

VARIACION DE LOS INDICES DE SATURACION EN FUNCION DEL CALCULO DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD. SU APLICACION A LAS FASES MINERALOGICAS DE LAS LAGUNAS DE MONEGROS (ZARAGOZA, ESPAÑA)

I. Garcés *, J. M. Tena **, L. Auqué ***, M. J. Gimeno **, J. Mandado **

RESUMEN

La aplicación de los códigos de especiación WATEQ4F y SOLMINEQ.88 a los datos del sistema natural de la laguna de La Playa en Los Monegros (Zaragoza) proporcionados por autores previos, ha servido para contrastar distintas opciones de cálculo. Como era de esperar, el aumento de la Fuerza Iónica con el avance de la evaporación proporciona un incremento de la actividad de las especies disueltas (y una disminución de la del agua) sea cual sea la opción escogida, aunque existen notorias diferencias y singularidades. Los Índices de Saturación de las especies minerales presentes en el sistema (calcita, dolomita, yeso, anhidrita, thenardita y halita) muestran que la espectacular precipitación de sales observada en el fondo de las lagunas sólo se consigue, de acuerdo con la serie de desmuestra tratada, cuando la evaporación está ya bastante avanzada y con Fuerzas Iónicas mayores de 3. De todas las opciones de cálculo analizadas, la que proporciona unos resultados más acordes con lo observado en el medio natural es la correspondiente al SOLMINEQ.88 con el desarrollo de ecuaciones de Pitzer, aunque también el WATEQ4F muestra concordancias en cuanto a las tendencias.

Palabras clave: *Salmueras, lagunas, Monegros, modelización geoquímica, Fuerzas Iónicas, actividad, Índice de Saturación.*

ABSTRACT

Application of WATEQ4F and SOLMINEQ.88 speciation-solubility codes to brines from La Playa in Los Monegros (Zaragoza) has been used to contrast different approaches in activity calculations and to determinate saturation index. The evaporation process increases ionic force and activities of dissolved species but with notorious singularities; the salt precipitation is theoretically reached only with ionic forces greater than 3. Pitzer's formulation included in SOLMINEQ.88 options is the best one for approximation to natural observations, and WATEQ4F also shows good concordance with evolutive trend.

Key words: *Brines, playa-lake, Monegros, geochemical modelling, Ionic Forces, activity, Saturation Index.*

Introducción

El sistema endorreico más importante de la región aragonesa está situado en la provincia de Zaragoza en el término de Sástago, en la llanura que se sitúa al sur de la Carretera N-II hasta los escarpes del Ebro. Este sistema lagunar ha sido objeto de numerosos estudios, entre los cuales cabe citar los de Pueyo (1978-1979, 1980) y Pueyo e Inglés (1986).

La disponibilidad de los datos de composiciones químicas de las aguas de las lagunas de los autores citados nos ha permitido evaluar la concordancia de los resultados de la modelización fisicoquímica (teniendo en cuenta las dificultades que el sistema presenta al corresponder a soluciones de elevada fuerza iónica y por tanto de difícil estudio termodinámico) con las observaciones sedimentológicas y mineralógicas realizadas por aquellos autores y nosotros mismos.

* Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Antofagasta, Chile.

** Area de Petrología y Geoquímica. Departamento de Geología. Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza. 50009 Zaragoza.

*** Area de Cristalografía y Mineralogía. Departamento de Geología. Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza. 50009 Zaragoza.

Las muestras fueron recogidas a lo largo de un período de tiempo de más de un año, pero no hay una representatividad de todo el proceso evaporativo ya que existen saltos en la secuencia de concentración de la salmuera (Garcés et al. 1991). Es claro que el quimismo de las aguas de las lagunas estará influenciado por los aportes de aguas de lluvia de recogida directa, pero las variaciones serán fundamentalmente resultado de la lixiviación de los carbonatos y sulfatos que constituyen el material soluble predominante de la región (calizas y yesos alabastrinos). Un hecho notable es la enorme carga de cloro y sodio en solución, que aparentemente no tienen representación en la litología de superficie o en el subsuelo inmediato de la zona; esto induce a pensar en un aporte de muy escasa entidad en el agua de escorrentía, pero que mantenido a lo largo de un gran período de tiempo conducirá a las grandes concentraciones actuales con precipitación/redisolución de halita en función de la pluviometría y del llenado de las lagunas.

Los datos de los análisis químicos proporcionados por Pueyo (com. per., 1990) y a los que se dirigirá la discusión, pueden consultarse en las publicaciones de los autores citados y en Garcés et al (1991). Se han tomado estos datos por corresponder todas las muestras a una sola laguna (La Playa) y por constituir el conjunto más completo. Las muestras, como se ha mencionado, fueron recogidas a lo largo de un período de tiempo superior a un año y se asumirá que están representados desde los períodos de máxima dilución a los de máxima concentración. El número total de muestras analizadas es de 28 pero la falta de datos tan imprescindibles como HCO_3^- (o alcalinidad) y el pH de campo, han impedido la utilización de diez de ellas.

Metodología

Para el desarrollo del trabajo se utilizaron dos conocidos códigos, el WATEQ4F¹ (Ball et al., 1987) y SOLMINEQ.88 (Kharaka et al., 1988). La razón de utilizar los dos se debe a que, aún perteneciendo ambos al grupo de códigos de especiación incluidos dentro de la teoría de asociación iónica, presentan distintas formas de cálculo de actividades de especies disueltas. Los dos presentan la opción de aplicación de la ecuación de Debye-Hückel, ampliada en término **b** en el caso del WATEQ4F en tanto que el SOLMINEQ.88 utiliza la expresión de Debye-Hückel ampliada en término **B**. Pero además, en el código SOLMINEQ.88 está incluida la opción de cálculo de coeficientes de actividad mediante las ecuaciones de Pitzer (1973) que, con la adopción de correcciones con coeficientes viriales de expansión, se admite que per-

mite una aproximación más real al análisis de soluciones tan concentradas como son las estudiadas.

También hay que señalar que, en lo que respecta a las actividades de las especies neutras, en tanto que el WATEQ4F utiliza la aproximación empírica propuesta por Wigley (1977),

$$\gamma_n = 10^{0,1I} \quad (1)$$

el SOLMINEQ.88 hace uso de la propuesta por Helgeson (1969) en la que el coeficiente de actividad de todas las especies neutras (excepto H_2S^0 y H_4SiO_4^0) se asume que es igual al del CO_2 disuelto en solución de NaCl y puede ser calculado usando

$$\gamma_{\text{CO}_2} (T) = \frac{K_m}{K} \quad (2)$$

siendo **K_m** y **K** los coeficientes de la Ley de Henry (atm/mol) en agua pura y soluciones de cloruro de sodio de molalidad **m** a la temperatura **K** (°K); los coeficientes de actividades del H_2S^0 y H_4SiO_4^0 son calculados por la propuesta de Drummond (1981) y las expresiones de Marshall (1980) y Chen y Marshall (1982) respectivamente.

