

CARACTERISTICAS GEOQUIMICAS GENERALES DEL SISTEMA SALINO DEL SALAR DE LLAMARA (CHILE)

I. Garcés *, P. L. López **, L. F. Auqué **, G. Chong ***, V. Vallès **** y M. J. Gimeno *****

RESUMEN

El salar de Llamará es un sistema salino que se mantiene activo gracias a su especial situación geomorfológica y a las características climáticas de la zona donde se localiza, conocida como «Norte Grande de Chile». Las acumulaciones superficiales de agua constituyen verdaderas salmueras de tipo clorurado-sódico y pH aproximadamente neutro. Por otra parte, la composición de los depósitos bajo lámina de agua del salar es fundamentalmente yesífera.

El desmuestre realizado sobre el sistema a lo largo de dos campañas estivales, y la interpretación de la evolución temporal de sus características composicionales a través de la *regla de la divisoria química*, han puesto de manifiesto que la composición de las salmueras se ha encontrado determinada por la precipitación de calcita y yeso. Los cálculos de saturación realizados mediante el código PHRQPITZ indican que todas las salmueras analizadas estaban en equilibrio con calcita y yeso, encontrándose subsaturados los demás minerales salinos identificados en los depósitos del salar.

La aplicación del diagrama de Valyashko ha permitido realizar una estimación teórica de la evolución de las salmueras en etapas más avanzadas del proceso de concentración por evaporación. Las previsiones de este método se han visto confirmadas por la composición mineralógica de las fases sólidas que acompañan al yeso en los sedimentos del salar. El siguiente mineral salino en precipitar después del yeso es la halita, alcanzándose el equilibrio con otros sulfatos más solubles, boratos y nitratos en etapas en que las salmueras son llevadas prácticamente hasta desecación total.

Palabras clave: Salar, salmueras, evaporación, evolución geoquímica, yeso.

ABSTRACT

«Norte Grande de Chile» is a wide area characterized by arid climatic features. This region contains numerous undrained basins in which development of saline systems called salars takes place. The scattered ponds in «salar de Llamará» system contain near-neutral brines of the Na-Cl type. Moreover, mineralogic composition of this salar deposits is mainly gypsiferous.

This saline system has been sampled throughout two summer seasons. Compositional evolution of solutions (through application of *chemical divide rule* from Hardie and Eugster, 1970) shows that its trend has been influenced by the precipitation of calcite and gypsum. Saturation states calculated by PHRQPITZ geochemical code have pointed out that all brines sampled were saturated with regard to both minerals.

Theoretical evolution of brines in advanced evaporative stages has been carried out by means of Valyashko diagram. Saline minerals which appear together with gypsum in salar deposits confirm the forecasts of this method. After gypsum, progressive evaporation causes the precipitation of halite. Crystallization of more soluble sulphates, borates and nitrates would occur in more advanced stages near to brine dryness.

Key words: Salar, brines, evaporation, geochemical evolution, gypsum.

* Depto. Ingeniería Química. Universidad de Antofagasta. Casilla 170. Antofagasta (Chile).

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

*** Depto. Geociencias. Universidad Católica del Norte. Casilla 1.280. Antofagasta (Chile).

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

***** Programa de Comportamiento Ambiental de Contaminantes Convencionales. Instituto de Medio Ambiente-CIEMAT. Avda. Complutense, 22. 28040 Madrid.

Introducción

En la zona de los Andes Centrales confluyen varios factores que, ligados fundamentalmente a tectónica, vulcanismo y clima, han propiciado la existencia de condiciones muy favorables para la acumulación de sales desde el Neógeno hasta la actualidad (Alonso, 1991). Los sistemas salinos de este sector cubren aproximadamente un total de 10.000 km² de cuencas evaporíticas, que se disponen desde la Cordillera de la Costa hasta el Altiplano y pertenecen geográficamente a cuatro países: Chile, Bolivia, Argentina y Perú. Estos sistemas se suelen denominar «salares», nombre asignado en esta región a un conjunto de sedimentos de naturaleza evaporítico-detritica, cuya génesis ha tenido lugar en la zona más deprimida de una cuenca cerrada sometida a un clima árido o semiárido (Chong, 1988). La persistencia en el tiempo de las condiciones que favorecen que un salar se mantenga activo como tal provoca la existencia de una lámina de agua libre sobre los sedimentos salino-detriticos, cuya extensión areal suele mostrar una variación estacional más o menos acusada. Si la extensión de la lámina de agua cubre generalmente más del 50 % de la superficie de dichos depósitos se habla de «lago salino», reservándose el término «salar» para aquellos sistemas en los que el área cubierta por agua libre es inferior a dicho umbral.

El interés económico (especialmente dirigido hacia la obtención de boro, yodo, litio y nitratos a partir de las salmueras) ha promovido la realización de estudios descriptivos muy generales de algunos grupos de salares, entre los que cabe citar el de Chong (1984) en Chile, el de Igarzábal (1991) en la Puna Argentina y los de Risacher y Fritz (1991a y b) y Risacher (1992) en el Altiplano boliviano. Recientemente se ha comenzado el estudio en detalle de algunos de estos salares (p. ej.: Alpers y Whittemore, 1990; Grosjean, 1994), quedando todavía pendiente tanto el análisis de otros muchos sistemas salinos como los posibles estudios comparativos entre salares ubicados en distintos emplazamientos geográficos y geológicos.

Con el trabajo que aquí se presenta se inicia una serie de estudios sobre el funcionamiento actual de varios salares chilenos ubicados en distintas regiones de los Andes Centrales. El conocimiento de las pautas de evolución de sus salmueras permitirá obtener en primer lugar una descripción detallada de sus características geoquímicas, realizándose en una etapa más avanzada un análisis comparativo entre todos ellos. El primer salar que se estudia es el de Lllamará, y en este artículo se describen sus principales rasgos geoquímicos junto con las consideraciones evolutivas que se pueden obtener a partir del

análisis de los datos obtenidos directamente del sistema natural; también se ha realizado una primera comparación con los salares de Lipez (Bolivia), que es uno de los escasos sistemas salinos que han sido objeto de estudio desde una perspectiva básicamente geoquímica.

Localización geográfica y características climáticas

El salar de Lllamará se localiza en una zona conocida como Norte Grande de Chile, concretamente en la I.^a Región de Tarapacá (muy próximo a la II.^a Región de Antofagasta) y a unos 10 km al norte de la localidad de Quillagua. Está situado a una altitud de aproximadamente 850 m sobre el nivel del mar, y es uno de los salares que aparecen sobre la Depresión Central (ver fig. 1), zona amplia y llana con una pendiente generalizada hacia el oeste y que se ubica entre la Cordillera de la Costa y la Precordillera Andina, dos alineaciones montañosas que se elevan hasta 2.000 m por encima de la llanura. La laguna salina en la que se ha realizado el muestreo se sitúa en una zona conocida como los Puquios de Huatacondo, localizada a unos 4 km al noroeste del cerro Soledad y a 9 km al oeste de la carretera panamericana. Los «puquios» son pequeñas depresiones de colapso generadas por la disolución de los materiales yesíferos y halíticos infrayacentes (Sáez, 1995).

Las características climáticas de la zona donde se inscribe el salar de Lllamará indican una situación de aridez que en algunos puntos puede alcanzar condiciones extremas. No existen datos climáticos fiables de esta región, ya que la estación meteorológica más próxima está situada a más de 100 km de distancia en la costa pacífica, por lo que su registro no es representativo de las condiciones reales a las que se ve sometido el salar. Como datos puntuales, durante las campañas de desmuestre se han llegado a registrar temperaturas máximas del orden de 35° C en verano, mientras las mínimas observadas han oscilado en torno a 10° C en las noches invernales. Chong (1991) resume los rasgos climáticos generales de la región citando la existencia de fuertes vientos y precipitaciones regulares mínimas, además de unas elevadas tasas de insolación y de evaporación.

