

EVOLUCION GEOQUIMICA DE LAS SALMUERAS DE LAS LAGUNAS DE MONEGROS (ZARAGOZA, ESPAÑA) Y ANALISIS DEL EQUILIBRIO DE LA HALITA

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

RESUMEN

El análisis estadístico de los datos geoquímicos de concentración en una serie de muestras recogidas durante un período superior a un año en la laguna de La Playa en Los Monegros (Zaragoza), ha mostrado discontinuidades representativas de la falta de demuestre en la serie evaporativa. Sin embargo, el análisis de tendencias mediante suavizados polinómicos permite reconocer la evolución de las concentraciones y a partir de ellas comprobar la regla de la divisoria química (o de las T) al producirse la separación de fases sólidas.

El estudio de modelización fisicoquímica por la aplicación de los códigos WATEQ4F y SOLMINEQ.88 para el análisis de la evolución de las actividades de Na^+ y Cl^- y el grado de saturación en halita, muestra claramente las diferencias de valores en función del método de cálculo de los coeficientes de actividad. El resultado final es que para estas salmueras, de muy elevadas FI, solamente la utilización de la formulación de Pitzer (en la opción de SOLMINEQ.88 sin especies neutras) proporciona una adecuada aproximación a la realidad, si bien la utilización de Debye-Hückel ampliada en D presenta, en este caso concreto, una resolución no excesivamente deficiente.

Palabras clave: *Salmueras, lagunas, Monegros, evaporación, suavizado polinomial, modelización geoquímica, halita, Índice de saturación, actividad.*

ABSTRACT

Statistical analysis of geochemical data for brines from La Playa lake (Los Monegros, Zaragoza) has shown the existence of sampling-gaps during the whole evaporation process. But trends analysis with polinomial smoothing allow to recognize brine concentration paths and to verify the chemical divide concept.

Physicochemical modelling with WATEQ4F and SOLMINEQ.88 for a_{Na^+} , a_{Cl^-} and halite saturation index determination shows the discrepancies among different approaches for activity coefficients calculations. The final conclusion is that only Pitzer formulation is adequate for this high ionic force waters, but in this case, D extended Debye-Hückel equation is not excessively defficient.

Key words: *Brines, playa-lake, Monegros, evaporation, polinomial smoothing, geochemical modelling, halite, Saturation Index, activity.*

Introducción y objetivos

Algunos fenómenos naturales como disolución, concentración de especies por evaporación, precipitación de sales, etc., pueden ser evaluados a través de las conductas termodinámicas que rigen la espe-

ciación de solutos y las relaciones entre fases sólidas y disolución. El estudio de sistemas acuosos complejos mediante la metodología clásica es difícil de abordar a no ser mediante drásticas simplificaciones, pero los avances y accesibilidad de técnicas informáticas permiten (aunque también la serie de supuestos con-

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

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

Tabla 1.—Análisis químicos en meq/l de las muestras, ordenadas según valores crecientes de concentración de Cl.

Muestra	N.º Ord.	pH	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ⁼	SO ₄ ⁼	Cl	Na	K	Ca	Mg	TED
M27	1	8,2	2,377	0,7333	218,75	762,332	836,414	15,4731	18,46307	142,681	59.470
M8	2	—	3	0,5	370,833	899,681	970,597	29,2839	41,91617	178,454	76.170
M9	3	—	3	—	370,833	1.077,925	1.109,13	36,445	34,18164	249,589	86.665
M11	4	6,75	9	—	273,958	1.099,924	940,803	34,1432	28,44311	341,283	79.835
M3	5	—	2,4918	—	329,167	1.162,253	1.109,13	37,8517	30,18962	276,727	87.960
M12	6	7,13	2	—	172,917	1.249,683	1.127,833	24,0409	27,44511	252,878	83.105
M20	7	8,3	2,5573	1,7	273,958	1.325,549	1.102,605	38,2353	48,40319	411,184	92.965
M6	8	—	4	—	808,333	1.349,804	1.608,238	39,3862	36,67665	411,184	130.910
M13	9	7,05	3	—	273,958	1.649,886	1.522,335	37,7238	26,44711	345,395	112.855
M28	10	8,2	3,2786	2	360,417	1.697,831	1.674,568	38,7468	18,46307	444,079	123.285
M17	11	7,45	5,4918	1	712,5	1.700,651	1.696,316	41,1765	25,9481	516,036	141.905
M4	12	—	3,4918	—	477,083	1.749,443	1.636,075	57,0332	31,93613	434,211	130.695
M15	13	7,2	4,4918	—	383,333	1.850,128	1.718,064	48,3376	38,67265	435,855	131.465
M10	14	—	1,2459	1	390,625	2.024,988	1.815,928	57,289	37,67465	524,26	141.670
M5	15	—	3	—	377,083	2.099,444	1.802,444	65,2174	38,17365	503,289	143.415
M18	16	7,71	4	4	1.041,667	2.574,386	2.674,96	57,6726	29,94012	662,007	213.685
M25	17	8	4,5082	3	1.420,833	2.624,447	3.265,191	62,1483	10,72854	626,112	246.620
M14	18	7,6	7,4918	4	721,875	2.674,507	2.446,61	84,399	21,95609	830,592	199.570
M19	19	7,72	4	4	670,833	3.215,162	3.077,291	56,9054	26,94611	682,566	228.015
M16	20	7,24	3	—	275	3.271,568	2.979,427	59,2072	42,66467	448,191	206.320
M26	21	7,6	5	1	738,542	3.349,409	2.928,102	93,0946	9,23154	972,862	237.185
M23	22	7,6	6,9672	—	781,25	3.595,905	3.142,534	103,5806	18,96208	962,171	253.380
M1	23	—	—	—	1.847,604	4.507,432	5.105,911	173,6573	4,24152	1.383,224	389.590
M2	24	—	—	—	1.976,771	4.617,988	5.245,966	185,5499	4,74052	1.377,467	403.335
M24	25	7,25	18,0327	—	1.761,458	4.649,011	4.045,061	182,2251	7,48503	1.850,329	372.165
M7	26	—	10	—	1.801,042	4.653,524	4.103,78	205,243	5,23952	1.803,454	375.860
M21	27	7,2	15,9836	—	1.700	4.736,441	3.903,701	222,89	4,49102	2.076,48	373.345
M22	28	7,2	4,14754	—	1.862,5	4.886,482	3.131,66	428,3887	5,98802	3.351,151	392.280

dicionantes de partida supongan simplificaciones) un análisis más preciso de la evolución y comportamiento de los sistemas naturales, que actualmente son estudiados mediante modelos geoquímicos y/o modelos fisicoquímicos y termodinámicos.

