

MODELIZACION DE LA HIDROQUIMICA Y SEDIMENTOQUIMICA DE UNA LAGUNA TIPO PLAYA ($\text{Cl}^- \text{SO}_4^{2-} \text{Mg}^{2+} - \text{Na}^+$): LA LAGUNA GRANDE DE QUERO (TOLEDO)

S. Ordóñez *, S. Sánchez Moral ** y M. A. García del Cura ***

RESUMEN

La Laguna Grande de Quero, se ubica en el sistema aluvial de los ríos Cigüela-Riansares. Los materiales del subsuelo impermeable de la laguna son lutitas con yeso del Triás. En los relieves próximos afloran materiales detrítico-yesíferos y calcáreos de edad Terciaria.

Se ha establecido un modelo del proceso de evaporación, corrigiendo el efecto salino, y teniendo en cuenta los parámetros climáticos, obteniendo resultados coherentes con los datos obtenidos en las balsas experimentales instaladas para el seguimiento del proceso de evaporación-concentración de la salmuera.

La secuencia de precipitación experimental obtenida ha sido: calcita + yeso → bloedita + thenardita → bloedita → epsomita + halita. Esta secuencia se ha estudiado sobre fases salinas generadas en la interfase salmuera-aire. Además coincide con las secuencias teóricas previsibles según los diagramas de Valyashko. En el medio natural aparecen asociaciones de facies y paragénesis coherentes con los datos experimentales.

Durante el proceso de evaporación, las curvas de evolución de la densidad y concentración presentan períodos de estancamiento («efecto meseta») que parecen coincidir con un calentamiento diferencial de las aguas del fondo. La explicación de este efecto puede estar en relación con la disolución de fases salinas previamente formadas.

Palabras clave: Cuenca endorreica, Laguna salada, La Mancha (España), Hidroquímica de salmueras, Sedimentación salina actual, Evaporación.

ABSTRACT

The «Laguna Grande de Quero», is a saline pond located on the aluvial system from the Cigüela and Riansares rivers. The pond's underground impermeable materials are clays-tone with gypsum from the Triassic ages. On the next reliefs appears gypsiferous-detrital and calcareous materials from the Tertiary ages.

A model have been created for the evaporative process, correcting the saline effect bearing in mind the climatic parameters; the conclusions obtained are coherent with the experimental data, which have been obtained in two experimental pools placed for the evaporative-concentration processes chasing.

The experimental precipitation sequence obtained was: calcite + gypsum → bloeditite + thenardite → bloeditite → epsomite + halite. This sequence has been studied about salts generated on the air-brine interface. Moreover coincide with the foreseeable theoretic sequence, according to Valyashko diagrams. In the natural environment appears facies and paragenesis associations coherent with the experimental data.

During the evaporative process to specific gravity and concentration evolution graphics show a stagnancy period, «plateau effect», that it seems to coincide with a differential heating from the depth waters. The explanation of this effect can be related with the salts dissolution previously formed.

Key words: Closed basin, Saline pond, La Mancha (Spain), Brines hydrochemistry, Recent saline sedimentation, Evaporation.

* Departamento de Petrología y Geoquímica. Facultad de Geología. 28040 Madrid.

** Museo Nacional de Ciencias Naturales. CSIC. José Gutiérrez Abascal, 2. 28006 Madrid.

*** Instituto de Geología Económica. CSIC. Facultad de Geología. 28040 Madrid.

Introducción

El endorreísmo en la Península Ibérica y en particular en la región de La Mancha, ha sido tratado por numerosos autores (Hernández Pacheco, 1949; Ordóñez *et al.*, 1973; Bustillo *et al.*, 1974-1978; Ordóñez *et al.*, 1987, etc.) *. En general, dichos autores han utilizado una metodología de estudio basado en el muestreo estacional e incluso plurianual de las lagunas. De esta forma, no se estudiaban en detalle las circunstancias físico-químicas en las que se produce la mineralogénesis salina. Este trabajo pretende abordar dicho problema relacionando la secuencia de precipitación de sales con las características de concentración, salinidad, temperatura y altura de la lámina de agua.

Para llevar a cabo este planteamiento inicial, junto con la toma de datos mineralógicos e hidroquímicos del medio natural, se ha diseñado un modelo experimental consistente en la instalación de unas balsas dispuestas bajo las mismas condiciones climáticas que el medio natural. Por medio de estas balsas se ha procedido al seguimiento del proceso de evaporación incluidos los cambios hidroquímicos y térmicos relacionados con dicho proceso. Asimismo se ha reconstruido la secuencia de precipitación en este medio experimental comparándola con la obtenida en el medio natural.

Por otra parte el hecho de que exista una explotación controlada de salmueras clorurado-magnésicas, permite testificar el carácter prácticamente cerrado del sistema hídrico de la laguna, ya que se conocen la evolución de las concentraciones relativas de los diferentes iones en la laguna así como las cantidades extraídas a lo largo del período de explotación.

Características geológicas y geomorfológicas de la laguna

La Laguna Grande de Quero se encuentra situada sobre una cuenca endorreica de 13 km² de superficie, que desde el punto de vista geomorfológico pertenece al sistema aluvial de los ríos Cigüela-Riansares (fig. 1). El sustrato geológico de la laguna está formado por sedimentos de lutitas rojas, con diseminaciones de yesos secundarios que por sus características hidrogeológicas constituyen el nivel impermeable sobre el que se asienta la laguna; la serie sedimentaria Triásica la completan areniscas y arcillas yesíferas, y dolomías tableadas, que fueron descritas por Yébenes *et al.* (1977). Los suaves relieves que constituyen las laderas del sistema aluvial inactivo en

que se ubica la laguna (fig. 2), están constituidos por sedimentos detríticos, localmente yesíferos y calcáreos, se pueden atribuir por su posición en el entorno regional y sus características litológicas, a un Terciario superior. En Sánchez Moral *et al.* (1991) se realiza una descripción más detallada del entorno geomorfológico-litológico de la laguna.

La morfología de la depresión en la que se ubica la laguna (fig. 3), es alargada en dirección NE-SO, con una zona más profunda ubicada en la parte norte. La variación de la superficie ocupada por las aguas y el volumen de salmuera de la laguna, en función de la altura de la lámina de agua, aparecen reflejadas en la figura 4. En el mismo esquema aparece reflejado, para su comparación con los datos reales, un modelo teórico en el que se plantea la hipótesis de una laguna de fondo plano, extensión similar a la del modelo natural y paredes verticales. Para los efectos prácticos se puede considerar que esta simplificación no va a afectar sustancialmente a cualquier consideración sobre la evolución de la salmuera.

En cuanto a las condiciones climáticas, se han utilizado los datos proporcionados por la estación meteorológica de Villafranca de los Caballeros, correspondientes a los años 1985-1989. La aplicación del método de Thornthwaite, Lorente (1966), permite obtener la ficha hídrica de la zona para este período, pudiendo observarse que el balance de agua en el suelo es claramente negativo, prácticamente desde el mes de abril hasta octubre. Por otra parte estos datos han sido la base para la modelización teórica de la evaporación de la lámina de agua libre de la laguna.

Metodología

Siguiendo la metodología clásica en este tipo de trabajos, las aguas de la laguna fueron muestreadas estacionalmente, así como los precipitados salinos y eflorescencias. Se tomaron muestras también de aguas de escorrentías y subterráneas del entorno de la laguna. Junto con estos datos del medio natural, los datos que han permitido un mejor control del proceso de génesis de fases salinas fueron obtenidos en unas balsas experimentales instaladas a una distancia en horizontal del borde del agua de 5-6 m y que se materializaron mediante bidones metálicos enterrados en los lodos negros de la laguna y rellenos con agua de ésta hasta una altura equivalente a la máxima que tenía la laguna en el momento del inicio del experimento (9 de agosto de 1989), intentando simular de la mejor forma posible las condiciones ambientales del proceso natural, a la vez que se podía controlar de una manera eficaz los parámetros de concentración, densidad, altura de la lámina de agua, temperatura del agua en el fondo y en la superficie de la balsa, así como posibilitar la recolección de las fases salinas que se forman en la interfase salmuera-aire. En una de las balsas experimentales entró agua subálvea accidentalmente, lo que puede explicar ciertas diferencias en el comportamiento de ambas balsas.

