperature shifts promote seasonally, daily and even during minor cycles mineralogical and compositional changes. Seasonal impacts of temperature change the brine composition and the crystallized mineral sequences (Pueyo, 1978-79). So, during summer cycle minerals crystallize according to the sequence: carbonates-gypsum-halite; and during winter the sequence of precipitation changes to carbonates-gypsum-mirabilite. Daily cycles also exist during winter brine evolution: mirabilite crystallization occurs during spring nights by lowering temperature, whereas diurnal temperatures promote its dissolution.

And when high saturation levels are reached by evaporative concentration and the amount of precipitated mirabilite is important in the system (mirabilite stage, at spring), diurnal temperature fluctuations induce quick mirabilite-solution reequilibrium processes. Sampling of brines during this stage and thermodynamic calculations through the extended HMW model (Harvie, Moller and Weare, 1984) enclosed in the PHRQPITZ code (Plummer *et al.*, 1988) indicate that mirabilite equilibrium holds in spite of variations in the concentration degree and temperature of samples. Field observations confirm that the reequilibrium process is efective in a few minutes when temperature varies only some degrees.

Experimental determination of mirabilite solubility between 0 and 30 °C, using a natural brine sampled in advanced concentration stage, allows to isolate temperature effects on solution composition from those of evaporative concentration. Results indicate that modifications of mirabilite solubility produce their maximum effects between 20-30 °C, fluctuation common in the natural system during spring: several hundreds of grams/kg water of mirabilite are mobilized, brine ionic strength changes from 4 to 8 molal and water activity varies from 0.943 to 0.896. Thenardite, bloedite and glauberite saturation states are affected by that reequilibrium process but those of gypsum and halite are almost insensitive to it.

Predicted brine evolution by means of classical chemical divide or generalized residual alkalinity rules fails because of the special characters of these systems (high concentration solutions and evolution paths under variable temperature conditions). This non-isothermal evolution must be taken into account in more elaborated physicochemical approaches to brine evolution: the normal simplification using isothermal conditions (25 °C) in thermodynamic calculations leads to important discrepancies in the predicted timing of mirabilite precipitation refered to field observations. Partial validation of the extended HMW model by comparison of laboratory and field solubility data appear to be confirmed.

Key words: *Brines, mirabilite solubility, temperature, geochemical modeling.*

Introducción

Gran parte de los lagos salinos situados en zonas endorreicas continentales presentan marcados gradientes de temperatura en la vertical y/o se ven sometidos a apreciables variaciones diarias, mensuales o estacionales de este parámetro, con importantes efectos en los procesos de cristalización de fases minerales y en el quimismo de las salmueras. No obstante, el aspecto no isotermo de la evolución de este tipo de sistemas ha sido frecuentemente obviado (Smith *et al.*, 1987) y, normalmente, los estudios que lo han considerado han evidenciado su incidencia a partir de observaciones mineralógicas directas, sin establecer con precisión su relación con las variables fisicoquímicas y composicionales de la salmuera.

El establecimiento de estas relaciones requiere la utilización de modelos termodinámicos adecuados para el tratamiento de soluciones altamente concentradas dentro de metodologías de modelización geoquímica. Y hasta hace poco el modelo más frecuentemente utilizado era el propuesto por Harvie, Moller y Weare (modelo HMW; Harvie y Weare, 1980; Harvie *et al.*, 1984) a partir de la aproximación de Interacciones Iónicas de Pitzer (1973, 1979) y únicamente válido a 25 °C. Las recientes propuestas de Plummer *et al.* (1988), Moller (1988) o Greenberg y Moller (1989) para ampliar el rango de aplicabilidad de este modelo a temperaturas distintas de 25 °C han permitido abordar con aparente éxito el tratamiento de distintos procesos en condiciones no isotermas dentro de la evolución geoquímica de salmueras. Sin embargo, las ampliaciones del modelo HMW (y la verificación de sus resultados) son todavía parciales y no cubren la amplia diversidad composicional de este tipo de sistemas.

Las lagunas saladas de Los Monegros - Bajo Aragón, constituyen uno de los sistemas endorreicos en los que se ha evidenciado la influencia de las varia-

ciones de temperatura sobre el proceso de cristalización de mirabilita a partir de salmueras superficiales. Influencia que resulta efectiva a escala estacional, mensual, o incluso diaria cuando el grado de concentración evaporativa es importante y las variaciones de temperatura se traducen en apreciables procesos de precipitación-disolución de esa fase mineral. Este sistema resulta, por tanto, especialmente apropiado para analizar cuantitativamente las variaciones en el quimismo de la salmuera inducidas por procesos heterogéneos sensibles a la temperatura, como el que involucra a la mirabilita.

Las modificaciones composicionales provocadas por la variación de temperatura a escala estacional y/o mensual pueden ser estudiadas relativamente bien (aunque superpuestas a las originadas por el progresivo proceso de concentración de la salmuera) mediante muestreos no muy detallados de las salmueras naturales. Sin embargo, la cuantificación de estos efectos a escalas temporales más reducidas exige un control más preciso, en condiciones de laboratorio. Para ello se preparó un dispositivo experimental con el que valorar y aislar los efectos producidos por la variación de temperatura (en rangos análogos a los esperables en el sistema natural) de los inducidos por la progresiva concentración de estas lagunas, a partir de muestras de mirabilita y de salmuera tomadas en una de ellas.

De esta forma, en el presente trabajo se analizarán los caracteres fisicoquímicos de las salmueras durante la etapa de precipitación de mirabilita, determinándose experimentalmente las variaciones composicionales provocadas por los procesos de reequilibrio con esa fase mineral al variar la temperatura ambiental. Y todo ello a través de un tratamiento termodinámico de los datos que utilizará las ampliaciones propuestas del modelo HMW (fundamentalmente la incluida en el código PHRQPITZ; Plummer *et al.,* 1988); circunstancia que servirá para testificar parcialmente sus resultados en este tipo de sistemas.

Localización del área de estudio y caracteres generales

El conjunto de lagunas saladas distribuidas en la zona central y meridional de la Cuenca del Ebro (comarcas de Los Monegros y Bajo Aragón; fig. 1) constituye, junto con el de La Mancha, uno de los sistemas endorreicos más importantes de la Península (Pueyo y De la Peña, 1991). La elevada aridez del área (con una pluviometría inferior a los 300 mm/año), la existencia de vientos dominantes secos («cierzo», de componente NO) y la elevada tasa de insolación favorecen la evaporación y retracción de la masa de agua superficial de las lagunas. Tras las principales lluvias que tienen lugar en otoño y primavera, momentos en los que se produce la máxima expansión de la lámina de agua de las lagunas, el proceso evaporativo se repite estacionalmente en dos ciclos, uno durante el invierno-primavera y otro durante el verano-otoño (Pueyo, 1978-79).

Las salmueras de estas lagunas son mayoritariamente de tipo Cl-SO_4-Na-(Mg) (Pueyo, 1978-79; Mingarro *et al.,* 1981; Pueyo e Inglés, 1987) y la mineralogía ligada a los procesos de precipitación por evaporación de las salmueras libres refleja el mencionado carácter estacional: durante el verano se produce una secuencia de precipitación constituida fundamentalmente por carbonatos, yeso y halita; y durante el invierno (diciembre-abril) se produce la precipitación de carbonatos, yeso y mirabilita (esta última conocida en la zona como «sal de invierno»; Pueyo, 1978-79).

En esta última secuencia, las observaciones de campo han puesto de manifiesto que las variaciones mensuales o diarias de temperatura afectan de forma drástica al equilibrio salmuera-mirabilita, provocando notables procesos de precipitación-redisolución de este mineral. Las oscilaciones diarias de temperatura (Pueyo, 1978-79; Pueyo e Inglés, 1987) inducen la precipitación de mirabilita en las noches primaverales y su redisolución durante los períodos diurnos (las variaciones diarias de temperatura en esa estación alcanzan frecuentemente los 20 °C; en los últimos años, los promedios de temperatura máxima y mínima durante los meses de marzo y abril en la zona alcanzan valores entre los 5 y 30 °C).

Pero además, en las campañas realizadas en la zona (Rezagui, 1993; Vallès *et al.,* 1994), cuando la salmuera alcanza niveles de concentración suficientes como para generar importantes depósitos de mirabilita, los efectos provocados por la variación de temperatura son todavía más drásticos. En muestras de la salmuera aisladas de su entorno en botellas de polietileno se producían espectaculares procesos de precipitación de mirabilita cuando simplemente eran colocadas a la sombra y su temperatura descendía unos cuantos grados centígrados (bastaba un descenso de 23,5 °C a 21 °C para que el proceso de precipitación fuese observable). Colocadas de nuevo al sol, los cristales de mirabilita se disolvían aunque, aparentemente, con una cinética más lenta que la de precipitación. Es decir que, llegados a este punto de la secuencia evaporativa de la salmuera, los fenómenos de reequilibrio de la solución respecto a la mirabilita se hacen especialmente sensibles a las variaciones de temperatura y operan con una cinética considerablemente rápida.