Sin embargo, aun utilizando estos métodos de modelización se encuentran limitaciones de variados tipos, siendo uno de los más conocidos el derivado de la dificultad de aproximar a la realidad los valores de los coeficientes de actividad de las especies disueltas.

Tratando de evaluar siquiera de forma aproximada la adecuación de las distintas formas de cálculo de los coeficientes de actividad y dentro de un contexto de investigación más amplio relacionado con este último aspecto, se optó por un estudio inicial del comportamiento de unas salmueras que, aun poseyendo elevadas fuerzas iónicas, correspondieran a sistemas relativamente sencillos en cuanto a composición química. Para ello y a falta de datos propios, en una fase inicial y con el permiso de los autores, se decidió efectuar el estudio de un sistema ya conocido en sus características como es el de las salmueras de la laguna de La Playa de Sástago en la provincia de Zaragoza, a partir de los datos de composición química

realizados por Pueyo (1978-1979, 1980) y Pueyo e Inglés (1986) y que nos han sido proporcionados personalmente por el doctor Pueyo. De acuerdo con estos autores, las salmueras son del tipo cloruro-sulfatada-sódica-magnésica y los valores de concentraciones de una serie de muestras tomadas en distintos momentos, son los expuestos en la tabla 1. Según observaciones de campo y de laboratorio de los autores anteriormente citados y las nuestras propias, los minerales que se encuentran precipitados en los fondos de las lagunas desecadas son sulfatos (yeso, thenardita, mirabilita y bloedita), además de cloruros (halita) con carbonatos subordinados (aragonito, calcita). También existen aportes externos esporádicos que permiten la coexistencia de minerales detríticos con los evaporíticos. Los sedimentos permanentes en los fondos están compuestos de yeso, carbonatos, arcilla y cuarzo, siendo el yeso el único mineral evaporítico que se conserva permanentemente. Dentro del material de origen detrítico, la fracción carbonatada está compuesta por calcita, dolomita y magnesita.

Como objetivo fundamental del trabajo se adoptó la idea de comparar los resultados obtenidos mediante la aplicación de distintos códigos y con formula-

ciones diferentes de cálculo de coeficientes de actividad, teniendo en cuenta que la respuesta del sistema propuesto a un proceso de evaporación ya es conocido (ver Pueyo, 1978-1979, 1980; Pueyo e Inglés, 1986). Pero en el curso del estudio surgió un interesante aspecto en relación con la evolución de la composición química de la salmuera, que constituye la primera parte del trabajo.

Metodología

Los códigos utilizados en la modelización geoquímica han sido el WATEQ4F (Ball *et al.*, 1987) (tras la necesaria corrección de los valores de la constante de equilibrio para yeso y anhídrido según Garcés y Tena, 1991) y SOLMINEQ.88 (Kharaka *et al.*, 1988). La razón de elegir dos códigos de modelización se debe al hecho de que uno de los planteamientos básicos del análisis de interacción de las especies en disolución es el cálculo de los coeficientes de actividad, y mientras que el primero los determina mediante la ecuación de Debye-Hückel ampliada en *b* o de tipo WATEQ (ecuación 1), el otro, además de un procedimiento semejante al anterior utiliza la ecuación de Debye Hückel ampliada en *D* (ecuación 2) según propuesta de Helgeson (1969), permite el cálculo por medio de las ecuaciones de Pitzer. Esta diversificación permitirá discutir sobre la validez de los comportamientos supuestos para las especies en disoluciones de elevada concentración.

$$\log \gamma_i = - \frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba_i \sqrt{I}} + b_i I \quad (1)$$

$$\log \gamma_i = - \frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba_i \sqrt{I}} + DI \quad (2)$$

Es sabido que al ser la formulación para el cálculo de los coeficientes de actividad en el WATEQ4F y en una de las opciones de SOLMINEQ.88 la fórmula de Debye-Hückel ampliada, su validez queda restringida a rasgos de Fuerza Iónica inferiores a 1; la ampliación de este rango sólo se puede hacer en estos momentos con la utilización de la formulación propuesta por Pitzer, que es la otra posibilidad del SOLMINEQ.88. Sin embargo, dado que esta última teoría ha sido desarrollada exclusivamente para determinados elementos y sistemas muy concretos, los autores del SOLMINEQ.88 han optado por un sistema de cálculo mixto que utiliza Pitzer en los casos en que es conocido el valor y Debye-Hückel donde no se conocen. Aún cabe añadir que el SOLMINEQ.88, dentro de la opción de utilización de la opción de Pitzer, permite dos posibilidades: considerar la presencia de especies neutras con cálculo de sus correspondientes coeficientes de actividad, o aceptar, como es el caso de algunos de los códigos de modelización usuales, que estas especies presentan coeficientes de actividad de valor unidad sin posibilidad de variación.

La razón por la que se han utilizado los códigos especificados queda pues de manifiesto: aunque conscientes de la incorrección derivada de la aplicación de Debye-Hückel a rangos de FI excesivos, lo que se pretende es, precisamente, mostrar el grado de inadecuación por aproximación con la realidad; o en un sentido inverso, decidir sobre la corrección y/o utilidad de determinadas formulaciones en el caso concreto de un sistema conocido y relativamente simple.

Por otra parte, antes de comenzar el análisis fisicoquímico se efectuó un examen de los datos para evaluar su bondad. Esta tarea se abordó fundamentalmente mediante un estudio estadístico con el fin de testificar la información que puede proporcionar esta metodología y compararla con los resultados del tratamiento fisicoquímico, determinando su posible complementariedad. Esta técnica debía servir además como comprobante para la hipótesis de que el demuestre realizado podía hacerse corresponder con la serie de evaporación continuada. Debe tenerse en cuenta que estos

aspectos son normalmente obviados por previsible y sin embargo pueden ser causa directa de errores en la interpretación de las series de precipitación en sistemas naturales (p. ej., en el caso de que se pudieran formar fases metaestables o se produjeran disoluciones incongruentes en el lapso de tiempo falto de demuestre); y esto, admitiendo una composición homogénea de las aguas aportadas a los sistemas.

