

DETERMINACION DE LA SECUENCIA DE PRECIPITACION SALINA EN LA LAGUNA LA PLAYA (ZARAGOZA, ESPAÑA). I. CONDICIONES DE EQUILIBRIO MINERAL Y SIMULACION TEORICA DEL PROCESO

P. L. López *, L. F. Auqué *, J. Mandado *, V. Vallès **, M. J. Gimeno *** y J. Gómez *

RESUMEN

Las salmueras de la laguna La Playa (Zaragoza), de tipo Na-Cl y pH neutro, alcanzan elevadas concentraciones durante su ciclo evaporativo (con valores de fuerza iónica superiores a 10 molal). En este trabajo se estudia la evolución geoquímica de estas salmueras determinando, mediante el código PHRQPITZ, las actividades iónicas y los índices de saturación mineral en una serie de muestras temporalmente distribuidas a lo largo de su pauta evaporativa.

Los cálculos realizados han mostrado que todas las salmueras se encontraban prácticamente saturadas respecto a calcita, yeso y anhidrita. La evolución del sistema sobre el diagrama de campos de estabilidad ha puesto de manifiesto que el yeso es la fase estable de sulfato cálcico durante la mayor parte del proceso. En las etapas de mayor concentración alcanzan el equilibrio tres minerales salinos: halita, thenardita y bloedita. Por otra parte, las pautas evolutivas de mirabilita, glauberita, polihalita y epsomita indican que no existen evidencias de un proceso activo de precipitación directa de ninguno de estos minerales, al menos para el rango de concentración de las salmueras muestreadas. Sin embargo, la interpretación del estado de saturación de la mirabilita debe realizarse con cuidado debido a la ausencia de datos de temperatura de campo de las salmueras. Los cálculos de saturación realizados a 15° C indican que la mirabilita se ve afectada por procesos de reequilibrio provocados por descensos térmicos puntuales (oscilaciones día-noche). La comparación de estos resultados con los obtenidos por Garcés *et al.* (1991, 1992) evidencia que la formulación de Pitzer es la más adecuada de las actualmente existentes para el tratamiento fisicoquímico de soluciones de concentración elevada.

La simulación teórica del proceso de concentración por evaporación se ha efectuado empleando como punto de partida la muestra menos concentrada, considerando unas condiciones de sistema abierto respecto al intercambio gaseoso con la atmósfera y a una temperatura de 25° C. Los resultados de la simulación han reproducido fielmente la pauta evolutiva definida por los datos del sistema natural. Esta circunstancia apoya la hipótesis planteada anteriormente en relación con la secuencia de precipitación salina que debe producirse en la laguna, y sugiere la posible existencia de un proceso de precipitación primaria de thenardita y bloedita, sales relacionadas comúnmente bien con eflorescencias o bien como productos de transformación de minerales previamente precipitados.

Palabras clave: *Salmueras continentales, modelización geoquímica, saturación mineral, simulación de evaporación, actividad del agua, mirabilita.*

ABSTRACT

Neutral brines of the Na-Cl type from La Playa saline system reach extremely high concentrations (up to ionic strengths of 10 molal) during the evaporative process. Ionic activities and mineral saturation indices in waters sampled along their evaporative path are calculated by PHRQPITZ code to study their geochemical evolution.

* Area de Petrología y Geoquímica. Departamento de Ciencias de la Tierra. Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza. 50009 Zaragoza (España).

** Laboratoire de Science du Sol. Inst. National de la Recherche Agronomique. Domaine St. Paul, Site Agroparc. 84914 Avignon. Cedex 9 (France).

*** Programa de Comportamiento Ambiental de Contaminantes Convencionales. Ins. Medio Ambiente - CIEMAT, Avda. Complutense, 22. 28040 Madrid (España).

Saturation states calculated by the code have pointed out that all brines sampled were saturated with respect to calcite, gypsum and anhydrite. However, their stability diagram shows that water activity values determine gypsum to be the more stable phase in the Ca-SO₄-H₂O system for almost all samples. Halite, thenardite and bloedite reach saturation at a late stage during brine evolution. The evolving paths of mirabilite, glauberite, polyhalite and epsomite do not show any evidence of brine-mineral equilibrium process along evaporative evolution. Nevertheless, mirabilite saturation state should be taken with caution because of the lack of field temperature data. Calculations carried out at 15° C shows that mirabilite is affected by reequilibrium processes which take place at short temporal scales (daily fluctuations of temperature). The comparison of these results with those of Garcés *et al.* (1991, 1992) indicates that Pitzer's formulation is the more adequate approach for the physicochemical treatment of highly concentrated waters.

Theoretical simulation of evaporation process has been carried out using the most diluted sample like starting point. Open system in relation to gaseous exchange between brine and atmosphere, and constant temperature (25° C) have been considered like boundary conditions along the calculations. Simulation results have faithfully reproduced the evolving path defined by means of physicochemical treatment of brine samples. This supports the previously posed hypothesis in relation to the sequence of mineral precipitation that should take place in the saline system. Moreover, this fact suggests a primary precipitation process for thenardite and bloedite, two minerals whose genesis has been commonly related with either saline efflorescences or transformation processes of previously precipitated minerals.

Key words: *Continental brines, geochemical modeling, mineral saturation, simulation of evaporation, water activity, mirabilite.*

Introducción

El interés que presenta el estudio de sistemas salinos actuales estriba tanto en la obtención de datos que ayuden a comprender los procesos activos en estos medios, como en la aplicación de este conocimiento adquirido a la interpretación de los depósitos salinos de épocas pasadas. El estudio geoquímico de sistemas salinos desarrollados en ambientes continentales plantea una serie de inconvenientes entre los que cabe citar los siguientes: a) la necesidad de un desmuestre espacial y temporal detallado (tanto de salmueras como de sedimentos), para poder así detectar los fenómenos más destacables y determinar su orden cronológico; b) la delimitación de los efectos causados por los diferentes tipos de procesos, como por ejemplo la modificación de la concentración en solución de un determinado elemento debida bien a la evaporación o bien a la variación de temperatura (Auqué *et al.*, 1994, 1995); c) el complicado seguimiento de las etapas finales en las que tiene lugar frecuentemente la desecación de las salmueras, debido a la restricción espacial y a los problemas asociados en el muestreo de las soluciones residuales; y, finalmente, d) las dificultades que entraña el estudio fisicoquímico de estos sistemas, ya que la elevadísima concentración de las salmueras limita en gran medida la aplicabilidad de los códigos de modelización geoquímica basados en planteamientos clásicos de cálculo de coeficientes de actividad (Garcés *et al.*, 1991).

La resolución de todos estos problemas precisa la combinación de un conocimiento detallado del sis-

tema natural con la información suministrada por el estudio fisicoquímico del mismo (Weare, 1987). La utilización de estas dos metodologías en el estudio de un sistema salino continental permitirá analizar la evolución composicional de las salmueras sometidas a un proceso de concentración por evaporación, y también obtener la secuencia de cristalización de sales que se produce bajo esas condiciones. En este artículo se presentan los resultados del tratamiento fisicoquímico llevado a cabo sobre una serie de datos de salmueras correspondientes a la laguna La Playa (provincia de Zaragoza), sistema salino cuyas características hidroquímicas y sedimentológicas se conocen gracias, fundamentalmente, a los estudios de Pueyo (1978-79, 1980) y Pueyo e Inglès (1987). Las observaciones realizadas por estos autores sobre el propio sistema natural han servido de valiosa referencia a la hora de interpretar los resultados ofrecidos por la modelización geoquímica. La información proporcionada por este tratamiento fisicoquímico se comparará finalmente con los resultados que ofrece la simulación teórica del proceso de evaporación, realizada mediante el mismo código de modelización geoquímica empleado en la primera etapa del estudio.

Este trabajo viene a completar además los estudios fisicoquímicos llevados a cabo por Garcés *et al.* (1991, 1992) sobre este mismo sistema salino. dichos autores realizaron un estudio comparativo de los resultados que se obtenían del tratamiento fisicoquímico de muestras de salmueras mediante distintas formulaciones de cálculo de coeficientes de actividad, y en particular para el caso de la halita.

Una de estas opciones de cálculo (la que incluye las ecuaciones de Pitzer) va a ser de nuevo considerada en el presente artículo, pero en esta ocasión implementada en un código de modelización cuya estructura básica es completamente diferente a la del que se empleó en aquel trabajo. Esta no es una cuestión trivial, ya que la modelización geoquímica de soluciones electrolíticas multicomponentes ha evolucionado considerablemente en los últimos años, llegándose a alcanzar un grado de precisión que sólo diez años atrás era prácticamente impensable. Los resultados obtenidos van a permitirnos, además, realizar una valoración final de la adecuación de las distintas formulaciones de cálculo al tratamiento de soluciones de concentración elevada.

El trabajo que aquí se presenta supone, en líneas generales, un refinamiento del que realizaron Garcés *et al.* (1991, 1992), ya que además de emplear un código de modelización cuyos resultados han sido contrastados por diferentes autores, se han tenido en cuenta tanto la densidad de las soluciones (parámetro ignorado en aquellos trabajos) como el efecto de la temperatura a la hora de establecer interpretaciones de los resultados obtenidos. También se ha completado la serie original de datos químicos, asignando valores aproximados para algunos parámetros que no habían sido determinados en ciertas muestras de salmueras (por ejemplo, pH y alcalinidad carbonatada). Así, se ha conseguido delinear las pautas evolutivas de concentración de las salmueras estudiadas de una manera considerablemente más precisa que en los trabajos de Garcés *et al.* (1991, 1992), gracias tanto al mayor número de muestras utilizado como a la mejor ubicación de dichas muestras dentro de la pauta general (los diferentes parámetros de interés se han representado frente a una variable indicativa del avance del proceso de evaporación).

Localización y características generales

La laguna La Playa se sitúa en la comarca de los Monegros, y pertenece al término municipal de Sástago (provincia de Zaragoza). Forma parte de un conjunto de depresiones cerradas que, ubicadas entre los núcleos de población de Bujaraloz y Sástago, constituyen el área endorreica más importante de la Cuenca del Ebro (fig. 1). En esta zona hay aproximadamente un centenar de depresiones, pero sólo algunas presentan actividad evaporítica en la actualidad, permaneciendo las demás secas y colonizadas por vegetación halófila o, en algunos casos, saneadas y ocupadas por campos de cultivo (Pueyo y De la Peña, 1991). Todas estas depresiones se distribuyen sobre una extensa plataforma de relieve

muy suavizado, que aparece cubierta por vegetación esteparia y que se eleva unos 200 metros sobre el nivel de base del río Ebro en la zona Sástago-Escatrón. El clima de esta región puede definirse como de tipo mediterráneo con influencia continental, caracterizado por presentar veranos muy calurosos, inviernos fríos y secos y precipitaciones escasas e irregularmente distribuidas, siendo la primavera y el otoño las estaciones más lluviosas.

Los materiales que afloran en el sector central de la cuenca presentan una disposición a grandes rasgos tabular, corresponden principalmente al Oligoceno y Mioceno y son fundamentalmente calcáreos, detríticos (de tamaño de grano medio-fino) y yesíferos. El encajamiento del río Ebro y sus afluentes sobre estos materiales durante el Cuaternario ha individualizado distintas plataformas estructurales en el centro de la cuenca. En la plataforma de Monegros no existe una red hidrográfica superficial definida, y el agua presente en las lagunas procede de la precipitación directa, de pequeñas escorrentías superficiales e hipodérmicas y, finalmente, del aporte de aguas subterráneas. Estudios recientes (García Vera, 1994) ponen de manifiesto la complejidad hidrogeológica del sustrato de esta plataforma, derivada directamente de la elevada heterogeneidad, tanto en la horizontal como en la vertical, de la distribución de litologías. García Vera (1994) distingue en su trabajo dos niveles acuíferos, uno de los cuales discurre a través de la Unidad Lacustre Intermedia (de edad Mioceno inferior) y cuya zona de descarga se sitúa en el foco endorreico de Bujaraloz-Sástago, donde se encuentra enclavada la laguna La Playa. Algunas de estas depresiones presentan salmueras superficiales de elevada salinidad, que evolucionan según un proceso de concentración por evaporación debido a la marcada aridez del clima.