Estas características generales se ven ligeramente modificadas en la zona de la Depresión Central tanto por la proximidad de la Precordillera Andina como por la existencia de dos fenómenos climáticos particulares: las nieblas costeras denominadas «camanchacas» (que pueden penetrar más de 100 km tierra adentro desde la costa occidental, sintiéndose su efecto durante aproximadamente una tercera parte del año) y el «invierno boliviano», que lleva asocia-

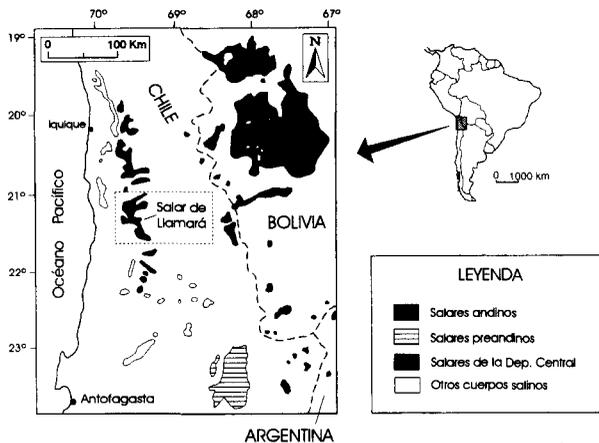


Fig. 1.—Mapa de localización geográfica del salar de Llamará (modificado de Chong, 1988).

das lluvias torrenciales en el Altiplano que en ocasiones pueden alcanzar la Depresión Central, hecho que tiene lugar en los meses de enero y febrero. El efecto indirecto de este último fenómeno sobre dicha región es más acusado que las precipitaciones directas que pueda acarrear, ya que las lluvias que provoca en las zonas elevadas recargan los sistemas aluviales que se desarrollan en la Depresión Central y cuyo nivel de base constituyen los salares. La intervención de estos factores climáticos favorece la disponibilidad en superficie de una cantidad de agua mayor de la que cabría esperar en una región tan árida como la que nos ocupa.

El registro geológico de esta región indica que las condiciones de aridez han imperado, con mayor o menor intensidad, probablemente desde el Paleógeno (Chong, 1991).

Características geológicas y geomorfológicas

El salar de Llamará presenta una morfología irregular, con su eje mayor aproximadamente paralelo a la dirección principal de la Depresión Central (NNW). Su registro geológico muestra una historia sedimentaria complicada (ver p. ej. una descripción general en Sáez, 1995), con depósitos evaporíticos y detríticos cuya formación ha tenido lugar desde al menos el Plioceno. La potencia estimada de estos sedimentos es de unos 4 ó 5 m, y su composición está dominada por sulfatos, cloruros y material insoluble, principalmente limos y arcillas. Las costras salinas que se forman en cada ciclo evaporítico actual (de un espesor no superior a 2 cm) se disponen sobre el material de fondo de la laguna, de composición mayoritariamente detrítica de grano fino y con contenido variable en yeso, además de

abundante materia orgánica en descomposición que le proporciona un color gris oscuro y un olor fétido característico. Cada episodio de inundación del salar lleva asociada la disolución de las costras salinas generadas en el ciclo evaporativo anterior, lo que provoca una acumulación de los iones más solubles en las zonas más deprimidas del salar.

Los materiales sedimentarios generados en el sistema actualmente activo se disponen sobre otros de composición similar pero más antiguos, que se formaron en el Gran Lago Soledad (Bruggen, 1950), un sistema salino de grandes dimensiones cuya actividad como tal cesó al ser alcanzado por la erosión remontante del río Loa, momento a partir del cual se produjo su drenaje hacia el exterior de la cuenca. Estos depósitos previos constituyen la formación Soledad, descrita por Maksaeu y Marinovic (1980) y cuya gran extensión areal puede confundir al dar al salar actual una dimensión mayor de la que realmente tiene.

Desde el punto de vista geomorfológico, el salar de Llamará se sitúa en la zona distal de los grandes sistemas aluviales que, partiendo de la Precordillera Andina, se desarrollan sobre la Depresión Central y alcanzan la vertiente oriental de la Cordillera de la Costa. Debido al basculamiento general hacia el oeste que presenta la Depresión Central, su sector occidental constituye el nivel de base para los drenajes de la vertiente pacífica de los Andes, que provienen de las áreas elevadas tanto en forma de escorrentía superficial como de aguas subterráneas (y que en ningún caso llegan a alcanzar profundidades elevadas en su circulación subsuperficial). Todo ello provoca la aparición de cuerpos de agua de comportamiento más o menos efímero y que son sometidos a una fuerte evaporación, como ocurre en los Puquios de Huatacondo; en esta zona existen varias acumulaciones de agua libre con un área total aproximada de unos pocos cientos de km² y profundidad decimétrica, una de las cuales es objeto de este estudio. La máxima profundidad registrada en los desmuestres realizados sobre esta laguna fue de 20 cm en su sector central, disminuyendo gradualmente el espesor de la lámina de salmuera hacia la zona marginal.

Metodología

Criterios de desmuestra

Para caracterizar la evolución temporal del sistema salino seleccionado se ha diseñado un plan sistemático de desmuestra que incluye la recogida estacional de salmueras y fases sólidas en distintos puntos del salar. En este artículo se presentan los datos correspondientes a las campañas llevadas a cabo en los períodos veraniegos de 1993 y 1994. Los desmuestres se realizaron en el mes de diciembre, y todas las muestras pertenecientes a cada uno de los años fueron recogidas en un mismo día.

Tabla 1.—Datos composicionales de las salmueras superficiales del salar de Lllamará, recogidas a lo largo de dos campañas veraniegas de desmuestre (las muestras de 1993 aparecen como VL1, y las de 1994 como VL2). Las concentraciones están expresadas en mmoles/kg, y la densidad en g/cm³. En algunas muestras no se determinó el contenido en B, y aparecen señaladas como (—). También se incluyen los porcentajes de desbalance eléctrico calculados (% EBC, ver texto)

Muestra	T. ^a (° C)	Dens.	pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	B	Li ⁺	% EBC
VL1-1	29,2	1,160	7,70	14,60	55,50	3.916,00	65,40	3.110,00	3,99	539,40	6,80	3,27	-1,63
VL1-2	29,4	1,164	7,30	10,40	58,60	4.332,00	75,40	3.343,00	4,06	553,00	—	3,87	+2,13
VL1-5	28,1	1,168	7,60	17,90	62,50	4.193,00	71,50	3.353,00	4,70	572,50	6,07	3,62	-1,65
VL1-6	28,5	1,169	7,71	16,30	62,90	4.291,00	70,60	3.402,00	4,60	592,40	6,70	3,55	-1,49
VL1-8	27,8	1,170	7,68	10,30	63,50	4.519,00	78,00	3.513,00	4,65	596,00	—	3,98	+0,82
VL1-9	26,9	1,066	7,98	16,10	21,20	1.362,00	25,50	1.109,00	3,10	199,10	—	1,17	-3,16
VL1-10	27,1	1,042	8,09	22,70	16,40	843,10	15,80	687,40	2,60	131,90	1,72	0,78	-1,68
VL1-11	26,9	1,032	8,05	16,60	9,68	613,20	10,40	478,30	2,54	90,20	—	0,53	+2,30
VL1-12	26,7	1,026	8,30	18,80	10,00	594,90	10,60	465,40	2,54	102,70	1,41	0,52	-1,45
VL1-13	26,6	1,058	8,04	14,50	20,50	1.272,00	22,00	998,20	3,00	193,00	2,37	1,06	-1,61
VL1-14	27,1	1,162	7,33	20,90	61,00	4.312,00	104,10	3.417,00	4,60	595,40	—	3,56	-0,63
VL1-16	25,9	1,166	7,38	11,60	61,30	4.165,00	69,80	3.303,00	3,93	577,10	6,27	3,62	-1,74
VL1-17	26,9	1,162	7,33	10,90	60,60	4.120,00	69,00	3.294,00	3,78	585,90	6,28	3,55	-3,04
VL2-1	26,0	1,054	7,86	15,70	18,50	1.191,30	18,70	947,48	3,17	176,50	3,22	1,80	-1,81
VL2-2	26,0	1,104	7,80	17,20	35,40	2.570,70	43,80	2.106,60	3,97	318,67	6,75	2,44	-0,94
VL2-3	26,0	1,102	7,87	16,90	41,80	3.087,30	47,50	2.337,90	4,33	378,88	6,62	2,65	+4,87
VL2-4	27,0	1,130	7,86	15,00	47,30	3.215,90	52,30	2.593,60	4,59	401,18	7,72	3,08	-0,14
VL2-5	27,0	1,130	7,86	14,80	47,60	3.297,30	52,30	2.636,70	4,73	444,08	8,76	3,10	-1,48
VL2-6	28,0	1,034	7,95	18,40	12,10	775,00	13,40	623,64	2,50	116,04	2,17	0,88	-0,93
VL2-7	28,0	1,060	7,91	19,20	22,00	1.574,90	25,00	1.252,38	3,17	216,88	4,43	1,50	-0,32
VL2-8	28,0	1,036	8,22	21,90	12,60	816,10	13,00	644,40	3,06	124,85	2,92	0,88	+0,20
VL2-9	29,0	1,020	8,24	20,50	7,29	469,70	7,28	364,60	2,37	82,93	1,59	0,44	+0,03

