

# Características geoquímicas y pautas de evolución de las salmueras superficiales del Salar de Llamara, Chile

**Pedro L. López**

Area de Petrología y Geoquímica, Departamento Ciencias de la Tierra,  
Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, España  
e-mail: pllopez@posta.unizar.es  
e-mail: lauque@posta.unizar.es

**Luis F. Auqué**

**Ingrid Garcés**

Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Antofagasta,  
Casilla 170, Antofagasta, Chile

**Guillermo Chong**

Departamento de Geociencias, Universidad Católica del Norte,  
Casilla 1280, Antofagasta, Chile  
e-mail: dgeologi@socompa.ucn.cl

## RESUMEN

En este trabajo se estudia la evolución hidroquímica de las salmueras superficiales del Salar de Llamara. El desmuestre sistemático de soluciones y sedimentos salinos ha permitido poner de manifiesto el estado continuo de saturación de las salmueras respecto a calcita y yeso. La intensa evaporación provoca la concentración progresiva de las soluciones, que llegan a alcanzar una elevada fuerza iónica (próxima a 6 molal). Se ha identificado la existencia de un proceso de precipitación de glauberita a partir del análisis mineralógico de las muestras sólidas salinas y del tratamiento fisicoquímico de las soluciones; dicho proceso tiene lugar en la etapa de mayor concentración de las salmueras y lleva asociada la disolución simultánea de parte del yeso previamente precipitado. La viabilidad termodinámica de este proceso se ha confirmado además mediante una simulación teórica del proceso de evaporación realizada con el código PHRQPITZ.

*Palabras claves: Salar, Salmueras, Evaporación, Modelización, Geoquímica, Glauberita, Tarapacá, Chile.*

## ABSTRACT

**Geochemical characteristics and evolution paths of the superficial brines in the Llamara Salar (Chile).** The geochemical evolution of the superficial brines in the 'Salar de Llamara' saline system is studied in this paper. Systematic sampling of saline solutions and sediments has pointed out the continuous equilibrium state of brines with respect to calcite and gypsum along the evaporative path. The high evaporation rate causes a progressive increasing in the concentration of brines, up to ionic strengths near 6 molal. From the mineralogical analysis of solid saline samples and the physicochemical treatment of solutions, a process of glauberite precipitation has been identified during the final stages. The formation of glauberite is associated with the partial simultaneous dissolution of the previously precipitated gypsum. The thermodynamic viability of this process has also been confirmed through the theoretical simulation of the evaporation process performed with the geochemical code PHRQPITZ.

*Key words: Salar, Brines, Evaporation, Geochemical modelling, Glauberite, Tarapacá, Chile.*

## INTRODUCCION

En el Norte Grande de Chile existen más de 100 cuencas de drenaje endorreico, la mayoría de las cuales contienen salares en su interior (Stoertz y Eriksen, 1974). El término 'salar' se asigna en esta región a un conjunto de sedimentos de naturaleza evaporítico-detrítica, cuya génesis ha tenido lugar en la zona más deprimida de una cuenca cerrada sometida a un clima árido o semiárido (Chong, 1988).

La aridez actual que impera en esta zona geográfica se debe, principalmente, a dos fenómenos climáticos. Por un lado, la corriente de Humboldt, una corriente marina fría que fluye hacia el norte a lo largo de la costa pacífica de Chile. Cuando la masa de aire que lleva asociada se adentra en el continente, sufre un calentamiento y su humedad relativa cae hasta valores extremadamente bajos. Por otro lado, también, es muy importante el efecto de sombra pluviométrica ('rain shadow effect') causado por la Cordillera de los Andes, que impide el paso de masas de aire húmedo procedentes del este y noreste.

Los salares son un testigo de la existencia en la zona de lagos más o menos profundos, que en determinadas fases del Terciario ocuparon las áreas más deprimidas de muchas cuencas cerradas de los Andes chilenos y bolivianos (Stoertz y Eriksen, 1974). La evolución paleoclimática posterior, tendente hacia una aridez cada vez mayor (junto a la actividad tectónica que provocó en algunas cuencas el cambio del régimen endorreico a exorreico), tuvo como consecuencia la transición gradual de lagos de aguas dulces a salobres, y finalmente a sistemas de tipo playa, los cuales generaron los depósitos salinos presentes actualmente en los salares. En muchos de estos salares, la actividad evaporítica se restringe actualmente a unas reducidas zonas, donde cuerpos de agua efímeros son alimentados por las escasísimas precipitaciones que alcanzan el salar bien por cauces superficiales ('quebradas', como se les denomina localmente) o por alumbramiento de escorrentía subsuperficial (surgencias denominadas allí 'vertientes') en las zonas marginales de los salares. En cualquier caso y como norma general, la tasa de evaporación es muy superior a los aportes de agua que reciben los salares, lo que restringe muchísimo la extensión de las áreas donde existe sedimentación evaporítica actual.