El contenido salino de las lagunas procede del aporte por lixiviación de los materiales solubles del sustrato terciario, y sufre un reciclado anual como consecuencia de la propia estacionalidad del clima. La evolución geoquímica de las salmueras está sujeta a la acción opuesta de dos procesos (Pueyo, 1978-79): por un lado, un aumento progresivo en la concentración de solutos como respuesta a la evaporación; y por otro, la disminución relativa en el contenido de determinados elementos al verse involucrados en reacciones de precipitación salina, en procesos biológicos y en fenómenos de adsorción sobre partículas arcillosas.

Estas depresiones que albergan salmueras en su interior pueden considerarse como sistemas activos de *playa-lake*, aunque la reducida extensión areal tanto de las propias lagunas como de sus respectivas cuencas de drenaje han provocado una escasa diferenciación en subambientes, siendo los mejor

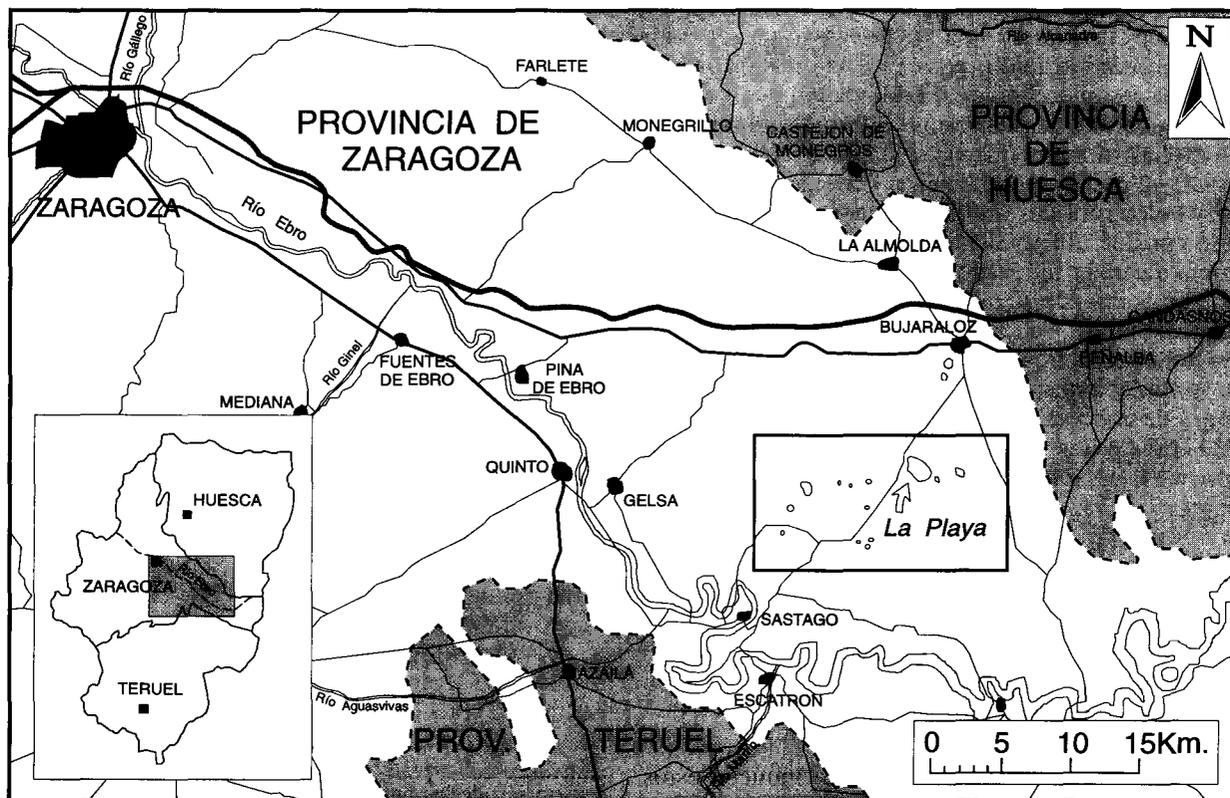


Fig. 1.—Mapa de situación geográfica de la laguna La Playa. La zona enmarcada delimita el núcleo del foco endorreico ubicado entre las poblaciones de Bujaraloz y Sástago (provincia de Zaragoza).

representados aquéllos que corresponden a las zonas más internas del sistema (Pueyo, 1978-79) y que según la terminología de Hardie *et al.* (1978) son: lago salino (*inner salt pan*), llanura fangosa salina (*outer saline mudflat*) y, con menor frecuencia, llanura fangosa seca (*dry mudflat*). La evolución de los cuerpos de agua superficiales depende fundamentalmente de los factores climáticos, que ejercen un control directo sobre la presencia, extensión areal y persistencia temporal de la lámina de agua libre. La precipitación salina en las lagunas se produce por cristalización directa a partir de las salmueras libres, pero también se pueden formar eflorescencias superficiales como consecuencia del bombeo evaporítico de salmueras intersticiales. En los estudios realizados sobre la precipitación salina en esta zona se determinó un comportamiento estacional (Pueyo, 1978-79), diferenciándose una secuencia estival de cristalización de tipo carbonato de calcio-yeso-halita, y otra invernal, de tipo carbonato de calcio-yeso-mirabilita.

Los materiales sobre los que se disponen las lagunas consisten en un cuerpo de sedimentos lacustres cuaternarios, que albergan en su seno sal-

mueras intersticiales y cuyo espesor máximo (estimado en unos pocos metros) se sitúa en la zona central de las depresiones (Pueyo y De la Peña, 1991). Estos materiales se apoyan directamente sobre el sustrato terciario, y están compuestos principalmente por carbonatos (en concreto calcita, dolomita y magnesita), arcillas, cuarzo y yeso, siendo este último el único mineral evaporítico que se preserva en profundidad. Sobre ellos se desarrollan costras salinas originadas durante el proceso de evaporación de las salmueras. La Playa es la laguna más estudiada de este sector gracias a su gran extensión areal y a la presencia casi perenne de agua libre en su superficie; sus salmueras son del tipo Na-(Mg)-Cl-(SO₄) a Na-(Mg)-Cl-SO₄, y se pueden considerar representativas del quimismo general de los sistemas salinos de esta región (Pueyo, 1978-79; Mingarro *et al.*, 1981). Pueyo (1978-79) determinó en las costras de esta laguna la presencia de yeso, halita (tanto cristales cúbicos como morfologías en tolva), mirabilita y thenardita, aunque esta última como eflorescencia y en escasa cantidad; este autor detectó igualmente la existencia de calcita y aragonito como minerales subordinados. Por su parte, Minga-

ro *et al.* (1981) identificaron yeso, halita, bloedita y thenardita en los precipitados salinos de la laguna, empleando metodologías de difracción de rayos X y análisis térmico diferencial.

Los datos hidroquímicos manejados en este trabajo corresponden a una serie de muestras recogidas a lo largo de un período de tiempo ligeramente superior a un año, por lo que se supone que serán representativos del proceso de concentración por evaporación. Este proceso se desarrolla a una escala temporal anual, como ya se ha comentado anteriormente, delineando una pauta evolutiva cuyas tendencias generales deseamos analizar en este trabajo y con este conjunto de muestras de salmueras. No obstante, hay que tener en consideración que existen otros procesos que actúan a escalas temporales más reducidas, y que provocan desviaciones de la pauta evolutiva general. Los dos procesos de este tipo cuya incidencia es más patente en sistemas como el que nos ocupa son: a) las lluvias esporádicas que tienen lugar a final de primavera, que provocan una dilución de la salmuera y una redisolución de las fases salinas más solubles precipitadas hasta entonces; y b) las fluctuaciones térmicas que pueden provocar procesos de precipitación de sales criofílicas (principalmente mirabilita; Auqué *et al.*, 1995). Las variaciones químicas que inducen estos dos tipos de procesos sobre las salmueras de la laguna no suponen una modificación significativa de la pauta evolutiva anual, ya que el sistema recupera rápidamente las condiciones químicas previas. Todo ello implica que la evolución de las muestras empleadas en este análisis reflejará sin duda las variaciones debidas a estos procesos que actúan a escala temporal reducida; no obstante, es esperable que la dispersión de las muestras no impedirá analizar las tendencias evolutivas de las salmueras a escala anual, objetivo fundamental de este trabajo.

Metodología

La utilización de modelos geoquímicos como metodología complementaria a las observaciones de campo y a los datos analíticos de soluciones y sedimentos naturales ha proporcionado unos resultados muy fructíferos en la interpretación de los procesos de precipitación y disolución mineral en medios salinos (Krumgalz, 1996).

El tratamiento fisicoquímico de soluciones de concentración elevada presenta una serie de problemas que debe tenerse en cuenta a la hora de obtener resultados ajustados a la realidad de los procesos estudiados. Los códigos de modelización geoquímica que se basan en modelos de Asociación Iónica no ofrecen una descripción adecuada de las propiedades termodinámicas de sistemas con soluciones multicomponentes de fuerzas iónicas elevadas. Garcés *et al.* (1991, 1992) realizaron un estudio comparativo de los resultados que se obtenían al aplicar diferentes formulaciones de cálculo de coeficientes de actividad (utilizando códigos basados en modelos de Asociación Iónica) a un conjunto de muestras de salmueras naturales recogidas en

la laguna La Playa. Estos estudios revelaron la existencia de importantes discrepancias en los resultados obtenidos para soluciones a partir de fuerzas iónicas de 3 molal, aproximadamente. Dado que la fuerza iónica máxima calculada alcanzaba un valor en torno a 10 molal (ver tabla 1), se puede deducir que los resultados obtenidos no eran, en conjunto, fácilmente interpretables para un intervalo significativamente amplio del proceso. La aproximación que ofrecía unos resultados más acordes *a priori* con los datos de campo era aquella que incluía la formulación de Pitzer como una opción de cálculo dentro del código SOLMINEQ.88 (Kharaka *et al.*, 1988); esta opción se ejecutaba mediante un acoplamiento de la formulación de Pitzer a la estructura preexistente del código, que como ya se ha comentado pertenece al grupo de los que se basan en la Teoría de Asociación Iónica. No obstante, recientemente se ha detectado la existencia de problemas relacionados directamente con la metodología de cálculo utilizada por el SOLMINEQ.88 con las ecuaciones de Pitzer en su aplicación a soluciones concentradas y salmueras (Monnin, 1993), por lo que incluso estos resultados deben manejarse con precaución.

El código PHRQPITZ (Plummer *et al.*, 1988) incorpora el modelo de interacciones específicas o de coeficientes viriales de Pitzer (1973), pero en este caso se ha sustituido completamente la estructura original del código de Asociación Iónica del que procede (PHREEQE; Parkhurst *et al.*, 1980). El modelo de Pitzer es la aproximación que actualmente parece ofrecer unos resultados más ajustados a los datos de sistemas naturales, aunque está originalmente basado en ecuaciones de carácter semiempírico (Krumgalz, 1996). En el PHRQPITZ se han incorporado los parámetros obtenidos por Harvie y Weare (1980) y Harvie *et al.* (1984) para el sistema Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O a 25° C, aunque en determinadas condiciones permite realizar cálculos en rangos de temperatura entre 0 y 60° C para un número limitado de fases minerales. Las capacidades de este código no se limitan a la descripción de las propiedades fisicoquímicas de soluciones electrolíticas, sino que además permite realizar simulaciones teóricas de la evolución de soluciones sometidas a un proceso de concentración por evaporación. La combinación de ambas metodologías de modelización se ha empezado a aplicar recientemente en sistemas salinos de este tipo, y los estudios llevados a cabo han puesto de manifiesto las grandes posibilidades que encierra este tratamiento para problemas como el que aquí se presenta (ver por ejemplo Donovan y Rose, 1994 o Chambers *et al.*, 1995).