Dos de los puntos en los que se ha verificado ese

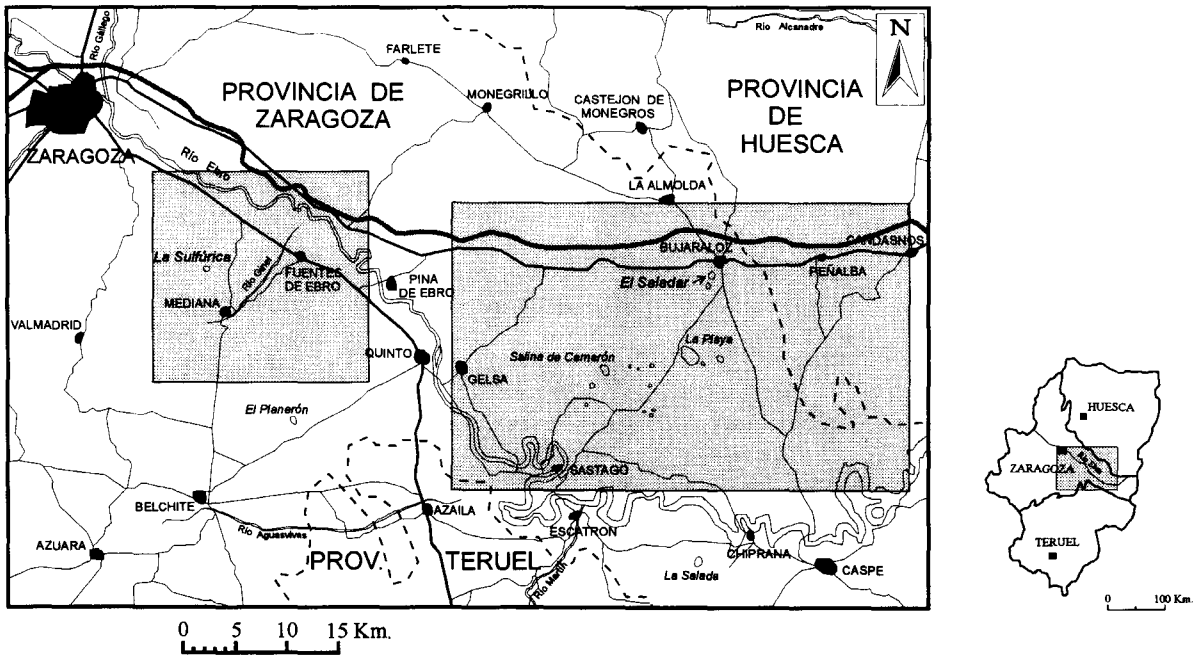

Fig. 1.—Esquema simplificado de localización geográfica de las lagunas de Los Monegros-Bajo Aragón y, en concreto, de las lagunas del Saladar y La Sulfúrica. Las áreas sombreadas corresponden a la situación de los dos conjuntos endorreicos en los que se sitúan esas lagunas.

conjunto de observaciones han sido la laguna del Saladar, situada al sur de la población de Bujaraloz y la laguna Sulfúrica, en las proximidades de Mediana (Zaragoza; fig. 1). Las salmueras de la primera son representativas del quimismo mayoritario en el conjunto de lagunas de la zona mientras que las de la Sulfúrica constituyen una de las escasas y más marcadas anomalías composicionales, con caracteres apreciablemente más sulfatados (Pueyo, 1978-79; Vallès *et al.,* 1994; tabla 1).

El muestreo de los depósitos salinos de la laguna del Saladar en la etapa de invierno-primavera (Vallès *et al.,* 1994) indica una mineralogía constituida por carbonatos y especialmente yeso en la parte más externa de la laguna, mientras que la mirabilita pasa a ser la fase más abundante conforme avanza el proceso de concentración. Localmente se detectó la presencia de anhidrita en los depósitos de borde con un claro origen secundario por deshidratación de yeso. El esquema general de evolución identificado para esta laguna responde, por tanto, a la secuencia típica de precipitación de carbonatos, yeso y mirabilita dentro de la pauta de evolución progresiva de la salmuera en el ciclo de invierno-primavera. En esta laguna, de quimismo y evolución generalizable a la mayoría de las existentes en la zona, se procedió a la toma de muestras para la realización del experimento.

La mineralogía identificada en la laguna Sulfúrica presenta similares características a la del Saladar. Sin embargo, en los últimos estadios de concentración evaporativa de la laguna Sulfúrica se produce la precipitación de bloedita, asociada a los depósitos mirabilíticos y en contacto directo con la salmuera remanente. La secuencia de precipitación responde en este caso a carbonatos-yeso-mirabilita-bloedita (Vallès *et al.,* 1994), aspecto distintivo de interés en la evolución geoquímica de estos sistemas (la bloedita aparece normalmente en forma de eflorescencias y muy raramente como precipitado primario; Pueyo 1978-79; 1980).

Asociada a los depósitos mirabilíticos de ambas lagunas aparece también thenardita, casi siempre de aspecto pulverulento y blanquecino, lo que denota un claro origen secundario por deshidratación de mirabilita. Sin embargo, puede observarse de forma puntual (especialmente en La Sulfúrica; Pueyo, 1978-79) la existencia de agregados policristalinos de thenardita, posiblemente asociada a un proceso de precipitación directa a partir de la salmuera superficial.

Los caracteres de las lagunas del Saladar y Sulfúrica presentan, por tanto, aspectos distintivos de interés dentro de la relativa homogeneidad composicional de todo el conjunto de lagunas de la zona. Y sus salmueras durante la etapa de precipitación de

mirabilita serán las consideradas en la discusión que sigue a continuación.

Metodología

Metodología de muestreo y análisis

Las muestras de las lagunas del Saladar y Sulfúrica utilizadas en este trabajo no forman parte de un desmuestre sistemático y específico de la etapa de precipitación de mirabilita. Se tomaron dentro de otro más amplio que abarcó, además de otras lagunas de la zona de Los Monegros (Rezagui, 1993), una mayor amplitud temporal en el ciclo de invierno. Las presentadas en la tabla 1 fueron tomadas a lo largo del mes de marzo, en un momento en el que los depósitos de mirabilita en las lagunas eran ya importantes, y representan un intervalo de 20 días en la evolución de las salmueras durante esa etapa, próxima a la desecación de las lagunas.

La descripción detallada de la metodología de muestreo y análisis utilizada puede verse en Vallès *et al.* (1994). De forma sintética puede referirse que en cada punto de muestreo se determinó *in situ* la temperatura, pH y alcalinidad. La medida de alcalinidad fue realizada sobre alícuotas filtradas (0,45 μm), determinándose tanto la total como la carbonatada mediante titración de Gran (los resultados obtenidos en ambas determinaciones son idénticos).

Se tomaron dos alícuotas filtradas en cada punto de muestreo, una para análisis de aniones y otra para cationes, transportándose al laboratorio en condiciones isotermas y aisladas de la luz. Tras la determinación de la densidad de las muestras en laboratorio y posterior dilución, se procedió al análisis de Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^-, $SO_4^=$, Li^+, Sr^{2+}, Ba^{2+}, F^- y Br^- mediante cromatografía iónica. Aparte de los elementos mayores, sólo Li^+ y Sr^{2+} dieron resultados apreciables en algunas muestras.

Procedimiento experimental

Para la realización del experimento se utilizaron muestras de salmuera y mirabilita recogidas en la laguna del Saladar a principios de marzo, cuando la solución presentaba niveles de saturación respecto a yeso y mirabilita y los depósitos de este último mineral eran importantes. Temporalmente, la salmuera utilizada en la experiencia fue tomada unos días antes de la muestra Sal-1 (tabla 1) y mostraba un quimismo similar si bien, estrictamente, representativo de una etapa evolutiva ligeramente anterior a la de dicha muestra (con concentraciones de cloruro de 0,9 moles/kg). Los análisis realizados mediante DRX sobre las muestras sólidas utilizadas en la experiencia señalan la presencia mayoritaria de mirabilita sin que aparezcan indicios apreciables de otras fases minerales.

Para asegurar la presencia de sólido a lo largo de todo el experimento, el material utilizado presentaba una proporción en peso de mirabilita-salmuera de 4 a 1. Este material se introdujo en un recipiente de polietileno de 500 mls y se colocó en un baño termostático capaz de mantener unas condiciones isotermas con una precisión de 0,1 °C, analizándose la variación de la composición de la salmuera en un rango de temperatura creciente de 0 a 30 °C, a intervalos de 5 °C. Para cada uno de estos intervalos la temperatura se mantenía constante durante 24 horas (salvo en el caso del primero, a 0 °C, que se mantuvo durante 48 horas) antes de proceder a la toma de muestra para su análisis.