Estos datos hidroquímicos y mineralógicos del medio natural y del experimental, se van a usar en la verificación de un modelo físico-químico de evaporación de salmueras, utilizable en la predicción de la evolución de una salmuera bajo condiciones climá-

* Una amplia revisión de la bibliografía existente se puede encontrar en Sánchez Moral *et al.* (1991).

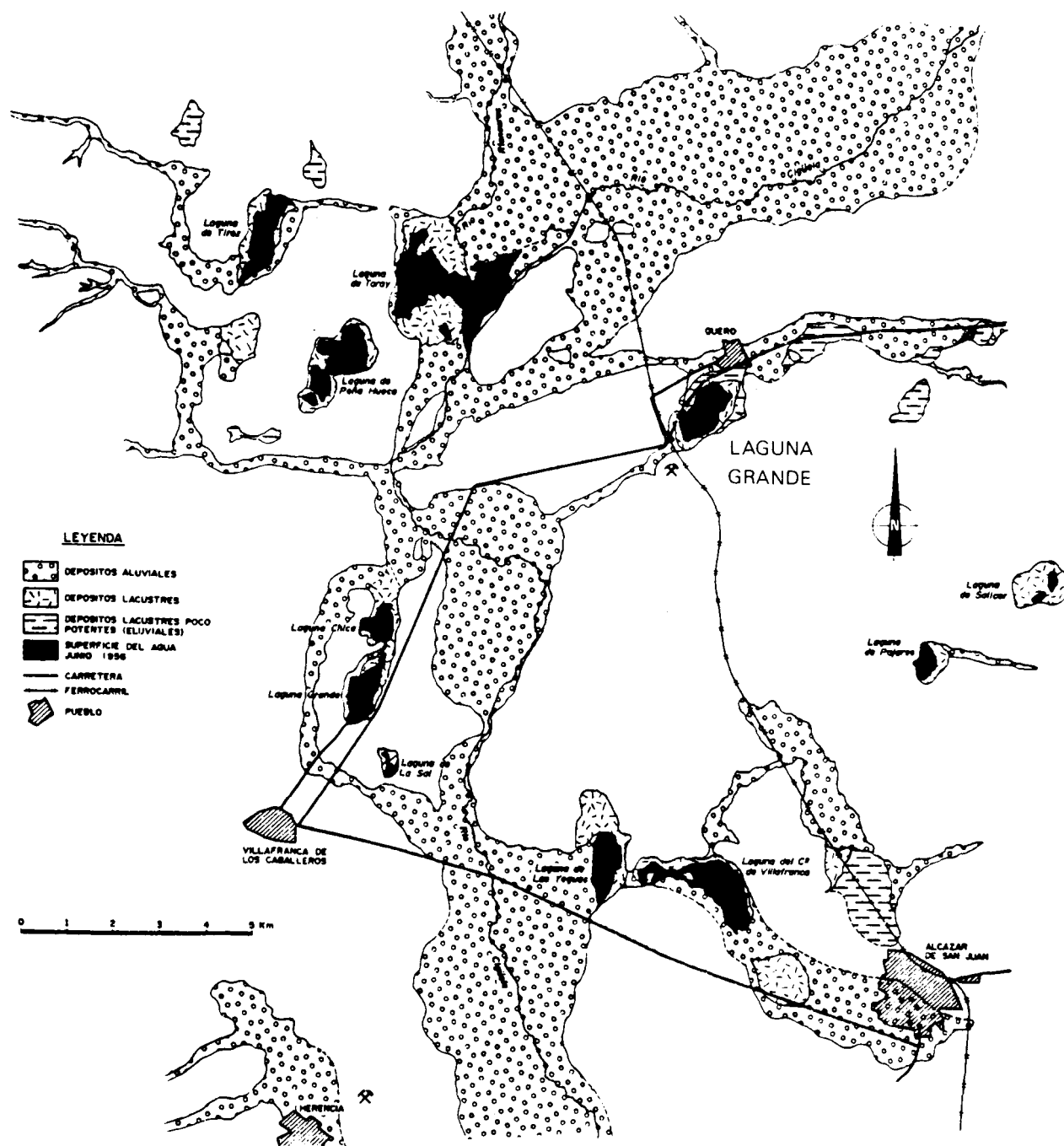


Fig. 1.—Esquema fotogeológico de algunas lagunas de la zona Quero-Alcázar-Villafraanca y los depósitos cuaternarios asociados a ellas, donde se puede observar la relación de la Laguna Grande de Quero con el sistema fluvial de los ríos Cigüela-Riansares.

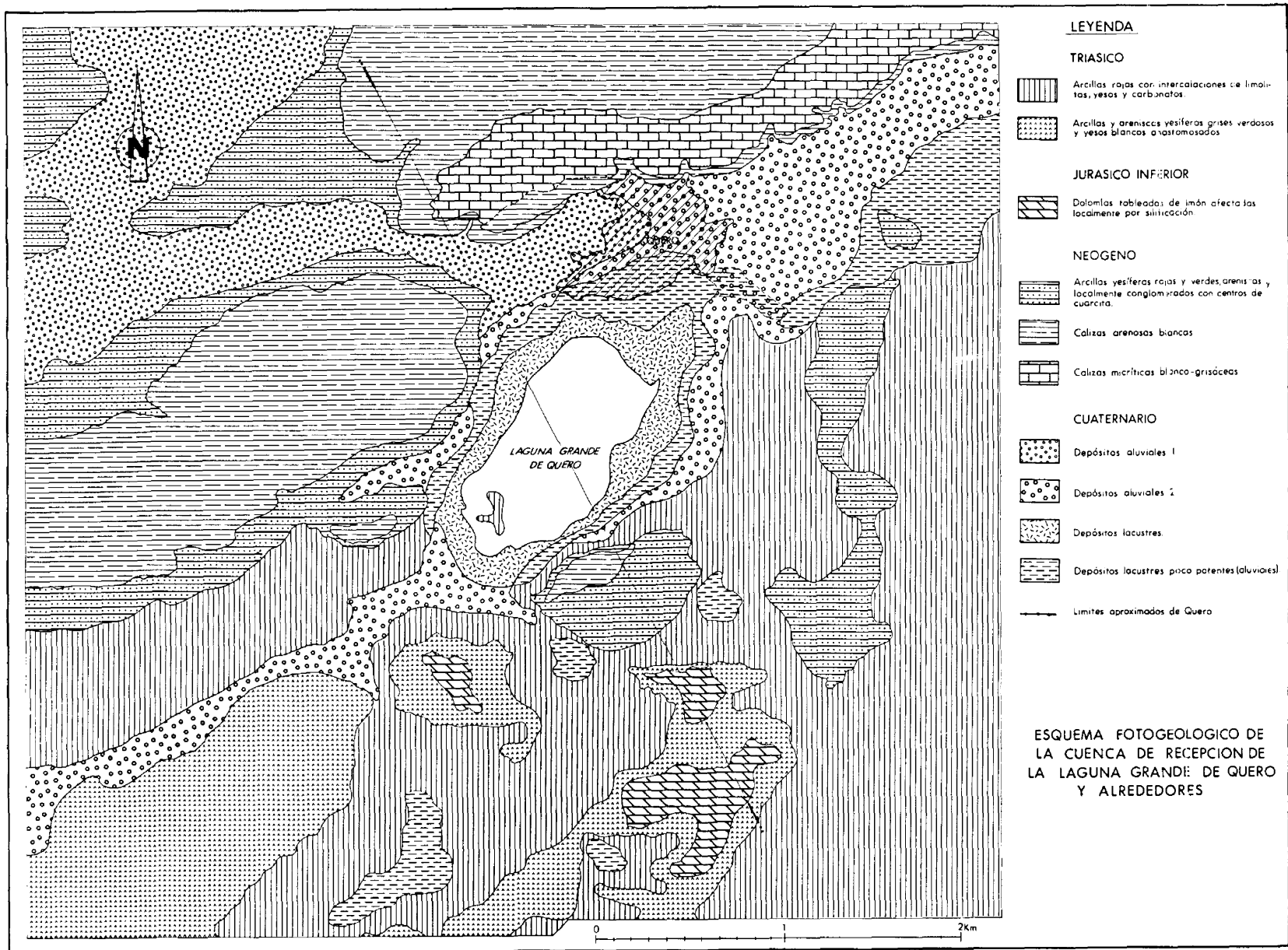


Fig. 2.—Esquema geológico de la cuenca de recepción de la Laguna Grande de Quero y alrededores.