Ambos programas utilizan la expresión propuesta por Truesdell y Jones (1974) para el cálculo de la actividad del agua, según la cual,

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - 0,017 \sum m_s \quad (3)$$

donde $\sum m_s$ representa todos los aniones, cationes y especies neutras.

Antes de continuar, hay que hacer notar que somos conscientes de que la utilización de la fórmula de Debye-Hückel o cualquiera de sus derivadas a las salmueras en estudio son inadecuadas en cuanto que las fuerzas iónicas calculadas se sitúan muy por encima de los rangos para los cuales fueron establecidas estas ecuaciones y solamente cabe esperar que los resultados permitan como máximo una aproximación al proceso. Sin embargo, atendiendo a que lo que aquí se pretende no es lograr una exacta modelización de la evolución de la salmuera sino evidenciar las diferencias obtenidas al trabajar con distintos procedimientos de cálculo del coeficiente de actividad, asumimos la validez del procedimiento para nuestro propósito.

Igualmente señalaremos que la modelización de las tres muestras de mayor concentración mediante el código SOLMINEQ.88 con las opciones de Pitzer no alcanzó la convergencia tras un proceso convencional de cien iteraciones, por lo que los resultados deben tomarse, en todo caso, como estimativos.

Fuerza iónica y actividades de especies disueltas

Reorganizando las muestras según un orden ascendente de los valores calculados de la fuerza iónica (FI) se obtiene una serie que es prácticamente constante sea cual sea el código que se aplique. Esto puede comprobarse en las gráficas expuestas en la figura 1 que corresponden a los datos distribuidos en las tablas 1a, 1b y 1c, más los obtenidos con el código SOLMINEQ.88 con la opción de la ecuación de Pitzer sin especies neutras.

Es apreciable que los valores de FI calculados por los dos códigos (y por las distintas opciones) son variables, hecho que puede parecer notable puesto que

el cálculo de este parámetro se realiza con la misma formulación en ambos códigos según la definición de Lewis y Randall de 1961; pero está claro que el resultado final debe cambiar al modificarse tanto las especies presentes como sus concentraciones, que son evaluadas de forma distinta según el desarrollo de cada código y la opción elegida.

De la observación de la figura 1 se puede atender a una serie de aspectos: el primero es la presumible y evidenciada gran variación de los valores de las fuerzas iónicas a lo largo del proceso de evaporación; y en segundo lugar, las diferencias que se obtienen según sea el código que se aplique. Así, los términos más concentrados llegan hasta valores tan elevados

Tabla 1a.—Valores de Fuerzas Iónicas y actividades de las especies mayoritarias según cálculos de WATEQ4F.

N.º muestra	FI	a H ₂ O	log aCa	log aMg	log aNa	log aK	log aCl	log aSO ₄
1.....	1,1026	0,9683	-2,7430	-1,7760	-0,2100	-2,0290	-0,3170	-2,0580
2.....	1,5564	0,9570	-2,5080	-1,3340	-0,1290	-1,6840	-0,1600	-2,0910
3.....	1,6445	0,9521	-2,4720	-1,4060	-0,0390	-1,8300	-0,1050	-2,2910
4.....	1,8699	0,9484	-2,2260	-1,1900	-0,0360	-1,6300	-0,0780	-2,1580
5.....	2,2592	0,9338	-2,4360	-1,1990	0,1360	-1,2340	0,2760	-1,9530
6.....	2,4903	0,9279	-2,5800	-1,0730	0,1940	-1,6150	0,0390	-2,0930
7.....	2,6995	0,9235	-2,4930	-1,0780	0,2090	-1,5900	0,0480	-1,7850
8.....	2,6477	0,9230	-2,2410	-1,0600	0,2180	-1,5150	0,0800	-2,0740
9.....	4,3019	0,8732	-2,2310	-0,7470	0,5490	-1,3980	0,2680	-1,7170
10.....	4,1874	0,8777	-2,2990	-0,5630	0,5040	-1,6290	0,0230	-2,1720
11.....	4,5840	0,8584	-1,8590	-0,6410	0,6270	-1,3770	0,3690	-2,3500
12.....	5,0585	0,8514	-2,6410	-0,7390	0,7000	-1,3450	0,2990	-1,5700
13.....	4,9567	0,8497	-2,0820	-0,5020	0,6730	-1,3830	0,3760	-1,9920
14.....	5,2303	0,8445	-2,4930	-0,2850	0,6770	-1,1620	0,4000	-2,0310
15.....	5,5246	0,8343	-2,1410	-0,2470	0,7340	-1,1060	0,4230	-2,0140
16.....	8,7116	0,7285	-2,1080	0,4800	1,1470	-0,7510	0,6590	-1,8710
17.....	8,8615	0,7264	-2,2620	0,6170	1,1450	-0,6600	0,6680	-1,9740
18.....	9,9962	0,7130	-1,8570	1,1690	1,1490	-0,3480	0,7100	-2,2840

Tabla 1b.—Valores de Fuerzas Iónicas y actividades de las especies mayoritarias según cálculos del SOLMINEQ.88 con la opción de cálculo de coeficientes de actividad por Debye-Hückel ampliada en B.