Las muestras de las salmueras proporcionadas por el doctor Pueyo corresponden todas a una misma acumulación de agua, concretamente a la Laguna de La Playa, la más persistente de todo el sistema endorreico de Los Monegros entre Bujaraloz y Sástago en la provincia de Zaragoza. Hay que hacer notar que el demuestre no se efectuó con el fin de efectuar una investigación del tipo de la aquí presentada (como puede comprenderse fácilmente ante la falta de datos de campo de algunas de las muestras) pero esto no es, en principio, un excesivo inconveniente para su utilización según nuestro propósito. La única limitación es que el análisis fisicoquímico deberá reducirse a las muestras que presenten datos suficientes, en tanto que el tratamiento estadístico, en cuanto que se refiere exclusivamente a variaciones de concentraciones, puede ser aplicado a todo el conjunto de datos.

Para decidir sobre la bondad o aproximación a la realidad de los resultados de los códigos y más aún teniendo en cuenta las notorias irregularidades que se obtienen del seguimiento de la evolución de las concentraciones en la salmuera de algunos elementos a partir de las muestras recolectadas y que se comentarán en el análisis estadístico, hemos decidido atender y presentar los resultados que se obtienen solamente para una de las fases precipitadas, la halita, que se forma en las últimas etapas de la evaporación. Por otra parte, el examen del comportamiento de la salmuera respecto al equilibrio de esta fase muestra subsaturación hasta las etapas más finales (Garcés *et al.*, 1991), hecho que no ocurre con otras fases como es el caso de los sulfatos de calcio y mucho menos con los carbonatos.

Para el tratamiento estadístico se ha utilizado el software STATGRAPHICS V.5 de STSC.

Evolución geoquímica de las salmueras

Puesto que las muestras han sido tomadas aleatoriamente a lo largo de un período de tiempo superior a un año, era de esperar que representaran suficientemente bien y sin excesivos saltos bruscos las condiciones de variabilidad de la salmuera desde los términos más diluidos hasta los más concentrados, con lo que la densidad irá aumentando progresivamente. Y siguiendo esta premisa, se han ordenado las muestras de acuerdo con un parámetro que denominamos TED y que de hecho no es más que el clásico TDS referido a los datos de concentración en meq/l de los parámetros que conocemos.

Si se efectúa una representación gráfica del valor del TED (o TDS calculado) respecto del número de orden correspondiente (fig. 1), se comprueba que existen saltos en la línea representativa que teóricamente debiera ser monótona creciente, especialmente entre las muestras de número de orden 15 a 16 y 22 a 23. Esto quiere decir que el demuestre no es lo suficientemente completo como para pretender representar exactamente la serie de evaporación, con lo que el seguimiento o estudio del desarrollo continuo del proceso no puede hacerse (aunque esto no impedirá analizar las tendencias generales).

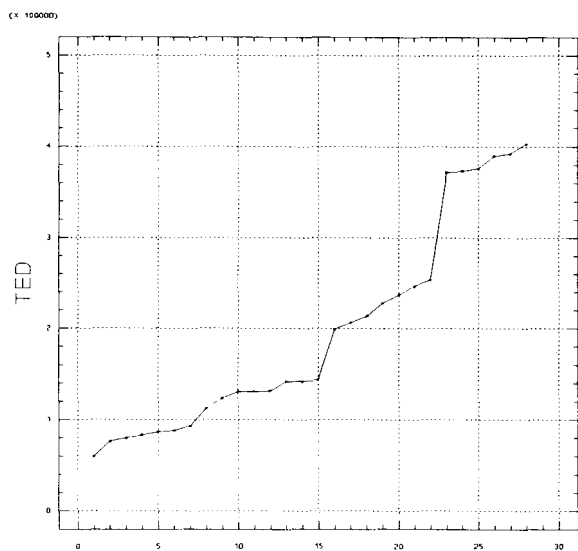


Fig. 1.—Evolución de la suma de concentraciones (TED) en función del número de orden de las muestras según valores crecientes de este parámetro. Obsérvense los marcados saltos entre las muestras 15 y 16 y especialmente entre 22 y 23, como consecuencia de falta de muestras en el seguimiento de la evolución de la evaporación.

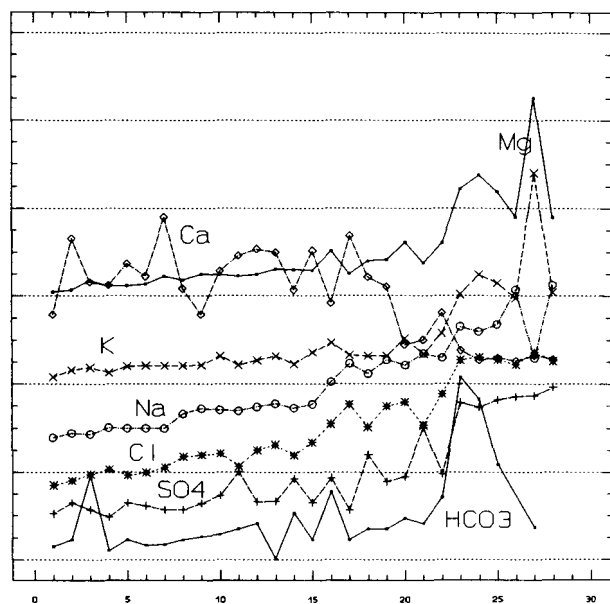


Fig. 2.—Evolución de las concentraciones en función de valores crecientes de TED. Se comprueba la irregularidad (aun fuera de los lapsos de desmuestre) de algunos elementos, en especial Ca, SO_4^{2-} , HCO_3^- y Mg. Puede advertirse asimismo la escasa relación entre las variaciones de concentraciones de los distintos elementos. Nota: Las gráficas han sido desplazadas en la vertical para mayor claridad del dibujo, y los valores representados han sido estandarizados (ver texto).

Al igual que con el TED, también debiera esperarse que las concentraciones de todos y cada uno de los parámetros fueran monótonas crecientes, en el caso de que la evolución del sistema se realizara en condiciones de sistema cerrado (sin separación de fases precipitadas), lo cual no se cumple en nuestro sistema. En efecto, en una representación de diagramas con TED en el eje de las X y cada uno de los parámetros en el eje de las Y (por necesidades de representación gráfica y ante el enorme rango distinto de valores de concentraciones, todos los parámetros han sido transformados mediante la aplicación $x' = (x - \text{media})/\text{desviación típica}$), se obtiene una gráfica como la expuesta en la figura 2. Atendiendo a esta figura, se comprueba que el hipotético aumento de las concentraciones está muy mal definido para HCO_3^- , SO_4^{2-} , Na, Cl y en especial Ca, y que no pueden achacarse exclusivamente a las interrupciones en las gráficas por falta de demuestras señaladas anteriormente.