La metodología utilizada en el tratamiento de datos que se va a realizar en este trabajo es idéntica a la presentada en López *et al.* (1996). La evaluación de las condiciones de equilibrio de las salmueras frente a las diferentes fases minerales se ha llevado a cabo mediante el cálculo de los índices de saturación (*I.S.*), y las posibles imprecisiones analíticas y termodinámicas se han tenido en cuenta considerando un margen de incertidumbre de $\pm 0,15$ unidades (excepto para la calcita, en cuyo caso es de $\pm 0,4$ unidades) alrededor del valor *I.S.* = 0. También se ha empleado el diagrama de campos de estabilidad de fases determinado por los ejes $\log(aH_2O)$ y $\log(aCa/a^2Na)$, construido a partir de los datos termodinámicos incluidos en la base de datos del código PHRQPITZ.

La serie de datos analíticos empleada en este artículo (ver listado de composiciones químicas en la tabla 1) presenta varias deficiencias que ha habido que subsanar para poder realizar el tratamiento mediante el código PHRQPITZ: no existen medidas de temperatura de campo ni densidad para ninguna muestra, y además en algunas de ellas no se dispone del dato de pH y/o alcalinidad. Dado que el rango de oscilación térmica global de las salmueras a lo largo de un año puede ir fácilmente de 0 a 40° C, y dado además que la consistencia termodinámica del modelo empleado sólo se cumple de manera estricta a 25° C para el conjunto de minerales de interés, se ha decidido asignar una temperatura de 25° C (que puede considerarse la temperatura promedio a escala anual) para todas las muestras, simplificación que se tendrá en cuenta a la hora de interpretar los resultados obtenidos. La elevada sensibilidad frente a la temperatura

Tabla 1.—Datos composicionales (expresados en meq/l) de las salmueras superficiales recogidas en la laguna La Playa. La densidad de las soluciones aparece expresada en gr/cm³. También se han incluido los valores calculados para el factor de concentración (FC), la actividad del agua y la fuerza iónica total de las soluciones (expresada esta última en moles/kg). Las cifras que aparecen sombreadas corresponden a valores de pH y alcalinidad carbonatada no disponibles en la serie de datos original (ver explicación en el texto).

| MUESTRA | pH | Na | K | Ca | Mg | SO ₄ | Cl | Alc. carb. | FC | aH ₂ O | F. iónica | Densidad |
|---------|------|----------|--------|-------|----------|-----------------|----------|------------|--------|-------------------|-----------|----------|
| M-1 | 7,50 | 5.105,91 | 173,65 | 4,24 | 1.383,22 | 1.847,60 | 4.507,43 | 4,00 | 13,358 | 0,70 | 9,959 | 1,21 |
| M-2 | 7,50 | 5.245,96 | 185,55 | 4,74 | 1.377,46 | 1.976,77 | 4.617,99 | 4,00 | 14,409 | 0,69 | 10,370 | 1,21 |
| M-3 | 7,50 | 1.109,13 | 37,85 | 30,19 | 276,73 | 329,17 | 1.162,25 | 2,49 | 2,481 | 0,96 | 1,871 | 1,05 |
| M-4 | 7,50 | 1.636,07 | 57,03 | 31,93 | 434,21 | 477,08 | 1.749,44 | 3,49 | 3,817 | 0,93 | 2,842 | 1,07 |
| M-5 | 7,50 | 1.802,44 | 65,22 | 38,17 | 503,29 | 377,08 | 2.099,44 | 3,00 | 4,386 | 0,92 | 3,110 | 1,08 |
| M-6 | 7,50 | 1.608,24 | 39,38 | 36,67 | 411,18 | 808,33 | 1.349,80 | 4,00 | 2,639 | 0,94 | 2,943 | 1,07 |
| M-7 | 7,50 | 4.103,78 | 205,24 | 5,24 | 1.803,45 | 1.801,04 | 4.653,52 | 10,00 | 15,727 | 0,71 | 9,994 | 1,2 |
| M-8 | 7,50 | 970,59 | 29,28 | 41,91 | 178,45 | 370,83 | 899,68 | 4,00 | 1,910 | 0,96 | 1,603 | 1,04 |
| M-9 | 7,50 | 1.109,13 | 36,44 | 34,18 | 249,59 | 370,83 | 1.077,92 | 3,00 | 2,388 | 0,96 | 1,845 | 1,05 |
| M-10 | 7,50 | 1.815,93 | 57,29 | 37,67 | 524,26 | 390,62 | 2.024,99 | 3,25 | 3,844 | 0,92 | 3,107 | 1,08 |
| M-11 | 6,75 | 940,80 | 34,14 | 28,44 | 341,28 | 273,96 | 1.099,92 | 9,00 | 2,229 | 0,96 | 1,753 | 1,04 |
| M-12 | 7,13 | 1.127,83 | 24,04 | 27,44 | 252,88 | 172,92 | 1.249,68 | 2,00 | 1,571 | 0,95 | 1,723 | 1,04 |
| M-13 | 7,05 | 1.522,33 | 37,72 | 26,44 | 345,39 | 273,96 | 1.649,88 | 3,00 | 2,498 | 0,94 | 2,376 | 1,06 |
| M-14 | 7,60 | 2.446,61 | 84,39 | 21,95 | 830,59 | 721,87 | 2.674,51 | 15,49 | 5,843 | 0,88 | 4,610 | 1,11 |
| M-15 | 7,20 | 1.718,06 | 48,34 | 38,67 | 435,85 | 383,33 | 1.850,13 | 4,49 | 3,231 | 0,93 | 2,841 | 1,07 |
| M-16 | 7,24 | 2.979,43 | 59,21 | 42,66 | 448,19 | 275,00 | 3.271,57 | 3,00 | 4,100 | 0,86 | 4,327 | 1,11 |
| M-17 | 7,45 | 1.696,31 | 41,17 | 25,95 | 516,04 | 712,50 | 1.700,65 | 7,49 | 2,772 | 0,93 | 3,191 | 1,08 |
| M-18 | 7,71 | 2.674,96 | 57,67 | 29,94 | 662,01 | 1.041,67 | 2.574,38 | 12,00 | 4,028 | 0,88 | 4,884 | 1,11 |
| M-19 | 7,72 | 3.077,29 | 56,90 | 26,95 | 682,57 | 670,83 | 3.215,16 | 12,00 | 3,994 | 0,85 | 5,094 | 1,12 |
| M-20 | 8,30 | 1.102,60 | 38,23 | 48,40 | 411,18 | 273,96 | 1.325,55 | 5,96 | 2,511 | 0,95 | 2,059 | 1,05 |
| M-21 | 7,20 | 3.903,70 | 222,89 | 4,49 | 2.076,48 | 1.700,00 | 4.736,44 | 15,98 | 17,050 | 0,71 | 10,004 | 1,2 |
| M-22 | 7,20 | 3.131,66 | 428,39 | 5,99 | 3.351,15 | 1.862,50 | 4.886,48 | 4,15 | 33,141 | 0,67 | 11,636 | 1,2 |
| M-23 | 7,60 | 3.142,53 | 103,58 | 18,96 | 962,17 | 781,25 | 3.595,90 | 6,97 | 7,379 | 0,83 | 5,883 | 1,14 |
| M-24 | 7,25 | 4.045,06 | 182,22 | 7,48 | 1.850,33 | 1.761,46 | 4.649,01 | 18,03 | 14,018 | 0,69 | 10,424 | 1,21 |
| M-25 | 8,00 | 3.265,19 | 62,15 | 10,73 | 626,11 | 1.420,83 | 2.624,45 | 10,51 | 4,430 | 0,85 | 5,922 | 1,14 |
| M-26 | 7,60 | 2.928,10 | 93,09 | 9,23 | 972,86 | 738,54 | 3.349,41 | 7,00 | 6,570 | 0,84 | 5,517 | 1,13 |
| M-27 | 8,20 | 836,41 | 15,47 | 18,46 | 142,68 | 218,75 | 762,33 | 3,84 | 1,000 | 0,97 | 1,223 | 1,03 |
| M-28 | 8,20 | 1.674,57 | 38,75 | 18,46 | 444,08 | 360,42 | 1.697,83 | 7,28 | 2,578 | 0,93 | 2,682 | 1,07 |

que presenta la determinación de los índices de saturación de mirabilita se ha comprobado realizando el cálculo de especiación para todas las muestras igualmente a 15° C, empleándose los datos de $\log K(T)$ presentados por Risacher y Fritz (1984) para los minerales cuyo calibrado no presenta el PHRQPITZ, como es el caso de la bloedita; los datos de Risacher y Fritz (1984) no son consistentes con el modelo de interacciones específicas en el que se basa el código PHRQPITZ, pero servirán para establecer conclusiones de forma orientativa. El trabajo llevado a cabo en las salmueras de la laguna Sulfúrica de Mediana (Zaragoza) por Auqué *et al.* (1995) servirá de referencia para evaluar los resultados obtenidos para el cálculo de índices de saturación a diferentes temperaturas.

Por otra parte, la ausencia de datos de densidad supone una deficiencia importante cuando se trabaja con soluciones de concentración elevada. La estructura del código PHRQPITZ (y también de otros muchos códigos de modelización geoquímica) obliga a realizar los cálculos tomando siempre como referencia 1 kg de agua solvente, lo que hace imprescindible la utilización del dato de densidad de las salmueras para definir de la manera cuantitativamente más precisa posible el quimismo de las soluciones. En este caso se ha optado por realizar un cálculo teórico de este parámetro mediante el programa SOLDEN (Veintemillas *et al.*, 1994; en Sánchez Moral, 1994), que utiliza para ello la ecuación de Redlich y Meyer (1964; en Sánchez Moral, 1994), basada en la relación existente entre la densidad de una solución y su volumen molar aparente. Finalmente, la inexistencia de datos de pH y/o alcalinidad en varias muestras se ha salvado asignando valores procedentes de salmueras de concentración similar de la misma serie de datos. El error cometido en este caso no se presume importante, ya que las salmueras de La

Playa pertenecen al tipo neutro, según Eugster y Hardie (1978), caracterizado por poseer valores de pH entre 7 y 8,5 aproximadamente, y además por presentar un contenido muy bajo en HCO₃⁻ (especie que contribuye de forma mayoritaria a la alcalinidad en salmueras neutras con concentraciones muy bajas de boro y sílice) tras la fase inicial de precipitación de carbonatos de calcio. En la tabla 1 se ha representado la serie completa de datos químicos de las muestras de salmueras que sirven como base de este trabajo.

La simulación teórica del proceso de evaporación se ha llevado a cabo mediante una opción que incorpora el código PHRQPITZ; dicha opción actúa realizando una extracción progresiva de moléculas de agua de la solución, cuya consecuencia inmediata es el aumento en la concentración de los componentes disueltos. Para llevar a cabo una simulación de este tipo hace falta conocer la composición de la solución de partida, y también hay que establecer las condiciones bajo las cuales va a evolucionar el sistema: temperatura constante o variable, sistema abierto o cerrado y, finalmente, conjunto de fases minerales cuya presencia es factible. La simulación se ha llevado a cabo a una temperatura constante de 25° C, dado que es el mismo valor de temperatura empleado para realizar los cálculos con las salmueras naturales. Se ha considerado además que las salmueras mantienen un contacto directo con la atmósfera a lo largo de todo el proceso, por lo que se ha supuesto una situación de sistema abierto al intercambio gaseoso, principalmente de CO₂, fase gaseosa que interviene de forma importante en la evolución del sistema carbonatado (se ha mantenido un valor de $\log P(\text{CO}_2)$ de -3,5, comúnmente aceptado como valor atmosférico estándar).