En la primera campaña (verano de 1993; muestras VL1 de la tabla 1) se realizó un desmuestre detallado que puso en evidencia la variabilidad lateral de la composición química de las salmueras. Por todo ello se decidió seleccionar una serie de puntos que sirvieran de guía para las siguientes campañas; el esquema de distribución de estos puntos se presenta en la figura 2, donde se observa que la toma de muestras se ha llevado a cabo tanto en las zonas internas del sistema (puntos 6, 7 y 8) como en la periferia (puntos restantes). Esta numeración sirve para las muestras de 1994, que aparecen en la tabla 1 como VL2. Las salmueras fueron recogidas a una profundidad de 5 cm por debajo de la superficie libre de la laguna.

Por su parte, la recogida de muestras sólidas no se planificó con la intención de llevar a cabo un análisis sedimentológico detallado. Los escasos datos existentes sobre el sistema aconsejaron realizar, como primera aproximación, un estudio encaminado a describir la mineralogía de los depósitos asociados a la evolución de las salmueras, tanto los generados bajo lámina de agua como las costras y eflorescencias marginales. Las muestras de sales en contacto con las salmueras se tomaron durante la campaña de 1994 en los mismos puntos donde se recogieron las soluciones (muestras VL2 de la tabla 1). Para el análisis mineralógico se seleccionaron varias de ellas, procurando que fueran representativas de los diferentes sectores del salar: en la periferia, la correspondiente al punto 4; en una zona intermedia, en el punto 7; y, finalmente, en el punto 8 como representante de la zona más interna del sistema (ver la localización de los puntos en la fig. 2). Se recogieron además varias muestras de costra salina en puntos situados fuera de la zona cubierta por salmuera, que fueron igualmente analizadas.

Técnicas analíticas empleadas

De forma simultánea al desmuestre se procedió a la determinación *in situ* de pH, temperatura de campo y densidad; este último parámetro se verificó con posterioridad en el laboratorio, utilizando una balanza de precisión para ratificar la validez de las medidas determinadas en campo.

El análisis químico de las salmueras llevado a cabo en el laboratorio comprendió la determinación de la concentración de Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, Li⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻ y boratos. Los cationes fueron analizados por espectrometría de absorción atómica con un equipo Perkin Elmer 2380. La determinación de sulfatos se realizó por precipitación con BaCl₂, y se utilizaron técnicas volumétricas para el análisis de cloruros (método de Mohr) y boratos (técnica ácido-base).

La calidad de los resultados analíticos obtenidos se ha evaluado mediante el cálculo del error de balance de cargas (EBC, expresado en porcentaje) según la expresión siguiente (Ball y Nordstrom, 1991):

$$\%EBC = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (m_i \cdot z_i)_{\text{cationes}} - \sum_{i=1}^n (m_i \cdot z_i)_{\text{aniones}}}{\left(\sum_{i=1}^n (m_i \cdot z_i)_{\text{cationes}} + \sum_{i=1}^n (m_i \cdot z_i)_{\text{aniones}} \right) / 2} \right] \times 100$$

donde m_i denota la concentración de un ion determinado y z_i su carga, expresada en valor absoluto. Esta expresión nos da una idea global del error cometido en la rutina analítica, aunque estos cálculos de desbalance deben ser tomados en cuenta únicamente de manera orientativa, ya que errores de la misma naturaleza en la determinación de iones de signo contrario pueden compensarse y producir la sensación equivocada de haber obtenido unos resultados óptimos (Fritz, 1994).

Dado el elevado número de problemas que presenta el análisis de soluciones muy concentradas (derivados principalmente de las interferencias entre determinados solutos y de la necesidad de realizar diluciones que disminuyen la precisión de la determinación experimental), se suelen considerar aceptables las series de datos que presentan un error de balance de cargas menor del 15 % (Fritz, 1994). Como puede observarse en la tabla 1, los resultados obtenidos para las salmueras del salar de Lllamará no alcanzan en ningún momento un desbalance superior al ± 5 %, lo que indica *a priori* un tratamiento analítico muy aceptable para este tipo de soluciones.

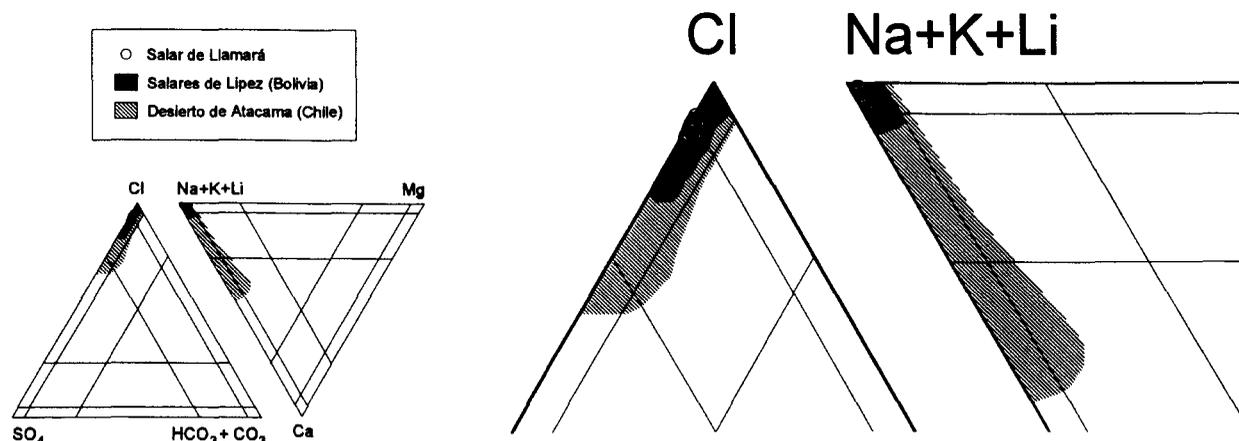


Fig. 3.—Representación de los datos de las salmueras del salar de Lllamará sobre los diagramas de proporciones iónicas de Eugster y Hardie (1978). Se muestra también la situación de las salmueras de otros salares de los Andes Centrales (ver explicación en el texto).

cen con la precisión suficiente las pautas de comportamiento del sistema carbonatado en soluciones de concentración muy elevada, circunstancia puesta de manifiesto en los escasos estudios experimentales llevados a cabo en estas condiciones tan especiales (ver p. ej.: Lazar *et al.*, 1983).