N.º muestra	FI	a H ₂ O	log aCa	log aMg	log aNa	log aK	log aCl	log aSO ₄
1.....	1,0234	0,9691	-2,876	-1,849	-0,272	-2,030	-0,349	-2,204
2.....	1,4656	0,9581	-2,735	-1,466	-0,215	-1,684	-0,162	-2,217
3.....	1,5417	0,9535	-2,746	-1,550	0,127	-1,830	-0,108	-2,470
4.....	1,7598	0,9499	-2,640	-1,361	-0,137	-1,628	-0,078	-2,219
5.....	2,0923	0,9361	-2,806	-1,407	0,015	-1,622	0,025	-2,401
6.....	2,3071	0,9305	-2,967	-1,300	0,059	-1,604	0,045	-2,332
7.....	2,4350	0,9260	-2,838	-1,282	0,050	-1,579	0,058	-1,998
8.....	2,4379	0,9260	-2,660	-1,304	0,074	-1,504	0,087	-2,310
9.....	3,7978	0,8800	-2,819	-1,079	0,305	-1,368	0,298	-2,036
10.....	3,8972	0,8832	-2,960	-0,966	0,280	-1,203	0,310	-2,200
11.....	4,1509	0,8655	-2,704	-1,176	0,401	-1,342	0,399	-2,760
12.....	4,2233	0,8611	-3,255	-1,071	0,409	-1,307	0,335	-1,977
13.....	4,5085	0,8574	-2,520	-0,997	0,417	-1,341	0,416	-2,356
14.....	4,9095	0,8520	-3,372	-0,830	0,408	-1,114	0,453	-2,289
15.....	5,1584	0,8427	-3,062	-0,819	0,453	-1,053	0,479	-2,301
16.....	8,7327	0,8300	-3,512	-0,348	0,721	-0,625	0,806	-1,990
17.....	9,0795	0,8300	-3,738	-0,283	1,719	-0,526	0,827	-1,997
18.....	10,000	0,8300	-3,623	-0,045	0,660	-0,206	0,895	-1,802

Tabla 1c.—Valores de Fuerzas Iónicas y actividades de las especies mayoritarias según cálculos del SOLMINEQ.88 con la opción de cálculo de coeficientes de actividad mediante la formulación de Pitzer.

N.º muestra	FI	a H ₂ O	log aCa	log aMg	log aNa	log aK	log aCl	log aSO ₄
1.....	0,8952	0,9700	-2,775	-1,844	-0,259	-2,032	-0,258	-2,010
2.....	1,3051	0,9592	-2,600	-1,462	-0,203	-1,704	-0,067	-2,207
3.....	1,4370	0,9543	-2,559	-1,526	-0,115	-1,845	-0,014	-2,210
4.....	1,5962	0,9511	-2,366	-1,361	-0,128	-1,658	0,034	-2,071
5.....	1,9490	0,9373	-2,539	-1,338	0,031	-1,650	0,136	-2,118
6.....	2,1437	0,9320	-2,735	-1,267	0,072	-1,648	0,177	-2,030
7.....	2,1328	0,9291	-2,600	-1,206	0,089	-1,615	0,180	-1,829
8.....	2,2471	0,9277	-2,366	-1,215	0,096	-1,546	0,214	-2,034
9.....	3,3495	0,8846	-2,306	-0,807	0,371	-1,433	0,483	-1,796
10.....	3,5174	0,8872	-2,452	-0,721	0,324	-1,285	0,513	-1,907
11.....	3,8244	0,8701	-1,909	-0,713	0,457	-1,396	0,577	-2,297
12.....	3,7467	0,8667	-2,714	-0,777	0,475	-1,386	0,550	-1,707
13.....	4,0453	0,8632	-2,153	-0,560	0,480	-1,416	0,626	-1,967
14.....	4,3517	0,8586	-2,601	-0,377	0,473	-1,214	0,692	-1,938
15.....	4,5308	0,8504	-2,243	-0,326	0,521	-1,156	0,734	-1,921
16.....	5,7679	0,8300	-1,948	0,820	0,876	-0,853	1,607	-1,607
17.....	5,7919	0,8300	-2,163	0,890	0,865	-0,782	1,345	-1,604
18.....	6,1991	0,8300	-1,986	1,202	0,795	-0,616	1,657	-1,459

como 9,99 y 10 con WATEQ4F y SOLMINEQ.88 (con la opción D-H). Es de notar la separación de tres rangos bastante bien definidos que corresponden a $0,8 < FI < 2,5$ (8 muestras), $3 < FI < 6$ (7 muestras) y $6 < FI < 10$ (3 muestras), disposición que, ante la ya señalada ausencia de continuidad en el desmuestre, es imposible dilucidar si es debida a esta circunstancia o si realmente responde a singularidades en el desarrollo del proceso de separación de fases minerales que pudieran inducir a bruscos cambios en las condiciones de la salmuera.

Atendiendo a los resultados según las opciones de la fórmula de Debye-Hückel se comprueba que los

dos códigos presentan una aceptable concordancia en los valores de fuerza iónica calculados cuando ésta se sitúa en valores inferiores a 3; esta similitud se rompe para valores de $3 < FI < 6$, y vuelve a ser semejante para valores superiores a 6. Este hecho tiene su explicación en cuanto que, como es sabido, esta forma de cálculo tiene utilidad cuando los valores de fuerzas iónicas son bajas. Además, en el caso del WATEQ4F, el calibrado de la ecuación de Debye-Hückel en término *b* fue definida atendiendo a un sistema semejante al estudiado por nosotros y por tanto está optimizada para esta circunstancia, manteniendo su validez incluso para valores superiores a

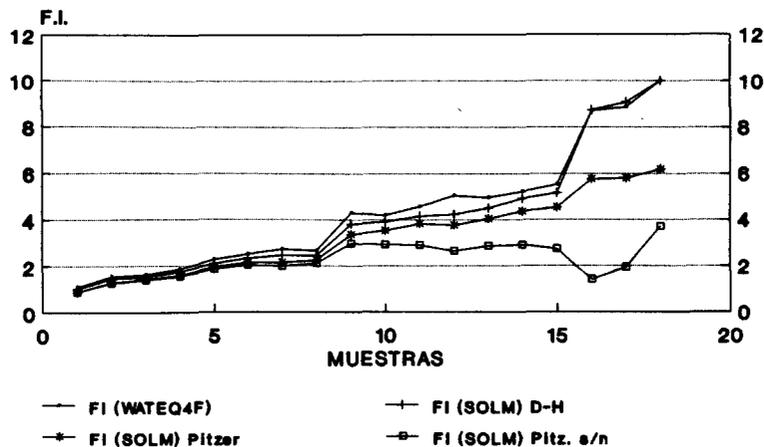


Fig. 1.—Variación de la Fuerza Iónica de la salmuera con las muestras ordenadas en orden creciente de concentraciones, asimilable a la evolución del proceso evaporativo.