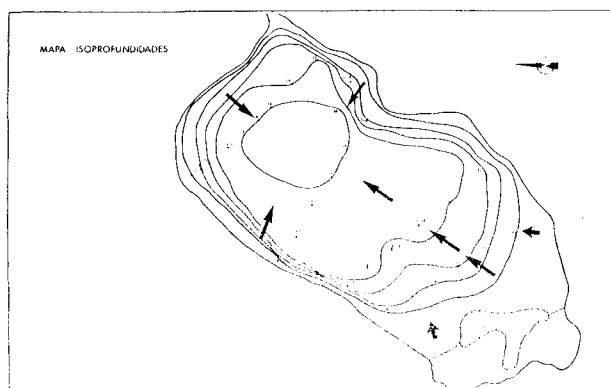


Fig. 3.—Mapa de isopropfundidades de la laguna.

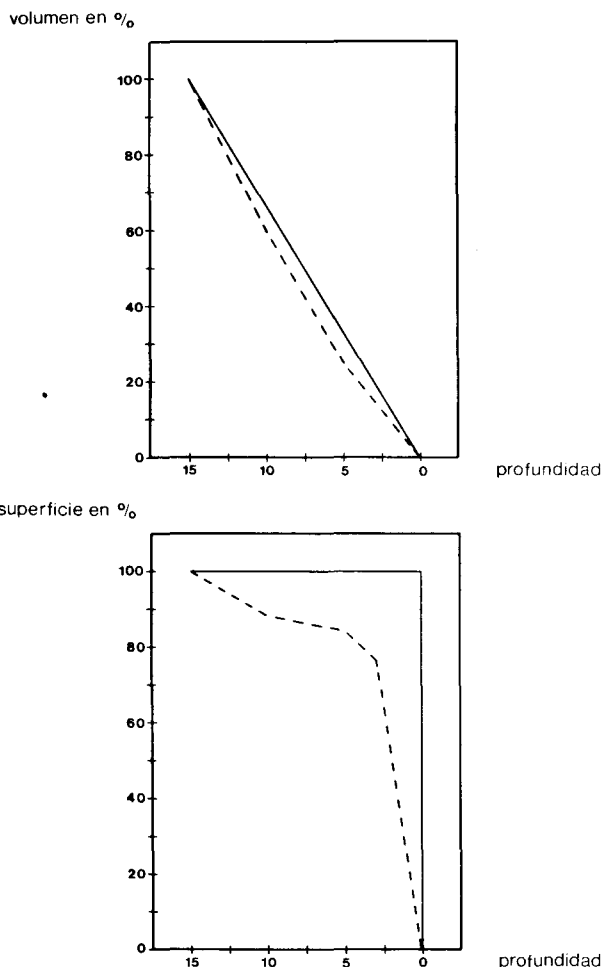


Fig. 4.—Representación gráfica de la pérdida de volumen y superficie del agua de la laguna con la profundidad y comparación con un modelo de fondo plano y paredes verticales.

ticas diferentes. Por otra parte dichos datos sirven de base de discusión sobre el origen de las salmueras, su posible evolución como consecuencia de la explotación, así como para establecer la coherencia entre las paragénesis deducidas de los diagramas experimentales y los datos mineralógicos obtenidos.

Los análisis químicos de las aguas se han realizado mediante técnicas convencionales. Otro tanto puede decirse de las medidas de la densidad, realizadas in situ mediante un densímetro. La valoración del contenido en cloruro magnésico de la salmuera se realizó también in situ, mediante titración con EDTA Na₂, que presenta errores sistemáticos, cuando se la compara con los datos químicos obtenidos en el laboratorio, pero que permitan un seguimiento directo de los procesos evaporogénicos.

El análisis de las fases salinas mediante DRX, se ha realizado siempre en las mismas condiciones de humedad que presentaban en el momento del muestreo, habiéndose comprobado que el secado modifica el grado de hidratación de las fases naturales e incluso puede producir la aparición de nuevas fases, ausentes en el medio natural.

Datos hidroquímicos del medio natural

Durante el verano y otoño de 1989, y en el invierno-primavera de 1990, se realizó un muestreo de las aguas de la laguna y su entorno. En la tabla 1, se encuentran los resultados de los análisis realizados. La muestra 1 corresponde a un pozo ubicado muy próximo al borde de la laguna en el contacto de los materiales triásicos con los depósitos aluviales. La muestra 2 corresponde a la salmuera después de saturarse en epsomita y la 3 a la salmuera antes de alcanzar dicha saturación. Las muestras 4, 5 y 6 fueron tomadas junto a la isla de la zona sur de la laguna y representan aguas de superficie, intermedia y de fondo respectivamente; las muestras 7, 8 y 9 se tomaron con idéntico criterio, pero en el extremo opuesto de la laguna; la 13 está tomada en el mismo punto pero en el momento de máxima dilución de la salmuera en invierno-primavera. Las muestras 10 y 11 se tomaron en pozos de agua dulce destinados a regadío y la muestra 12 corresponde a unos encharcamientos situados al NE de la laguna, que en la estación de máximas precipitaciones pueden llegar a desbordarse, constituyendo un importante aporte para el relleno de la laguna.

En cuanto a los elementos menores, el contenido en Li de las muestras analizadas no supera las 3 ppm, y puede considerarse como normal en aguas de pozos y manantiales (Keith *et al.*, 1983). Respecto al contenido en Fe, los valores obtenidos reflejan un medio oxidante, puesto que para un medio reductor y pH entre 6 y 8, intervalo en el que se encuentran todas las muestras, las aguas pueden contener hasta 50 ppm (Hem, 1985). Los valores del contenido en Sr, son mayores en las muestras en las que el Ca se presenta también con una mayor abundancia relativa; esto está de acuerdo con el carácter geoquímico del Sr.

De forma complementaria se realizaron análisis de

Tabla 1.—Análisis químico de las aguas de la Laguna Grande de Quero

Estación	N.º	* SO ₄ ²⁻	* Cl ⁻	* Mg ²⁺	* Na ⁺	* Ca ²⁺	* K ⁺	** Li ⁺	** Sr ²⁺	** Fe ²⁺
Verano	1	1249,2	4089,1	4469,6	934,9	7,0	51,0	2,4	1,0	0,8
	2	3411,1	2676,4	3972,0	2043,7	4,0	52,4	1,0	3,0	0,5
	3	5075,1	2112,9	4354,4	1689,3	7,7	32,9	0,7	4,0	<0,1
Otoño	4	4575,9	2394,7	4189,9	1600,2	6,2	37,9	0,9	3,0	0,7
	5	4991,9	1760,8	4189,9	1611,1	6,5	38,8	0,9	3,0	0,7
	6	3494,3	1760,8	4296,9	1665,4	6,2	39,3	0,9	3,0	0,7
	7	3411,1	2676,4	4235,2	1621,9	6,7	37,6	0,9	3,0	0,6
	8	3785,5	1760,8	4025,5	1789,4	6,2	37,0	0,8	3,0	0,9
	9	4575,9	2324,2	3893,9	1937,2	6,7	36,5	0,7	3,0	1,2
	10	45,0	0,9	21,6	2,4	13,2	0,2	0,1	10,0	<0,1
	11	46,1	1,0	12,9	3,5	11,7	0,2	0,0	9,0	<0,1
Invierno-Primavera	12	306,5	457,3	505,7	152,2	26,2	0,4	0,7	15,0	<0,1
	13	935,0	879,5	1270,5	483,1	4,0	11,1	0,7	7,0	0,1

* Expresado en meq/l.