La utilización de la modelización geoquímica está significando un gran avance en el estudio de pautas de evolución en sistemas salinos (ver p. ej.: Weare, 1987, Garcés *et al.*, 1991, 1992; Sánchez Moral, 1994). En este artículo se avanza, a modo de comparación con el resto de metodologías empleadas, los primeros resultados obtenidos mediante la utilización del código PHRQPITZ (Plummer *et al.*, 1988); en un trabajo posterior se presentará un estudio detallado de la evolución de los principales parámetros fisicoquímicos de las salmueras a lo largo del proceso evaporativo.

Por último, para estimar de forma teórica la evolución de las salmueras en las etapas finales de un proceso de evaporación se ha utilizado el diagrama de Valyashko (modificado por Ordóñez, 1984), construido a partir de datos experimentales y aplicable únicamente en condiciones de 25° C, temperatura por otra parte muy similar a la de las soluciones aquí tratadas en el momento del desmuestre. Este tipo de representación teórica se ha aplicado al estudio de sistemas salinos similares al salar de Lllamará, y la comparación entre las predicciones del diagrama y las observaciones realizadas sobre los propios sistemas naturales ha ofrecido generalmente resultados óptimos (ver p. ej.: Ordóñez *et al.*, 1991; Rodríguez *et al.*, 1992).

Caracteres geoquímicos generales del salar de Lllamará

Los resultados de los análisis químicos realizados sobre las muestras de salmuera recogidas en el salar de Lllamará se presentan en la tabla 1, donde también se adjuntan las determinaciones de pH, temperatura y densidad de las soluciones, efectuadas en campo en el momento del desmuestre.

El listado de estos datos indica una elevada variabilidad en la concentración de las salmueras analizadas, aspecto que se puede observar por ejemplo en las amplias diferencias en la densidad de las muestras; este parámetro oscila para las VL1 entre

1,032 y 1,170 g/cm³, y para las VL2 entre 1,020 y 1,130 g/cm³. La distribución de las muestras VL2 sobre el esquema de la figura 2 permite comprobar que la densidad de las salmueras aumenta, como pauta general, desde el centro del sistema (VL2-6 y VL2-8, p. ej.) hacia la periferia (muestras VL2-4 y VL2-5). Este gradiente de concentración es elevado, pero en sistemas salinos similares se han registrado variaciones mucho más acusadas; por ejemplo, Risacher y Fritz (1991a) estudiaron un conjunto de acumulaciones superficiales de agua (de diámetro entre 1 y 10 m) presentes en la laguna Colorada, situada en la zona boliviana de Lipez, y observaron un aumento de aproximadamente 100 veces en la concentración de las salmueras sobre una distancia total de unos 250 m. La existencia de variaciones tan fuertes en la concentración se debe a que la escasa altura de la lámina de agua de las lagunas no permite un amortiguamiento del efecto de la evaporación, situación que sí tiene lugar en sistemas salinos de mayor profundidad. En el sistema que aquí se presenta, la menor profundidad en la zona periférica provoca que el efecto de la evaporación sea allí más acusado que en el sector central (Perthuisot, 1989), donde las salmueras superficiales se mezclan con las ligeramente menos concentradas que ocupan el fondo (y que no se ven expuestas directamente a la evaporación), retardando así el proceso de concentración de las soluciones. De esta manera, en un mismo desmuestre se pueden recoger salmueras representativas de estadios de evaporación muy diferentes pero pertenecientes a una misma pauta evolutiva, metodología utilizada frecuentemente en el estudio de sistemas salinos de este tipo (ver p. ej.: Risacher y Fritz, 1991a).

Los datos composicionales se han representado (fig. 3) sobre los diagramas triangulares de Eugster

y Hardie (1978), en los que se puede observar la escasa variación referente a las proporciones iónicas que existe entre todos ellos. Las salmueras son del tipo Na-Cl-(SO₄) a Na-Cl, y su gran homogeneidad contrasta con la mayor amplitud de los campos ocupados por los datos procedentes de los salares bolivianos de Lipez (Risacher y Fritz, 1991a) y de dos salares de la zona del Desierto de Atacama (concretamente los de Punta Negra y Hamburgo; Alpers y Whittemore, 1990), representados a modo de comparación sobre los mismos diagramas. De esta manera se puede comprobar que las salmueras de los salares de Lipez son del tipo Na-(Ca)-Cl-(SO₄) a Na-Cl, mientras las de los dos salares del Desierto de Atacama varían de Na-Ca-Cl-SO₄ a Na-Cl. El menor rango de variabilidad de las salmueras del salar de Llamará puede deberse a las características intrínsecas del sistema (dado que está emplazado en una zona geológica y geomorfológicamente diferente de las de los otros dos conjuntos de lagunas) más que al efecto de considerar únicamente las muestras recogidas en el período estival. Esta última posibilidad debe descartarse, ya que en la tabla 1 se puede observar el amplio rango de concentración que cubre el conjunto de muestras seleccionadas (p. ej., la concentración del elemento escogido más adelante como trazador del grado de evolución del proceso, el Cl⁻, oscila entre 364,6 y 3.513 mmoles/kg), lo que parece asegurar la representatividad del desmuestre sobre al menos gran parte del proceso de evaporación estudiado.

El análisis por difracción de rayos X sobre las muestras sólidas recogidas ha evidenciado la preponderancia del yeso como fase salina más abundante en los depósitos del salar; este mineral aparece como componente mayoritario en todas las muestras tomadas en contacto con la salmuera (lo que confirma las observaciones de campo), acompañado por cantidades muy pequeñas de halita. Por su parte, el análisis de las costras salinas ha revelado una composición muy similar, detectándose además de estas sales la presencia de otros sulfatos (principalmente bloedita, thenardita, mirabilita, glauberita, eugsterita, vanthoffita y hexahidrita), boratos (probertita y kernita) y nitratos (nitratina), todos ellos en proporciones mucho menos significativas aún que la halita. La composición estequiométrica de todas las fases salinas identificadas en los depósitos del salar se presenta en la tabla 2.

Esta mineralogía pone de manifiesto la existencia de una pauta evolutiva relativamente simple para los procesos de precipitación directa bajo lámina de agua, y otra considerablemente más compleja para aquéllos involucrados en la formación de costras eflorescentes. Estos últimos tendrían lugar en las etapas más avanzadas de la evolución del sistema

Tabla 2.—Composición estequiométrica de los principales minerales evaporíticos detectados por difracción de rayos X en las muestras del salar de Llamará.

Sulfatos		Cloruros	
Yeso	CaSO ₄ ·2H ₂ O	Halita	NaCl
Mirabilita	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O		
Thenardita	Na ₂ SO ₄		Boratos
Bloedita	Na ₂ Mg(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O	Probertita	NaCa[B ₃ O ₇ (OH) ₄]-3H ₂ O
Glauberita	Na ₂ Ca(SO ₄) ₂	Kernita	Na ₂ [B ₄ O ₆ (OH) ₂]-3H ₂ O
Eugsterita	Na ₄ Ca(SO ₄) ₃ ·2H ₂ O		
Vanthoffita	Na ₆ Mg(SO ₄) ₄		Nitratos
Hexahidrita	MgSO ₄ ·6H ₂ O	Nitratina	NaNO ₃

para las que no existe un registro de las soluciones correspondientes, y estarían ligados a procesos de bombeo evaporítico o por simple secado de la salmuera que empapa los depósitos tras la retracción de la lámina de agua.