Una vez alcanzada la temperatura de 30 °C se invirtió el sentido del experimento, disminuyendo la temperatura hasta 0 °C, también en intervalos de 5 °C, a fin de detectar eventuales efectos cinéticos en las reacciones de disolución/precipitación involucradas. La toma de muestras en los intervalos de temperatura investigados fue realizada con una microbureta HAMILTON, programada para extraer 250 microlitros de solución. La densidad fue determinada por pesada en condiciones isotermas, analizándose posteriormente Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, $SO_4^=$, y Cl^- mediante cromatografía iónica, tras efectuar la dilución de las muestras.

Tratamiento de datos

La calidad de los resultados analíticos ha sido verificada mediante el cálculo del balance de cargas, según la expresión de error de balance (E.B.):

$$E.B. = \frac{\Sigma_{cationes} - \Sigma_{aniones}}{(\Sigma_{cationes} + \Sigma_{aniones})/2} \qquad (1)$$

Los resultados analíticos obtenidos en el experimento (tabla 2), tanto a temperatura creciente como decreciente, muestran errores de balance inferiores a 0,1 salvo en el caso de las muestras tomadas a temperaturas de 10 y 20 °C, en las que se alcanzan valores de 0,11 a 0,15. En los resultados analíticos correspondientes a las muestras tomadas en las lagunas (tabla 1) el error de balance ha sido siempre inferior a 0,1.

Las elevadas concentraciones de las soluciones analizadas impiden la utilización de los clásicos modelos de Asociación Iónica basados en la ecuación de Debye-Hückel para determinar las actividades de las especies disueltas (Garcés *et al.*, 1991, 1992) y calcular con precisión los productos de actividad iónica correspondientes a las fases minerales involucradas. Por ello, para efectuar estos cálculos se ha utilizado el código PHRQPITZ (Plummer *et al.*, 1988) que incorpora y amplía a rangos de temperaturas entre 0 y 60 °C el modelo de Interacciones Iónicas o de coeficientes viriales de Pitzer (1973, 1979) con los parámetros obtenidos por Harvie y colaboradores (Harvie y Weare, 1980; Harvie *et al.*, 1984) para el sistema Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO_4-OH-HCO_3-CO_3-CO_2-H_2O, a 25 °C. El código utiliza las concentraciones de los componentes analizados para calcular las actividades iónicas individuales y determinar el grado de saturación de la solución respecto a distintas fases minerales.

Aunque este código ha sido recientemente utilizado en el estudio de procesos no isotermos con aparente éxito, tanto desde aproximaciones metodológicas (Plummer, 1992) de problema directo (Bischoff *et al.*, 1991, 1993) como inverso (Sánchez Moral, 1994), todavía no se ha aplicado a sistemas con las características composicionales y mineralógicas de los aquí estudiados. De hecho ha sido necesario ampliar y modificar la base de datos del código original: se han incorporado los datos termodinámicos propuestos por Greenberg y Moller (1989) para la solubilidad de la thenardita (mineral inicialmente ausente de la base de datos) a distintas temperaturas; y se ha incluido asimismo la variación de solubilidad con la temperatura para la glauberita (también según los datos de Greenberg y Moller, 1989) y bloedita (según los datos de Risacher y Fritz, 1984), dado que inicialmente sólo se incluían las constantes de equilibrio a 25 °C para ambos minerales en la base de datos del PHRQPITZ. Si bien las tabulaciones propuestas por Greenberg y Moller (1989) para la variación de solubilidad mineral con la temperatura han procurado mantener la consistencia con el modelo HMW original, no ocurre lo mismo con los procedentes de Risacher y Fritz (1984), motivo por el que los resultados obtenidos respecto a este mineral han de considerarse, en principio, sólo como indicativos.

Los resultados de este tratamiento termodinámico y la verificación de las situaciones de equilibrio se realizarán comparando los productos de actividad iónica (P.A.I.) calculados respecto a las constantes de equilibrio o productos de solubilidad de las fases minerales consideradas (K(T)) o bien, de forma más

sintética, a través del cálculo de índice de saturación expresado según la ecuación:

$$I.S. = \log \frac{P.A.I.}{K(T)} \qquad (2)$$

de forma que valores de I.S. mayores que 0 indican que la solución se encuentra sobresaturada respecto a la fase mineral en cuestión; valores inferiores a 0 corresponden a situaciones de subsaturación; y valores de I.S. = 0 corresponden a situaciones de equilibrio mineral-solución.

La precisión de los resultados de I.S. (o lo que es lo mismo, los rangos de incertidumbre producidos por la propagación de imprecisiones termodinámicas y analíticas) obtenidos con modelos de Interacción Iónica no se encuentran todavía correctamente establecidos. En los escasos trabajos en los que se hace referencia al tema se utiliza la banda de error definida por Jenne *et al.* (1980), en torno al 5 % del log K para la fase mineral considerada (p. ej. Langmuir y Melchior, 1985; Fisher y Kreitler, 1987). Se trata de una aproximación algo arbitraria y no totalmente rigurosa que llevaría a considerar un rango razonable, aproximadamente de ± 0,2 unidades, en el caso de yeso, anhidrita y glauberita pero excesivamente estrecho en el de la mirabilita (alrededor de ± 0,06 unidades de I.S.) o thenardita (en torno a ± 0,014 unidades). Una revisión no exhaustiva de los valores de la constante de equilibrio propuestas en la bibliografía para estos dos últimos minerales evidencia fácilmente la existencia de diferencias de ± 0,15 unidades para la mirabilita y de casi ± 0,1 para la thenardita.

Por ello, en este trabajo se considerará un rango de incertidumbre común a los resultados de I.S. de ± 0,15 unidades (las situaciones de equilibrio solución-mineral no podrán determinarse con mayor precisión que la definida en un rango de I.S. = 0,0 ± 0,15 unidades).

Caracterización fisicoquímica de las salmueras en las lagunas

En la tabla 1 se presentan las principales características composicionales y fisicoquímicas (calculadas a partir del código PHRQPITZ) de las muestras tomadas en las lagunas Saladar y Sulfúrica durante la etapa de precipitación efectiva de mirabilita. Las muestras tomadas en cada una de las lagunas definen distintos estadios en el avance del proceso de concentración durante esa etapa, caracterizados por los contenidos de cloruro de las salmueras (el Cl^- se comporta como componente conservativo en el proceso evaporativo dado que las salmueras no alcanzan la saturación con halita; tabla 1). Según esto, el rango de concentración abarcado en los muestreos

Tabla 1.—**Valores de temperatura, pH y datos analíticos (expresados en mmoles/kg) correspondientes a las muestras tomadas en las lagunas de Saladar (muestras «Sal-») y Sulfúrica (muestras «Sul-»). Se incluyen asimismo los valores de índices de saturación para algunas fases minerales de interés calculados mediante el código PHRQPITZ a las temperaturas indicadas (ver texto)**

	Sal-1	Sal-45	Sul-6	Sul-34	Sul-33
Temp (°C)	6,0	17,4	11,7	18,8	19,1
pH	7,34	7,84	7,73	7,23	7,16
Fuerza I. *	3,36	7,11	6,29	9,89	12,03
HCO_3^-	30,50	12,53	39,12	42,97	48,46
$SO_4^=$	521,80	1.258,52	1.613,97	2.437,28	2.969,29
Cl^-	1.437,93	2.606,11	429,32	853,72	1.174,72
K^+	34,75	62,35	29,45	33,15	20,31
Na^+	1.815,29	3.630,40	1.662,82	2.360,52	3.332,51
Ca^{2+}	20,68	31,64	22,48	22,91	22,23
Mg^{2+}	310,21	689,83	959,58	1.665,88	1.882,24
Indices de saturación mineral a temperaturas de campo **					
Mirabilita	0,123	0,022	–0,010	–0,125	0,046
Yeso	0,203	0,585	0,253	0,436	0,499
Halita	–1,533	–0,808	–2,104	–1,435	–1,011
Thenardita	–1,605	–0,644	–1,423	–0,876	–0,443
Glauberita	–1,406	0,242	–1,055	–0,040	0,499
Bloedita	–2,682	–1,057	–1,874	–0,875	–0,222
Indices de saturación mineral a 25 °C **					
Mirabilita	–0,766	–0,311	–0,612	–0,395	–0,211
Yeso	0,216	0,599	0,297	0,453	0,511
Halita	–1,548	–0,812	–2,110	–1,440	–1,020
Glauberita	–0,745	0,554	–0,533	0,155	0,684
Bloedita	–2,459	–0,981	–1,734	–0,810	–0,184

* Valores de Fuerza Iónica (molal) calculados para cada muestra con el código PHRQPITZ.

** Los valores positivos indican estados de sobresaturación y los negativos de subsaturación de la solución respecto al mineral en cuestión.

de cada laguna llega a duplicar el de la muestra más diluida. A esta tendencia evolutiva se superpone la variación de temperatura que en las distintas muestras presenta un rango máximo de variación de 6 a casi 20 °C, con oscilaciones en torno a los 10 °C para cada laguna.