El código PHRQPITZ no posee un algoritmo de detección automática de fases estables (como por ejemplo el código

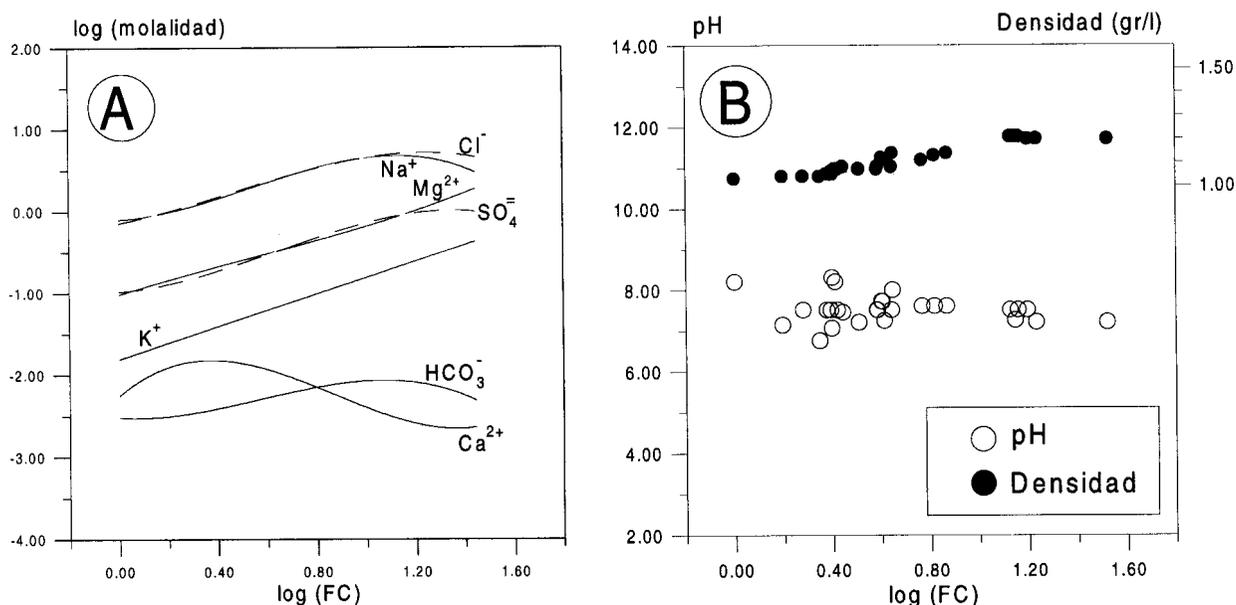


Fig. 2.—Diagramas de evolución de composición iónica (A) y pH y densidad (B) de las salmueras de La Playa, en función del factor de concentración.

EQ3/6; Wolery *et al.*, 1992) a lo largo de la evolución simulada, por lo que es necesario realizar previamente una selección de las fases minerales factibles. Esta selección se lleva a cabo a partir tanto de los datos mineralógicos del sistema natural como del estudio de las condiciones de equilibrio en las salmueras muestreadas. La simulación va a necesitar además una solución de partida lo más diluida posible, para poder abarcar, de esta manera, la mayor parte del proceso simulado. Esta solución sufrirá durante la simulación una progresiva concentración de su carga en solución, y va a haber una serie de minerales, previamente seleccionados, que irán alcanzando de forma secuencial la situación de equilibrio (o sea, $I.S. = 0$). Se considerará también que existe un proceso de precipitación a partir del momento en que un mineral de los que se han considerado factibles alcance el equilibrio; la evolución posterior de la salmuera se llevará a cabo manteniendo esa situación de saturación mineral.

Descripción evolutiva del proceso natural de evaporación

Evolución química de las salmueras

Para llevar a cabo el análisis de la evolución de las concentraciones elementales y del pH y densidad de las salmueras es necesario determinar una variable indicativa del grado de avance del proceso evaporativo. Para ello se ha seleccionado el potasio como elemento cuyo comportamiento puede considerarse conservativo (o sea, que no se ve involucrado, al menos *a priori*, en ninguna reacción de precipitación ni disolución mineral en la escala estudiada del proceso; Eugster y Jones, 1979), calculándose el factor de concentración (FC) como el cociente entre el contenido en potasio en cada muestra y el corres-

pondiente al estadio de mayor dilución del sistema. La utilización de una variable de este tipo (cuantitativamente representativa de la evolución del proceso estudiado) va a permitir una correcta situación de cada muestra en el punto que le corresponde dentro de la pauta evolutiva general, y se va a emplear igualmente para estimar el desarrollo de los estados de equilibrio mineral calculados posteriormente por el código PHRQPITZ.

Las pautas evolutivas así obtenidas se han representado en la figura 2. En el diagrama de concentraciones (fig. 2A) se aprecia una pauta ascendente para Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} y Cl^- , aunque en la etapa final tiene lugar un descenso en el contenido en Cl^- , SO_4^{2-} y Na^+ , siendo más acusado el de este último ion. La evolución de Ca^{2+} y HCO_3^- es bastante irregular, combinando en ambos casos una tendencia ascendente inicial con otra descendente en etapas más avanzadas. En el diagrama se han representado los suavizados polinómicos en lugar de las nubes de puntos para facilitar de esta manera la visualización de las tendencias evolutivas. Por otra parte, en la figura 2B se aprecia una evolución ligeramente descendente para el pH (cuyos valores se sitúan siempre entre 8,2 y 7,3) y ascendente en el caso de la densidad, aunque este último parámetro tiende a estabilizarse en las etapas más avanzadas del proceso. En el apartado metodológico se ha comentado que, dada la ausencia de datos de pH para algunas de las muestras, ha sido necesario completar la serie utilizando valores semejantes para salmueras de condiciones de concentración similares. Este proce-

dimiento podría suponer *a priori* una alteración significativa de la pauta evolutiva del pH observable en el gráfico. No obstante, se puede comprobar que la dispersión de los puntos representados no supone una modificación importante de la pauta general, que como se acaba de señalar es muy similar a la que presentan otros sistemas salinos continentales composicionalmente similares al que aquí se estudia (ver por ejemplo Gueddari *et al.*, 1983; Camur y Mutlu, 1996; o López *et al.*, 1996, entre otros).

Cálculos de saturación mineral

El tratamiento de las salmueras mediante el código PHRQPITZ ha permitido obtener en primer lugar sus valores de fuerza iónica y actividad del agua, variables que nos proporcionan una información general de dichas soluciones. Los valores de fuerza iónica calculados (parámetro que se utiliza frecuentemente como expresión global de la concentración de una salmuera) aumentan de forma constante desde un valor inicial ligeramente superior a 1 molal hasta alcanzar una concentración final próxima a 12 molal, como se puede observar en la figura 3. Esta circunstancia justifica sobradamente la elección de un código de modelización que emplea las ecuaciones de Pitzer para el cálculo de coeficientes de actividad, ya que como se ha comentado en el apartado metodológico, es el planteamiento que actualmente permite obtener los resultados más aceptables en estas condiciones. En el mismo gráfico se ha representado la actividad del agua, parámetro igualmente calculado por el código y cuyo valor desciende paulatinamente desde 1 hasta alcanzar prácticamente 0,7, estabilizándose en las etapas finales del proceso.

El cálculo de los índices de saturación para las fases minerales más relevantes y su representación en función del factor de concentración (figs. 4 y 5) ha permitido estimar la evolución de las condiciones de equilibrio mineral en las salmueras de La Playa. Las soluciones se encuentran en todo momento muy próximas a la saturación con calcita y aragonito (el comportamiento de ambos minerales es casi idéntico, por lo que sólo se ha representado la calcita en la fig. 4A), aunque en un principio están ligeramente sobresaturadas. Existe también una situación clara de equilibrio respecto a yeso y anhidrita que se mantiene prácticamente a lo largo de todo el proceso (figs. 4B y 4D respectivamente). Por su parte, la halita aparece marcadamente subsaturada y alcanza el equilibrio en un momento determinado de la evolución (fig. 4C), situación que se mantiene a partir de entonces hasta las últimas muestras recogidas.

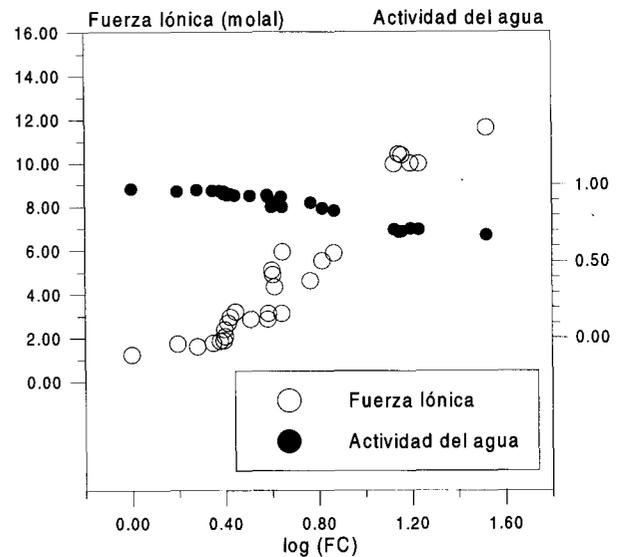


Fig. 3.—Diagrama de evolución de fuerza iónica y actividad del agua de las salmueras de La Playa, en función del factor de concentración.

En la figura 5 se han representado los índices de saturación correspondientes a varios minerales sulfatados que han sido detectados en depósitos salinos y en costras eflorescentes de lagunas de la región de Monegros. Los resultados relativos a la mirabilita (sulfato sódico decahidratado; fig. 5A) indican una situación de subsaturación para todas las muestras, aunque algunas de ellas llegan a situarse muy próximas al equilibrio. Por su parte, la fase de sulfato sódico anhidro (thenardita; fig. 5B) muestra una evolución muy similar a la descrita para la halita, alcanzando ambos minerales el equilibrio de manera prácticamente simultánea; una situación casi idéntica se observa en el caso de la bloedita (fig. 5D), sal sulfatada doble de sodio y magnesio que suele asociarse generalmente a costras eflorescentes. El resto de fases minerales representadas no muestra un comportamiento que permita identificar una situación de equilibrio para el intervalo registrado del proceso. Así, glauberita (fig. 5C) y polihalita (fig. 5F) pasan en dos estadios evolutivos diferentes de un estado de subsaturación a otro de sobresaturación sin experimentar aparentemente ningún cambio de comportamiento en las proximidades de la zona de equilibrio. Finalmente, la epsomita (fig. 5E) no llega a alcanzar el equilibrio, aunque la última muestra se queda muy próxima a la saturación.