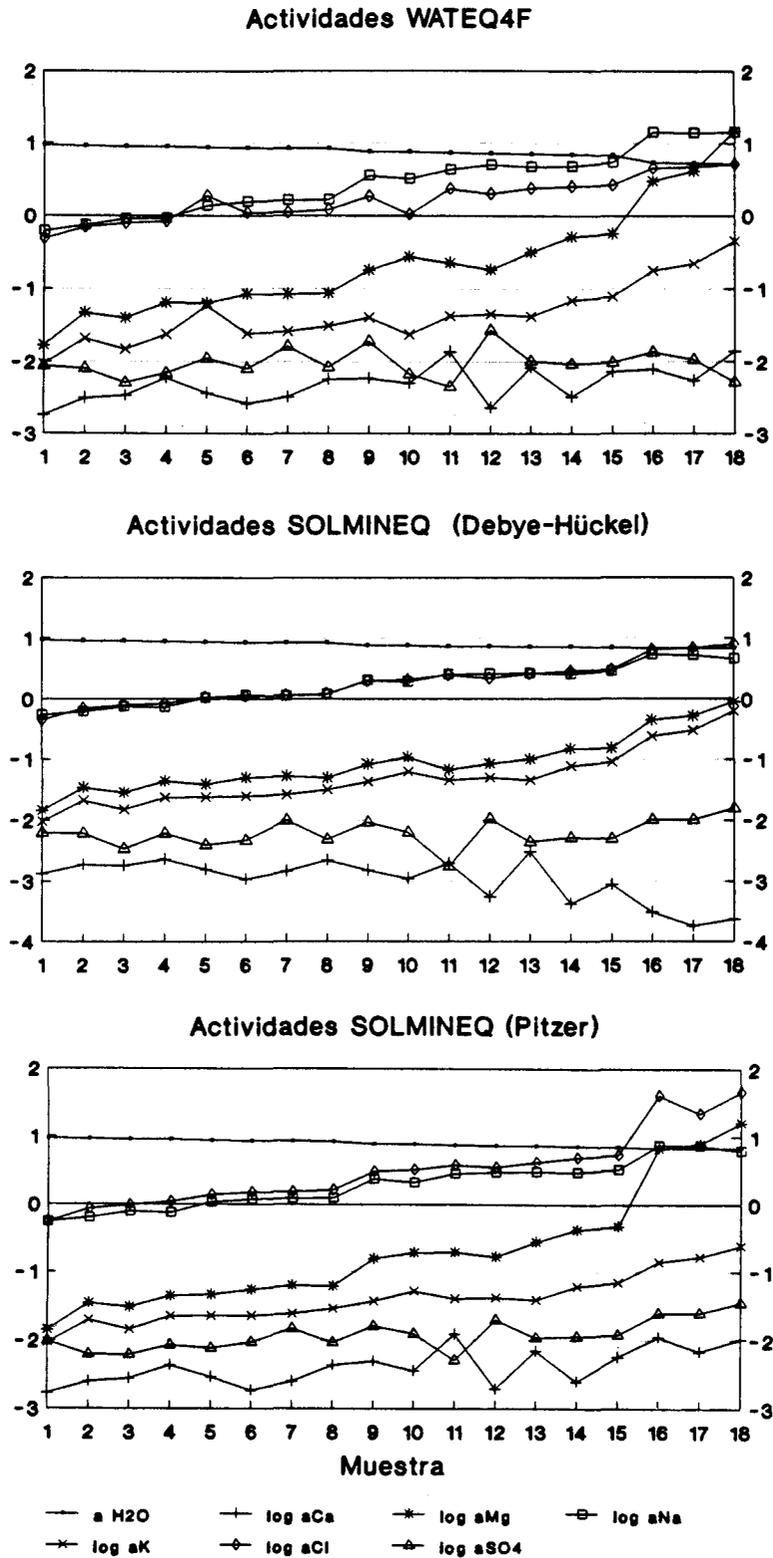


Fig. 2.—Variación de los valores de actividad de las especies mayoritarias según diferentes códigos y opciones de cálculo de los coeficientes de actividad.

los usuales aunque raramente para sistemas complejos con FI superior a 3. Un razonamiento semejante puede aplicarse para el SOLMINEQ.88 y de ahí la analogía de valores para $FI < 3$; pero además, este último código amplía su validez todavía más allá que el WATEQ4F al incluir la opción de Pitzer que introduce correcciones en los resultados obtenidos mediante la Debye-Hückel.

Por el contrario, ninguna de estas dos formulaciones son válidas en absoluto por encima de $FI = 6$, con lo que las dos son erróneas y con un comportamiento que, aunque es análogo entre ambos, resulta muy diferente al obtenido con las ecuaciones de Pitzer que debe considerarse como más aproximado en el caso de elevadas concentraciones.

Otro aspecto relevante en la observación de las gráficas es el acusado descenso que presentan los valores de FI para las muestras más concentradas cuando se utiliza el procedimiento de Pitzer sin considerar especies neutras, que en nuestro caso está definido por grandes diferencias en relación con el resto.

Es importante constatar que las actividades calculadas para las especies disueltas (e incluyendo el agua) presentan un comportamiento sin drásticas diferencias globales en cuanto a tendencias, aunque las haya relevantes para los valores correspondientes a cada especie según cada código y entre las especies según la opción de cálculo. La representación gráfica de los valores de actividades de las principales especies disueltas se muestran en la figura 2, que corresponde a los valores de las tablas 1a, 1b y 1c.

La primera circunstancia a señalar es la relativamente escasa variación entre opciones en el valor de a_{H_2O} . Este valor, sea cual sea la opción, mantiene una tendencia descendente aunque también se observen los saltos que, como ya se ha indicado, posiblemente responden a discontinuidades en el desmuestre. Sin embargo, hay que hacer notar que el valor máximo es 0,97 (con SOLMINEQ.88 y aplicando la ecuación de Pitzer y con el que se logra un mínimo de 0,83) proporcionando una idea de que la solución, aunque plenamente dentro de la categoría de salmuera, presenta concentraciones para las que es posible la subsaturación en las primeras etapas del proceso de evaporación. El mínimo absoluto es 0,71 para WATEQ4F (que proporciona un máximo de 0,96).