Dentro de estos rangos, los valores de índice de saturación calculados respecto a la mirabilita indican que las salmueras se encuentran en una situación de equilibrio casi perfecto (tabla 1), independientemente de su estadio de concentración o de su temperatura. Los estados de sobresaturación provocados por la progresiva concentración de la salmuera y/o por los desequilibrios inducidos por las variaciones de temperatura deben relajarse, por tanto, a situaciones de equilibrio respecto a la mirabilita de forma bastante rápida, al menos a la escala temporal del muestreo. La caracterización de este estado de equilibrio de las salmueras concuerda tanto con la etapa de precipitación de mirabilita en la que se enmarca como con las observaciones realizadas *in situ* sobre los procesos de reequilibrio de las soluciones con esta fase mineral.

La etapa de precipitación de yeso en las lagunas, inmediatamente anterior a la de mirabilita, implica la existencia de una situación de equilibrio de las salmueras respecto a esa fase mineral (Vallès *et al.,* 1994). Situación que debiera mantenerse sin apenas modificaciones (Auqué *et al.,* 1994) en la etapa de precipitación de mirabilita. Los estados de saturación de las salmueras respecto al yeso (fase estable para los valores de actividad de agua calculados para las muestras; ver reacción 3) en esa última etapa (tabla 1) presentan valores próximos al equilibrio o de ligera sobresaturación en las muestras más concentradas; situación que concuerda relativamente bien con las previsiones teóricas. La presencia de yeso en los depósitos mirabilíticos muestreados es mínima y, en cualquier caso, los estados de sobresaturación detectados no deben suponer una precipitación apreciable de yeso.

Los valores de índice de saturación correspondientes a halita, bloedita, thenardita y glauberita presentan una pauta creciente conforme avanza el grado de concentración de las salmueras. En el caso de la halita esta pauta creciente se mantiene dentro de situaciones de marcada subsaturación: las soluciones más concentradas presentan valores de índice de saturación considerablemente negativos (muestras Sal-45 y Sul-33; tabla 1) y, por tanto, las variaciones inducidas por la progresiva concentración de las salmueras no se traducen en procesos de precipitación de esta fase a partir de la salmuera superficial, de forma consistente con lo observado en los sistemas naturales.

El estado de saturación respecto a la bloedita también sufre apreciables variaciones durante el proceso de concentración; y como ocurría con la halita, las salmueras se mantienen subsaturadas respecto a esta fase para el rango muestreado. No obstante, los valores numéricos de subsaturación alcanzados para la bloedita en la laguna Sulfúrica (muestra Sul-33) se aproximan considerablemente a una situación de equilibrio teniendo presente el rango de error admitido para este tipo de cálculo. Hecho que resulta compatible con la precipitación de bloedita detectada en los términos evolutivos finales de esta laguna. En el caso de la laguna del Saladar, los valores de subsaturación de sus salmueras respecto a la bloedita son considerablemente elevados incluso en los términos más concentrados (muestra Sal-45; tabla 1) lo que concuerda con la ausencia de esta fase mineral en la laguna.

Los índices de saturación para la glauberita llegan a alcanzar valores de ligera sobresaturación en las soluciones más concentradas de ambas lagunas. Sin embargo, no se ha detectado la presencia de esta fase en los depósitos del ciclo de invierno, lo que cuestiona que este estado de sobresaturación se traduzca en una precipitación efectiva de esta fase mineral. Y, por último, los valores de I.S. para la thenardita señalan la existencia de apreciables estados de subsaturación incluso en las muestras más concentradas (Sal-45 y Sul-33; tabla 1), circunstancia lógica si se tiene en cuenta que la estabilidad de esta fase mineral frente a la de la mirabilita requeriría temperaturas superiores a los 25 °C para los valores de actividad de agua calculados en esas muestras (reacción 4).

Los efectos del reequilibrio mirabilita-solución están superpuestos a los de la progresiva concentración de las salmueras y limitados a las variaciones de temperatura obtenidas en el muestreo (situadas por debajo de los 20 °C; tabla 1). Además, las temperaturas a las que se encuentran las salmueras de estas dos lagunas durante la etapa de precipitación de mirabilita oscilan, cuando menos, de 5 a 27 °C (Rezagui, 1993). Y, lógicamente, los efectos de este reequilibrio deben verificarse a mayores temperaturas y/o abarcar una mayor variabilidad de este parámetro que el discretizado en el muestreo. Por ello, se ha considerado un rango de 0 a 30 °C en la experiencia planteada para delimitar los efectos sólo debidos a la variación de temperatura.

Solubilidad de la mirabilita y variación del quimismo de la solución

Resultados experimentales

Las principales variaciones composicionales de la salmuera en el experimento se restringen a las concentraciones de $SO_4^{=}$ y Na^+ (tabla 2), como reflejo de las transferencias de masa mirabilita-solución al

Tabla 2.—**Resultados de las experiencias de solubilidad de mirabilita a temperatura creciente y decreciente. Las concentraciones están expresadas en moles/kg de agua**

Temp.	$SO_4^=$	Cl^-	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
			Experiencia a temperatura creciente			
0	0,47044	1,09172	1,41583	0,04980	0,02002	0,35987
5	0,48501	0,95569	1,36677	0,03001	0,01722	0,31106
10	0,81088	0,91577	1,59888	0,02889	0,01630	0,29501
15	0,81873	0,93727	1,95716	0,02714	0,01308	0,27980
20	1,05908	0,79924	2,48368	0,02413	0,01308	0,09680
25	1,64076	0,71568	3,57167	0,02475	0,01347	0,22078
30	2,48397	0,62197	4,87097	0,02187	0,01437	0,16318
			Experiencia a temperatura decreciente			
25	1,73649	0,74905	3,63538	0,02454	0,01618	0,23001
20	1,09506	1,29230	2,40898	0,02658	0,02205	0,25106
15	0,89021	0,97212	2,22131	0,03228	0,02179	0,32524
10	0,51368	0,92259	1,50175	0,03064	0,02035	0,31095
5	0,39722	0,89207	1,19839	0,03064	0,01525	0,30350
0	0,23920	0,84337	0,81000	0,02640	0,01818	0,27165

variar la temperatura: en el rango total de variación (0 a 30 °C) se producen removilizaciones en torno a los 600 gr de mirabilita por kg de agua, alcanzando más de los 400 gr/kg sólo en el intervalo de 20 a 30 °C.

Comparativamente, las concentraciones totales de K^+, Ca^{2+} y Mg^{2+} en la salmuera son considerablemente menores y sus variaciones a lo largo del experimento generalmente pequeñas. Ello hace que esas variaciones sean difíciles de separar de los rangos de incertidumbre en la metodología empleada o de los efectos locales producidos por la existencia de distintos tipos de impurezas dentro del sólido (mirabilita) utilizado en el experimento. Además, la contribución de las concentraciones de esos elementos a los cálculos de producto de actividad iónica de las fases minerales de interés en el sistema (yeso, bloedita, glauberita) será normalmente pequeña y se verá minimizada por la debida a las importantes concentraciones de $SO_4^=$ y Na^+ en la salmuera. Por todo ello, y a efectos prácticos, el comportamiento de estos elementos en el experimento puede considerarse conservativo.

Más importantes son las oscilaciones en las concentraciones de Cl^-, elemento que para las condiciones del experimento debiera mostrar un comportamiento conservativo y que, sin embargo, llega a presentar una pauta descendente (tabla 2) en la experiencia a temperatura creciente; pauta de difícil asignación dado que la halita (ver epígrafe siguiente) presenta marcados estados de subsaturación a lo largo de todo el experimento, aún asumiendo la existencia de errores analíticos y realizando el cálculo con la máxima concentración determinada de cloruro.

La rapidez con que se produce el reequilibrio mirabilita-solución en las lagunas lo convierte en un proceso prácticamente reversible respecto a la variación de temperatura. Situación que debe verificarse asimismo para las importantes removilizaciones de este mineral evidenciadas durante el experimento (tabla 2). A partir de esos resultados se han calculado con el PHRQPITZ los productos de actividad iónica (P.A.I.) de la mirabilita correspondientes a cada valor discreto de temperatura, representándose los valores obtenidos en la figura 2A. Como puede apreciarse los productos de actividad iónica calculados para este mineral, tanto a temperatura creciente como decreciente, son muy similares (salvo a 0 °C) y definen una pauta ascendente con la temperatura en el intervalo considerado. Esta coincidencia en los P.A.I. obtenidos a cada temperatura verifica el establecimiento de una situación de reversibilidad en la reacción mirabilita-solución y, por tanto, pueden considerarse como expresión del producto de solubilidad de ese mineral.