Las tendencias evolutivas que se acaban de comentar para los índices de saturación mineral hace referencia a las pautas generales a escala anual, es decir, aquellas que obedecen exclusivamente al proceso natural de concentración de las

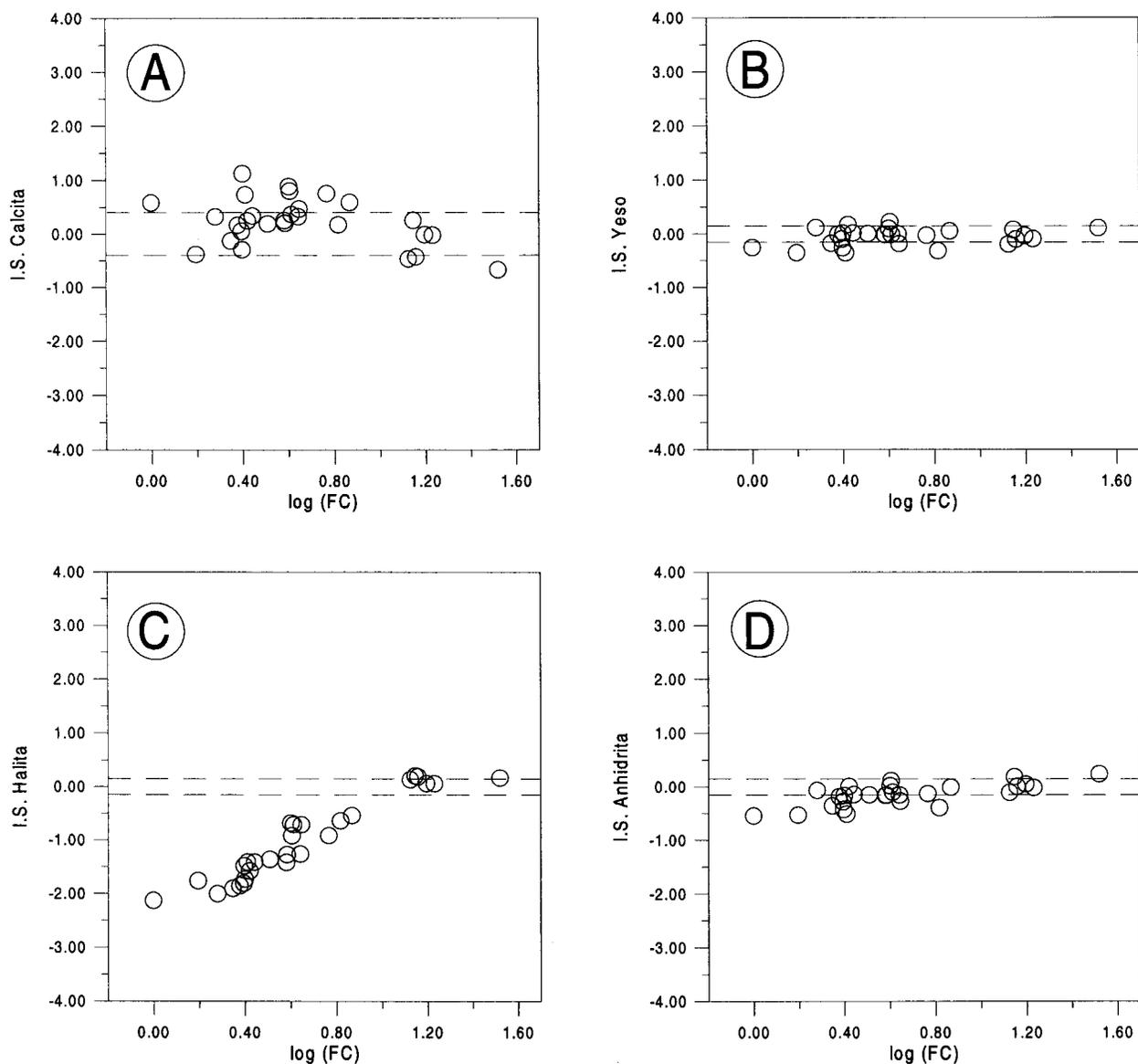


Fig. 4.—Evolución de los índices de saturación ($I.S.$) calculados a 25°C por el código PHRQPITZ en las salmueras de La Playa para calcita (A), yeso (B), halita (C) y anhídrita (D).

salmueras por evaporación. La dispersión que presentan los valores de los índices de saturación (y que son especialmente patentes en el caso de los minerales representados en la fig. 5) ha debido ser propiciada, aparte de las posibles incertidumbres analíticas y termodinámicas, por el efecto de las variaciones de temperatura y los subsiguientes procesos de reequilibrio mineral que ocurren generalmente en primavera y que afectan principalmente a la mirabilita (Auqué *et al.*, 1995).

En el cálculo de los índices de saturación mineral se ven involucradas dos variables: el producto de actividad iónica ($P.A.I.$) y la constante de equilibrio.

Para cualquier fase mineral que se quiera estudiar, un proceso progresivo de concentración por evaporación da lugar a un ascenso paulatino en el valor de su producto de actividad iónica. Este aumento tiene lugar hasta que el $P.A.I.$ alcanza el valor correspondiente a la constante de equilibrio para el mineral en cuestión (salvo si existen problemas de tipo cinético, en cuyo caso hará falta superar un cierto umbral de sobresaturación), momento en el cual comienza su precipitación, manteniéndose constante a partir de entonces el valor del producto de actividad iónica. El segundo factor que interviene en el cálculo de índices de saturación es la constante de equilibrio,

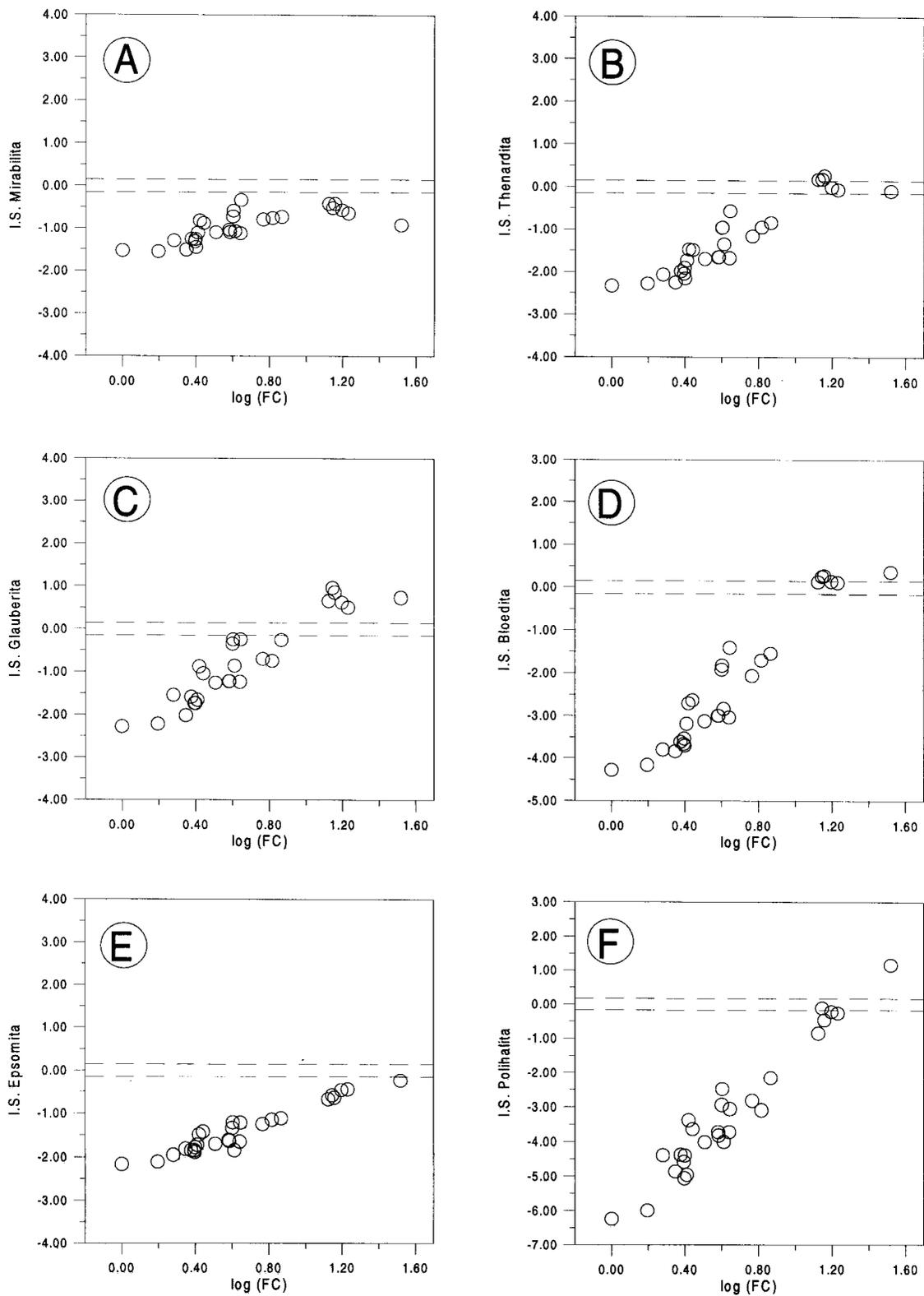


Fig. 5.—Evolución de los índices de saturación (*I.S.*) calculados a 25° C por el código PHRQPITZ en las salmueras de La Playa para mirabilita (A), thenardita (B), glauberita (C), bloedita (D), epsomita (E) y polihalita (F).

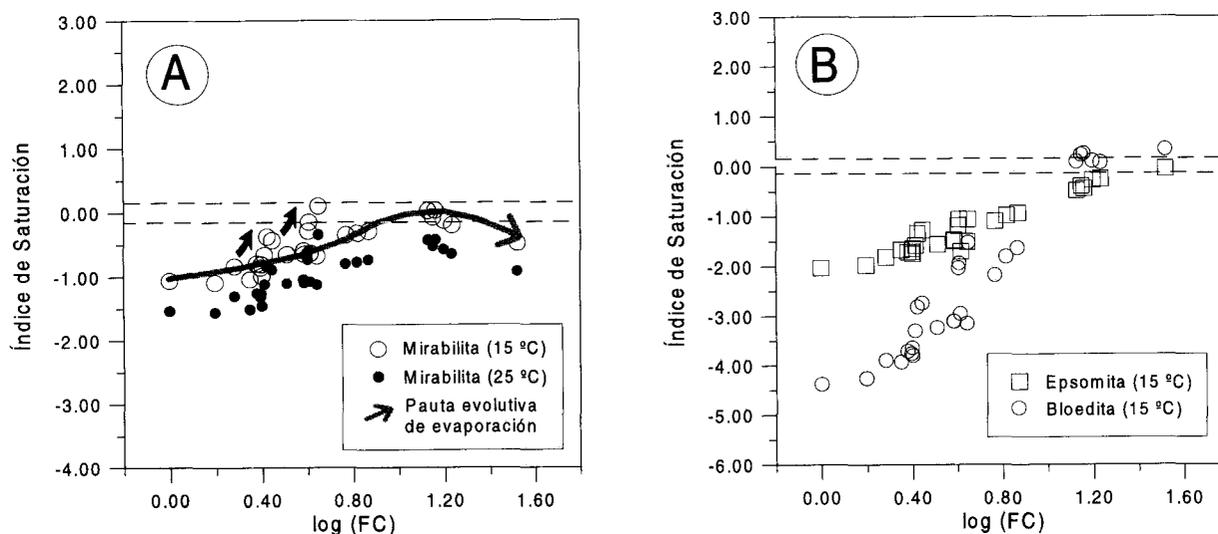


Fig. 6.—Evolución de los índices de saturación (*I.S.*) calculados a 15 y a 25° C por el código PHRQPITZ en las salmueras de La Playa para mirabilita (A), y a 15° C para epsomita y bloedita (B).

cuyo valor se mantiene invariable únicamente cuando el proceso estudiado se desarrolla bajo condiciones isotermas. Los efectos de la variación de la constante de equilibrio sobre la evolución del quimismo de las salmueras se hacen patentes cuando alguna de las fases minerales involucradas es especialmente sensible a las condiciones térmicas de la salmuera. Este es el caso de la mirabilita, cuya constante de equilibrio oscila entre valores extremos de $\log(K)$ de -2,4895 a 0° C, y de -0,7942 a 40° C, lo que supone una variación de 1,69 unidades de $\log(K)$ para el rango de temperaturas que sufren las salmueras de La Playa a lo largo del ciclo anual. Los rangos de variación que experimentan las constantes de equilibrio de otros minerales salinos de interés entre 0 y 40° C son comparativamente muy inferiores, como es el caso de la bloedita [0,457 unidades de $\log(K)$], epsomita (0,446), halita (0,078) o yeso (0,043). Por ello, es lógico suponer que los efectos de las variaciones de temperatura serán acusados de una forma mucho más importante por la mirabilita, fase mineral cuya intervención en procesos de reequilibrio en salmueras se ha estudiado recientemente en detalle en algunas lagunas salinas de Monegros (Auqué *et al.*, 1995).