Pauta evolutiva del sistema salino

Las soluciones que acceden al salar son sometidas a una fuerte evaporación a causa de las condiciones climáticas reinantes, llegando a alcanzar un grado de concentración muy elevado. Para poder observar la pauta evolutiva de las salmueras en el transcurso del proceso de concentración por evaporación hace falta una variable indicativa del grado de avance del mismo. Generalmente se suele seleccionar un elemento químico que no intervenga en ninguna reacción de precipitación, disolución o intercambio con otras fases sólidas (es decir, que tenga un comportamiento conservativo a la escala del proceso), y cuya concentración sea lo suficientemente elevada como para garantizar la fiabilidad de su determinación analítica. En nuestro caso hemos creído conveniente seleccionar el ion Cl⁻, ya que parece cumplir *a priori* las premisas exigidas y es además uno de los que se suele escoger para estimar el factor de concentración de las salmueras en estudios de este tipo (ver p. ej.: Eugster y Jones, 1979; Risacher y Fritz, 1991a; Gosselin *et al.*, 1994; Jones *et al.*, 1994).

La evolución del pH de las salmueras muestra una tendencia descendente a lo largo del proceso (ver fig. 4A), partiendo de valores ligeramente superiores a 8 y llegando prácticamente hasta 7 en las etapas más avanzadas que se han podido registrar. Esta circunstancia permite clasificar las soluciones salinas del salar de Llamará dentro del grupo de salmueras neutras (por contraposición a las de tipo alcalino, frecuentes en los salares bolivianos de Lipez; Risacher y Fritz, 1991a), siguiendo las pautas de evolución geoquímica establecidas por Har-

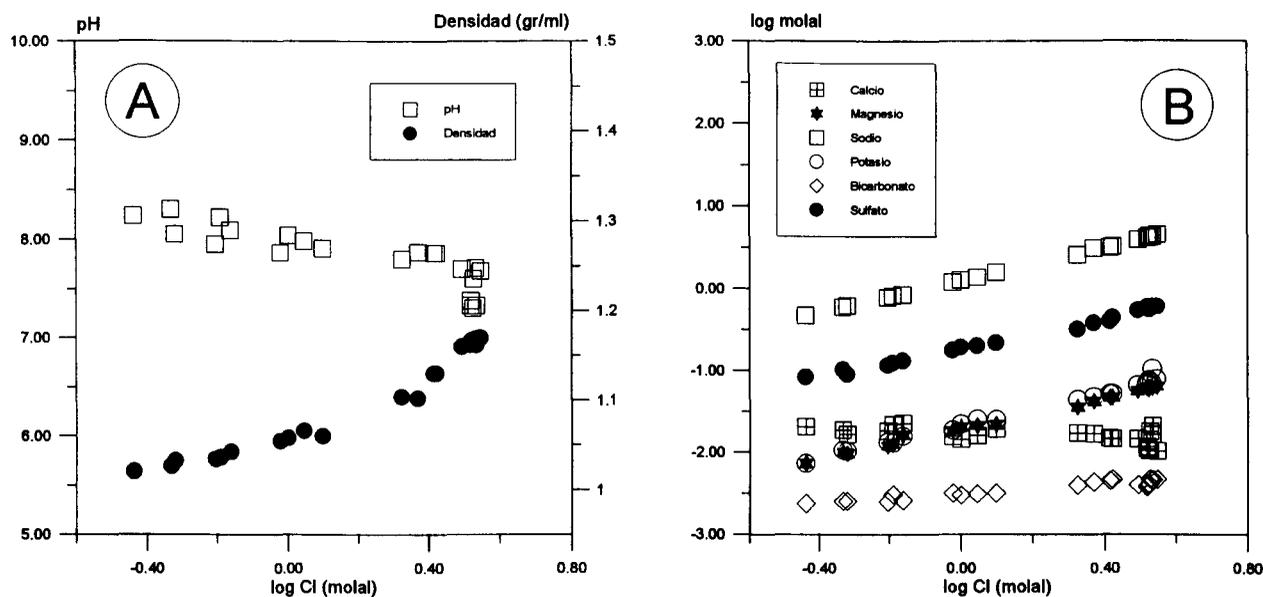


Fig. 4.—A: Evolución de pH y densidad de las salmueras del salar de Llamará, utilizando el contenido en Cl^- como trazador del grado de avance del proceso de evaporación. B: Evolución composicional de las salmueras, siguiendo el mismo criterio de representación que en la figura 4A.

die y Eugster (1970) para aguas diluidas sometidas a evaporación en cuencas cerradas. Por su parte, la densidad de las soluciones aumenta hasta llegar a alcanzar valores máximos de casi $1,2 \text{ g/cm}^3$.

En la figura 4B se presenta la evolución de los contenidos elementales conforme avanza el proceso evaporativo y aumenta la concentración de la salmuera, representada como ya se ha dicho por la proporción de Cl^- . En el gráfico se puede observar el comportamiento conservativo de los iones Na^+ , K^+ y Mg^{2+} . La concentración de SO_4^{2-} aumenta de forma simultánea a la del Cl^- , pero la pendiente de la recta que marcan los datos analíticos es ligeramente menor que en el caso de los elementos conservativos (este hecho se puede comprobar si se compara la pendiente del SO_4^{2-} con la del Na^+ , p. ej.). Por otra parte, las pautas evolutivas de HCO_3^- y Ca^{2+} son las que presentan un comportamiento marcadamente diferente al resto: la concentración de HCO_3^- aumenta en el sentido de avance del proceso pero con una pendiente muy baja, a la vez que se produce una disminución en el contenido de Ca^{2+} .

Las fases salinas que han debido intervenir a lo largo del proceso afectan a la pauta evolutiva de la concentración de Ca^{2+} , SO_4^{2-} y HCO_3^- en la salmuera. El análisis mineralógico de las muestras sólidas indica una abundante precipitación de yeso en el salar, lo que es coherente con las observaciones que acabamos de realizar sobre la evolución de

Ca^{2+} y SO_4^{2-} en solución. El comportamiento no conservativo del ion HCO_3^- debe explicarse por la precipitación de una fase carbonatada; ya que el único catión que parece estar implicado en un proceso de precipitación mineral es el Ca^{2+} , se puede aventurar que además del yeso debe estar formándose calcita o aragonito en el sistema, extremo éste que no puede ser testificado ya que los análisis de las muestras sólidas no han detectado la presencia de ninguna fase carbonatada.

El cálculo de índices de saturación realizado mediante el código PHRQPITZ para las salmueras analizadas (ver fig. 5) indica una situación clara de equilibrio para el yeso a lo largo de todo el intervalo estudiado. Por su parte, la calcita aparece ligeramente sobresaturada, circunstancia muy frecuente en soluciones salinas (ver p. ej.: Risacher y Fritz, 1991a; Jankowski y Jacobson, 1989) y que se asimila a una situación de equilibrio para este mineral, debido a los problemas metodológicos inherentes al estudio del comportamiento del sistema carbonatado en este tipo de medios. El resto de fases minerales salinas de interés para las que existen datos termodinámicos en el código empleado (prácticamente todas las detectadas en los análisis mineralógicos, excepto los nitratos y algún borato) se encuentran marcadamente subsaturadas. La que más se aproxima al equilibrio de todas ellas es la halita, pero incluso en las etapas más avanzadas del proceso queda relativamente lejos de alcanzar la saturación,

como se observa en la figura 5. Como se puede apreciar, los resultados de la modelización geoquímica son coherentes con la interpretación realizada sobre el diagrama de evolución composicional de las salmueras.