El valor de la constante de equilibrio a 25 °C deducible del experimento para la reacción de disolución de mirabilita (log K = –1,327 y –1,316 en las experiencias a temperatura creciente y decreciente, respectivamente) concuerda bastante bien con el propuesto por Harvie y Weare (1980) y Harvie *et al.* (1984) de log K = –1,228. Y además los valores obtenidos a las distintas temperaturas consideradas también coinciden aceptablemente bien con la variación de solubilidad de la mirabilita (representada por la curva a trazo continuo; fig. 2A) incluida en la base de datos del código PHRQPITZ. De hecho, los valores del índice de saturación respecto a la mirabilita, calculados a partir de los valores de log K(T) de

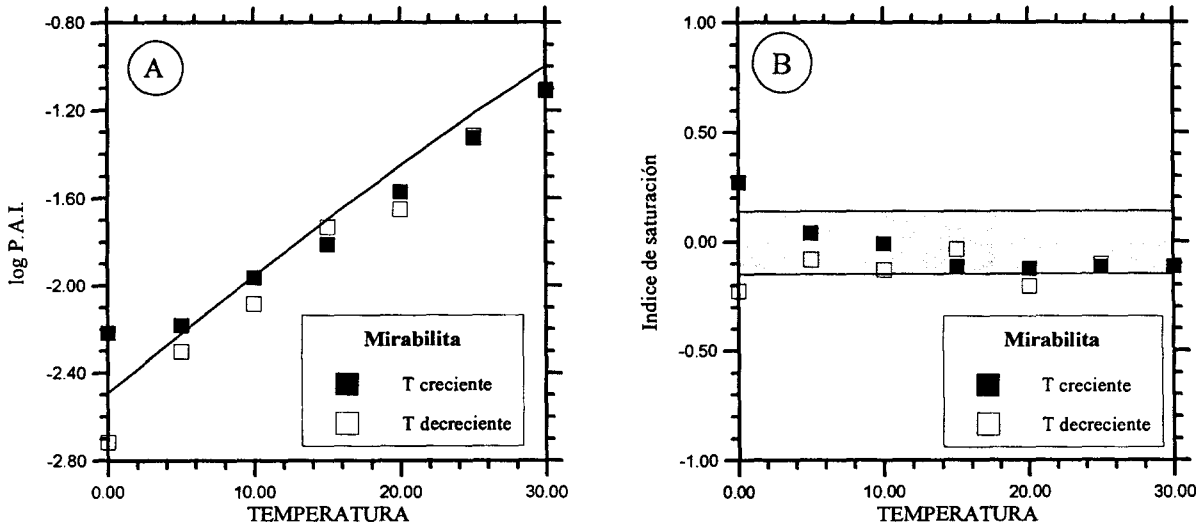

Fig. 2.—Productos de actividad iónica (P.A.I.) e índices de saturación respecto a la mirabilita calculados por el PHRQPITZ a partir de los datos experimentales (tabla 2), tanto a temperatura creciente como decreciente. **A.** Variación de log P.A.I. en el rango de temperaturas considerado. La curva de trazo continuo representa la variación con la temperatura de la constante de equilibrio de mirabilita considerada en el PHRQPITZ. **B.** Valores de los índices de saturación respecto a ese mismo mineral. La franja oscura representa el intervalo de incertidumbre (I.S. = 0,0 ± 0,15) considerado para el cálculo de I.S. (ver texto).

su base de datos y de los productos de actividad iónica experimentales, se sitúan dentro del rango de I.S. de 0,0 ± 0,15 (fig. 2B) para el que se considera una situación de equilibrio mineral-solución.

La única discrepancia apreciable se produce a 0 °C, con variaciones en los valores de log P.A.I. de –2,216 en la experiencia a temperatura creciente a –2,715 en la de temperatura decreciente, prácticamente equidistantes del producto de solubilidad considerado en el PHRQPITZ a esa temperatura (log K = –2,49). Pese a que esta temperatura se ha mantenido durante el doble de tiempo (48 horas) que el resto de valores discretos examinados en el experimento (ver Metodología), no se alcanza una situación de reversibilidad en la reacción, posiblemente debido al valor tan extremo de temperatura impuesto a la salmuera en el dispositivo experimental. En todo caso, la ampliación del modelo HMW a temperaturas distintas de 25 °C realizada por Plummer *et al.* (1988) en el PHRQPITZ concuerda con los resultados experimentales en el resto del intervalo de temperaturas analizado.

Efectos del reequilibrio mirabilita-solución en los caracteres fisicoquímicos de la salmuera

El reequilibrio mirabilita-solución al variar la temperatura tiene importantes consecuencias en el quimismo de la salmuera. En la figura 3A se han representado las concentraciones de $SO_4^=$ y Na^+, como componentes de mayor variabilidad en la experiencia. Sus rangos máximos de variación oscilan entre 0,24 moles/kg y 2,5 moles/kg para el $SO_4^=$ y entre 0,8 y 4,9 moles/kg para el Na^+ en el intervalo de temperatura considerado. En la figura 3B se indica la evolución de los valores de la fuerza iónica de la solución y de la actividad del agua calculados por el PHRQPITZ a partir de los resultados experimentales. Ambos parámetros pueden considerarse como expresión de las variaciones globales del quimismo de la solución durante el experimento, presentando intervalos máximos de variación de 1,9 a 8,1 molal para la fuerza iónica y de 0,966 a 0,896 para la actividad del agua.

En conjunto, las concentraciones de Na^+ y $SO_4^=$ siguen una pauta creciente conforme aumenta la temperatura si bien este crecimiento se hace especialmente marcado para el intervalo de 20 a 30 °C en el que la pauta de concentración de estos componentes incrementa de forma marcada su pendiente (fig. 3A). Esta ruptura de pendiente se aprecia magnificada en la evolución de los valores de fuerza iónica y de actividad del agua dado que se trata de parámetros en los que las diferencias de concentraciones se reflejan aditivamente (fig. 3B). A grandes rasgos, en este intervalo de temperatura de 20 a 30 °C se producen removilizaciones de más de 400 gramos de mirabilita por kg de agua; y los cambios concomitantes en el quimismo de la solución llegan a duplicar las concentraciones de $SO_4^=$ y Na^+ y los valores de su fuerza iónica. Variaciones que supo-

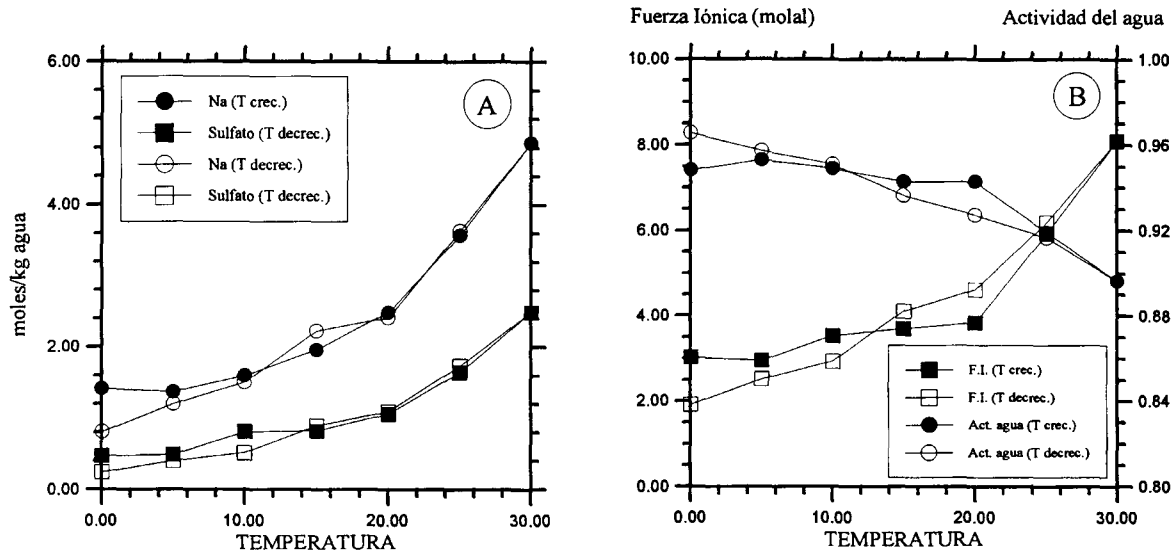

Fig. 3.—**A.** Evolución de las concentraciones de Na^+ y $SO_4^=$ (en moles/kg de agua; tabla 2) respecto a la temperatura obtenidas en la experiencia de solubilidad de mirabilita. **B.** Valores de fuerza iónica de la solución (molal) y actividad del agua calculadas por el PHRQPITZ a partir de los resultados experimentales.

nen más del 50 % de las observadas para todo el rango de temperatura considerado (0-30 °C).

Estas modificaciones en el quimismo y temperatura de la salmuera deben reflejarse, en distinto grado, sobre sus estados de saturación respecto a los minerales de interés en el sistema (yeso, thenardita, glauberita y bloedita); fases que sufrirán variaciones más o menos marcadas de solubilidad y que, además, se encuentran directamente relacionadas con el proceso de reequilibrio mirabilita-solución por un fenómeno de ión común.