Es claro que en el caso de que exista formación de una fase sólida, las concentraciones de los elementos directamente involucrados se modificarán de tal forma que se logre el mantenimiento de la constante de equilibrio, con lo que las líneas representativas del ascenso de concentraciones se verá modificada. Por otra parte, teniendo en cuenta tanto que el sistema es abierto como las condiciones temporales en que se ha realizado el demuestre, debe pensarse en los aportes de agua por la recepción de lluvia sobre la lámina de agua y, sobre todo, por las escorrentías, que también introducirán distorsiones en la supuesta continuidad de las gráficas.

Las aguas de escorrentía tendrán una menor cantidad de solutos que las presentes en la salmuera, a la cual aportarán elementos disueltos procedentes del entorno. Como la mineralogía de las formaciones litológicas circundantes está constituida fundamentalmente por calizas, yesos y minerales de la arcilla, los aportes serán fundamentalmente de carbono en todas sus formas disueltas, sulfato, calcio y quizá potasio o sodio, procedentes estos últimos del intercambio catiónico con las arcillas. La inexistencia de halita visible en el entorno permite asegurar que los aportes de Na y Cl serán muy escasos; solamente podría aventurarse la posibilidad de disolución de la halita que pudiera permanecer dispersa en los yesos, circunstancia que aunque pudiera admitirse no se ha podido comprobar en ninguna de las observaciones realizadas *in situ*. Por otra parte, la excelente correlación del TED con el Cl y Na y de estos dos entre sí, permite plantear la hipótesis de que el sistema funciona respecto de la halita prácticamente como cerrado (más adelante se volverá a incidir en este aspecto), con ciclicidad alternante entre la disolución (épocas de lluvias) y la precipitación (épocas de sequía).

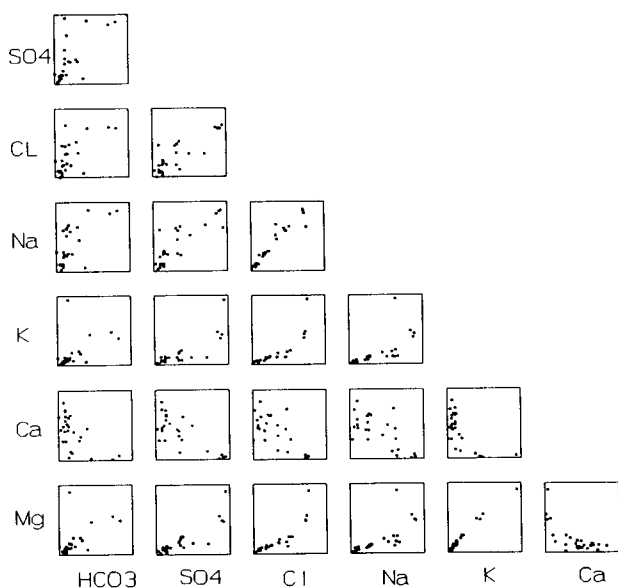


Fig. 3.—Diagrama representativo de las relaciones X/Y entre todos los elementos disueltos. Puede comprobarse la gran dispersión excepto para Cl/Na y Mg/K; en algunos casos (Cl/K y Cl/Mg) la relación es aceptable en los primeros términos, perdiéndose en las etapas más avanzadas de la evaporación. Como dato relevante puede señalarse la irregularidad (sobre lo esperado) de las relaciones del Ca con SO_4^{2-} , HCO_3^- .

Podemos por tanto considerar que tanto el Cl como el Na se comportan como elementos conservativos en el sistema, al menos hasta las fases más extremas de evaporación; y por ello, en adelante se atenderá a una ordenación de las muestras según las concentraciones crecientes del Cl (puesto que el Na podría tener alguna interacción con las arcillas a través del intercambio catiónico y porque además sabemos que en las últimas etapas de evaporación del sistema se forma sulfato sódico tanto en forma de thenardita como de mirabilita).

Las relaciones X/Y de las concentraciones de todos los elementos con los restantes puede verse en la figura 3, en la que se aprecia la muy escasa relación existente entre la mayoría. Determinados los coeficientes de correlación y las rectas de regresión entre los elementos que pueden formar los tipos de sales reconocidos en el sistema, se obtienen los valores presentados en la tabla 2, donde por otra parte sólo se han reflejado los de mejores valores (el resto presenta siempre coeficientes por debajo de 0.70). Una corrección posible de las deficiencias eliminando aquellas muestras que presentan mayores desviaciones induce a una mejora apreciable aunque no muy grande, pero permite señalar las repetidas «anomalías» de las muestras M-22, M-25, M-16 y M-27.

De los valores contenidos en esta tabla sorprende,

Tabla 2.—Coeficientes de correlación (r) y de la recta de regresión ($Y = a + bX$) para las mejores relaciones entre parámetros. La eliminación en cada caso de las muestras más extremas (M. Elim.) proporciona una ganancia en la correlación que, si bien no es muy significativa, permite mostrar la singularidad de algunas muestras.

Y	X	a	b	r	M. elim.
Cl		-189,61	0,38987	0,8730	
		-208,67	0,4009	0,9235	M25/M16
Na		-212,24	0,42469	0,8845	
		-205,95	0,42255	0,9385	M22/M16
SO ₄	K	296,25	5,6049	0,8169	
		48,241	8,8184	0,9345	M25/M22
Ca		1.681,3	-36,532	-0,8053	
		1.781,0	-38,346	-0,8642	M27/M28
Mg		231,49	0,70727	0,8403	
		72,469	0,85976	0,9409	M22/M1/M2/M25
Na		127,92	1,0113	0,9405	
		136,5	0,98262	0,9640	M22
K		1.387,7	12,801	0,8332	
		894,72	20,131	0,9276	M22
Cl		4.355,2	-75,318	-0,7414	
		4.629,9	-86,823	-0,8528	M27/M16
Mg		1.226,3	1,6323	0,8259	
		748,78	2.32228	0,9525	M22/M16
Na		40,650	-69,709	-0,7378	
	Ca	3.980,9	-65,701	-0,7636	M27/M2
K		-7,3999	0,12102	0,9864	
		34,822	-0,013307	-0,7171	
Ca	Mg	34,411	0,012965	-0,7560	M20/M25

al igual que puede deducirse de la observación de las relaciones gráficas expuestas en la figura 2, la muy escasa correlación existente entre elementos que, aparentemente y teniendo en cuenta los aportes posibles anteriormente señalados y las formas de extracción, debieran mantener a priori una estrecha relación. Tal es el caso, muy remarcado, del HCO_3^- y