Se han realizado de nuevo los cálculos de especiación para todas las muestras de salmueras, pero esta vez a 15° C, con la finalidad de comprobar el efecto de la temperatura sobre el cálculo de los índices de saturación de los minerales más sensibles a las variaciones térmicas. Los resultados obtenidos para mirabilita, bloedita y epsomita se han representado en la figura 6. En este rango de variación de 25 a 15° C, la constante de equilibrio

de mirabilita disminuye 0,483 unidades de $\log(K)$, un valor considerablemente importante, sobre todo si se compara con los descensos correspondientes a la epsomita (0,125) y bloedita (0,118). En la figura 6A se han representado los valores de *I.S.* de mirabilita para los cálculos de especiación efectuados a 25 y 15° C. Los valores correspondientes a 15° C describen una pauta evolutiva geoméricamente idéntica a la obtenida a 25° C, con la única salvedad de que la primera se encuentra más próxima al campo de equilibrio mineral. Este desplazamiento en la vertical es cuantitativamente similar para todas las muestras, y coincide con el rango de variación de la constante de equilibrio entre 25 y 15° C; por ello, se puede considerar que las diferencias en los índices de saturación se deben exclusivamente a los valores correspondientes de las constantes de equilibrio para las temperaturas consideradas, sin existir diferencias apreciables debidas al propio cálculo de coeficientes de actividad. En la figura 6A se observa además que algunas de las muestras se encuentran en equilibrio con mirabilita a 15° C, situación que no ocurría para las correspondientes a 25° C.

Los resultados obtenidos de los cálculos de especiación a 15° C también suponen una simplificación respecto a las condiciones térmicas que sufren las salmueras a lo largo del ciclo anual, pero permiten aventurar que la evolución de los índices de saturación de la mirabilita experimentan una etapa inicial de ascenso, seguida por otra de descenso que tiene lugar cuando las salmueras alcanzan concentraciones muy elevadas. Esta pauta, representada en la figura 6A mediante la flecha gris, corresponde a la

tendencia general a lo largo de un ciclo anual de evaporación. Las modificaciones causadas por las variaciones de temperatura (es decir, que tienen lugar a una escala temporal menor) se materializan en los diagramas de saturación en forma de series de puntos que se aproximan al equilibrio, lo que viene indicado en la misma figura mediante flechas negras; estas modificaciones suponen distanciamientos momentáneos de la pauta general, dado que el sistema recupera rápidamente su tendencia global. El alineamiento vertical de estos puntos indica que las salmueras recogidas se encontraban en equilibrio con mirabilita, pero a distintas temperaturas; por lo tanto, la inexistencia de datos de temperatura de campo no permite llevar a cabo un estudio más preciso a este respecto, pero tampoco impide evaluar la tendencia evolutiva global del proceso de concentración por evaporación.

La figura 6B muestra los índices de saturación obtenidos a 15° C para las salmueras de La Playa respecto a bloedita y epsomita. Las pautas evolutivas (al igual que los propios valores de *I.S.*) son prácticamente indistinguibles de las obtenidas a 25° C, lo que confirma la suposición anteriormente presentada acerca de la menor sensibilidad de las constantes de equilibrio de estos minerales frente a las variaciones de temperatura, sensibilidad que en el caso de mirabilita se materializa en procesos de reequilibrio mineral incluso con oscilaciones térmicas de 10° C, como hemos podido comprobar. Las oscilaciones que experimentan los índices de saturación de epsomita y bloedita a lo largo de la pauta evolutiva general ocurren exactamente en las mismas muestras que para la mirabilita, y son debidas a la propagación de las variaciones químicas provocadas por los reequilibrios entre la salmuera y este último mineral (nótese que todos ellos comparten uno o más de sus constituyentes iónicos), y que a su vez obedecen a las variaciones de temperatura. Esta conclusión se ve corroborada por la circunstancia de que, mientras algunas de las salmueras están en equilibrio con mirabilita a 15° C, bloedita y epsomita se encuentran todavía en un marcado estado de subsaturación. Por ello, es más lógico pensar en esta situación que en la inversa, o sea, aquélla en la cual las variaciones de temperatura tienen un reflejo en las condiciones químicas de las salmueras a través de procesos heterogéneos que involucran directamente a bloedita y/o epsomita. Esta es la conclusión que se obtiene para la evolución de las salmueras de La Playa, pero parece existir un control por parte del quimismo general de las soluciones sobre qué minerales van a verse implicados en este tipo de procesos, ya que existen otros casos en los que se ha identificado la situación contraria a la que aquí se presenta (por ejemplo, en la laguna de Quero, Toledo; Sánchez Moral, 1994).

Discusión de los resultados obtenidos

Los resultados alcanzados mediante la modelización geoquímica permiten establecer una secuencia evolutiva de precipitación salina para las salmueras de La Playa. Estas soluciones se mantienen en una situación de equilibrio con calcita, yeso y anhidrita para todas las muestras analizadas. El estudio fisicoquímico ha permitido además evidenciar que, en las etapas de concentración más elevada, otros minerales como halita, thenardita y bloedita parecen verse afectados por un proceso de equilibrio mineral que queda reflejado en la evolución de sus índices de saturación. De la misma manera, los cálculos realizados indican que mirabilita, glauberita, polihalita y epsomita no llegan a delinear una pauta evolutiva que denote la existencia de equilibrio mineral entre la salmuera y estas fases salinas.

La sedimentación salina que tiene lugar en las lagunas de Monegros (según los estudios descriptivos generales de Pueyo, 1978-79; Pueyo e Inglès, 1987, y Mingarro *et al.*, 1981) consiste en una secuencia de precipitación bajo lámina de agua en la que, tras una etapa inicial de formación de carbonatos de calcio, tiene lugar la cristalización de yeso, seguido por la precipitación de halita y mirabilita, siendo más abundante este último mineral en el período invernal. Esto último se debe al hecho de que la mirabilita es una sal criofílica, por lo cual se ve favorecida su precipitación a temperaturas bajas (ver, por ejemplo, Auqué *et al.*, 1995), como acabamos de ver en el apartado anterior. Por su parte, la thenardita alcanza una situación de equilibrio en los estadios de máxima concentración evaporativa (fig. 5B); estas condiciones se alcanzan en La Playa durante el ciclo estival, momento en que las salmueras presentan valores promedio de temperatura similares o ligeramente superiores al utilizado para los cálculos, y valores de actividad del agua para las que la fase estable es la thenardita en lugar de la mirabilita. Por todo ello, la pauta descrita por los índices de saturación de la thenardita parece corresponderse, al menos *a priori*, con un proceso efectivo de precipitación directa en el sistema salino.

El origen del resto de minerales salinos detectados en las costras de La Playa se ha relacionado en los estudios previos con un proceso de formación de eflorescencias, esto es, bombeo hasta la superficie de salmueras subsuperficiales que son llevadas a sequedad total. La evolución de los índices de saturación de glauberita y polihalita parece confirmar este hecho, ya que estas fases no se ven afectadas por un proceso de equilibrio ligado a la evaporación de las salmueras. Por otra parte, thenardita y bloedita son minerales salinos cuya génesis se ha asociado por los autores citados con la formación de costras

eflorescentes (salvo en algún caso excepcional, entre los que no se encuentra La Playa; ver Pueyo, 1978-79), pero los resultados del tratamiento fisicoquímico indican que llegan a alcanzar una situación de equilibrio en etapas de elevada concentración de las salmueras. Este es un hecho que contrasta con las observaciones realizadas sobre el sistema natural, pero que no podrá resolverse hasta que no se lleven a cabo estudios enfocados específicamente a la resolución de este problema. Finalmente, no se puede establecer ninguna discusión respecto a la epsomita, dado que este mineral no llega a alcanzar el campo correspondiente al equilibrio para las condiciones de las salmueras muestreadas (fig. 5E).

La comparación entre los resultados ofrecidos por el PHRQPITZ y por otros códigos de modelización (Garcés *et al.*, 1991, 1992) sobre los mismos datos analíticos muestra la mejor adecuación del primero para el tratamiento de salmueras de concentración muy elevada. Este hecho se ve materializado tanto en la delineación de pautas evolutivas bastante más continuas (derivadas de una adecuada elección de la variable indicativa de la evolución del sistema, de la consideración de un mayor número de muestras y también de la utilización del dato de densidad para los cálculos), como en la mejor delimitación de las situaciones de equilibrio mineral (ver los gráficos correspondientes en Garcés *et al.*, 1991, 1992). Todo ello ilustra la necesidad de realizar una toma de datos *in situ* simultánea con el desmuestre, que permita obtener una buena definición del sistema («well-determined system»; Weare, 1987), de tal manera que la modelización geoquímica sirva para conseguir una información valiosa a la par que ajustada a los procesos que en él tienen lugar.

Simulación teórica del proceso

La simulación del proceso de concentración por evaporación que tiene lugar en las salmueras de La Playa se ha llevado a cabo mediante el código PHRQPITZ, adoptando una temperatura constante de 25° C y unas condiciones de sistema abierto frente al intercambio gaseoso entre las soluciones y la atmósfera, es decir, fijando un valor de -3,5 para el logaritmo de la presión de CO₂ en solución. Esta simulación se ha planteado en estas condiciones para estudiar la evolución de las salmueras que obedece estrictamente al proceso de concentración progresiva por evaporación, eliminándose así las modificaciones que suponen las variaciones térmicas a escala diaria, cuyas consecuencias sobre el quimismo de las salmueras son mitigadas rápidamente al recuperar el sistema sus condiciones ambientales

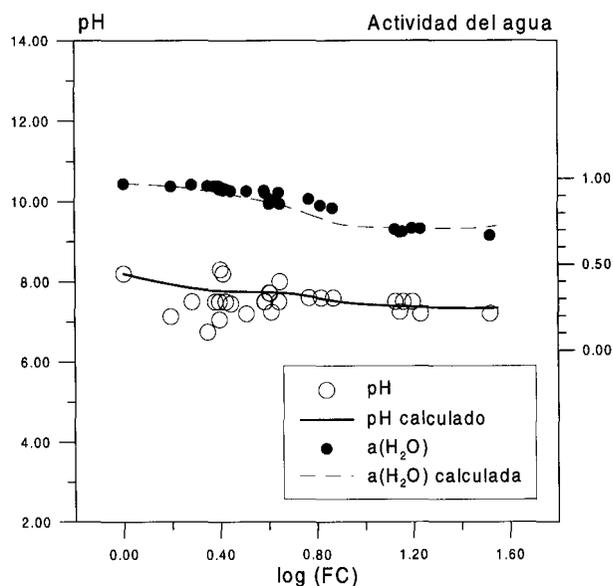


Fig. 7.—Evolución teórica de los valores de pH y actividad del agua en las salmueras de La Playa, calculados por el código PHRQPITZ a 25° C. Se han proyectado igualmente los valores correspondientes a las muestras recogidas en la laguna.

previas. La salmuera más diluida de la serie (muestra M27 de la tabla 1 de Garcés *et al.*, 1992) presenta un pH de campo de 8,2, y un valor de actividad del agua calculado por el PHRQPITZ de aproximadamente 0,97. La evolución teórica de estos dos parámetros se ha representado en la figura 7 junto a los datos del sistema natural, apreciándose para ambas pautas calculadas una tendencia descendente conforme aumenta la concentración de las salmueras. Este descenso teórico del pH es muy suave, y se puede comprobar la gran similitud existente entre la pauta calculada y la que definen las muestras del sistema natural, hecho que ratifica la validez del procedimiento empleado para completar la tabla de valores de pH y así poder utilizar más muestras en este análisis. La gran similitud encontrada confirma además la suposición inicial de una evolución natural de las salmueras en condiciones de sistema abierto frente al intercambio de CO₂, dado que en caso contrario sería esperable obtener una pauta marcadamente diferente para el pH, ya que estos parámetros se encuentran íntimamente relacionados. Por otra parte, la evolución calculada para la actividad del agua (ver fig. 7) experimenta un descenso paulatino hasta que la halita alcanza el equilibrio en solución, momento a partir del cual queda fijado el valor de aquélla alrededor de 0,72. Al igual que en el caso del pH, se puede comprobar cómo la pauta teórica reproduce con una gran fidelidad la evolución de las muestras del sistema natural, representadas ambas igualmente en la figura 7.