En la figura 4A se ha representado la variación del índice de saturación de yeso (cuya solubilidad apenas cambia en el rango de temperatura considerado) para los resultados de la experiencia. En la mayor parte de los casos la solución se encuentra dentro de los rangos de I.S. (0,0 ± 0,15) asimilables a situaciones de equilibrio, circunstancia en la que también se incluirían los resultados respecto a la anhidrita (con valores de índice de saturación entre –0,2 y –0,01). Sin embargo este estado de equilibrio respecto a ambas fases es aparente ya que los valores de actividad del agua necesarios para la existencia de un equilibrio yeso-anhidrita-solución según la reacción:

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O \longleftrightarrow CaSO_4 + 2H_2O \quad K_{(eq.)} = a^2_{H_2O} \quad (3)$$

oscilan entre 0,767 y 0,82 en el rango de 0 a 30 °C y los valores de este parámetro correspondientes a los resultados de las experiencias oscilan entre 0,966 y 0,896, razón por la que la fase termodinámicamente estable es el yeso. La solución se mantiene, por tanto, en un estado de equilibrio respecto al yeso en todo el rango de temperaturas; lo que implica que la variación en las concentraciones de los elementos involucrados en su producto de actividad iónica (sobre todo la de $SO_4^=$) se ven compensadas por las modificaciones de su actividad en la salmuera (Auqué *et al.*, 1994).

El proceso de reequilibrio mirabilita-solución presenta mayor incidencia en los estados de saturación de la salmuera respecto a thenardita y algo menos respecto a la bloedita. La solución pasa de marcados estados de subsaturación (I.S. en torno a –2,0 a 5 °C; fig. 4B) a estar muy próxima al equilibrio con thenardita cuando alcanza la máxima temperatura de 30 °C. De forma análoga a lo señalado en el caso de yeso y anhidrita, una situación de equilibrio salmuera-mirabilita-thenardita tal que:

$$SO_4Na_2 \cdot 10H_2O \longleftrightarrow SO_4Na_2 + 10H_2O \quad K_{(eq.)} = a^{10}_{H_2O} \quad (4)$$

requeriría un valor de actividad del agua de 0,852 a 30 °C (considerando los datos termodinámicos incluidos en el PHRQPITZ para ambos minerales); y el valor de ese parámetro calculado por el código para los datos experimentales a esa temperatura es de 0,896, por lo que la fase estable sigue siendo la mirabilita, aun cuando el sistema se encuentre muy cercano al punto de equilibrio mirabilita-thenardita. Es decir, que la variación de temperatura (y reequilibrio con mirabilita) en los rangos considerados puede justificar por sí mismo el paso de un estado

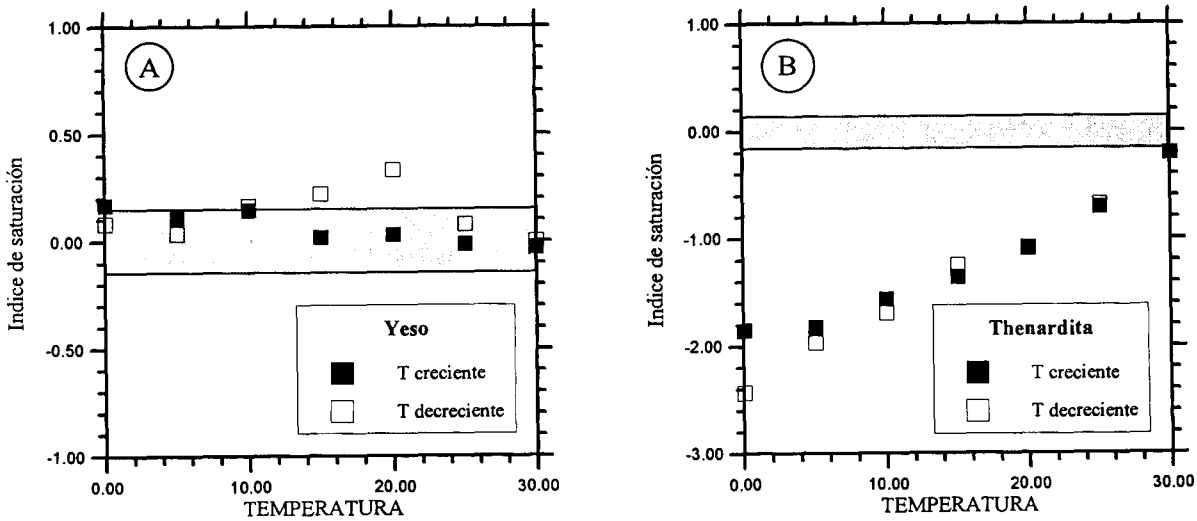

Fig. 4.—Indices de saturación de la solución respecto a (**A**) yeso y (**B**) thenardita calculados por el PHRQPITZ a partir de los datos experimentales (tabla 2). La franja oscura representa el intervalo de incertidumbre (I.S. = 0,0 ± 0,15) considerado para el cálculo de I.S. (ver texto).

de marcada subsaturación a una situación próxima al equilibrio (fig. 4B) con thenardita.

La variación en el estado de saturación respecto a la glauberita es también considerable: entre 5 y 30 °C (fig. 5A) el I.S. de esta fase varía casi dos unidades (su solubilidad lo hace en 0,6 unidades de log K; Greenberg y Moller, 1989), llegando a alcanzar una situación de equilibrio con la solución. En el caso de la bloedita, la variación de I.S. es 1,5 unidades en el rango de temperatura investigado (y la de la solubilidad de la bloedita en ese intervalo es de sólo de 0,3 unidades en su log K; Risacher y Fritz, 1984); variación apreciable pero no lo suficiente como para alterar la situación de subsaturación de la salmuera (fig. 5B) respecto a ese mineral.

Y por último, pese a que la halita no interviene en forma apreciable en la evolución de invierno de estas lagunas se trata también de una fase mineral relacionada con el proceso de reequilibrio mirabilita-solución por un fenómeno de ión común. Sin embargo, los efectos de este reequilibrio sobre el estado de saturación de la salmuera son pequeños: los valores de índice de saturación para la halita oscilan entre –1,9 y –1,6 en el rango de temperatura examinado (su solubilidad varía menos de 0,07 unidades de log K).

Implicaciones en el estudio de la evolución de las salmueras. Discusión

Los efectos provocados por las variaciones de temperatura y/o por los procesos de reequilibrio mirabilita-solución se superponen a la pauta normal de concentración de las salmueras y pueden condicionar la génesis de otras fases minerales como thenardita o bloedita. Los resultados obtenidos sugieren que la thenardita puede llegar a precipitar en etapas terminales de evolución, con salmueras más concentradas que la utilizada en el experimento. No obstante, la aparente reversibilidad del proceso y su sensibilidad a las oscilaciones de temperatura dificultarán la caracterización de este fenómeno mediante muestreos de las salmueras o de la mineralogía de los depósitos. Una discusión más detallada sobre la evolución terminal de estas salmueras (teniendo en cuenta tanto las diferencias composicionales existentes entre las salmueras estudiadas como el hecho de que las variaciones de temperatura deben afectar progresivamente a soluciones de mayor concentración que la del experimento) será objeto de un posterior trabajo.

Las lagunas estudiadas presentan unas especiales características (soluciones de alta concentración y evolución no isoterma) en el desarrollo del proceso de concentración por evaporación respecto a las estudiadas (o asumidas) en otros sistemas endorreicos. Y ello permite centrar esta discusión sobre algunos aspectos metodológicos de interés en el estudio de la evolución geoquímica de soluciones sometidas a procesos de este tipo. Evolución que ha sido descrita tanto a través de las clásicas reglas de la divisoria química (Drever, 1988) o de la alcalinidad residual generalizada (Al-Droubi, 1976) como mediante técnicas de modelización termodinámica más elaboradas.