** Expresado en ppm.

nitratos en todas las muestras, como posibles indicadores de la presencia de factores contaminantes; los resultados fueron, contenidos de 1 ppm en las aguas subterráneas dulces, que contrastaban con valores entre 20 y 30 ppm en las aguas de la laguna, los cuales pueden considerarse altos y pueden estar en relación con la contaminación de las aguas de la laguna por aguas residuales urbanas y procedentes de explotaciones ganaderas próximas. No obstante hay que señalar que en la memoria explicativa de la hoja 687 (Villacañas) (IGME, 1952), se indica que la fábrica de pólvora de Alcázar de San Juan utilizaba en tiempos pasados el nitro producido en Quero.

En cuanto a los elementos mayores, la salmuera de la Laguna Grande de Quero se puede clasificar como del tipo sulfatado-clorurado-magnésico-(sódico).

Los diagramas de relaciones catiónicas de Novac & Eckstein (1988) en los que se han representado los datos hidroquímicos obtenidos, nos permiten contrastar la composición química de las diferentes muestras. De esta forma, en la figura 5 se puede observar cómo las muestras 10 y 11 correspondientes al acuífero regional presentan diagramas análogos, diferenciándose sustancialmente de la muestra 1, aguas del subálveo de la laguna y de las muestras 13 y 2 que corresponden a aguas de la laguna en el momen-

to de máxima dilución y en el período de saturación en epsomita, respectivamente.

Los diagramas triangulares sulfato-cloruro-carbonato y magnesio-sodio-calcio+potasio, en los que se han representado las diferentes muestras (fig. 6), ponen de manifiesto que las muestras 1 y 12 que nosotros hemos interpretado como originales de la laguna presentan mayores contenidos relativos en iones cloruro y magnesio que las propias de la laguna. La explotación comercial a la que se someten las salmueras concentradas clorurado magnésicas desde 1982, puede ser la explicación a dichas diferencias composicionales, todo ello en el supuesto de que la laguna actúe como un sistema prácticamente cerrado. El volumen extraído de salmuera puede cifrarse hasta el momento en 21.000 m³; teniendo en cuenta que la concentración comercial usual es de 380 gr/l de cloruro magnésico y que el volumen máximo estimado para la laguna es de 0,3 Hm³, se puede estimar que la pérdida de cloruro magnésico desde el comienzo de la explotación puede cifrarse en 27,33 gr/l de salmuera diluida.

Por otra parte, en la representación gráfica de la evolución de la concentración de los diferentes iones en las muestras de la laguna con el aumento de la salinidad total de las mismas (fig. 7), destaca la importante caída del contenido en Ca que se produce en

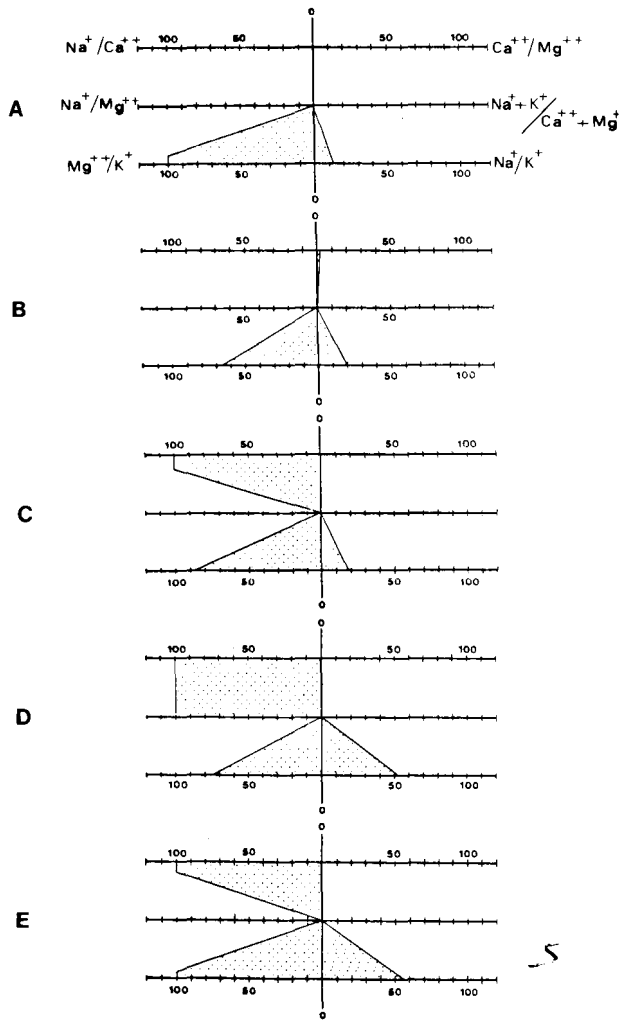


Fig. 5.—Diagramas de Novac & Eckstein (1988), para las aguas de la laguna y su entorno. Para explicación ver texto. Los números de las muestras coinciden con los de la tabla 1: A: muestra 10; B: muestra 11; C: muestra 1; D: muestra 13; E: muestra 2.

las etapas iniciales del proceso de concentración. Este hecho como luego veremos, parece estar en relación con la génesis de fases sólidas de naturaleza sulfatada o carbonatada. En cuanto al resto de los iones se puede observar cómo con el aumento de la salinidad, se produce consecuentemente un aumento de las concentraciones de cada uno de los iones, hasta alcanzar una zona de meseta coincidiendo con el momento en el que el medio alcanza la saturación en sulfato magnésico; la precipitación de una fase sólida de esta composición determina el comienzo de la disminución relativa de los iones sulfato y magnesio en la salmuera.

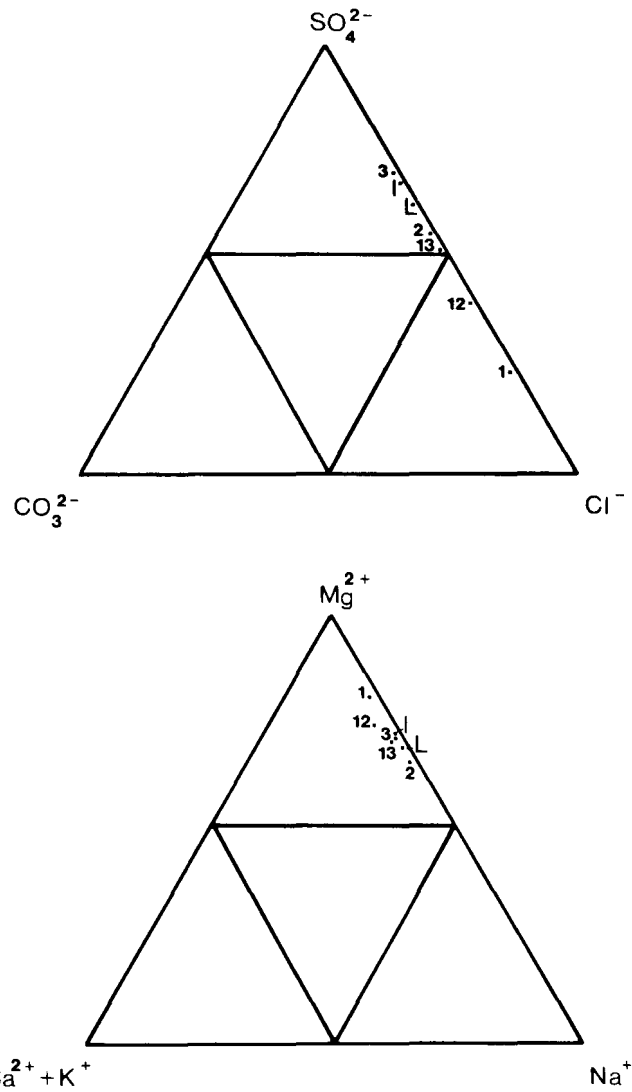


Fig. 6.—Representación de las relaciones catiónicas y aniónicas de las muestras de agua. Obsérvese cómo las muestras 12 y 1 correspondientes a las aguas de alimentación de la laguna tienen un contenido relativo más alto en iones cloruro y magnesio. Los números de las muestras coinciden con los de la tabla 1, correspondiendo I a la composición media de las muestras 4, 5 y 6, y L, a la de las muestras 7, 8 y 9.