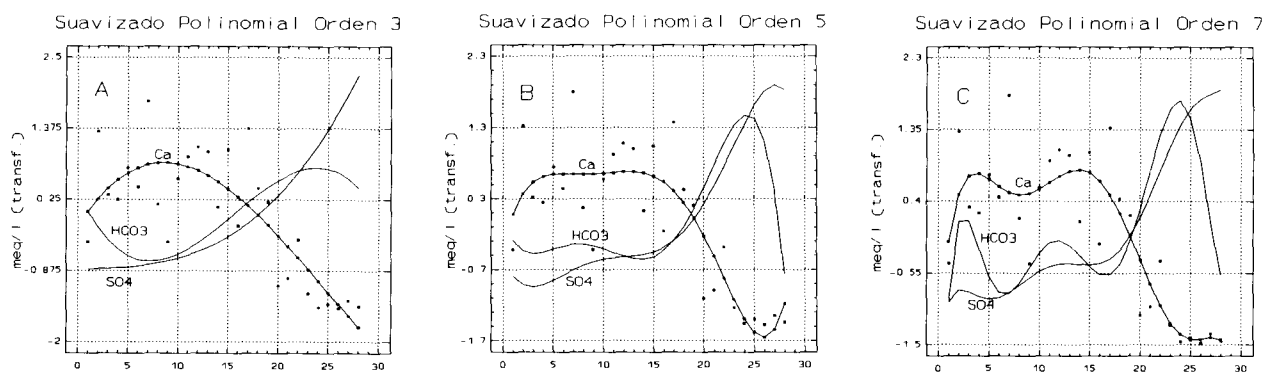


Fig. 4.—Suavizados polinómicos de tendencias de los datos de concentración de Ca, SO₄²⁻ y HCO₃⁻. La figura A corresponde a suavizado polinómico de orden 3, la B al de orden 5 y la C al de orden 7.

del SO₄²⁻ con el Ca, que debieran estar estrechamente regulados por la disolución/precipitación de carbonatos y yesos. Para analizar este comportamiento aparentemente anómalo, hemos efectuado un estudio de las evoluciones de concentraciones de cada uno de estos elementos.

La extremada variabilidad de las gráficas (consecuencia de la posible superposición de distintos fenómenos pero en especial del régimen de distribución de lluvias) y la ya señalada deficiencia de datos marcada en la figura 1, solamente permite efectuar un análisis de tendencias, para lo cual hemos efectuado un tratamiento de suavizado polinómico de datos según ordenes 3, 5 y 7, con lo que se obtienen las gráficas de las figuras 4A, B y C.

Hay que resaltar que existe una anómala disposición de algunas de las muestras en estas gráficas (en las que sólo están representadas las correspondientes a las concentraciones del calcio), siendo fácil asumir que los casos de exceso (por encima de las líneas de suavizado) pueden corresponder a los momentos de aportes de estos elementos por las lluvias (algunas de las cuales, dada la climatología de la zona, son torrenciales), si bien esto contradice el continuado aumento en la concentración del Cl. No encontramos una explicación generalizable para las muestras cuya anomalía es por defecto (algunas podrían deberse a efectos variados y localizados en el tiempo de difícil interpretación) si bien no son tan remarcadas como las anteriores. Por otra parte, salvo para la muestra M-16, ninguna de las anomalías se repite coincidentemente para los tres parámetros.

En todas las gráficas de la figura 4 se aprecia la persistencia de las discrepancias reiteradamente citadas para las relaciones de evolución entre los tres elementos Ca, HCO₃⁻, SO₄²⁻, para lo cual es preciso dar una explicación plausible atendiendo a los procesos que deben producirse en la salina.

Para las gráficas del SO₄²⁻ se observa que esta especie presenta un comportamiento cuya tendencia general es hacia un aumento progresivamente creciente, muy remarcado en la figura 4A, aunque para mayores grados del polinomio de ajuste adquiere un aspecto más sinusoidal en las etapas inicial y media. El HCO₃⁻ manifiesta una mayor irregularidad, con un descenso inicial hasta la muestra de número de orden 7, a partir de la cual la línea toma una forma sinusoidal amplia con tónica general creciente casi constante salvo en las muestras finales (25 a 28), que presentan un brusco descenso. El Ca, a diferencia de los dos anteriores y tras un ascenso inicial (hasta la muestra 4), presenta un tramo central (muestras 5 a 14) de valores prácticamente constantes seguido de una tendencia en progresiva disminución, excepto para las muestras finales (26 a 28).

Atendiendo a los IS de los minerales que precipitan en la laguna (Garcés *et al.*, 1991), se comprueba que la calcita muestra subsaturación en las muestras M-11, M-12 y M-13, cuya ubicación en la gráfica sería las de número de orden 4, 6 y 9, y puede estimarse que las intercaladas entre éstas se encuentran al menos en el mismo orden de subsaturación y por tanto no será posible la eliminación del HCO₃⁻ y del Ca, que aumentarán sus concentraciones en la solución; a partir del momento en que se alcance la saturación, la previsible formación de carbonatos dará lugar a una estabilización o ajuste de concentraciones para mantener constante el PAI. Respecto del yeso ocurre lo mismo, pero con grado de subsaturación mucho mayor (en los resultados proporcionados por WATEQ4F llega al extremo de presentar sobresaturación exclusivamente en las tres muestras finales (Garcés *et al.*, 1991; Garcés y Tena, 1991). De esto se deduce que el incremento de las concentraciones de los tres elementos debe ser lineal con la evaporación, hasta que se alcance la saturación en la primera fase

mineral, es decir, en la calcita, pero que posteriormente esta tendencia se verá perturbada por su integración en los minerales precipitados y por tanto habrá extracción de la solución.