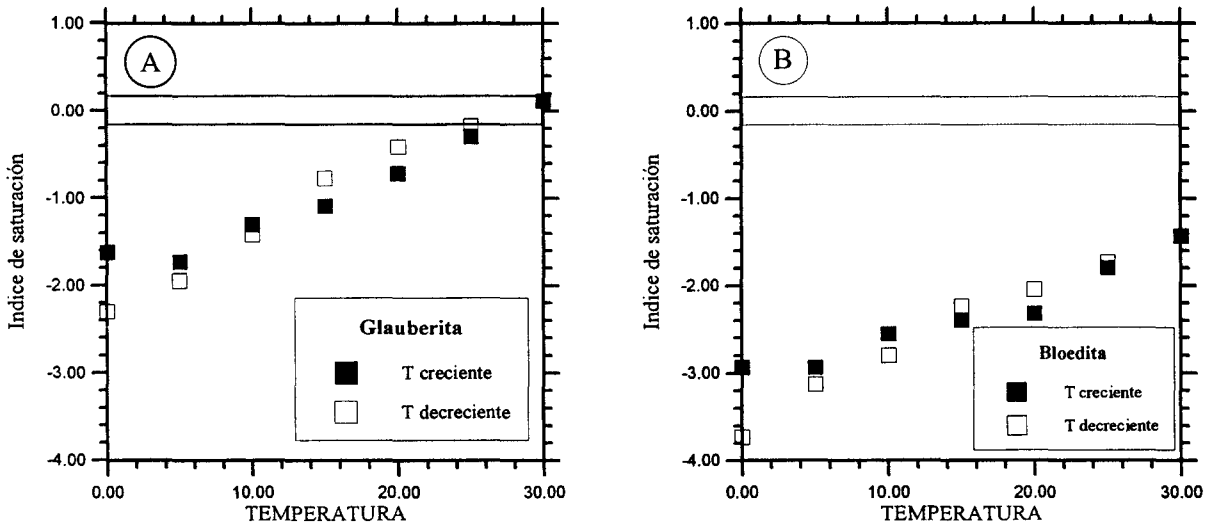

Fig. 5.—Indices de saturación de la solución respecto a (**A**) glauberita y (**B**) bloedita calculados por el PHRQPITZ a partir de los datos experimentales (tabla 2). La franja oscura representa el intervalo de incertidumbre (I.S. = 0,0 ± 0,15) considerado para el cálculo de I.S. (ver texto).

Aunque la aplicación de las mencionadas reglas presenta algunos problemas en el tratamiento de salmueras (donde la molalidad y la actividad de los iones en solución no evolucionan como términos equivalentes; p. ej. Al-Droubi *et al.*, 1980), sus resultados han sido frecuentemente satisfactorios en el tratamiento de soluciones de este tipo (p. ej., Jankowsky y Jacobson, 1989). No obstante, la existencia del reequilibrio mirabilita-solución en los sistemas estudiados invalidan de forma definitiva la utilización de esas metodologías. Los efectos de ese proceso de reequilibrio se traducen en importantes incrementos o descensos simultáneos de las concentraciones de $SO_4^=$ y Na^+ en las salmueras (al aumentar o disminuir la temperatura, respectivamente); variaciones que, superpuestas al proceso de concentración evaporativa y precipitación de mirabilita, alteraran la pauta de evolución geoquímica respecto a las predicciones realizadas mediante la regla de la divisoria química o la de alcalinidad residual generalizada.

En el caso de la laguna del Saladar y tomando como referencia la muestra más diluida (Sal-1; tabla 1), puede observarse que las concentraciones de Na^+ son superiores a las de $SO_4^=$ durante la etapa de precipitación de mirabilita. En estas condiciones la regla de la divisoria química predice que el proceso de progresiva evaporación y precipitación de mirabilita debiera traducirse en un incremento de las concentraciones de Na^+ y una disminución o estabilización de las de $SO_4^=$ en la salmuera remanente. Calculando el valor de alcalinidad residual generalizada a partir de los datos de la tabla 1 para esa etapa, según la terminología de Al-Droubi *et al.* (1980):

$$(Alc.\ res.)_{calcita\,+\,yeso\,+\,mirabilita} = Alcalinidad - 2mCa^{2+} + 2mSO_4^{=} - mNa^{+} \qquad (5)$$

se obtienen valores negativos y, por tanto, idénticas conclusiones a las deducidas a partir de la regla de la divisoria química. Si comparamos estas predicciones con lo que sucede en un estadio más evolucionado de esta laguna (muestra Sal-45; tabla 1) se constata que tanto el $SO_4^=$ como el Na^+ aumentan respecto a las concentraciones determinadas en la muestra Sal-1.

En el caso de la laguna Sulfúrica, las concentraciones de $SO_4^=$ (en equivalentes/kg de agua) son mayores que las de Na^+ (muestra Sul-6; tabla 1). Y según la regla de la divisoria química o de alcalinidad residual generalizada (ecuación 5) esta circunstancia debiera provocar un progresivo aumento de las de $SO_4^=$ y disminución-estabilización de las de Na^+ conforme progresara el proceso de evaporación y precipitación de mirabilita. De nuevo, esta última predicción falla si la referimos a la pauta creciente de Na^+ observada respecto a las muestras más concentradas (Sul-34 y Sul-33; tabla 1).

La utilización de aproximaciones termodinámicas más sofisticadas pueden permitir soslayar estas dificultades pero siempre que se planteen teniendo en cuenta las oscilaciones de temperatura ambiental que sufren estas lagunas. La gran mayoría de las aproximaciones de este tipo al estudio de la evolución geoquímica de sistemas endorreicos han utili-

zado el supuesto de condiciones isotermas a 25 °C (p. ej. Gueddari, 1984; Jankowsky y Jacobson, 1989; Garcés *et al.,* 1992; etc.). Y si bien esta simplificación resulta aceptable en la caracterización evolutiva de algunos sistemas, no ocurre lo mismo en medios como los que nos ocupan, con precipitación efectiva de minerales de amplia variación de solubilidad en el rango de temperaturas asociado.

En la tabla 1 se indican los resultados de índices de saturación para algunas de las fases minerales de interés considerando una temperatura de 25 °C para todas las muestras. Si los comparamos con los obtenidos a la temperatura real del sistema, puede observarse que las diferencias para ciertas fases minerales (las de menor variación de solubilidad en el rango de temperaturas analizado, yeso o halita) son mínimas. No obstante, las obtenidas para otras fases son importantes (por ejemplo, la glauberita) e incluso críticas en una correcta definición del proceso de precipitación mineral: este es el caso de la mirabilita, mineral para el que a 25 °C (tabla 1) se obtendrían estados de subsaturación más o menos marcados para todas las muestras presentadas (cuando a la temperatura determinada en las lagunas se encuentra en una situación de equilibrio), circunstancia que determinaría una conclusión errónea sobre el estado de saturación de las salmueras, sin correlación con la presencia de este mineral en el medio natural.

La utilización de planteamientos que obvien explícitamente la temperatura o consideren un valor constante de 25 °C impedirá, por tanto, una precisa evaluación de los caracteres fisicoquímicos de las salmueras y de las condiciones mineralogenéticas en medios como los analizados en este trabajo, en los que los efectos de las variaciones de temperatura, aislados de los propiamente evaporativos, pueden llegar a ser importantes. Y por tanto se hace necesario la utilización de modelos adecuados para el tratamiento de salmueras en condiciones variables de temperatura. Los resultados obtenidos con el modelo HMW mejorado incluido en el código PHRQPITZ en el tratamiento tanto de datos experimentales como de campo confirman su adecuación para el estudio de este tipo de situaciones.

Conclusiones

La utilización del código PHRQPITZ (Plummer *et al.,* 1988), con la ampliación del modelo HMW a temperaturas distintas de 25 °C, a las condiciones no isotermas de las salmueras de Los Monegros ha suministrado resultados consistentes con los caracteres mineralógicos correspondientes a la etapa de precipitación de mirabilita. Los estados de equilibrio calculados respecto a esa fase mineral en salmueras con distinto grado de concentración y temperatura concuerdan con las observaciones de campo y reflejan la existencia de rápidos procesos de reequilibrio mirabilita-solución.

Se ha determinado experimentalmente la variación de solubilidad de la mirabilita en un rango de 0 a 30 °C, utilizando la propia salmuera natural de una de las lagunas de Los Monegros. El cálculo preciso de los productos de actividad iónica en esta solución altamente concentrada y de composición relativamente compleja se ha realizado asimismo mediante el código PHRQPITZ. El producto de solubilidad obtenido a 25 °C es de $-1{,}321 \pm 0{,}006$, ligeramente inferior al considerado en el modelo HMW de $-1{,}228$; y los resultados a las demás temperaturas se ajustan a los definidos por la ampliación de este modelo incluida en el código.

Los resultados experimentales han permitido, además, delimitar cuantitativamente los posibles efectos de las variaciones de temperatura, propagados a través de procesos de reequilibrio con mirabilita, sobre el quimismo de este tipo de salmueras. Oscilaciones de 10 °C en la temperatura pueden inducir apreciables procesos de transferencia de masa respecto a la mirabilita y provocar variaciones considerables en las características fisicoquímicas de la solución. Estas modificaciones alcanzan su mayor expresión a temperaturas entre 20 y 30 °C, rango fácilmente alcanzado en primavera, cuando en el sistema ya han precipitado considerables cantidades de mirabilita. En esas condiciones el proceso dispone de la suficiente cantidad de mirabilita como para evolucionar, incluso durante las etapas de incremento de temperatura, a través de rápidos procesos de reequilibrio, removilizando importantes cantidades de mirabilita (varios centenares de gramos por kg de solución) y modificando los caracteres de la salmuera remanente.