Datos hidroquímicos, térmicos y de precipitación de sales en las balsas experimentales

Durante los días comprendidos entre el 9 de agosto y el 30 de septiembre de 1989, se tomaron diariamente los datos de densidad, concentración y altura de la lámina de agua en las balsas experimentales, así como la temperatura de fondo (tf) y de superficie (ts), dos veces al día, una a primera hora del día y

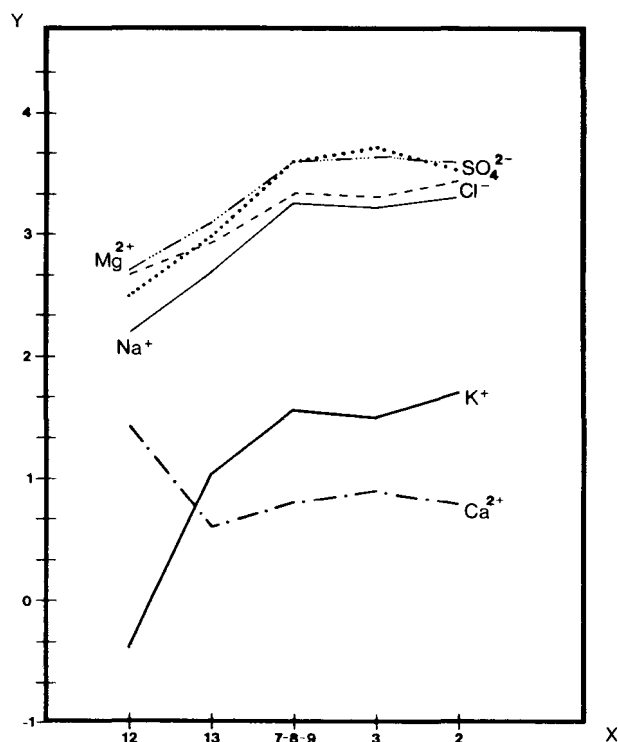


Fig. 7.—Evolución de la concentración expresada en log (meq/l) de los principales iones (eje Y), en las diferentes muestras colocadas de menor a mayor concentración en sales disueltas (eje X).

otra al atardecer. La toma de datos se interrumpió como consecuencia de las precipitaciones que tuvieron lugar el día primero de septiembre, que desbordaron las balsas experimentales. En la figura 8 puede observarse la variación de la densidad a lo largo de los días que duró el experimento; se ha señalado asimismo los días en los que precipitaron sales sobre la interfase salmuera-aire, así como la naturaleza de las sales. Las paragénesis salinas identificadas fueron sucesivamente: el día 16, yeso + calcita; el día 23, thenardita + bloedita; el día 24, bloedita; el día 26, epsomita + halita. En la misma figura se ha representado la variación de la altura del agua en las balsas experimentales. En la figura 9 se ha representado de una manera análoga la variación de la concentración de cloruro magnésico en la solución en relación al tiempo; asimismo en la misma figura se ha representado la variación de la temperatura entre la superficie y el fondo (ts-tf). Se puede observar que en los momentos de más intensa precipitación de sales coincide con el aumento de la temperatura del fondo.

La observación de las figuras 8 y 9, sugiere la idea de que las concentraciones y la densidad aumentan a medida que el proceso de evaporación progresa, pero que a partir de un instante determinado se pro-

duce una estabilización o meseta para ambos parámetros, e incluso en el caso de la densidad de manera muy clara, un descenso de los valores. La interpretación de este hecho experimental debe hacerse en base al diferente valor del volumen molar de los iones sodio, magnesio, sulfato y cloruro; ello implica que la extracción de la salmuera de iones magnesio de volumen molar negativo, $-20,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$, e iones sulfatos de volumen molar, $14,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$, hace que el volumen del conjunto de la salmuera disminuya, con el consiguiente aumento de la densidad, haciéndose más evidente este efecto si se produce precipitación de sales hidratadas. Ahora bien, el efecto puede funcionar de forma contraria cuando se produce la redisolución o disolución incongruente de sales sulfatadas magnésicas o el paso de sales de un estado de hidratación alto a otro más bajo. Posiblemente las variaciones térmicas entre la superficie y el fondo de las balsas experimentales se puedan interpretar por estos efectos de disolución incongruente.

Los datos obtenidos para las balsas experimentales pueden ser extrapolados sin ninguna dificultad a la laguna. En las figuras 10 y 11 se han representado los datos obtenidos en la laguna para el mismo período de tiempo que el registrado en las balsas experimentales.

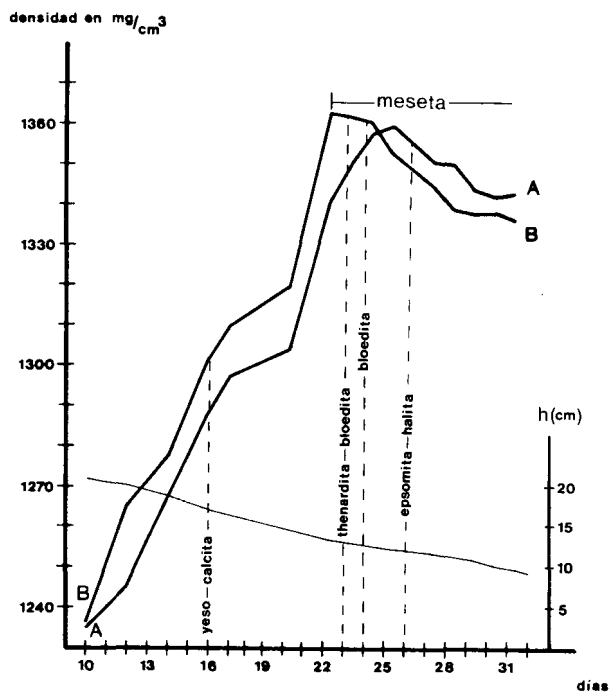


Fig. 8.—Representación gráfica de la variación de la densidad de la salmuera y de la altura de la lámina de agua en las balsas experimentales en función del tiempo (días del mes de agosto de 1989). Se ha señalado asimismo el momento de inicio de la precipitación de sales.

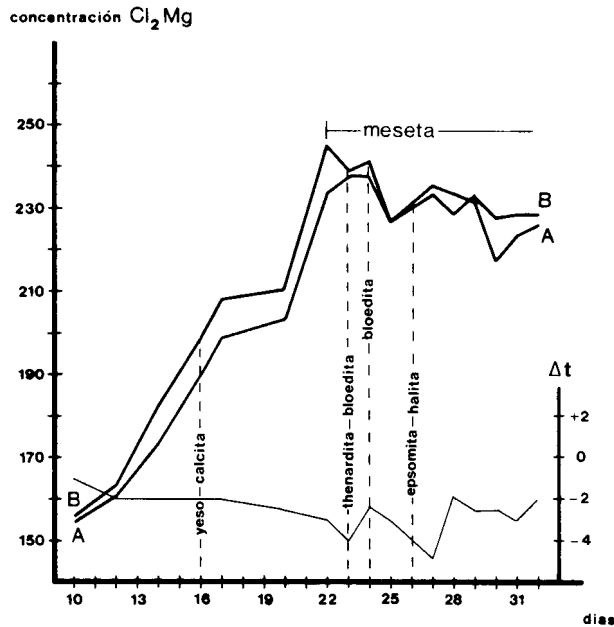


Fig. 9.—Representación gráfica de la evolución de la concentración de la salmuera y de la variación de temperaturas (t) entre la superficie (ts) y el fondo (tf), con el tiempo. Los datos han sido tomados en las balsas experimentales.