Las variaciones de concentración de los elementos en una salmuera cuando está precipitando una fase sólida responde a la conocida «regla de la divisoria química o de las T». En el caso que nos ocupa, como punto de partida nos encontramos con soluciones en las que $\text{SO}_4^{2-} \gg \text{Ca} > \text{HCO}_3^-$, y de acuerdo con la citada regla, como resultado de la precipitación de la primera fase sólida, la calcita, obtendremos en la disolución una reducción de concentración para el HCO_3^- (o como máximo un mantenimiento si el sistema es abierto y el intercambio con la atmósfera muy rápido, lo que puede influir en el comportamiento más irregular tal como se muestra en las gráficas de evolución de este elemento; figs. 4A, B y C) y un aumento en la del Ca. Esta situación se mantendrá hasta que comience la precipitación del yeso, momento en que se establecerá una competencia por el calcio entre los dos aniones. De cualquier forma, dada la superior concentración del SO_4^{2-} sobre cualquiera de las otras especies disueltas, el resultado será un aumento progresivo de este anión conforme progrese la precipitación del yeso, en tanto que por el contrario tendremos una continua disminución del Ca. Más difícil es decidir el comportamiento del HCO_3^- a partir del momento de la formación del yeso, pues se establecerá una competencia con el SO_4^{2-} y además dependerá en gran medida de cuáles sean las concentraciones relativas con las que se alcanza el momento de la saturación conjunta de calcita y yeso y la proporción de extracción de Ca en la formación de este último; según sean estas circunstancias, incluso pudiera aumentar su concentración. Naturalmente, en las etapas más finales se llega al agotamiento de la salmuera en este elemento, lo que se traduce en una caída generalizada.

Saturación en halita

Como hemos indicado anteriormente, la correlación entre el Cl y el Na es muy buena en todo el rango de las muestras analizadas, manteniéndose una proporción muy próxima a 1:1 (véase la tabla 2), aunque existe una concentración de partida para el Cl mayor que para el Na, como muestra la ordenada en el origen de la recta de correlación (127.92). Esto quiere decir que la adición al sistema se realiza constantemente en forma de halita y que la extracción por formación de fases mineralógicas diferentes a ésta es prácticamente nula (se mantiene monótonamente creciente en todo el rango de evaporación). Esta situación es comprobable en el campo, pues el

Cl no presenta ningún tipo de sumidero apreciable (salvo quizá mínimas proporciones que pudieran quedar incluidas en las redes de los minerales de la arcilla neoformados) hasta que se alcanza la precipitación masiva de halita. Con el Na prácticamente sucede lo mismo, pues aunque se ha comprobado la formación de thenardita y mirabilita, su proporción debe ser escasa y en todo caso no parece haber una afección sobresaliente sobre la concentración de Na, al menos hasta las etapas finales del proceso evaporativo.

Para decidir sobre este hecho a la vez que, como se indicó en la introducción, se evaluaba la bondad de aproximación a la realidad según distintos procedimientos de cálculo de los coeficientes de actividad, se aplicaron a los datos disponibles los códigos WATEQ4F y SOLMINEQ.88.

Antes de seguir adelante hay que hacer notar que, además de lo ya comentado sobre las causas que han inducido a la aplicación de estos dos códigos y la irregularidad cometida por su aplicación en muestras con rangos de FI excedidos, para efectuar la modelización fisicoquímica fue preciso desechar 10 de los 28 análisis por falta de datos tan imprescindibles como las concentraciones de HCO_3^- o CO_3^{2-} y, fundamentalmente, por carecer del valor de pH. Además hay que reseñar que en ningún caso se ha dispuesto de datos de temperatura de campo, con lo que esto puede suponer en la modelización de algunas de las muestras si se tiene en cuenta que las variaciones de T en la región fluctúan en un rango desde pocos grados bajo cero hasta más de 50° C en la superficie de la salmuera. La carencia de este dato se ha suplido aplicando a todos los análisis la temperatura estándar de 25° C.

Los índices de saturación (IS) en halita obtenidos con la aplicación de los códigos WATEQ4F y SOLMINEQ.88 y con cada una de las modalidades posibles son los expuestos en la tabla 3 y puede observarse que la sobresaturación en halita solamente se consigue para las tres muestras finales, e incluso SOLMINEQ.88 en la opción de Pitzer sin especies neutras sólo predice sobresaturación para la M21. Se comprueba que si bien los valores de IS difieren en valor absoluto, las tendencias siempre son análogas para los dos códigos salvo algunas irregularidades en los términos más concentrados para el modo de análisis con el WATEQ4F y con SOLMINEQ.88 con aplicación de Pitzer (hay que hacer constar que en el caso de la modelización con los datos correspondientes a las tres muestras de mayores concentraciones, en el cálculo con las dos opciones de Pitzer en el SOLMINEQ.88 no se ha alcanzado la convergencia final tras el proceso convencional de cien iteraciones, por lo que los resultados solamente deben ser admitidos como orientativos).

Tabla 3.—Índices de saturación de las muestras ordenadas según valores crecientes de Fuerza Iónica proporcionados por WATEQ4F (FI). La referencia W corresponde a WATEQ4F; la S DH a SOLMINEQ.88 con Debye-Hückel; S Pit, a éste con la opción de Pitzer; y S Pit n, al mismo con Pitzer sin especies neutras.

Ref. muestra	Fi	W	S DH	S Pit	S Pit n
M27	1,1026	-2,109	-2,187	-2,108	-2,109
M11	1,5564	-1,871	-1,968	-1,861	-1,871
M12	1,6445	-1,726	-1,826	-1,720	-1,721
M20	1,8699	-1,696	-1,806	-1,684	-1,689
M13	2,2592	-1,423	-1,550	-1,422	-1,423
M28	2,4903	-1,349	-1,485	-1,341	-1,343
M14	2,6477	-1,284	-1,428	-1,280	-1,282
M17	2,6995	-1,325	-1,481	-1,320	-1,319
M14	4,1874	-0,802	-0,722	-0,752	-0,753
M18	4,3019	-0,765	-0,896	-0,735	-0,738
M16	4,5840	-0,586	-0,789	-0,556	-0,564
M19	4,9567	-0,533	-0,765	-0,483	-0,490
M25	5,0585	-0,583	-0,845	-0,564	-0,566
M26	5,2303	-0,505	-0,728	-0,425	-0,421
M23	5,5246	-0,425	-0,657	-0,334	-0,355
M24	8,7116	0,224	-0,063	0,58	-0,030
M21	8,8615	0,232	-0,044	0,621	0,023
M22	9,9962	0,276	-0,035	0,863	-0,04

Como la variabilidad del valor de la K a 25° C en ambos códigos no es lo suficientemente importante para explicar las diferencias ($\log K_{\text{WATEQ4F}} = -1.582$ y $\log K_{\text{SOLMINEQ.88}} = -1.590$), está claro que éstas son originadas por los distintos valores de los factores que se incluyen en el PAI. En el caso de la halita corresponderá a los valores de a_{Na^+} y a_{Cl^-} , los cuales a su vez dependerán directamente de las molalidades de las especies disueltas (m_{Cl^-} y m_{Na^+}) y de los coeficientes de actividad calculados en el proceso de especiación, e indirectamente de la fuerza iónica de la solución y por tanto también del resto de especies presentes.