La bajísima proporción de calcita en los depósitos salinos generados en este tipo de sistemas se ha explicado comúnmente por la limitación que impone la escasa concentración de HCO_3^- en salmueras de tipo neutro (Hardie *et al.*, 1978; Perthuisot, 1989; Sonnenfeld, 1989) como las del salar de Llamará. Además, otros autores han puesto de manifiesto que la redisolución de la costra salina que se produce de forma cíclica en cada episodio de inundación del sistema influye de manera significativa en la escasa presencia de calcita en dichas costras; Mabbutt (1977) y Kendall (1984) ya indicaron que este proceso provoca una disolución selectiva rápida de las sales de mayor solubilidad frente a las más insolubles, quedando la presencia de estas últimas (principalmente los carbonatos de calcio y magnesio) restringida a la orla periférica del sistema y dando lugar a la formación en el sector más deprimido de una salmuera cuya composición está dominada por un número muy reducido de solutos (Hardie *et al.*, 1978). Este fenómeno favorece a su vez la formación de costras salinas de mineralogía bastante simple, y en las que frecuentemente no es posible detectar la presencia de carbonatos de calcio y/o magnesio (p. ej.: Ordóñez *et al.*, 1987, 1991). En nuestro caso, el desmuestre de sólidos sobre el salar de Llamará se restringió a la zona cubierta por salmuera y a las eflorencias periféricas más próximas a ella, lo que ha debido influir sin duda en la ausencia de fases carbonatadas en los depósitos salinos analizados.

La discusión acerca de la información que se puede extraer de la evolución composicional de las salmueras en relación con las fases minerales que precipitan a lo largo de la evaporación se puede completar abordando el problema desde otra perspectiva. En la figura 6 se ha representado la pauta evolutiva del contenido en Na^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} y HCO_3^- (con unas proporciones relativas iniciales que satisfacen la relación $\text{Na}^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{HCO}_3^-$) de una solución teórica que, sometida a evaporación, alcanza el equilibrio con calcita y posteriormente con yeso, manteniendo el equilibrio con el anterior mineral. El incremento en la concentración del HCO_3^- en el último tramo del gráfico (situación en principio contradictoria ya que es el ion menos abundante de los cuatro representados) es una consecuencia directa del descenso que experimenta el Ca^{2+} al alcanzarse el equilibrio con yeso y mantener de forma simultánea el que ya existía con calcita. Las variaciones en el comportamiento

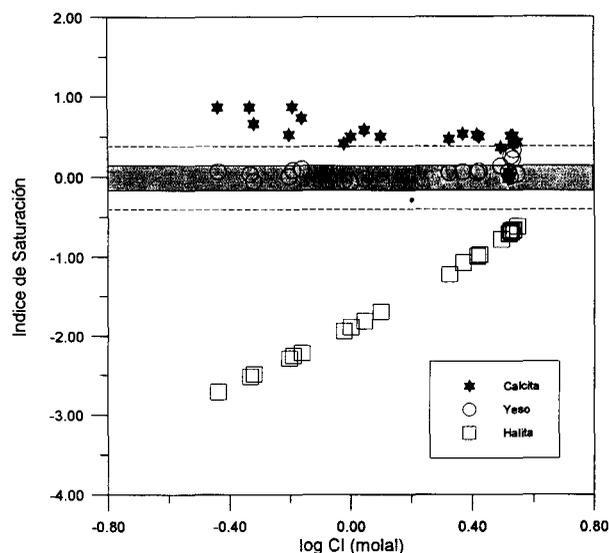


Fig. 5.—Índices de saturación (*IS*) de calcita, yeso y halita, calculados por el código de modelización geoquímica PHRQPITZ para las muestras de la tabla 1. Los rangos de incertidumbre en la determinación del equilibrio mineral alrededor del valor $IS = 0$ vienen delimitados por líneas discontinuas en el caso de la calcita, y por la zona sombreada para yeso y halita (ver Metodología).

de los iones representados obedecen a la *regla de la divisoria química*, y se puede comprobar que la pauta conjunta de la salmuera teórica tras alcanzar el equilibrio con calcita y yeso presenta una clara analogía con la situación observada en la evolución de las muestras del salar de Llamará (comparar la ventana no sombreada de la fig. 6 con el gráfico de la fig. 4B), lo que de nuevo parece confirmar la intervención de estas fases salinas en el proceso natural estudiado.

El resto de fases salinas detectadas en el análisis mineralógico de las muestras del salar se ha debido formar en etapas más avanzadas del proceso, ya que todas ellas son más solubles que el yeso. En la figura 7 se ha proyectado la composición de las soluciones salinas analizadas sobre el diagrama de Valyashko, y la situación del punto dentro del campo correspondiente a la halita indica que ésta será la primera fase que alcanzará el equilibrio (después de calcita y yeso) en etapas más avanzadas de la evaporación. Este hecho coincide plenamente con los resultados de la modelización geoquímica, que indicaban que este mineral se encontraba muy próximo a la saturación en las etapas más avanzadas del proceso. A partir de alcanzarse ese punto, el sistema progresará siguiendo las líneas de evolución del diagrama, alcanzando de manera sucesiva la saturación con thenardita, bloedita y epsomita, y llegando finalmente al punto eutéctico (que aparece en el gráfico como E) en el que concluiría su progresión teó-

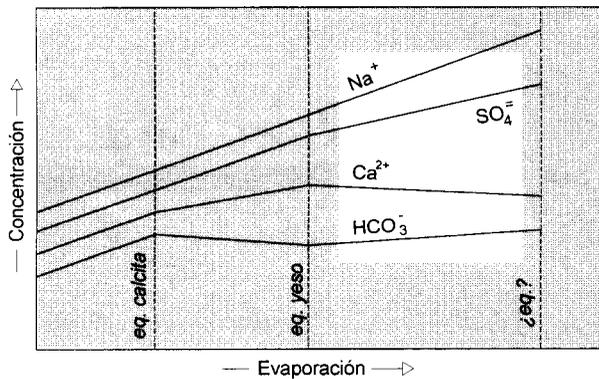


Fig. 6.—Evolución composicional teórica (siguiendo la regla de la divisoria química) de una salmuera con una proporción inicial $\text{Na}^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{HCO}_3^-$, que alcanza la saturación en calcita y posteriormente en yeso a lo largo del proceso de evaporación. La evolución del contenido en Na^+ como ejemplo de soluto que muestra un comportamiento conservativo a la escala del proceso simulado se ha representado a modo de comparación. Los ejes del gráfico no presentan escala, dado que es una construcción teórica y sólo son relevantes las proporciones iónicas relativas (ver explicación en el texto).

rica con la desecación total de la salmuera. La presencia (aunque escasa) de halita en los depósitos recogidos bajo lámina de agua contrasta con el estado de subsaturación calculado para esta fase salina en las salmueras, aunque puede deberse simplemente al proceso de secado de las muestras previo al análisis mineralógico. El resto de minerales que se acaban de citar han sido detectados a nivel de trazas en las muestras salinas analizadas (ver tabla 2; en lugar de epsomita se ha encontrado hexahidrita, fase mineral de idéntica composición estequiométrica pero con un grado de hidratación ligeramente menor), y junto a ellos se asocian indicios de otras fases típicas de los últimos estadios evolutivos de las salmueras: boratos, nitratos y sulfatos dobles de Na^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+} , con grado de hidratación variable. Todos estos minerales aparecen en etapas evolutivas muy avanzadas, por lo que su precipitación ha debido tener lugar al evaporarse por completo la salmuera que empapa las costras salinas que quedan aisladas del contacto con el cuerpo principal de agua del salar.