Las condiciones meteorológicas adversas, que impidieron un estudio completo de las curvas concentración y densidad-tiempo, son realmente excepcionales y se dispone de datos de los años 1986 y 1988 (figs. 12 y 13), en los que se puede observar que después de la meseta correspondiente al comienzo de la precipitación masiva de sales, que viene a durar unos 15 días, nuevamente se produce un aumento de las concentraciones y densidades. Los valores absolutos de la densidad y de la concentración en el punto de arranque de la meseta varían de un año a otro y esta variación se ha hecho más patente entre los datos correspondientes a los años 1988 y 1989. En el invierno de 1988 una gran inundación afectó a la zona de Quero; quizá este hecho pueda explicar las diferencias de pauta seguida por la laguna en estos años. De todos modos la complejidad de los procesos mineralogénicos hace que pequeños cambios en los regímenes de lluvias, térmicos, de vientos, humedad relativa del aire, etc., puedan variar las secuencias de precipitación y por tanto todos los parámetros físicos de la salmuera.

Modelización de la evaporación de salmueras

La Laguna Grande de Quero sufre una intensa evaporación durante los meses de julio, agosto y sep-

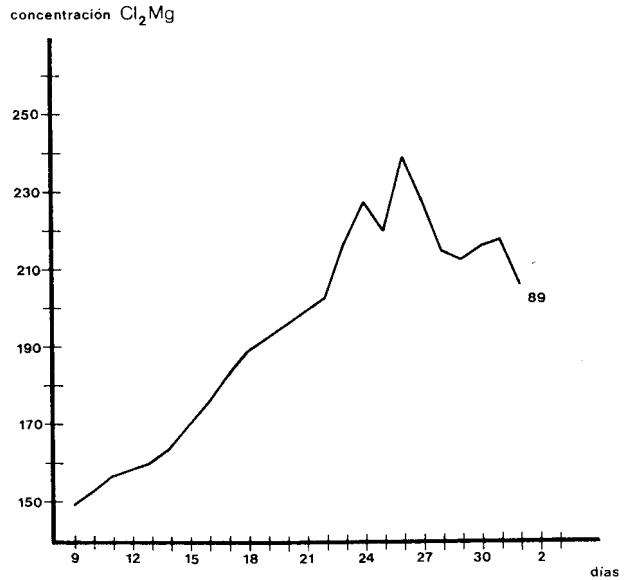


Fig. 10.—Representación gráfica de la evolución de la concentración de la salmuera de la laguna durante el período de desarrollo del experimento. Compárese su analogía con los datos experimentales.

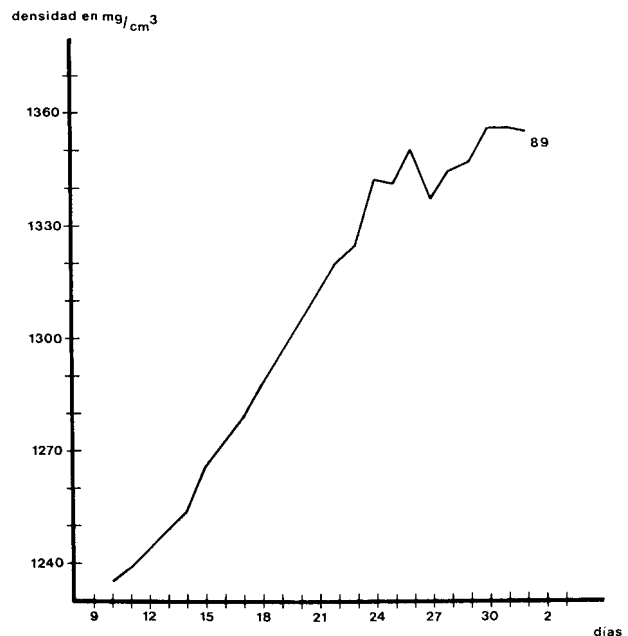


Fig. 11.—Representación gráfica de la evolución de la densidad de la salmuera durante un período semejante al representado en la figura 10.

tiembre lo que en un régimen climático normal provoca la desecación de la laguna a finales del mes de agosto. Los procesos de evaporación han sido mode-

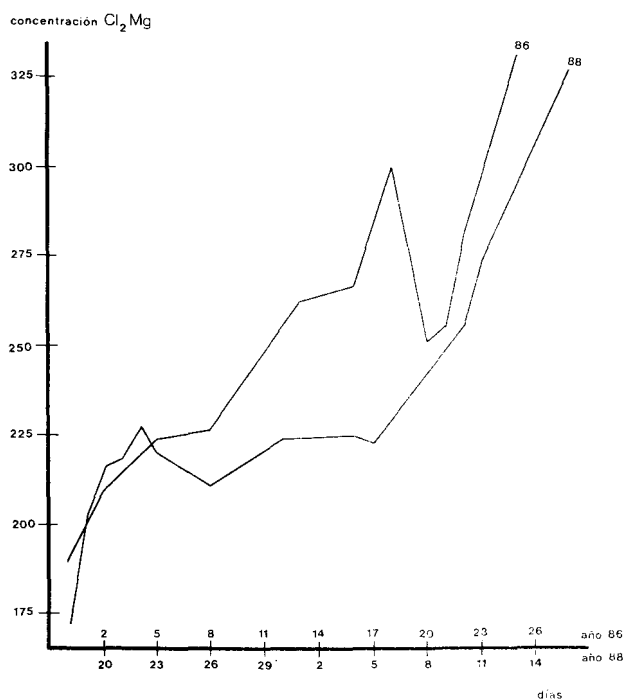


Fig. 12.—Representación gráfica de la evolución de la concentración de la salmuera de la laguna durante el mes de agosto de los años 1986 y 1988.

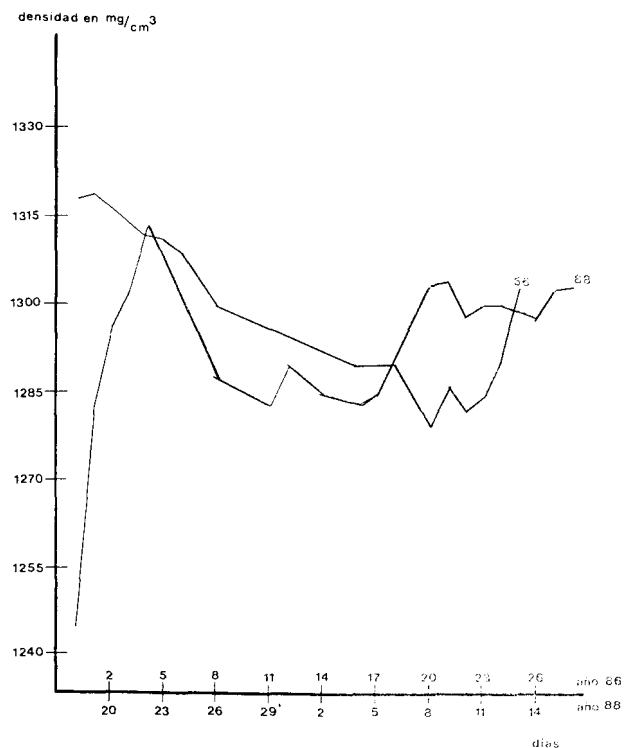
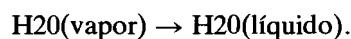


Fig. 13.—Representación gráfica de la variación de la densidad de la salmuera de la laguna durante el mes de agosto de los años 1986 y 1988.

lizados por aguas dulces con contenidos en sales despreciables. Así mediante la fórmula de Meyer (Benítez, 1982):

$$E = 0,5 \cdot p_{H2O} \cdot (1 - u / 100) \cdot (18 + v)$$

en la que, p_{H2O} es la presión parcial de vapor de agua en la atmósfera para la temperatura media mensual; u , es el grado de saturación de la atmósfera en vapor de agua, y v , es la velocidad media (km/h) del viento durante el mes considerado. Con estos datos de partida se puede determinar la E , evaporación en mm/mes. Cuando la salinidad es alta, esta fórmula no puede ser utilizada y es preciso corregirla. Para ello se partió del equilibrio:



La constante de equilibrio de esta ecuación puede expresarse como:

$$\log K(T) = -(H / 2,303 \cdot R \cdot T) - 6,19$$

en la que, K es la constante de equilibrio; T , es la temperatura (en K); H , es la variación de la entalpía, y R es 0,00199 kcal/mol°C. De aquí se puede concluir que:

$$\log p_{H2O} = \log a_{H2O} + 6,19 - (2298,45 / T).$$

Utilizando la fórmula de Helgeson (1969), para el caso específico de una salmuera formada con iones sulfato y magnesio como especies dominantes, que nos permite expresar la relación entre la a_{H2O} (actividad del agua) y la concentración, se obtendría:

$$a_{H2O} = -0,313m$$

siendo m , la concentración molal de la solución.