Existen estudios muy generales sobre los salares de la zona chilena (Stoertz y Eriksen, 1974) y también sobre algunos grupos de salares en particular (Chong, 1984; Igarzábal, 1991; Risacher y Fritz, 1991a, b). Recientemente se ha comenzado el estudio en detalle de algunos de estos salares (Alpers y Whittemore, 1990; Grosjean, 1994), quedando todavía pendiente el análisis de otros muchos sistemas salinos. Este es el caso del Salar de Llamara, sistema salino que constituye el objeto de estudio de este artículo. En este salar se han recogido muestras de soluciones y sólidos, con el objetivo de establecer las pautas de evolución geoquímica de las salmueras y la composición de las sales precipitadas. El estudio descriptivo se ha completado con la aplicación de técnicas de modelización geoquímica, lo cual ha permitido analizar el comportamiento del sistema desde una perspectiva termodinámica.

### DESCRIPCION GENERAL DEL SISTEMA

El Salar de Llamara está ubicado en una región denominada Norte Grande de Chile (Región de Tarapacá), a 10 km al norte de Quillagua y a ca. 850 m de altitud sobre el nivel del mar. Se sitúa en una zona deprimida de orientación general norte-sur, denominada Depresión Central, que presenta una suave pendiente al oeste y está limitada por dos alineaciones montañosas: la Cordillera de la Costa al oeste, y la Precordillera andina al este. En la figura 1 se presenta la localización geográfica de este salar, y en la figura 2 su situación en el contexto geológico de la región.

El clima actual de este sector del norte de Chile es muy severo, variando desde condiciones desérticas hiperáridas en la zona occidental hasta semi-desérticas en la Alta Cordillera (Chong, 1984). No existen datos climáticos cuantitativos fiables de esta región. Como datos puntuales, durante las campañas de desmuestra se han llegado a registrar temperaturas máximas del orden de 35°C en verano (periodo diciembre-marzo) y mínimas en torno a 10°C en las noches de invierno (entre junio y septiembre; nótese que las estaciones van a ser siempre referidas en texto y tablas a los meses correspondientes al hemisferio austral). La variable

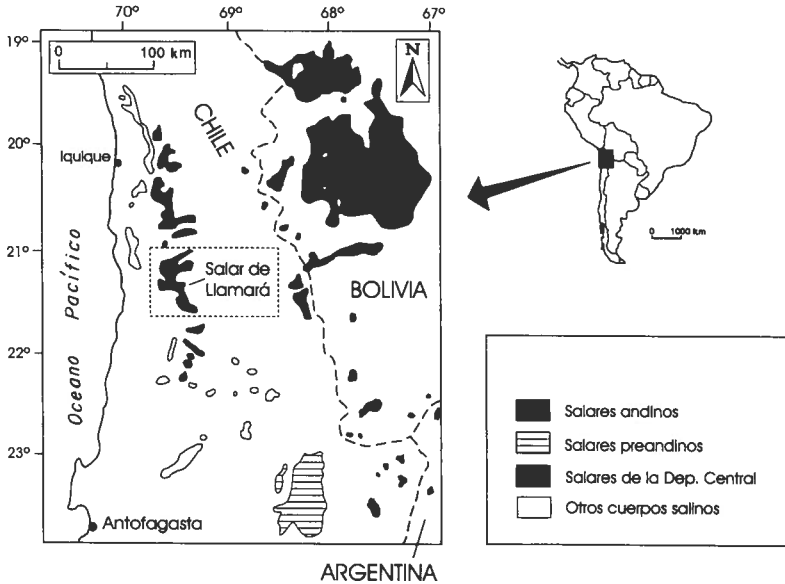


FIG. 1. Mapa de localización geográfica del Salar de Llamara (modificado de Chong, 1988).

climática dominante en esta región es la aridez extrema; otros rasgos climáticos notables son fuertes vientos, precipitaciones muy escasas y generalmente torrenciales, y elevadas tasas de insolación y de evaporación.

Aparte de las escasísimas lluvias que caen en la zona, existen aportes indirectos de agua al salar procedentes de unas espesas nieblas costeras llamadas 'camanchacas' (que pueden penetrar hasta 100 km tierra adentro desde la costa pacífica), y también, pero sólo en determinados años, de las lluvias torrenciales asociadas al 'invierno boliviano'. Estos dos fenómenos, rara vez, llegan a afectar directamente al salar, pero participan de un modo indirecto al aportar agua en las zonas marginales de la Depresión Central.