Por lo que respecta a las especies en disolución, además de seguir marcándose los saltos en los intervalos de irregularidad señalados como propios del desmuestre, se observa un comportamiento diferencial: Na^+ , K^+ Cl^- , y Mg^{2+} mantienen una tónica de ascenso continuo, aunque presentan pequeñas distorsiones que podrían ser achacadas a irregularidades en el régimen de aportes por fluctuaciones de las lluvias con reflejo en el desmuestre; por el contrario, SO_4^{2-} y Ca^{2+} , aún manteniéndose regularmente en

el rango de valores de logaritmos de actividades de $-1,5$ a -3 , muestran una acentuada disposición en dientes de sierra, en especial en el rango de las muestras 6 a 15, es decir, con los valores intermedios de fuerzas iónicas. Esta alternancia en los ascensos y descensos, que de forma más inmediata pueden equipararse a las variaciones en la molalidad, podría deberse a la separación de fases sobresaturadas (carbonatos y/o sulfatos) o a los aportes externos de las aguas de escorrentía. Sin embargo, estas hipótesis no son demasiado convincentes puesto que si el sistema se encuentra permanentemente saturado en carbonatos, esta especie debería presentar una concentración aproximadamente constante (solamente con las variaciones inducidas por la influencia de las actividades del resto de especies presentes) que mantuviera la disolución justamente en los niveles de equilibrio; y si atendemos a la posible precipitación de yeso (como fase mineral sulfatada de precipitación primera, ver Garcés y Tena, 1991), debería existir una correspondencia entre SO_4^{2-} y Ca^{2+} , hecho que claramente no se aprecia. Análogo razonamiento puede hacerse para la adición de aguas de arroyada, en cuanto que éstas debieran mantenerse subsaturadas o en equilibrio con la litología circundante, donde se encuentran calizas y yesos como fases solubles más abundantes.

Estas circunstancias, unidas a la observación del medio natural, nos inducen a pensar en una nueva posibilidad como es la formación de posibles fases salinas de carácter metaestable que retornan a la solución de acuerdo con una posible disolución de carácter incongruente. Sería esta metaestabilidad la que condicionaría el hecho de que los autores previos no las encontraran como fases presentes en la superficie o en profundidad, apreciándose solamente la existencia de calcita, dolomita, yeso, anhidrita, thenardita, mirabilita y, como término más extremo de la serie evaporítica, la halita (y tampoco ésta queda reflejada en los códigos como fase en equilibrio salvo en los términos más extremos).

Variación de los índices de saturación

Una de las formas más utilizadas para analizar las modificaciones que se producen en un ambiente hidroquímico natural es determinar la variación de los índices de saturación (IS) correspondientes a los minerales que pudieran generarse a partir de la disolución. Nosotros utilizaremos estos índices con el propósito de comparar los minerales teóricamente sobresaturados o próximos a la saturación según la aplicación de los códigos de modelización fisicoquímica. Dado que se poseen los datos aportados por los autores previos sobre la existencia de distintas formas

Tabla 2a.—**Indices de Saturación (IS) de los sulfatos anhidrita, yeso y thenardita, según distintas opciones de modelización. La referencia «W» corresponde a WATEQ4F; «SDH» a SOLMINEQ.88 con Debye-Hückel; «S Pit» a éste con la opción de Pitzer; y «S Pit n» al mismo sin especies neutras.**

N.º muestra	Ref.	ANHIDRITA				YESO				THENARDITA			
		W	S DH	S Pit	S Pit n	W	S DH	S Pit	S Pit n	W	S DH	S Pit	S Pit n
1	27	-0,163	-0,751	-0,456	-0,455	0,020	-0,508	-0,212	-0,212	-2,298	-2,460	-2,238	-2,239
2	11	0,038	-0,622	-0,298	-0,301	0,210	-0,389	-0,064	-0,067	-2,170	-2,358	-2,145	-2,146
3	12	-0,126	-0,887	-0,439	-0,439	0,042	-0,658	-0,210	-0,209	-2,190	-2,435	-2,152	-2,150
4	20	0,253	-0,482	-0,108	-0,107	0,418	-0,257	0,119	0,120	-2,051	-2,277	-2,038	-2,042
5	13	0,029	-0,877	-0,328	-0,328	0,181	-0,665	-0,114	-0,113	-1,722	-2,082	-1,765	-1,765
6	28	0,360	-0,969	-0,436	-0,436	0,110	-0,762	-0,227	-0,226	-1,527	-1,923	-1,596	-1,596
7	17	0,359	-0,507	-0,101	-0,101	0,501	-0,303	0,106	0,107	-1,187	-1,608	-1,361	-1,364
8	15	0,322	-0,640	-0,070	-0,070	0,464	-0,437	0,135	0,137	-1,459	-1,871	-1,552	-1,554
9	18	0,688	-0,525	-0,228	0,228	0,781	-0,366	0,391	0,402	-0,440	-1,135	-0,763	-0,763
10	14	0,385	-1,004	-0,139	0,139	0,483	-0,873	0,277	0,301	-0,767	-1,211	-0,723	-0,715
11	16	0,428	-1,135	-0,123	0,123	4,280	-0,990	0,273	0,288	-0,917	-1,667	-1,093	-1,106
12	25	0,426	-0,903	-0,091	-0,091	0,498	-0,736	0,054	0,072	0,009	-0,868	-0,467	-0,464
13	19	0,563	-0,925	0,209	0,209	0,632	-0,789	0,351	0,371	-0,467	-1,231	-0,716	-0,725
14	26	0,112	-1,332	-0,210	-0,210	0,177	-1,201	-0,073	-0,048	-0,499	-1,183	-0,702	-0,697
15	23	0,482	-1,034	0,165	0,165	0,535	-0,912	0,295	0,326	-0,367	-1,105	-0,588	-0,589
16	24	0,658	-1,173	0,774	0,774	0,594	-1,064	0,882	0,891	0,603	-0,258	0,435	-0,302
17	21	0,402	-1,406	0,563	0,563	0,335	-1,298	0,671	0,676	0,496	-0,269	0,417	-0,419
18	22	0,495	-1,096	0,884	0,884	0,335	-0,988	0,992	0,992	0,496	-0,193	0,422	-0,865

Tabla 2b.—**Indices de Saturación (IS) de calcita, dolomita y halita según distintas opciones de modelización. La referencia «W» corresponde a WATEQ4F; «SDH» a SOLMINEQ.88 con Debye-Hückel; «S Pit» a éste con la opción de Pitzer; y «S Pit n» al mismo sin especies neutras.**