El proceso que se acaba de describir se produce en la periferia de las lagunas al retraerse la lámina de salmuera como consecuencia de la intensa evaporación. Este hecho suele ser frecuente en sistemas como el que nos ocupa (ver p. ej.: el estudio de Pueyo, 1978-1979), y es responsable de que fases minerales de solubilidad muy diferente y generadas en dos etapas evolutivas distintas aparezcan espacialmente asociadas en el registro salino (Perthuisot, 1989), distorsionando en cierta medida la clásica distribución concéntrica en función de la solubi-

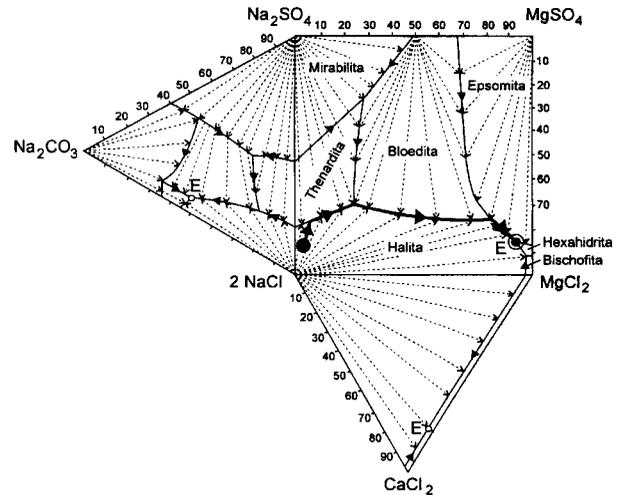


Fig. 7.—Estimación de la pauta evolutiva teórica de las salmueras del salar de Lllamará en las etapas avanzadas del proceso, mediante su representación sobre el diagrama de Valyashko (modificado por Ordóñez, 1984).

lidad mineral (*bull's eye pattern*; ver p. ej.: Sonnenfeld, 1989), y que se asocia a un proceso simple de precipitación secuencial bajo lámina de agua conforme aumenta la concentración de la salmuera por evaporación.

Comparación con los salares de Lipez (Bolivia)

La pauta evolutiva descrita para las salmueras del salar de Lllamará permite caracterizar algunas diferencias de interés respecto a los salares de Lipez, que son uno de los escasos sistemas salinos de este tipo cuya geoquímica ha sido objeto de un estudio detallado. La investigación allí realizada por Risacher y Fritz (1991a) puso de manifiesto el carácter Na-Cl de las salmueras de la laguna Colorada, ejemplo analizado en detalle por dichos autores. Según estos rasgos generales, su evolución debería ser muy similar a la del salar de Lllamará, pero las diferencias entre ambos sistemas salinos son evidentes: las salmueras de la laguna Colorada son de tipo alcalino, y los principales minerales salinos encontrados en ella son carbonatos cálcicos y esmectitas magnésicas, apareciendo mirabilita, thenardita y halita como eflorescencias.

Las grandes discrepancias que aparecen al comparar con las características del salar de Lllamará (fundamentalmente en relación con la abundancia de yeso y el carácter neutro de las salmueras) se pueden explicar fácilmente si se observa que la relación entre el contenido de Ca^{2+} y HCO_3^- de las

soluciones de partida está invertida, lo que provoca que su evolución bajo evaporación tenga lugar según pautas totalmente distintas a partir ya de las etapas iniciales. La proporción favorable al HCO_3^- en las salmueras de la laguna Colorada condiciona que la concentración de este ion continúe creciendo tras la precipitación de calcita, lo que lleva asociado un descenso del contenido en Ca^{2+} (limitándose así en gran medida la precipitación de yeso) y un ascenso del pH hasta valores entre 9 y 10. Por el contrario, la relación en las salmueras de partida del salar de Llamará es favorable al Ca^{2+} frente al HCO_3^- ; la pauta evolutiva tras la precipitación (escasa en esta ocasión) de calcita lleva asociado en este caso un incremento en Ca^{2+} que favorecerá la precipitación posterior de yeso, y un descenso del pH hasta valores próximos a 7, provocado por la disminución progresiva del contenido en HCO_3^- . La evolución de ambas salmueras según pautas distintas provoca además importantes variaciones en cuanto al Mg^{2+} . Este catión muestra en el caso de Llamará un comportamiento conservativo que se debe mantener en teoría hasta etapas de concentración muy elevada; por el contrario, en la laguna Colorada se ve afectado por la precipitación temprana de esmectitas magnésicas, lo que restringe su comportamiento conservativo a un intervalo inicial limitado del proceso.

Con este ejemplo se ilustran las marcadas diferencias geoquímicas que pueden existir entre medios salinos continentales emplazados en ambientes sedimentarios similares. De la misma manera se ha conseguido explicar el desarrollo de pautas evolutivas tan marcadamente distintas en sistemas de características generales *a priori* semejantes, mediante la combinación de herramientas de estudio como la *regla de la divisoria química*, la modelización geoquímica y el diagrama de Valyashko.

Conclusiones

Los datos procedentes de las campañas de desmuestre efectuadas en el salar de Llamará han permitido clasificar sus salmueras superficiales dentro del tipo neutro (según las pautas evolutivas de Hardie y Eugster, 1970) y, en función de su quimismo, como clorurado-sódicas. La pauta general a la que pertenecen estas salmueras predice la precipitación secuencial de calcita, yeso y finalmente halita, lo que coincide con las observaciones del medio natural: el yeso es el mineral salino más abundante en todos los depósitos del salar, y la halita es la fase más destacada (aunque en proporción muy inferior) de todas las que acompañan al sulfato cálcico en las costras salinas marginales analizadas.

Un tratamiento adecuado de los datos analíticos obtenidos en el desmuestre del salar nos ha permitido realizar la caracterización descriptiva inicial de los principales procesos que tienen lugar en el sistema salino durante el ciclo de verano. La representación del quimismo de las soluciones frente a una variable indicativa del grado de concentración de las salmueras (concretamente el contenido en Cl^-) ha posibilitado el establecimiento de unas hipótesis evolutivas del sistema. La evaporación de las soluciones diluidas que acceden al salar provoca la formación de salmueras de concentración progresivamente más elevada, y cuya evolución geoquímica se ve influida por la precipitación de calcita y yeso. Los cálculos de saturación indican que, a pesar del amplio rango de concentraciones abarcado, todas las salmueras muestreadas se encontraban ya en equilibrio con estos dos minerales, lo que coincide con el análisis de la evolución composicional de las soluciones realizado mediante la *regla de la divisoria química*. Esta última metodología permite además explicar su tipología neutra, lo que contrasta con la existencia de otros sistemas salinos de características hidroquímicas aparentemente similares pero de pH alcalino como los salares de Lipez.

La evolución teórica del sistema en etapas de concentración aún mayor a la máxima registrada en el desmuestre se ha estimado a partir del diagrama de Valyashko, cuyas predicciones se han visto confirmadas por las determinaciones mineralógicas realizadas sobre las muestras salinas. El primer mineral que deberá precipitar después de calcita y yeso es la halita, fase que, según los cálculos de saturación, se encuentra más próxima a la saturación en el momento de mayor concentración registrada de las salmueras. En conjunto, las fases minerales de solubilidad más elevada que el yeso precipitan cuando tiene lugar la desecación total de la salmuera que empapa las sales que quedan separadas de la lámina de agua, situación que ocurre al producirse la retracción de esta última en la periferia del sistema a causa de la fuerte evaporación. La génesis de estos minerales no está asociada, en este caso, a un proceso evolutivo de precipitación secuencial bajo lámina de salmuera, al menos para el intervalo evolutivo abarcado en el muestreo.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha realizado dentro del Proyecto 1940948/94, financiado por FONDECYT. P. L. López ha participado como becario de investigación del Ministerio de Educación y Ciencia (Programa FPU). Queremos agradecer las sugerencias realizadas por el revisor anónimo, que han contribuido a mejorar la presentación de este artículo.