Admitiendo como válido el supuesto presentado en la primera parte de este trabajo de que la evolución de la salmuera se realiza sin grandes distorsiones en los aportes de Cl^- y Na^+ por considerar que son resultado de un proceso de redisolución de la halita precipitada en el anterior ciclo evaporativo sin que haya nuevos aportes significativos procedentes de la litología circundante o del freático, se puede efectuar un seguimiento del aumento de las concentraciones en un diagrama en el que se representen los valores $\log a_{\text{Na}^+}$ y $\log a_{\text{Cl}^-}$ obtenidas con cada código. Y esto es lo que se ha intentado mostrar en las figuras 5A, B, C y D, representaciones gráficas de los datos expuestos en la tabla 3.

Es fácilmente comprobable que en todos los casos existe una alineación de las muestras que podría asi-

milarse al proceso de concentración por evaporación, con escasas variaciones y saltos respecto de la tónica general de acomodación y cuya explicación ya ha sido expuesta en apartados anteriores. Para el caso de las salmueras estudiadas, a lo anterior podrían añadirse las irregularidades derivadas de la precipitación de otras fases minerales no consideradas como podrían ser por ejemplo la thenardita o la mirabilita (y por tanto con empobrecimiento en Na), fases que se han constatado como presentes en la mineralogía de los fondos de las lagunas.

De acuerdo con los más básicos principios termodinámicos, una disolución que se encuentre en equilibrio con las fases minerales presentará unas concentraciones tales que la actividad de las especies formadoras sean las adecuadas para que se mantenga el valor de la constante de equilibrio. Traducido esto a las representaciones gráficas se obtendrá la ya citada regla de la divisoria química, debiéndose constatar que la localización de las muestras para el sistema en equilibrio corresponden a ubicaciones en la línea de valor $\text{IS}=0$ o «línea de saturación en halita» (fig. 5) o como máximo disponerse muy próximas a ésta, pero en nuestro caso con tendencia a aumentar el CI pues en las condiciones iniciales de la precipitación de la halita $\text{Cl} > \text{Na}$.

Esto es lo que sucede de manera más sobresaliente en la gráfica correspondiente a la modelización con SOLMINEQ.88 en la opción de cálculo de actividades mediante Debye-Hückel ampliada y especialmente con Pitzer sin considerar la existencia de especies neutras, en tanto que se obtienen muestras con un índice de sobresaturación significativo y sin marcarse la línea transversa de la T con los otros dos modos de modelización (SOLMINEQ.88 con Pitzer y especies neutras y WATEQ4F, y siempre teniendo en cuenta lo ya indicado en cuanto a la falta de convergencia en los cálculos para las muestras de mayor saturación). Una posible explicación alternativa podría ser que el muestreo ha sido realizado cuando se alcanza la máxima evaporación (en aquellos momentos la laguna presenta una relación superficie/volumen de agua muy grande, pudiéndose apreciar la nucleación y crecimiento de halita a simple vista) y no se ha logrado todavía el equilibrio con las nuevas condiciones impuestas por la masiva precipitación de la halita; sin embargo, esta hipótesis es poco convincente teniendo en cuenta el relativamente bajo estado de sobresaturación alcanzado en esta etapa final, con lo que los resultados son indicativos de la bondad de las aproximaciones a la realidad obtenidos con la utilización de cada una de las formulaciones.

Conclusiones

Las variaciones de concentración de los distintos elementos en el sistema muestran inequívocamente