N.º muestra	Ref.	CALCITA				DOLOMITA				HALITA			
		W	S DH	S Pit	S Pit n	W	S DH	S Pit	S Pit n	W	S DH	S Pit	S Pit n
1	27	0,714	0,606	0,668	0,650	2,436	3,340	3,368	3,329	-2,019	-2,187	-2,108	-2,109
2	11	-0,021	-0,217	-0,131	-0,152	1,171	1,934	1,977	1,937	-1,871	-1,968	-1,861	-1,871
3	12	-0,258	-0,495	-0,352	-0,374	0,590	1,306	1,429	1,382	-1,726	-1,826	-1,720	-1,721
4	20	1,285	1,049	1,151	1,109	3,644	4,357	4,409	4,320	-1,696	-1,806	-1,684	-1,689
5	13	-0,162	-0,481	-0,279	-0,313	0,952	1,537	1,744	1,672	-1,423	-1,550	-1,422	-1,423
6	28	0,930	0,608	0,776	0,715	3,407	3,982	4,120	4,004	-1,349	-1,485	-1,341	-1,343
7	17	0,490	0,192	0,340	0,296	2,435	3,040	3,175	3,082	-1,325	-1,481	-1,320	-1,319
8	15	0,326	-0,034	0,179	0,136	1,874	2,388	2,608	2,522	-1,284	-1,428	-1,280	-1,282
9	18	1,037	0,516	0,834	0,741	3,598	3,871	4,266	4,080	-0,765	-0,986	-0,735	-0,738
10	14	0,954	-0,587	-0,157	-0,238	3,684	2,059	2,593	2,430	-0,802	-0,722	-0,430	-0,425
11	16	0,509	-0,208	0,399	0,252	2,278	2,214	2,973	2,799	-0,586	-0,789	-0,556	-0,564
12	25	0,873	0,315	0,648	0,514	3,689	3,914	4,333	4,066	-0,583	-0,845	-0,564	-0,566
13	19	1,130	0,422	0,877	0,772	3,881	3,847	4,447	4,236	-0,533	-0,765	-0,483	-0,490
14	26	0,422	-0,343	0,073	-0,016	3,092	2,956	3,472	3,290	-0,505	-0,729	-0,425	-0,421
15	23	0,840	0,036	0,472	0,376	3,614	3,415	3,960	3,767	-0,425	-0,657	-0,334	-0,355
16	24	0,879	-0,440	0,037	-0,021	4,386	3,383	3,943	3,820	0,224	-0,063	0,580	0,030
17	21	0,556	-0,805	-0,343	-0,391	4,031	2,945	3,467	3,371	0,232	-0,044	0,621	0,023
18	22	0,556	-0,423	-0,043	-0,091	4,031	3,832	4,203	4,105	0,232	-0,034	0,863	-0,040

mineralógicas en los sedimentos de las lagunas de Monegros así como nuestras propias observaciones en campo y en laboratorio, este análisis, que de hecho decide sobre la viabilidad de la presencia/ausencia de un determinado mineral, permitirá atender al objetivo fundamental de este trabajo que se centra

en comparar los resultados obtenidos en la aplicación de dos diferentes códigos de modelización geoquímica a salmueras de elevadas fuerzas iónicas.

Los resultados de los valores de índices de saturación para los minerales más representativos del sistema estudiado (calcita, dolomita, anhidrita, yeso,

thenardita y halita) son los expuestos en las tablas 2a y 2b y las correspondientes representaciones gráficas se muestran en la figura 3.

Una primera constatación es que los valores de IS obtenidos por el SOLMINEQ.88 según las opciones de la ecuación de Pitzer con o sin especies neutras, son iguales en el caso de los sulfatos y la halita; y aunque diferentes, tampoco son especialmente significativos en los carbonatos. Esto es debido a que las especies neutras en el sistema estudiado serán el H_2SO_4^0 en el caso de los sulfatos y el H_2CO_3^0 para los carbonatos; y está claro que la trascendencia del primero es prácticamente nula por su baja concentración, en tanto que el segundo, aun siendo igualmente muy escaso, puede ejercer un efecto ligeramente mayor dada la gran sensibilidad que tienen los carbonatos a cambios mínimos del sistema.

Otra constatación inmediata es que en todos los casos se obtiene una marcada diferencia entre los valores calculados por el WATEQ4F y SOLMINEQ.88 con las opciones derivadas de la ampliación de la fórmula de Debye-Hückel, siempre menores (y en algunos casos con diferencias que llegan incluso a superar en más de un punto el grado de saturación) para el último. Esta situación es explicable atendiendo a la fórmula utilizada: si bien en los dos se aplica una derivación de la primitiva ecuación simple de Debye-Hückel, en el caso del WATEQ4F se amplía con la inclusión de los parámetros **a** y **b**, ambos dependientes de las características de los elementos involucrados, mientras que en el caso del SOLMINEQ.88 la ampliación introduce un término **a** que es también dependiente de la especie (pero de distinto valor al que tuviera este parámetro en el caso anterior), en tanto que la otra constante, **B**, no depende de la especie sino que está asociada a las condiciones de temperatura (y no hay que olvidar que por carecer del dato de temperatura de campo, todas las modelizaciones se han hecho uniformizando a una $T = 25^\circ\text{C}$). Esto se traduce en discrepancias que pueden ser tan notables como las representadas en las gráficas, algunas de ellas de gran relevancia como es el caso de anhidrita y yeso en los que además se observa una tendencia a la disminución en los índices de saturación con el SOLMINEQ.88 conforme progresa la evaporación, lo cual obviamente está fuera de lógica.

Prestando atención a las variaciones del índice de saturación en relación con los carbonatos y considerando solamente las variaciones de los valores según WATEQ4F y SOLMINEQ.88 en la opción de Pitzer, se observa un perfil en dientes de sierra tan acusado que incluso en el caso de la calcita sitúa algunas muestras por debajo del índice de saturación cero y aún por debajo de $-0,5$ que se puede considerar como límite inferior de la tolerancia para el equili-

brio. En una primera impresión parece que ésto es imposible en una salmuera de las características de la estudiada, pero se debe tener en cuenta la gran influencia que en el sistema carbonatado tiene el pH; y se comprueba que los picos de los máximos corresponden a las muestras con mayores valores para este parámetro (máximos de 8,3 para la muestra 4 y 8,2 para la 6) mientras que en los mínimos se sitúan las muestras 17 con $\text{pH} = 7,2$, la 3 con $\text{pH} = 7,13$ y la 5 con $\text{pH} = 7,05$. Por otra parte y en relación con este aspecto, hay que señalar también las grandes dificultades (constatadas por múltiples autores) que presenta la medida experimental de pH en soluciones de elevada fuerza iónica y que pueden dar lugar a importantes modificaciones en los valores de saturación de los carbonatos. En la gráfica se observa también que el cálculo con la ecuación de Pitzer en las muestras de mayor concentración proporciona un descenso continuo en la saturación en calcita, aspecto que podría responder a una disminución en los valores de concentración del calcio por eliminación en forma de sulfatos a la vez que el CO_2 permanece constante o, como puede inferirse de los valores de pH correspondientes a estas muestras, incluso puede disminuir.