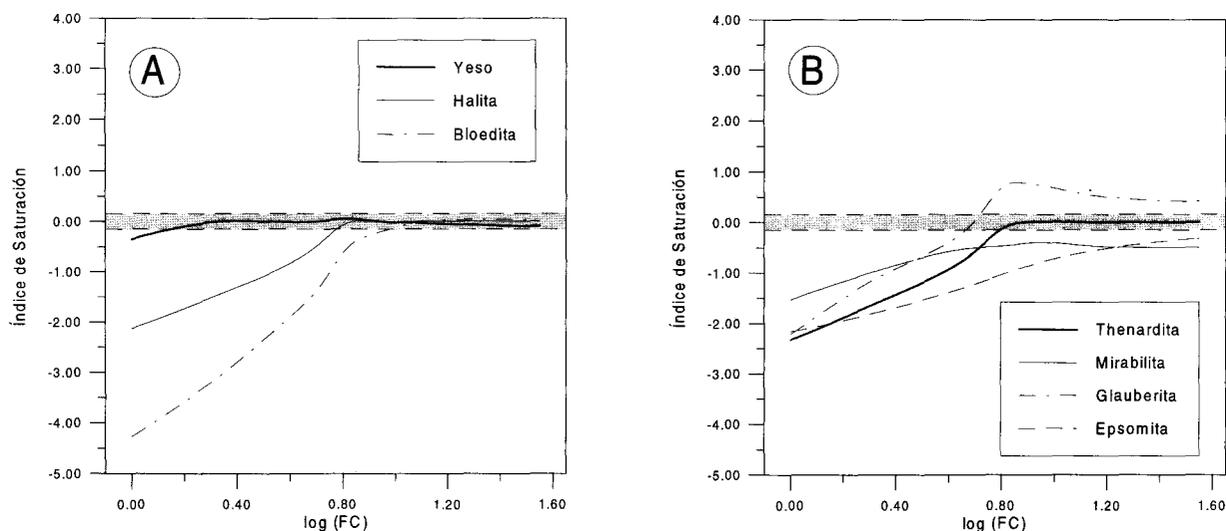


Fig. 8.—Evolución de los índices de saturación mineral (*I.S.*) obtenidos en la simulación teórica del proceso de concentración por evaporación a 25° C. Yeso, halita y bloedita se han representado en (A), y thenardita, mirabilita, glauberita y epsomita aparecen en el gráfico (B).

La muestra inicial de salmuera se encuentra ligeramente sobresaturada en calcita, prácticamente en equilibrio con yeso y anhidrita y marcadamente subsaturada respecto al resto de minerales salinos considerados en este estudio. La simulación se ha desarrollado manteniendo constante el equilibrio con calcita, y la evolución de las condiciones de saturación de los demás minerales salinos se ha representado en la figura 8. La solución alcanza muy pronto el equilibrio con yeso (ver fig. 8A), fase mineral que aparecía ligeramente subsaturada en la situación de partida. Este equilibrio con yeso se va a mantener a partir de entonces a lo largo de todo el intervalo simulado del proceso.

Las observaciones realizadas en los cálculos de saturación mineral sobre las muestras naturales sugieren que halita, thenardita y bloedita completan el conjunto de fases salinas factibles (además, claro está, de calcita y yeso) que aparecen durante el desarrollo del proceso simulado. Por lo tanto, éstos van a ser los únicos minerales cuya precipitación se permitirá a partir del momento en que alcancen el estado de equilibrio. Los gráficos de la figura 8 indican que los tres minerales citados llegan a alcanzar el equilibrio a lo largo de la simulación: halita lo hace en primer lugar (fig. 8A), thenardita en un estadio ligeramente posterior (fig. 8B) y bloedita en último término (fig. 8A). Los dos primeros llegan al equilibrio de forma casi simultánea, aunque si se observan los valores de $\log(FC)$ indicativos del grado de avance del proceso puede comprobarse que el orden es el mismo que ya se ha comentado.

Los demás minerales salinos representados en la figura 8B muestran unas pautas evolutivas diferentes. Todos ellos parten de un estado similar de subsaturación, pero mientras mirabilita y epsomita se aproximan al equilibrio sin alcanzarlo, glauberita llega a situarse claramente en el campo correspondiente a la sobresaturación durante la segunda mitad del proceso simulado. Hay que señalar que las pautas que presentan mirabilita y epsomita son netamente diferentes entre sí, ya que la correspondiente a este último mineral muestra un aumento creciente y continuo en sus valores de *I.S.* y, por el contrario, mirabilita detiene su aproximación al equilibrio y sus valores de *I.S.* se estabilizan e incluso descienden ligeramente en las últimas etapas.

Por todo esto, puede establecerse que la secuencia de precipitación mineral bajo lámina de agua que tiene lugar a 25° C a partir de las salmueras superficiales de La Playa es la siguiente: calcita-yeso-halita-thenardita-bloedita. Esta ordenación temporal puede no tener un reflejo directo en la distribución mineralógica de la superficie salina de la laguna, ya que intervienen además otros procesos como la formación de eflorescencias a partir de salmueras subsuperficiales, en los que suelen formarse minerales salinos de solubilidad aún mayor, y que pueden aparecer en cualquier punto de la superficie ya desecada del sistema salino.

La comparación de las pautas evolutivas de los estados de saturación mineral representados en la figura 8, y sus correspondientes para las soluciones del sistema natural de las figuras 4 y 5, indican

una gran similitud entre los resultados del tratamiento de muestras naturales y los obtenidos en la simulación teórica del proceso de evaporación en las condiciones establecidas. Para estimar de otro modo el grado de aproximación que existe entre los resultados del tratamiento de las muestras naturales y los de la simulación teórica se ha utilizado el diagrama de campos de estabilidad de fases determinado por los ejes $\log(aH_2O)$ y $\log(aCa/a^2Na)$. La proyección de las muestras de salmueras recogidas en la laguna (ver fig. 9) delinea una evolución que inicialmente tiene lugar dentro del campo de estabilidad correspondiente al yeso, y que alcanza finalmente el de thenardita tras atravesar el de anhidrita durante un breve lapso del proceso. Este pequeño intervalo en el que la fase termodinámicamente estable es la anhidrita en lugar del yeso no tiene un reflejo directo en la mineralogía salina de la laguna. En efecto, no se ha citado la presencia de anhidrita en ninguno de los estudios descriptivos realizados sobre las lagunas de Monegros; este hecho viene a confirmar las investigaciones experimentales que indican que la cristalización directa de anhidrita parece estar inhibida por problemas puramente cinéticos para las condiciones reinantes en la superficie terrestre (ver por ejemplo Cody y Hull, 1980). La aparición de anhidrita en sistemas salinos actuales se ha relacionado exclusivamente con procesos de transformación de cristales de yeso, los cuales precipitan incluso bajo condiciones de estabilidad donde la única fase termodinámicamente factible es la anhidrita (Hardie, 1967).

En el mismo diagrama de estabilidad se comprueba además cómo la mirabilita no llega a ser estable en ningún momento de la evolución desarrollada a 25° C, hecho que se ajusta a los cálculos de saturación mineral y a los resultados de la simulación (figs. 5A y 8B, respectivamente).

Los resultados de la simulación vienen representados en la figura 9 mediante la línea de trazo grueso, y la flecha indica el sentido de avance del proceso. Se puede observar la buena correlación que existe entre los datos puntuales del sistema y la pauta continua determinada de forma teórica. El elevado grado de ajuste que se observa entre la evolución de los estados de saturación mineral en las salmueras naturales y la pauta obtenida en la simulación teórica parece confirmar que la secuencia de cristalización salina es del tipo halita-thenardita-bloedita, tras la precipitación inicial de calcita y yeso. La importancia de esta conclusión estriba en que la génesis de thenardita y bloedita se asumía relacionada casi exclusivamente con la formación de eflorescencias salinas, y/o asociada a procesos de reacción de otros minerales salinos

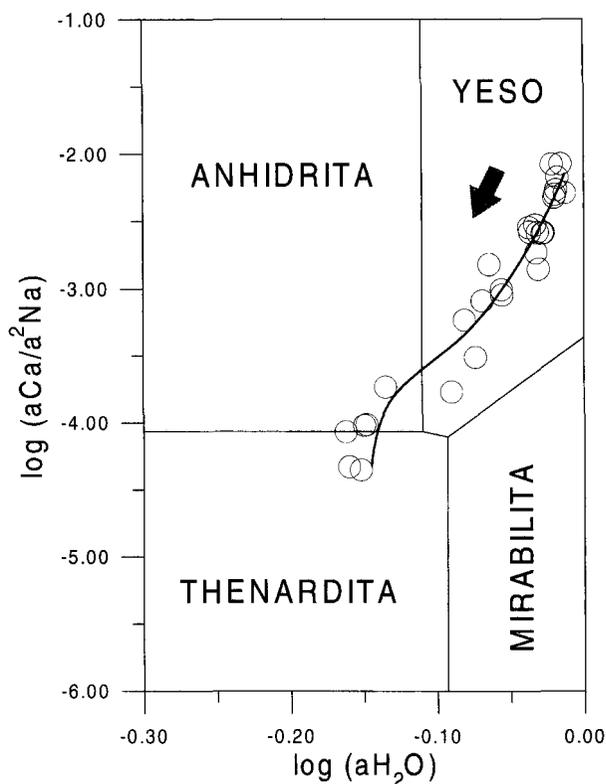


Fig. 9.—Proyección de las muestras de salmueras de La Playa sobre el diagrama de estabilidad de fases yeso/anhidrita/mirabilita/thenardita. La línea continua representa la evolución teórica obtenida por el PHRQPITZ a 25° C y suponiendo unas condiciones de sistema abierto frente al intercambio gaseoso. La flecha indica el sentido de avance del proceso.

previos con la salmuera remanente (ver por ejemplo Sánchez Moral, 1994). Pueyo (1978-79) cita la aparición muy puntual (prácticamente anecdótica) de thenardita y bloedita de precipitación primaria, es decir, cristalizadas bajo lámina de salmuera superficial, en algunas lagunas salinas de la región de Monegros. Además, Mingarro *et al.* (1981) señalan que la zona central de la costra salina de La Playa presenta contenidos pequeños pero apreciables de thenardita y bloedita, aunque no discuten sus condiciones de formación. La modelización geoquímica permite en cierta medida aumentar la posibilidad de que esta interpretación (precipitación primaria posible de thenardita y bloedita) sea correcta, y también plantear la hipótesis de que estos minerales puedan aparecer a lo largo de un proceso simple de concentración de salmueras por evaporación, y no exclusivamente relacionados con eflorescencias salinas o con reacciones secundarias de transformación.