Como por otra parte la molalidad puede relacionarse con la densidad de la salmuera mediante la fórmula:

$$m = 1000 \cdot (d - 1) / (PM - V_m \cdot d)$$

en la que d , es la densidad de la salmuera; P_m , es el peso molecular de la sal considerada; V_m , es el volumen molar de los iones en los que se disocia la sal considerada, y m , es la molalidad de la solución.

A partir de esta fórmula se puede valorar la p_{H2O} a la temperatura considerada y para cualquier salinidad, esta última estimada a partir de la densidad por ser un parámetro fácil de medir. De este modo se puede corregir la fórmula Meyer, introduciendo una relación empírica que permite corregir a su vez, el

efecto salino y la temperatura a la cual se produce la evaporación.

La zona de Quero donde se ubica la laguna, se caracteriza por un clima semiárido. Los parámetros climáticos necesarios para la estimación de la evaporación durante el mes de agosto de 1989, fueron obtenidos a partir de la estación meteorológica de Villafranca de los Caballeros, excepto la humedad relativa del aire que al no disponer dicha estación de estos datos, se tomaron de la estación de Ciudad Real. Así y todo, la aplicación del modelo para datos medios nos permitió estimar una evaporación media de unos 0,56 cm/día; los datos experimentales en las balsas dieron valores de 0,55 cm/día de evaporación media.

Fases salinas del medio natural. Comparación con las secuencias salinas de las balsas experimentales y con la secuencia teórica de Valyashko

Se realizó un muestreo y posteriormente un estudio mediante DRX de los sedimentos salinos de la zona de playa de la laguna. A partir de los resultados obtenidos, se construyó un modelo de distribución de fases salinas; en la figura 14, puede observarse una zona más alta caracterizada por la abundancia de vegetación halofítica a continuación de la cual se dispone una orla de eflorescencias salinas compuestas por yeso, bloedita, epsomita y halita. Inmediatamente aparece una amplia orla en la que no se detectó una presencia significativa de fases salinas, y a continuación una zona con sales húmedas de tonos anaranjados mineralógicamente formadas por halita y epsomita. Seguidamente y muy próximos ya al borde del agua se detectaron epsomita, halita y bloedita que formaban en conjunto un depósito de tonos pardos. Finalmente y ya bajo la salmuera se encontraron cristales de epsomita.

La secuencia de precipitación obtenida en el modelo experimental, tal como hemos indicado anteriormente es: calcita + yeso → bloedita + thenardita → bloedita → epsomita + halita.

Por otra parte, la secuencia de precipitación teórica derivada de los diagramas de Valyashko (fig. 15),

podría ser: calcita → yeso → bloedita → bloedita + halita → bloedita + epsomita + halita → epsomita + sulfatos magnésicos + halita → sulfatos magnésicos + bischofita + halita (punto eutónico). A pesar de la semejanza entre la secuencia teórica y la experimental se pueden señalar algunas diferencias entre ambas. La aparición en la secuencia experimental de thenardita puede interpretarse como el resultado de la disolución incongruente de la bloedita, para dar mirabilita y hexahidrita. Esta reacción tiene lugar, según Borchert y Muir (1964) y Braistch (1971), a temperaturas superiores a 24,5° C. La mirabilita es a su vez inestable por encima de 32,38° C, según Sonnenfeld (1984), para salinidades relativamente bajas, ya que se trata de una sal criofílica. En las balsas experimentales se alcanzan temperaturas de hasta 36° C, por lo que la mirabilita es inestable apareciendo la fase anhídrita, thenardita. Una situación semejante se describe en Ordóñez *et al.* (1987), con la única diferencia que la disolución incongruente de la bloedita, es total, y en su lugar aparece hexahidrita, asociada a thenardita.

Otra diferencia entre la secuencia teórica y la experimental, es la aparición como fases mayoritarias de yeso y calcita, a pesar de la escasez de iones calcio en la disolución. Strakhov (1970), atribuye la presencia de estas fases de baja solubilidad en una etapa tan avanzada de la concentración, al carácter abierto de los procesos naturales que permiten la conexión entre las salmueras concentradas de la laguna y las aguas diluidas del entorno de la misma, proceso que él denomina metamorfización de la salmuera.

Otro aspecto sin duda importante es el hecho de que en la secuencia teórica se alcanza la saturación en bischofita, que no fue identificada ni en el medio natural, ni en el experimental. Atribuimos la ausencia de bischofita a las condiciones climáticas del año de observaciones, ya que este mineral ha sido identificado como depósito primario en la laguna de Alcahozo (Ordóñez *et al.*, 1987), si bien debe señalarse que esta última laguna es mucho más clorurada que la Grande de Quero.

Como hemos señalado en el apartado de metodología las muestras de las fases salinas fueron identificadas en equilibrio con las salmueras madres, ya que en caso contrario se altera la naturaleza de las fases primarias. Con motivo de comprobar los posibles cambios producidos en la mineralogía de las sales al alterar las condiciones naturales en que fueron muestreadas, algunas muestras fueron desecadas y analizadas de nuevo por DRX; de esta forma se comprobó que en efecto, se producían cambios en la mineralogía sobre todo de las fases hidratadas, como fue la aparición de hexahidrita, pentahidrita y mirabilita no identificadas previamente en las muestras naturales, poniendo de manifiesto que la fiabilidad

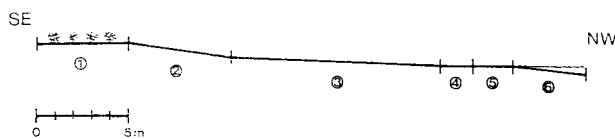


Fig. 14.—Esquema de distribución anular de facies y paragéneis salinas en el entorno de la laguna: 1: vegetación halofítica; 2: eflorescencias con yeso, bloedita, epsomita y halita; 3: zona sin eflorescencias; 4: cristales de halita y epsomita; 5: cristales de epsomita, halita y bloedita; 6: cristales de epsomita.

de la identificación de fases salinas sólo es buena cuando las condiciones en las que se hace el análisis son semejantes a las del medio natural en el momento del muestreo.

Consideraciones finales

Del estudio realizado se desprende la coherencia entre los datos obtenidos en el modelo experimental y el modelo natural, lo que permite modelizar con facilidad el funcionamiento de los procesos de evaporación-precipitación. A este hecho no es ajeno el factor morfológico del fondo de la laguna.

Las diferencias de las relaciones hidroquímicas entre las aguas del acuífero regional y las aguas tanto de alimentación como de la propia laguna, permite suponer que si bien los cationes disueltos en las salmueras de la laguna proceden fundamentalmente del lixiviado de los sedimentos del Triás, basado en datos isotópicos de Ordóñez *et al.* (1983), y en menor cuantía de los materiales del Terciario e incluso de los limos salinos de los aluviales recientes, no es menos cierto que el proceso se puede considerar «casi cerrado», teniendo las salmueras un carácter residual. Este hecho se ha puesto de manifiesto por la disminución de la proporción relativa de los iones cloruro y magnesio, como consecuencia de la extrac-

ción industrial de salmueras, en cantidades, que permiten justificar este empobrecimiento en solutos de las aguas de la laguna.

Durante los procesos de evaporación que sufre la salmuera, se ha detectado la aparición de un «efecto meseta», tanto en las concentraciones como en la densidad, cuya duración es variable según los años. Transcurrido el período de meseta, cuya duración es del orden de diez días, se produce de nuevo una evolución normal de las curvas de concentración y densidad. Durante el período del «efecto meseta», se produce a su vez un efecto de calentamiento diferencial de las salmueras del fondo con respecto a la superficie, cuya interpretación provisional, podría estar en relación con la disolución de las sales que se generan en la superficie y que van cayendo sobre el fondo.