La gráfica correspondiente a la dolomita no muestra ningún tipo de aspecto significativo que no pueda ser incluido dentro de los señalados para la calcita. Únicamente cabe citar que a pesar del dentado en sierra, ninguna de las muestras se encuentra subsaturada. Una cuestión de imposible definición es decidir si la dolomita observada en los sedimentos es de precipitación primaria o secundaria (según un proceso de dolomitización muy temprana de calcitas previas), pero en cualquier caso los diagramas son indicadores de la favorabilidad de las condiciones para la génesis de este mineral.

Ya hemos indicado la irregularidad planteada por el cálculo del SOLMINEQ.88 con la opción de Debye-Hückel y la igualdad de los valores según las dos opciones de Pitzer en la definición de los IS de los sulfatos, por lo que en la discusión también atenderemos exclusivamente a los resultados de WATEQ4F y SOLMINEQ con la opción de Pitzer. Tanto para yeso como para anhidrita se observa que el grado de saturación varía desde términos subsaturados hasta muy sobresaturados (y como es natural teniendo en cuenta la temperatura de 25°C admitida, siempre con mayor grado de saturación para el yeso). La posible definición de ambientes sugerida en el estudio previo de los valores de fuerza iónica quedan aquí muy marcados, con los índices de saturación más bajos para valores de fuerza iónica por debajo de 3; estando prácticamente de equilibrio para el rango entre 3 y 5,5; y máxima sobresaturación para fuerzas iónicas por encima de 6.

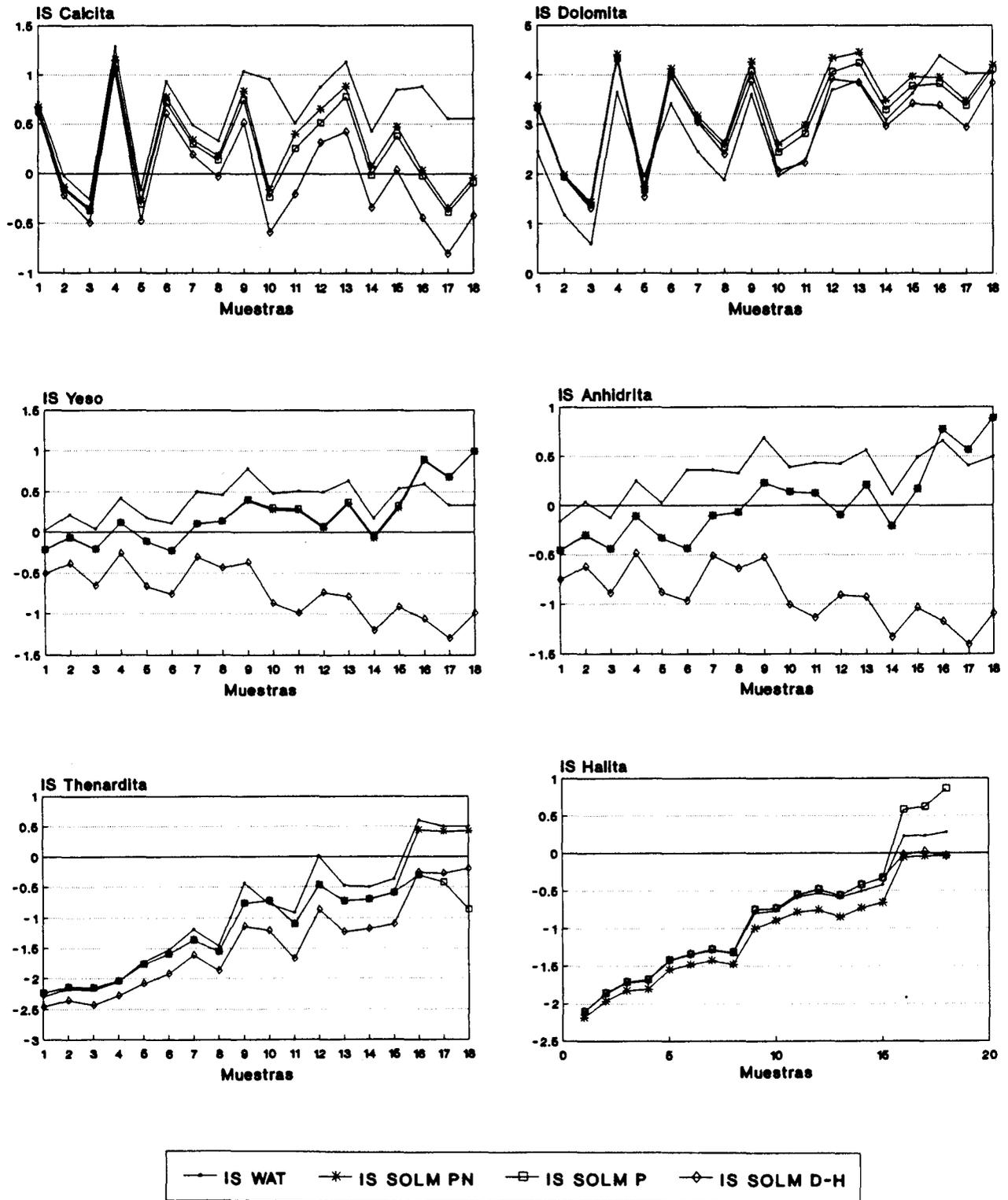


Fig. 3.—Valores de los Indices de Saturación para las especies mineralógicas de presencia comprobada en el sistema, según los distintos códigos y opciones.

Es de señalar la buena concordancia de valores entre estos dos modos de cálculo, manteniéndose prácticamente paralelos hasta que se alcanzan los máximos en la FI (superiores a 6), momento en que, mientras con WATEQ se tiene una tónica de mantenimiento del IS (o incluso descendente en relación con alguno de los valores obtenidos a menores FI), con la opción de Pitzer se logran los máximos. Teniendo en cuenta las observaciones del medio natural correspondiente a las muestras, así como las inmediatas consideraciones que la más elemental lógica termodinámica predice, debemos aceptar que, tal como indican las premisas de validez establecidas para este tipo de cálculos, la formulación de Pitzer proporciona una mejor aproximación a la evolución del sistema natural.