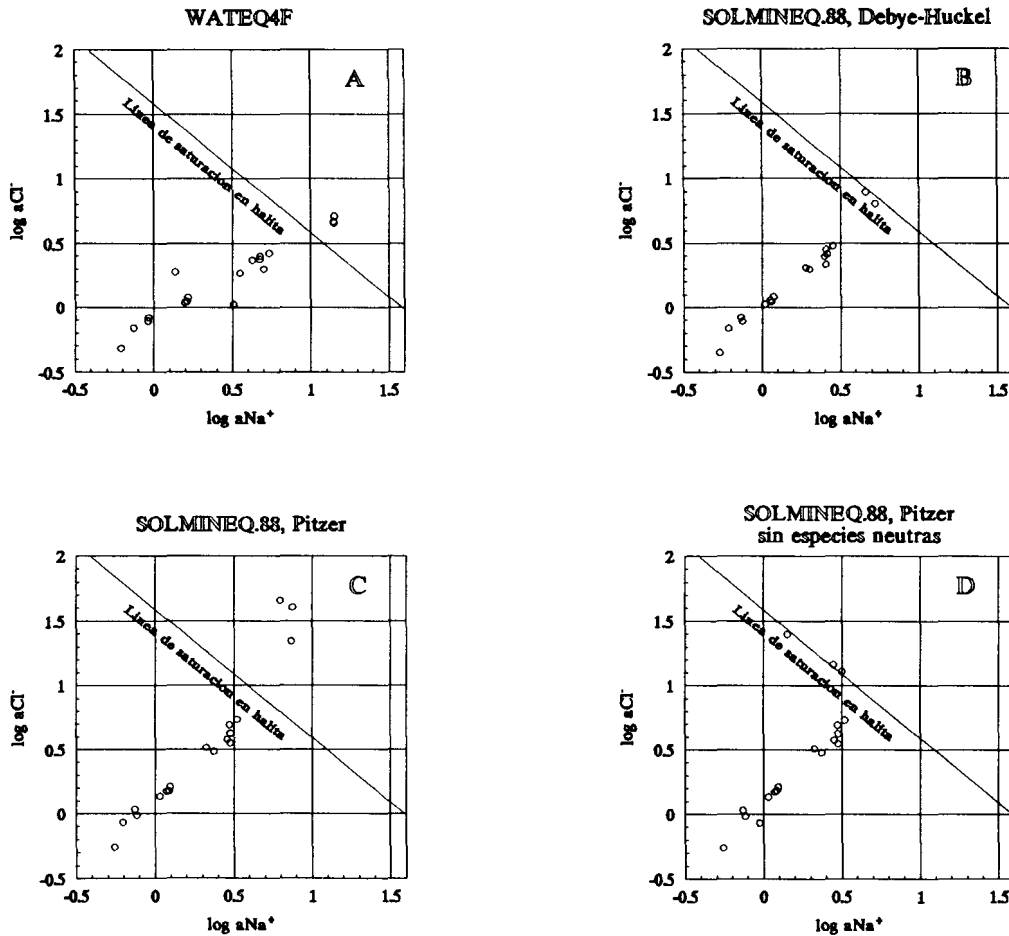


Fig. 5.—Relaciones $\log a_{\text{Cl}^-}$ vs. $\log a_{\text{Na}^+}$ según valores obtenidos por WATEQ4F y SOLMINEQ.88 en sus distintas opciones. Obsérvense los valores crecientes hacia la línea de saturación en halita conforme aumenta el proceso de evaporación, y como solamente el SOLMINEQ.88 con la opción de Pitzer sin especies neutras (D) proporciona resultados válidos, con una distribución de los puntos correspondientes a las muestras saturadas dispuestas en la línea de saturación y con tendencia a desplazarse hacia Cl de acuerdo con la regla de la divisoria química.

la dificultad que presenta el estudio de un sistema evaporativo natural, de difícil aproximación a partir de un desmuestra distribuido aleatoriamente aunque éste se efectúe a lo largo de un gran período de tiempo. Las incidencias que se producen por tratarse de un medio abierto tales como los aportes de aguas ajenos a la evolución normal de la salmuera contenida en las lagunas, la formación de fases metaestables (siempre posibles, de difícil apreciación y no consideradas en este trabajo), los procesos de precipitación/redisolución parciales, congruentes o incongruentes, etc., inducen a cambios en el quimismo que resultan de muy difícil explicación al analizar objetivamente su evolución a lo largo del tiempo (o según una ordenación de las muestras de acuerdo con el au-

mento progresivo de la concentración de los elementos conservativos, que sería equivalente).

De cualquier forma, el análisis de tendencias de la serie realizado mediante suavizados polinómicos, permite identificar con suficiente seguridad las pautas a las que se ajustan las fluctuaciones de concentraciones de especies según su permanencia en la salmuera o su extracción en forma de fases mineralógicas precipitadas, siempre teniendo en cuenta que éstas se ajustarán a la regla de la divisoria química.

Otra conclusión, ésta relacionada con la aplicación de códigos de modelización fisicoquímica, es que a pesar de haber tratado muestras de elevadas fuerzas iónicas no se han obtenido distorsiones excesivas (ni siquiera en los últimos términos), en los valores de

saturación en relación con la halita (última fase mineralógica de importancia en la secuencia evaporativa de estas salmueras). Los rangos de aplicación para los que fueron concebidos los códigos WATEQ4F y SOLMINEQ.88 con la opción de la formulación de Debye-Hückel ampliada para el cálculo de actividades están sobrepasados, y sin embargo el primero ha proporcionado valores de saturación para la halita que no difieren grandemente de los obtenidos con SOLMINEQ.88 con la aplicación de la ecuación de Pitzer con especies neutras. Los mejores resultados se obtienen con la aplicación de Pitzer sin especies neutras (que de acuerdo con la teoría y lo observado en la realidad es el que debiera presentar resultados más fiables), aunque es de hacer notar que el procedimiento de cálculo con SOLMINEQ.88 en la opción de Debye-Hückel ampliada en D proporciona también valores que en principio son bastante acordes con la observación del medio natural (y no muy alejados de los obtenidos con el procedimiento anterior).

Este resultado no quiere decir en absoluto que es igualmente apropiado utilizar cualquier código y cualquier modalidad de cálculo de actividades. Estrictamente significa que, a pesar de las elevadas concentraciones alcanzadas, el sistema estudiado es suficientemente simple en cuanto a la presencia de elementos distintos y que los efectos de interacción iónica no son tan relevantes como pueden serlo en otros sistemas. Además debe tenerse en cuenta que el calibrado y adecuación de la formulación de Debye-Hückel de tipo WATEQ se realizó mediante el análisis de un sistema composicionalmente sencillo muy semejante al analizado y de aquí la relativamente buena concordancia obtenida, que se perdería en el caso de tratarse de otro tipo de disolución.

AGRADECIMIENTOS

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

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

Referencias

- Ball, J. W.; Nordstrom, D. K. y Zachmann, D. W. (1987). *WATEQ4F. A personal computer FORTRAN translation of the geochemical model WATEQ2 with revised data base*. U.S. Geological Survey Open-File Report 87-50, 108 págs.
- Garces, I. y Tena, J. M. (1991). Variaciones en la identificación de secuencias de fases precipitadas por inconsistencias en la base de datos termodinámica. *IV Cong. Geoquim. de España, Soria*, Sec. 8, Mét. Mat. en Geol., 715-723.
- Garces, I.; Tena, J. M.; Auque, L.; Gimeno, M. J. y Mandado, J. (1991). Variación de los índices de saturación en función del cálculo de coeficientes de actividades. Su aplicación a las fases mineralógicas de las lagunas de Los Monegros (Zaragoza, España). *Estudios Geol.*, 47, 271-353.
- Helgeson, H. C. (1969). Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures. *Amer. J. Sci.*, 267, 729-804.
- Kharaka, Y. K.; Gunter, W. D.; Aggarwal, P. K.; Perkins, E. H. y Debraal, J. D. (1988). *SOLMINEQ.88. A computer program code for geochemical modeling of water rock interactions*. U.S. Geol. Surv. Water-Res. Inv., Report 88-XXXX, 163 págs.
- Pueyo, J. J. (1978-79). La precipitación evaporítica actual en las lagunas saladas del área: Bujaraloz, Sástago, Caspe, Alcañiz y Calanda (provincias de Zaragoza y Teruel). *Rev. Inst. Inv. Geol. Dip. Prov. Barcelona*, 33, 5-56 págs.
- Pueyo, J. J. (1980). Procesos diagenéticos observados en las lagunas tipo playa de la zona Bujaraloz Alcañiz (provincias Zaragoza y Teruel). *Rev. Inst. Inv. Geol. Dip. Prov. Barcelona*, 34, 195-207 págs.
- Pueyo, J. J. e Ingles, M. (1986). Substrate mineralogy, pore brine composition and diagenetic processes in the playa lakes of the Los Monegros and Bajo Aragón, Spain. In: *Proc. Int. Meet.: Geochemistry and Mineral formation in the earth surface. Granada (Spain)*, 351-372.

Recibido el 10 de agosto de 1992
Aceptado el 20 de septiembre de 1992