La distribución anular de las sales en el entorno de la playa de la laguna es en todo caso coherente con la secuencia experimental obtenida y con la secuencia teórica previsible, salvo algunos procesos de disolución retrógrada de bloedita, para dar hexahidrita y thenardita, y la aparición de fases salinas metamorfogenéticas como son la calcita y el yeso.

La modelización de la evaporación, con la corrección del efecto salino, permitirá seguir y predecir el proceso de evolución-concentración de las salmueras bajo diferentes hipótesis climáticas.

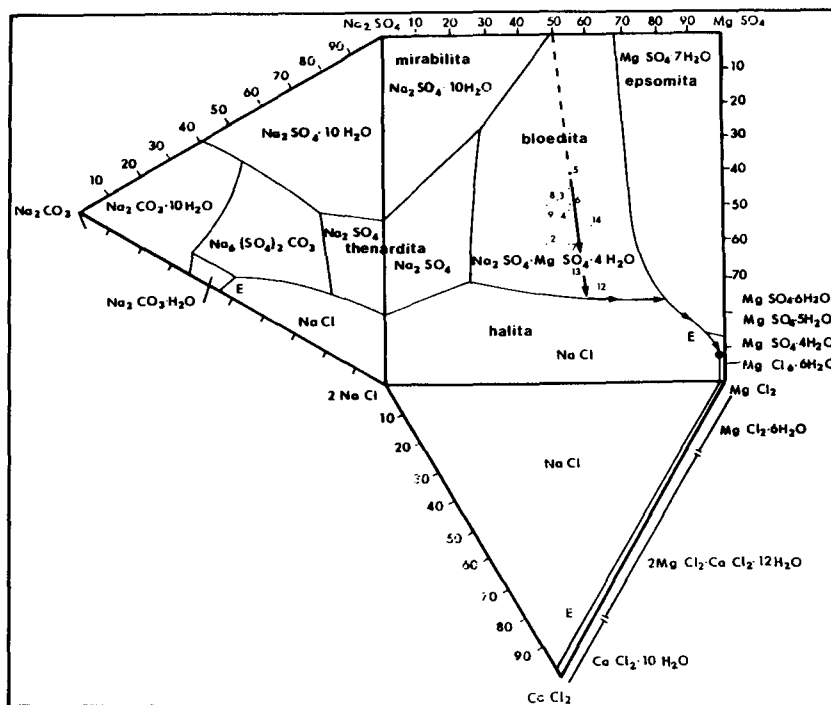


Fig. 15.—Evolución teórica de la salmuera. Diagrama de Valyashko modificado por Ordóñez (1984). Los números de las muestras coinciden con los de la tabla 1.

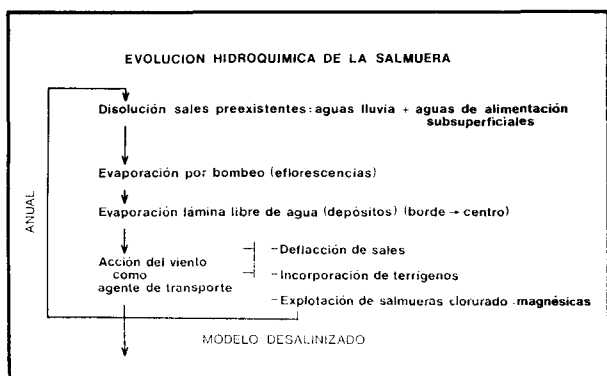


Fig. 16.—Modelo conceptual de la evolución anual de la hidroquímica de la Laguna Grande de Quero, modificado de Ordóñez et al. (1987).

Por último, parece válido el modelo propuesto por nosotros para la laguna de Alcahozo (Ordóñez, 1987), en el sentido de que las salmueras que ocupan las depresiones endorreicas son el resultado de una acumulación de solutos a lo largo de un período de tiempo largo, bajo un régimen climático capaz de mantener el fenómeno endorreico, actuando como auténticas «trampas» para los iones disueltos en las aguas de aporte a la laguna. En este sentido, la explotación de las salmueras de la que es objeto la Laguna Grande de Quero, provoca variaciones de las relaciones iónicas, como es lógico que ocurra en un sistema prácticamente cerrado (fig. 15).

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a D. José Luis Sabaté, el habernos permitido la utilización de sus instalaciones para la realización de este trabajo, y al Dr. Eduardo Rodríguez Badiola su ayuda en la realización de análisis químicos de salmueras.

Referencias

Benítez, A. (1972). *Captación de aguas subterráneas. Nuevos métodos de prospección y cálculo de caudales*. Ed. Dossat, Madrid, 619 págs.
 Borchert, H. y Muir, R. O. (1964). *Salts deposits. The origin, metamorphism and deformation of evaporites*. Van Nostrand Co., Londres, 338 págs.

Braitsch, O. (1971). *Salts deposits, their origin and composition*. Springer-Verlag, Berlín-Nueva York, 279 págs.
 Bustillo, M. A.; García, M. A.; Marfil, R.; Ordóñez, S. y De la Peña, J. A. (1974-1978). Estudio sedimentológico de algunas lagunas de la región manchega, sector Lillo-Villacañas-Quero (prov. de Toledo). *Estudios Geol.*, 34, 187-191.
 Helgeson, H. C. (1969). Thermodynamics of hidrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Amer. J. Sci.*, 26, 729-804.
 Hem, J. D. (1985). Study and interpretation of the chemical characteristics of natural waters. *U.S. Geological Survey Waters-Supply Paper*, 2254, 263 págs.
 Hernández Pacheco, E. (1949). La Mancha. Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, 10, 29-61.
 Keith, T. E. C.; Thompson, J. M. y Mays, R. E. (1983). Selective concentration at cesium in analcime during hidrothermal alteration, Yellowstone National Park, Wyoming. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 47, 795-804.
 IGME (1952). Hoja 687 (Villacañas). Escala 1:50.000 (1.ª ed.) y memoria explicativa.
 Lorente, J. M. (1961). *Meteorología*. Ed. Labor, 286 págs.
 Novac, A. y Eckstein, Y. (1988). Hydrochemical characterization of brines and identification of brine contamination in aquifers. *Ground Water*, 26, 317-324.
 Ordóñez, S. (1984). Las salmueras. *Investigación y Ciencia*, 88, 18-28.
 Ordóñez, S.; García del Cura, M. A. y Marfil, R. (1973). Sedimentación actual: La laguna de Pétrola (Albacete). *Estudios Geol.*, 29, 367-377.
 Ordóñez, S.; Mingarro, F.; García del Cura, M. A. y López de Azcona, M. C. (1983). Sedimentoquímica e hidroquímica de lagunas castellano-manchegas: Cuenca de Cigüela y del Záncara. *X Congreso Nacional de Sedimentología*, Menorca, 1.53-1.56.
 Ordóñez, S.; Mingarro, F.; García del Cura, M. A. y López de Azcona, M. C. (1987). Mineralogénesis de sales sulfatadas-cloruradas magnésicas en la laguna de Alcahozo (La Mancha-Ciudad Real). *Bol. Soc. Española Miner.*, 10, 219-229.
 Sánchez Moral, S.; Ordóñez, S. y García del Cura, M. A. (1991). La Laguna Grande de Quero (Toledo): Geología, Hidroquímica y Sedimentoquímica. *Rev. Real Soc. Española Hist. Nat.* (en prensa).
 Sonnenfeld, P. (1984). *Brines and evaporites*. Academic Press, Londres, 613 págs.
 Strakhov, N. M. (1970). *Principles of Lithogenesis*, vol. 3. Plenum Publishing Corporation, Nueva York, 577 págs.
 Yébenes, A.; Marfil, R.; Soriano, J.; De la Peña, J. A. y Díaz Molina, M. (1977). El Trías de Alcázar de San Juan. *Cuad. Geol. Ibérica*, 4, 495-508.

Recibido el 29 de noviembre de 1990
 Aceptado el 3 de julio de 1991