La halita es el mineral característico en la última etapa de evaporación de las lagunas, con una masiva precipitación cuando se ha logrado llegar a los términos finales. Y esto es lo que predice la gráfica correspondiente a cualquiera de las opciones: existe una permanente subsaturación hasta los términos finales (FI > 6), momento en que se alcanza la sobresaturación. Cabe señalar que en este último tramo y para esta especie se hace más relevante la importancia de la no convergencia en el cálculo con SOLMINEQ.88 con Pitzer, proporcionando los mayores valores de sobresaturaciones (aunque no sean excesivos, pues no llegan a sobrepasar el valor 1). Sin embargo, como con el WATEQ4F también se obtiene sobresaturación para estas mismas muestras, podría argumentarse que correspondieran a momentos con una tasa de evaporación tan elevada que la cinética de nucleación y crecimiento de cristales no fuera suficiente como para lograr el inmediato equilibrio del sistema.

Conclusiones

Una primera conclusión que se desprende de este estudio y que confirma anteriores apreciaciones hechas en otros trabajos, es que la modelización de un sistema natural debe ser abordada con la aplicación de, al menos, dos códigos distintos y utilizando distintas opciones de cálculo. La propia estructura de los códigos, las diferentes ecuaciones de gobierno, las variaciones en las bases de datos y en las opciones de cálculo, proporcionan resultados no coincidentes que deben ser analizados cuidadosamente para decidir su adecuación al sistema natural estudiado.

En nuestro caso y como era de esperar, las dife-

rencias se aprecian fundamentalmente para valores de Fuerzas Iónicas elevadas (a partir de FI > 3), momento en que se pasa a la indefinición del sistema en relación con la saturación de muchas especies minerales. La opción que en nuestro caso proporciona resultados más acordes con el medio natural es la opción de Pitzer, habiéndose comprobado que el considerar o no especies neutras no tiene ninguna trascendencia en el caso de los sulfatos y aunque la hay para los carbonatos, no es en absoluto significativa.

A pesar del ya largo camino recorrido por el WATEQ si se compara con otros programas más recientes, hemos comprobado que los resultados que con él se obtienen son aceptables para sistemas no excesivamente complejos como es el estudiado, incluso para concentraciones que proporcionan fuerzas iónicas muy por encima de la aceptada como válida para el desarrollo de la fórmula de Debye-Hückel ampliada en **b** que es la utilizada por este código. Por el contrario, la fórmula de Debye-Hückel ampliada en **B** que se utiliza en SOLMINEQ.88 ha proporcionado en nuestro sistema y en las condiciones que se ha realizado (con la temperatura homogeneizada a 25 °C para todas las muestras) unos índices de saturación muy por debajo de los de cualquier otra opción.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido posible gracias al apoyo de una beca de la Dirección General de Investigaciones Científicas y Técnicas, dentro del Programa «Estancias Temporales de Científicos y Tecnólogos Extranjeros» del Ministerio de Educación y Ciencia de España.

Su realización no hubiera sido posible sin la cooperación del Prof. Dr. Juan José Pueyo del Departamento de Geoquímica, Petrología y Prospección Geológica de la Universidad de Barcelona, que nos proporcionó los análisis químicos.

Referencias

- Ball, J. W.; Nordstrom, D. K. y Zachmann, D. W. (1987). *WATEQ4F. A personal computer FORTRAN translation of the geochemical model WATEQ2 with revised data base*. U.S. Geological Survey Open-File Report, 87-50, 108 pp.
- Chen, C. A. y Marshall, W. M. (1982). Amorphous silica solubility, IV. Behavior in pure water and aqueous sodium chloride, sodium sulfate, magnesium chloride, and magnesium sulfate solutions up to 350 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 279-287.
- Drummond, S. E. Jr. (1981). *Boiling and mixing of hydrothermal fluids: Chemical effects on mineral precipitation*. Pennsylvania State University, unpublished Ph. D. thesis.
- Garcés, I. y Tena, J. M. (1991). Variaciones en la identificación de secuencias de fases precipitadas por inconsistencias en la base de datos termodinámicos de códigos de especiación-solubilidad. *IV Cong. de Geoquím. de España, Soria* (en prensa).
- Garcés, I.; Tena, J. M.; Mandado, J.; Auque, L. y Gimeno, M. J. (1991a). Evolución del sistema natural de las lagunas de salinas de Soria (España). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 103-114.

¹ El WATEQ4F ha sido utilizado tras la necesaria regulación del valor K_{yeso} (véase Garcés y Tena, 1991a).

- no, M. J. (1991). Evolución geoquímica de las salmueras de las lagunas de Los Monegros (Zaragoza, España). Análisis del equilibrio de halita. *Rev. Soc. Geol. Esp.* (en prensa).
- Helgeson, H. C. (1969). Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures. *Amer. J. Sci.*, 267, 729-804.
- Kharaka, Y. K.; Gunter, W. D.; Aggarwal, P. K.; Perkins, E. H. y Debraal, J. D. (1988). *SOLMINEQ 88. A computer program code for geochemical modeling of water rock interactions*. U.S. Geol. Surv. Water-Res. Inv., Report 88-XXXX, 163 pp.
- Lewis, G. N. y Randall, M. (1961). *Thermodynamics*. McGraw-Hill, N.Y., 723 pp.
- Marshall, W. M. (1980). Amorphous silica solubility, III. Activity coefficient relationships and prediction of solubility behaviour in salt solutions, 0-350 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 925-931.
- Pitzer, K. S. (1973). Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. *J. Phys. Chem.*, 268-277.
- Pueyo-Mur, 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.
- Pueyo-Mur, J. J. (1980). Procesos diagenéticos observados en las lagunas tipo playa de la zona Bujaraloz-Alcañiz (provincias Zaragoza y Teruel). *Rev. Inst. Inv. Geol. Dip. Prov. Barcelona*, 34, 195-207.
- Pueyo-Mur, J. J. y Inglés, M. (1986). Substrate mineralogy, pore brine composition and diagenetic processes in the playa lakes of the Los Monegros and Bajo Aragón, Spain. *In Proc. of Int. Meet.: Geochemistry and Mineral formation in the earth surface. Granada (Spain)*, 351-372.
- Truesdell, A. H. y Jones, B. F. (1974). WATEQ A computer program for calculating chemical equilibria of natural waters. *Jour. Res., U.S. Geol. Surv.*, v. 2, 233-248 pp.
- Wiggley, T. M. L. (1977). *A computer program for determining the equilibrium speciation of aqueous solutions*. Climatic Res. Unit Univ. of East Anglia Norwich NR4 7TJ, England.

Recibido el 24 de octubre de 1991
Aceptado el 10 de diciembre de 1991