Es posible que la inexistencia prácticamente total de observaciones sobre cristalización primaria de

thenardita y bloedita se deba únicamente a la restricción espacial de su superficie de aparición, a causa de la continua retracción de la lámina de salmuera libre en estos sistemas salinos. También ha debido influir que el tipo químico de las salmueras de La Playa no favorece una precipitación cuantitativamente importante de thenardita y bloedita, y su presencia ha podido quedar enmascarada en muchos casos por la proporción considerablemente mayor de halita en las costras salinas generadas. No obstante, la confirmación de este hecho deberá contar con el apoyo de un mayor conocimiento de la evolución del sistema natural en condiciones tan extremas de concentración de las salmueras, complementado con experimentos de laboratorio diseñados para este fin específico.

Conclusiones

El tratamiento fisicoquímico de una serie de datos analíticos de salmueras procedentes de la laguna La Playa mediante el código de modelización PHRQPITZ ha permitido estudiar la evolución geoquímica del proceso de evaporación que tiene lugar en dicho sistema salino. El rango de concentración total de las soluciones tratadas oscila desde 1 hasta 12 molal, circunstancia que ha aconsejado la utilización de un código que incorpore un modelo geoquímico basado en las ecuaciones de Pitzer. Los resultados obtenidos han permitido delinear la pauta evolutiva del sistema de una manera considerablemente más precisa que en el caso de utilizar códigos basados en planteamientos clásicos de cálculo de coeficientes de actividad (Garcés *et al.*, 1991, 1992).

El cálculo de los índices de saturación mineral ha permitido discernir qué fases salinas se ven involucradas en situaciones de equilibrio durante la evolución de las salmueras sometidas a evaporación. Los resultados muestran que las soluciones están en todo momento saturadas en calcita, yeso y anhidrita, aunque de estas dos últimas sólo el yeso es estable durante la mayor parte del proceso, según indica el diagrama de campos de estabilidad de fases. Por su parte, halita, thenardita y bloedita evolucionan desde una situación de clara subsaturación hasta alcanzar el equilibrio, estado en el que se mantienen hasta las etapas más avanzadas que se han podido registrar. Todo esto indica que la secuencia de minerales salinos que deben cristalizar en este sistema a partir de las salmueras libres está constituida por calcita, yeso, halita, thenardita y bloedita, mientras que la presencia de otras fases salinas como mirabilita, glauberita y polihalita está restringida a la formación de eflo-

rescencias. La suposición de un valor de temperatura de 25° C para todas las muestras no permite establecer conclusiones definitivas acerca de la evolución del estado de saturación de la mirabilita, ya que su condición de sal criofílica provoca que su estabilidad sea muy sensible a las variaciones de temperatura ambiental. Los cálculos de especiación realizados a 15° C para las mismas salmueras indican que algunas de las muestras se encuentran ya en equilibrio con mirabilita, pero todavía muy subsaturadas frente a bloedita y epsomita, lo que permite afirmar que aquél es el mineral que se ve implicado con mayor incidencia en procesos de reequilibrio con las salmueras como consecuencia de los descensos de temperatura en los ciclos día-noche. Estos reequilibrios provocan modificaciones puntuales del quimismo y condiciones de saturación de las salmueras, pero no suponen un cambio en la pauta evolutiva de evaporación de las soluciones a lo largo de un ciclo anual. Este problema presenta una serie de particularidades muy interesantes, que serán analizadas con detalle en un trabajo posterior.

La simulación teórica del proceso estudiado ha ofrecido unos resultados muy ajustados a los obtenidos en el tratamiento de las muestras naturales, y en particular la evolución calculada para pH y actividad del agua reproducen casi fielmente la pauta del sistema natural. La conclusión general más importante que se puede extraer es que todos los datos indican que la secuencia de cristalización determinada a partir de este estudio fisicoquímico debe ser efectiva en el sistema natural. Esta secuencia de precipitación incluye dos minerales (thenardita y bloedita) cuyo origen se asocia generalmente a eflorescencias salinas o a procesos de transformación de otras fases previas; esta hipótesis se ve apoyada, al menos parcialmente, por las observaciones de Pueyo (1978-79), quien detectó de manera puntual la presencia de ambas sales en varias lagunas de los Monegros, y de Mingarro *et al.* (1981), autores que indican que bloedita, thenardita y halita son, y citamos textualmente, «precipitados que se podrían esperar a partir de estas salmueras».

El estudio realizado ha permitido establecer igualmente unas conclusiones metodológicas acerca de la aplicabilidad del tratamiento termodinámico en sistemas salinos naturales. Se ha mostrado que la modelización geoquímica puede proporcionar resultados muy útiles a la hora de diferenciar procesos (en este caso particular, minerales que se generan por precipitación directa a partir de salmueras superficiales, o bien relacionados con eflorescencias) que son difíciles de discernir en un estudio geoquímico clásico, pero debe tenerse en cuenta

que todo ello precisa tanto la selección de uno o varios códigos adecuados al sistema particular que se quiere estudiar, como la realización de un desmuestre cuidadoso y una toma de datos de campo completa.

Referencias

- Auqué, L. F., Vallès, V., Zougari, H., López, P. L. y Bourrié, G. (1994). Importancia de la variación de solubilidad de la mirabilita con la temperatura en la evolución geoquímica de las lagunas de Los Monegros (Zaragoza). *Rev. Acad. Ciencias Zaragoza*, 49: 177-189.
- Auqué, L. F., Vallès, V., Zougari, H., López, P. L. y Bourrié, G. (1995). Geoquímica de las lagunas saladas de Los Monegros (Zaragoza). I. Determinación experimental del reequilibrio mirabilita-solución con la temperatura en un sistema natural. *Estudios Geol.*, 51: 243-257.
- Camur, M. Z. y Mutlu, H. (1996). Major-ion geochemistry and mineralogy of the Salt Lake (Tuz Gölü) basin, Turkey. *Chem. Geol.*, 127: 313-329.
- Chambers, L. A., White, I., Ferguson, J., Radke, B. M. y Evans, W. R. (1995). Brine chemistry of groundwater discharge zones in the Murray Basin, Australia. *Water Resour. Res.*, 31: 1343-1353.
- Cody, R. D. y Hull, A. B. (1980). Experimental growth of primary anhydrite at low temperatures and water salinities. *Geology*, 8: 505-509.
- Donovan, J. J. y Rose, A. W. (1994). Geochemical evolution of lacustrine brines from variable-scale groundwater circulation. *J. Hydrol.*, 154: 35-62.
- Eugster, H. P. y Hardie, L. A. (1978). Saline Lakes. En: *Physics and Chemistry of Lakes* (A. Lerman, edit.), Springer Verlag: 237-293.
- Eugster, H. P. y Jones, B. F. (1979). Behavior of major solutes during closed-basin brine evolution. *Amer. J. Sci.*, 279: 609-631.
- 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.
- García Vera, M. A. (1994). *Hidrogeología de zonas endorreicas en climas semiáridos: Aplicación a Los Monegros (Zaragoza)*. Tesis Doctoral (inérita), Universidad Politécnica de Cataluña, 347 págs.
- Gueddari, M., Monnin, C., Perret, D., Fritz, B. y Tardy, Y. (1983). Geochemistry of brines of the chott El Djérid in southern Tunisia - Application of Pitzer's equations. *Chem. Geol.*, 39: 165-178.
- Hardie, L. A. (1967). The gypsum-anhydrite equilibrium at one atmosphere pressure. *Amer. Min.*, 52: 172-200.
- Hardie, L. A., Smoot, J. P. y Eugster, H. P. (1978). Saline lakes and their deposits: A sedimentological approach. En: *Modern and Ancient Lake Sediments* (A. Matter, y M. E. Tucker, edits.), Spec. Publs. Int. Ass. Sediment, 2: 7-41.
- 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-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system to high ionic strengths at 25° C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48: 723-751.
- Harvie, C. E. y Weare, J. H. (1980). The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-H₂O system from zero to high concentration at 25° C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44: 981-997.
- 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.G.S. Water Resources Invest. Rep., págs. 88-4227.
- Krumgalz, B. (1996). Some aspects of physical chemistry of natural hypersaline waters. *Recent. Res. Devel. in Solution Chem.*, 1: 9-28.
- López, P. L., Auqué, L. F., Garcés, I., Chong, G., Vallès, V. y Gimeno, M. J. (1996). Aplicación de la modelización geoquímica al estudio de pautas evolutivas en las salmueras del salar de Lllamará (Chile). Aproximación de método inverso. *Estudios Geol.*, 52: 197-209.
- Mingarro, F., Ordóñez, S., López de Azcona, M. C. y García del Cura, M. A. (1981). Sedimentoquímica de las lagunas de Los Monegros su entorno geológico. *Bol. Geol. Min.*, 92: 171-195.
- Monnin, C. (1993). A critical evaluation of computer codes using Pitzer's equations to model water-rock interactions. *Terra Abstracts*, 5: 343. EUG VII, Estrasburgo, 1993.
- Parkhurst, D. L., Thorstenson, D. C. y Plummer, L. N. (1980). *PHREEQE, a computer program for geochemical calculations*. U.S.G.S., Water Resources Invest. Rep., págs. 80-96.
- Pitzer, K. S. (1973). Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. *J. Phys. Chem.*, 77: 268-277.
- Plummer, L. N., Parkhurst, D. L., Fleming, G. W. y Dunkle, S. A. (1988). *A computer program incorporating Pitzer's equations for calculation of geochemical reactions in brines*. U.S.G.S., Water Resources Invest. Rep., págs. 88-4153.
- Pueyo, J. J. (1978-79). La precipitación evaporítica actual en las lagunas saladas del área: Bujaraloz, Sástaigo, Caspe, Alcañiz y Calanda (provincias de Zaragoza y Teruel). *Rev. Inst. Inv. Geol. Dip. Prov. Barcelona*, n.º 33: 5-56.
- Pueyo, J. J. (1980). Procesos diagenéticos observados en las lagunas tipo playa de la zona Bujaraloz-Alcañiz (provincias de Zaragoza y Teruel). *Rev. Inst. Inv. Geol. Dip. Prov. Barcelona*, n.º 34: 195-207.
- Pueyo, J. J., y De la Peña, J. A. (1991). Los lagos salinos españoles. Sedimentología, hidroquímica y diagénesis. En: *Génesis de Formaciones Evaporíticas. Modelos Andinos e Ibéricos* (J. J. Pueyo, edit.), Universidad de Barcelona, págs. 163-192.
- Pueyo, J. J., e Inglès, M. (1987). Substrate mineralogy, pore brine compositions and diagenetic processes in the playa lakes of Los Monegros and Bajo Aragon, Spain. En: *Geochemistry and Mineral Formation in the Earth Surface* (R. Rodríguez-Clemente, e Y. Tardy, edits.): 351-372.

- 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 (inédita), Universidad Complutense, Madrid, 391 págs.
- Weare, J. H. (1987). Models of mineral solubility in concentrated brines with application to field observations. En: *Thermodynamic Modeling of Geochemical Materials: Minerals, Fluids and Melts*. En: *Reviews in Mineralogy* (I. S. E. Carmichael, y H. P. Eugster, eds.), Mineralogical Society of America, 17: 143-176.
- Wolery, T. J., y Daveler, S. A. (1992). *EQ6, A Computer Program for Reaction-Path Modeling of Aqueous Geochemical Systems: Theoretical Manual, User's Guide, and Related Documentation*. Lawrence Livermore National Laboratory, UCRL-MA-110662 PT IV, 338 págs.

Recibido el 6 de marzo de 1997.
Aceptado el 26 de marzo de 1999.