Referencias

- Al-Droubi, A., Fritz, B., Gac, J. Y., y Tardy, Y. (1980). Generalized residual alkalinity concept. Application to prediction of the chemical evolution of natural waters by evaporation. *Amer. J. Sci.*, 280: 560-572.
- Alonso, R. (1991). Evaporitas neógenas de los Andes Centrales. En: J. J. Pueyo (ed.), *Génesis de formaciones evaporíticas: Modelos andinos e ibéricos*, Univ. Barcelona, 267-329.
- Alpers, C. N., y Whittemore, D. O. (1990). Hydrogeochemistry and stable isotopes of ground and surface waters from two adjacent closed basins, Atacama Desert, northern Chile. *Applied Geochem.*, 5: 719-734.
- 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 de los efectos del reequilibrio mirabilita-solución con la temperatura en un sistema natural. *Estudios Geol.*, 51: 243-257.
- Ball, J. W., y Nordstrom, D. K. (1991). *User's manual for WATEQ4F with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters*, US Geological Survey, Open File Report, 91-183.
- Bruggen, J. (1950). *Fundamentos de Geología de Chile*, Instituto Geográfico Militar, Santiago (Chile), 374 págs.
- Bryant, R. G., Sellwood, B. W., Millington, A. C., y Drake, N. A. (1994). Marine-like potash evaporite formation on a continental playa: case study from Chott el Djerid, southern Tunisia. *Sediment. Geol.*, 90: 269-291.
- Chong, G. (1984). Die Salare in Nordchile - Geologie, Struktur und Geochemie. *Geotektonische Forschungen*, 67: 1-146.
- Chong, G. (1988). The cenozoic saline deposits of the Chilean Andes between 18° 00' and 27° 00' south latitude. En: H. Bahlburg, C. Breitzkreuz y P. Giese (eds.), *The Southern Central Andes. Lecture Notes in Earth Sciences*, 17: 137-151.
- Chong, G. (1991). Geología de los Yacimientos de Nitratos de Chile. Antecedentes para establecer una teoría sobre su génesis. En: J. J. Pueyo (ed.), *Génesis de formaciones evaporíticas: Modelos andinos e ibéricos*, Univ. Barcelona, 377-417.
- Dickson, A. G. (1984). pH scales and proton-transfer reactions in saline media such as sea water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48: 2299-2308.
- Drever, J. I. (1988). *The geochemistry of natural waters*, 2.^a ed. revisada, Prentice-Hall, New Jersey (USA), 437 págs.
- Eugster, H. P., y Hardie, L. A. (1978). Saline Lakes. En: A. Lerman (ed.), *Physics and chemistry of lakes*, 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.
- Fritz, S. J. (1994). A Survey of Charge-Balance Errors on Published Analyses of Potable Ground and Surface Waters. *Ground Water*, 32: 539-546.
- 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.
- Gosselin, D. C., Sibray, S., y Ayers, J. (1994). Geochemistry of K-rich alkaline lakes, Western Sandhills, Nebraska, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 1403-1418.
- Grosjean, M. (1994). Paleohydrology of the Laguna Lejía (north Chilean Altiplano) and climatic implications for late-glacial times. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.*, 109: 89-100.
- Hardie, L. A., y Eugster, H. P. (1970). The evolution of closed-basin brines. *Mineral. Soc. Amer. Spec. Paper*, 3: 273-290.
- Hardie, L. A., Smoot, J. P., y Eugster, H. P. (1978). Saline lakes and their deposits: A sedimentological approach. En: A. Matter y M. E. Tucker (eds.), *Modern and Ancient Lake Sediments. Spec. Publ. Int. Ass. Sediment.*, 2: 7-41.
- 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: 723-751.
- 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.
- Herczeg, A. L., y Lyons, W. B. (1991). A chemical model for the evolution of Australian sodium chloride lake brines. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.*, 84: 43-53.
- Igarzábal, A. (1991). Evaporitas cuaternarias de la Puna Argentina. En: J. J. Pueyo (ed.), *Génesis de formaciones evaporíticas: Modelos andinos e ibéricos*, Univ. Barcelona, 333-374.
- Jankowski, J., y Jacobson, G. (1989). Hydrochemical evolution of regional groundwaters to playa brines in central Australia. *J. Hydrol.*, 108: 123-173.
- Jones, B. F., Hanor, J. S., y Evans, W. R. (1994). Sources of dissolved salts in the central Murray Basin, Australia. *Chem. Geol.*, 111: 135-154.
- Kendall, A. C. (1984). Evaporites. En: R. G. Walker (ed.), *Facies Models*, Geoscience Canada, Reprint Series n.º 1, Toronto, Ontario (Canadá).
- Lazar, B., Starinsky, A., Katz, A., Sass, E., y Ben-Yaakov, S. (1983). The carbonate system in hypersaline solutions: Alkalinity and CaCO₃ solubility of evaporated seawater. *Limnol. Oceanogr.*, 28: 978-986.
- Mabbutt, J. A. (1977). *Desert Landforms*, MIT Press, Cambridge-Massachusetts, 340 págs.
- Maksaev, V., y Marinovic, N. (1980). Cuadrángulos cerros de la Mica, Quillagua, Cerro Posada y Oficina Prosperidad. Región de Antofagasta. *Carta Geológica de Chile*, Instituto de Investigaciones Geológicas, Santiago (Chile), 60 págs., 45-48.
- Ordóñez, S. (1984). Las salmueras. *Inv. Ciencia*, 88: 18-28.
- Ordóñez, S., García del Cura, M. A., Mingarro, F., y López de Azcona, M. C. (1987). Mineralogénesis de sales sulfatadas-cloruradas magnésicas en la laguna de Alcahozo (La Mancha-Ciudad Real). *Bol. Soc. Esp. Miner.*, 10: 219-229.

- Ordóñez, S., Sánchez Moral, S., y García del Cura, M. A. (1991). Modelización y sedimentoquímica de una laguna tipo playa (Cl^- - SO_4^{2-} - Mg^{2+} - Na^+): La Laguna Grande de Quero (Toledo). *Estudios Geol.*, 47: 207-219.
- Perthuisot, J. P. (1989). Recent Evaporites. En: P. Sonnenfeld y J. P. Perthuisot, Brines and Evaporites, *Short Course in Geology*, American Geophysical Union, 3: 65-126.
- 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, Water-Resources Investigations Report 88-4153, US Geological Survey.
- Pueyo, J. J. (1978-1979). 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.
- Risacher, F. (1992). Géochimie des lacs salés et croûtes de sel de l'Altiplano Bolivien. *Sci. Géol. Bull.*, 45: 135-214.
- Risacher, F., y Fritz, B. (1991a). Geochemistry of Bolivian salars, Lipez, southern Altiplano: Origin of solutes and brine evolution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55: 687-705.
- Risacher, F., y Fritz, B. (1991b). Quaternary geochemical evolution of the salars of Uyuni and Coipasa, Central Altiplano, Bolivia. *Chem. Geol.*, 90: 211-231.
- Rodríguez, J., Fort, R., y Bustillo, M. (1992). Evolución geoquímica de la salmuera de la laguna de Alcahozo, Pedro Muñoz (Ciudad Real). *Bol. Geol. Min.*, 103: 155-171.
- Sáez, A. (ed.) (1995). Cenozoic and Quaternary lacustrine systems in northern Chile (Central Andes, Arc and Fore-Arc). Excursion Guidebook. *Recent and Ancient Lacustrine Systems in Convergent Margins. GLO-PALS-IAS Meeting*, Antofagasta (Chile), noviembre.
- 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 (inérita), Univ. Complutense de Madrid, 391 págs.
- Sonnenfeld, P. (1989). Genesis of Evaporites. En: P. Sonnenfeld y J. P. Perthuisot, Brines and Evaporites, *Short Course in Geology*, American Geophysical Union, 3: 1-64.
- Weare, J. H. (1987). Models of mineral solubility in concentrated brines with application to field observations. En: I. S. E. Carmichael y H. P. Eugster (eds.), Thermodynamic Modeling of Geochemical Materials: Minerals, Fluids and Melts, *Reviews in Mineralogy*, 17: 143-176.

Recibido el 28 de diciembre de 1995

Aceptado el 29 de abril de 1996