Las importantes modificaciones en el quimismo de la salmuera provocadas por el reequilibrio mirabilita-solución tienen una incidencia desigual en sus estados de saturación respecto a distintos minerales de interés. Así, los de halita o yeso no se verán apenas afectados y sus valores de saturación estarán fundamentalmente controlados por el grado de concentración evaporativa de la salmuera; pero los de thenardita o bloedita sí que se verán influenciados por las modificaciones de temperatura, de forma que su precipitación en el sistema se verá favorecida en las etapas avanzadas de alta concentración y mayor temperatura, complicando la evolución terminal de estos sistemas.

La alta concentración de las soluciones y la incidencia de las oscilaciones de temperatura ambiente

(a través de procesos heterogéneos con sales especialmente sensibles a este parámetro) en este tipo de sistemas son lo suficientemente importantes como para invalidar los resultados de las reglas de la divisoria química o de la alcalinidad residual generalizada, al menos en la etapa evolutiva analizada. Y su tratamiento termodinámico exige la utilización de modelos, como el incluido en el PHRQPITZ, que permitan valorar adecuadamente el carácter no isotermo de su evolución.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren expresar su reconocimiento al revisor anónimo de este trabajo por la labor realizada en la revisión crítica del manuscrito. Sus correcciones y sugerencias han contribuido a mejorar la presentación y discusión de algunos de los aspectos tratados en este artículo.

Referencias

Al-Droubi, A. (1976). Géochimie des sels et des solutions concentrées par évaporation. Modèle thermodynamique de simulation. Application aux sols salés du Tchad. *Sci. Géol. Mém.,* 46, 177 págs.

Al-Droubi, A., Fritz, B., Gac, J.-Y. y Tardy, Y. (1980). Generalized residual alkalinity concept: application to prediction of natural waters by evaporation. *Amer. J. Sci.,* 280, 560-572.

Auqué, L. F., Vallès, V., Zouggari, H., López, P. L. y Bourrié, G. (1994). Importancia de la variación de solubilidad de mirabilita con la temperatura en la evolución geoquímica de las lagunas de Los Monegros (Zaragoza). *Rev. Acad. Ciencias Zaragoza,* 49, 177-189.

Bischoff, J. L., Herbst, D. B. y Rosenbauer, R. J. (1991). Gaylussite formation at Mono Lake, California. *Geochim. Cosmochim. Acta,* 55, 1743-1747.

Bischoff, J. L., Stine, S., Rosenbauer, R. J., Fitzpatrick, J. A. y Stafford Jr., T. W. (1993). Ikaite precipitation by mixing of shoreline springs and lake water, Mono Lake, California, USA, *Geochim. Cosmochim. Acta,* 57, 3855-3865.

Drever, J. I. (1988). *The geochemistry of natural waters.* Prentice Hall Inc. (Second Edition), 437 págs.

Fisher, R. S. y Kreitler, C. W. (1987). Geochemistry and hydrodynamics of deep-basin brines from Palo Duro Basin, Texas, USA. *Applied Geochemistry,* 2, 459-476.

Garcés, I., Tena, J. M., Auqué, L. F., Gimeno, M. J. y Mandado, J. (1991). Variación de los índices de saturación en función del cálculo de coeficientes de actividad. Su aplicación a las fases mineralógicas de las lagunas de Monegros (Zaragoza, España). *Estudios Geol.,* 47, 305-315.

Garcés, I., Tena, J. M., Auqué, L. F., Mandado, J. y Gimeno, M. J. (1992). Evolución geoquímica de las salmueras de las lagunas de Monegros (Zaragoza, España) y análisis del equilibrio de la halita. *Estudios Geol.,* 48, 101-110.

Gueddari, M. (1984). Géochimie et thermodynamique des évaporites continentales: étude du Lac Natron (Tanzanie) et du Chott El Jerid (Tunisie). *Sci. Géol. Mém.,* 76, 143 págs.

Greenberg, J. P. y Moller, N. (1989). The prediction of mineral solubilities in natural waters: A chemical equilibrium model for the Na-K-Ca-Cl-SO_4-H_2O system to high concentration and from 0 to 250 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta,* 53, 2503-2518.

Harvie, C. E. y Weare, J. H. (1980). The prediction of mineral solubilities in natural waters: the Na-K-Mg-Ca-Cl-SO_4-H_2O system from zero to high concentration at 25 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta,* 44, 981-997.

Harvie, C. E., Moller, N. y Weare, J. H. (1984). The prediction of mineral solubilities in natural waters: the Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO_4-OH-HCO_3-CO_3-CO_2-H_2O system to high ionic strengths at 25 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta,* 48, 723-751.

Jankowski, J. y Jacobson, G. (1989). Hydrochemical evolution of regional groundwaters to playa brines in Central Australia. *J. of Hydrol.,* 154, 35-62.

Jenne, E. A., Ball, J. W., Burchard, J. M., Vivit, D. V. y Barks, J. H. (1980). Geochemical modeling: apparent solubility controls on Ba, Zn, Cd, Pb and F in waters of the Missouri Tri State mining area. *Trace substances in environmental health,* D. D. Hemphill (ed.), 14, University of Missouri, Columbia, Mo., 353-361.

Langmuir, D. y Melchior, D. (1985). The geochemistry of Ca, Sr, Ba and Ra in some deep brines from the Palo Duro Basin, Texas, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta,* 49, 2423-2432.

Mingarro, F., Ordóñez, S., López de Azcona, M. C. y García del Cura, M. de los A. (1981). Sedimentoquímica de las lagunas de Los Monegros y su entorno geológico. *Bol. Geol. Min.,* 92, 171-195.

Moller, N. (1988). The prediction of mineral solubilities in natural waters: A chemical equilibrium model for the Na-Ca-Cl-SO_4-H_2O system, to high temperature and concentration. *Geochim. Cosmochim. Acta,* 52, 821-837.

Pitzer, K. S. (1973). Thermodynamics of electrolytes. I: Theoretical basis and general equations. *J. Phys. Chem.,* 77, 268-277.

Pitzer, K. S. (1979). *Activity coefficients in Electrolyte Solutions,* Chap. 7. CRC Press, Boca Raton, FL.

Plummer, L. N. (1992). Geochemical modeling of water-rock interaction: Past, present, future. *Water-Rock Interaction* (Kharaka & Maest, eds.), Balkema, Rotterdam, 23-33.

Plummer, L. N., Parkhurst, D. L., Fleming, G. W. and Dunkle, S. A. (1988). A computer program incorporating Pitzer's equations for calculation of geochemical reactions in brines. *U.S. Geological Survey, Water Resources Investigations Report,* 88-4153.

Pueyo, J. J. (1978-79). La precipitación evaporítica actual en las lagunas saladas del área Bujaraloz, Sástago, Caspe, Alcañiz y Calanda (provincias de Zaragoza y Teruel). *Rev. Inst. Inv. Geol. Dip. Prov. Barcelona,* 33, 5-56.

— (1980). Procesos diagenéticos observados en las lagunas tipo playa de la zona de Bujaraloz-Alcañiz (provincias de Zaragoza y Teruel). *Rev. Inst. Inv. Geol. Dip. Prov. Barcelona,* 34, 195-207.

Pueyo, J. J. e Inglés-Urpinell, M. (1987). Substrate mineralogy, pore brine compositions and diagenetic processes in the playa lakes of Los Monegros and Bajo Ara-

gón, Spain. In: (R. Rodríguez-Clemente and Y. Tardy, eds.) *Geochemistry and Mineral Formation in the Earth Surface,* 351-372.

Pueyo, J. J. y De la Peña, J. A. (1991). Los lagos salinos españoles. Sedimentología, hidroquímica y diagénesis. In: (J. J. Pueyo, coord.) *Génesis de Formaciones Evaporíticas. Modelos Andinos e Ibéricos,* 163-192.

Rezagui, M. (1993). *Dynamique des sels dans les eaux et dans les plantes halophytes (Salicornia L.) dans deux régions arides (Algérie et Espagne).* Thèse Magistère. Université de Annaba (Algeria), 71 págs.

Risacher, F. y Fritz, B. (1984). Estimation des variations en fonction de la température des produits de solubilité des principaux sels des milieux évaporitiques. *Sci. Géol. Bull.,* 37, 229-237.

Sánchez Moral, S. (1994). *Sedimentación salina actual en un lago continental (laguna de Quero, Toledo). Aplicación de la modelización termodinámica al estudio de secuencias de precipitación salina.* Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid, 391 págs. (inédita).

Smith, G. I., Friedman, I. y McLaughlin, R. J. (1987). Studies of Quaternary saline lakes. III. Mineral, chemical and isotopic evidence of salt solution and crystallization processes in Owens Lake, California, 1969-1971. *Geochim. Cosmochim. Acta,* 51, 811-827.

Vallès, V., Rezagui, M., Auqué, L., Semadi, A. y López, P. (1994). Géochimie des sols salées de deux zones arides du pourtour Meditérranéen. II. Geochimie des sels de deux lagunes salées du Bas Aragon en Espagne *(enviado).*

Recibido al 30 de mayo de 1995
Aceptado el 17 de noviembre de 1995