El agua procedente de las precipitaciones y de la condensación de las 'camanchacas' que cae sobre algún punto de la cuenca, alcanza finalmente el salar bien canalizada por los cauces superficiales de régimen torrencial, o bien, como escorrentía subsuperficial que circula a través del material aluvial de relleno de la depresión. Al llegar al salar, el agua se acumula en dolinas o depresiones de colapso de tamaño variable, llamadas 'puquios', que han sido generadas por la disolución de los materiales salinos infrayacentes (Sáez, 1995). En el sector noreste del salar existen varios de estos puquios asociados a la desembocadura de la que-

brada Huatacondo (Fig. 2); a este conjunto de depresiones se les denomina genéricamente 'Puquios de Huatacondo'. La evaporación de las salmueras superficiales provoca la precipitación de yeso en forma de cristales centimétricos que se agrupan en agregados radiales en el fondo de los puquios (Sáez, 1995). Además, el área del salar que rodea a estas depresiones está cubierta por efflorescencias salinas compuestas por sulfatos, cloruros y boratos. La costra salina superficial tiene un espesor de aproximadamente 5 cm, y sufre un reciclado anual al disolverse, parcialmente, en la época de recarga del sistema.

Bajo estos depósitos salinos actuales (y los sedimentos detríticos asociados a ellos) se encuentran los materiales terciarios de la Formación Soledad (Maksaev y Marinovic, 1980), conjunto evaporítico que representa la mayor parte de las sucesiones del Neógeno superior en este sector. La Formación Soledad está compuesta por una unidad inferior de anhidrita y una superior predominantemente halítica, y su edad abarca desde el Mioceno hasta el Pleistoceno inferior. La disolución de estos materiales salinos infrayacentes aporta solutos a las aguas superficiales del salar y es, además, el proceso responsable de la generación de las depresiones o 'puquios' donde tiene lugar el proceso de concentración por evaporación de las salmueras.

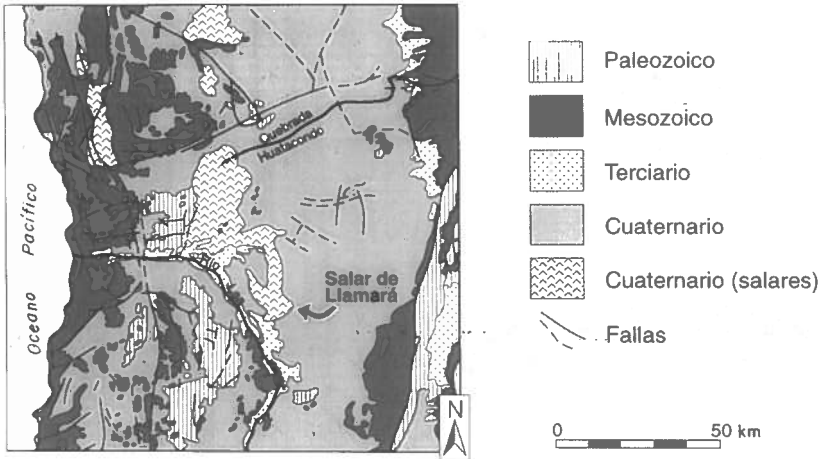


FIG. 2. Esquema geológico general de la región donde se ubica el Salar de Llamara.

**METODOLOGIA DE MUESTREO Y ANALISIS**

La profundidad de la salmuera en los puquios depende, de una manera global, del balance entre la evaporación y los aportes de agua al salar. La evaporación actúa de manera constante, debido a la persistencia de las condiciones de aridez a lo largo de todas las estaciones del año. Por otra parte, los escasos aportes de agua suelen concentrarse en una época determinada del año que se corresponde con el final del invierno austral (meses de septiembre y octubre, principalmente). La ciclicidad de estos aportes tampoco es regular, lo que determina que el nivel de salmuera en los puquios varíe de unos años a otros. Debido a todos estos factores, y también a que todos los puquios de la zona de Huatacondo muestran unas características similares en cuanto la precipitación de yeso en su interior y respecto a la presencia de salmuera, se ha seleccionado una de las depresiones para llevar a cabo un seguimiento a lo largo de varias campañas de muestreo. Por tanto, el objetivo de este trabajo es establecer la pauta de evaporación de las salmueras superficiales en el puquio muestreado. Esta lámina de agua tiene una profundidad centimétrica que en ningún momento fue superior a 30 cm.

Se ha diseñado un plan sistemático de muestreo que incluye la recogida estacional de soluciones y muestras sólidas. El desmuestre se ha llevado a cabo a lo largo de cinco campañas, y se ha desarrollado entre los años 1993 y 1995. En la primera campaña (en verano de 1993) se realizó un muestreo detallado, seleccionándose varios puntos fijos donde tomar muestras en las siguientes salidas al

campo; el esquema de distribución de estos puntos se presenta en la figura 3. En cada uno de esos puntos se recogieron muestras de salmuera y del sedimento salino en contacto con ella. También se tomaron varias muestras de costra salina en puntos situados alrededor de la zona cubierta por salmuera (puntos señalados en la figura 3 con la sigla E).

Las soluciones se recogieron a 5 cm de pro-

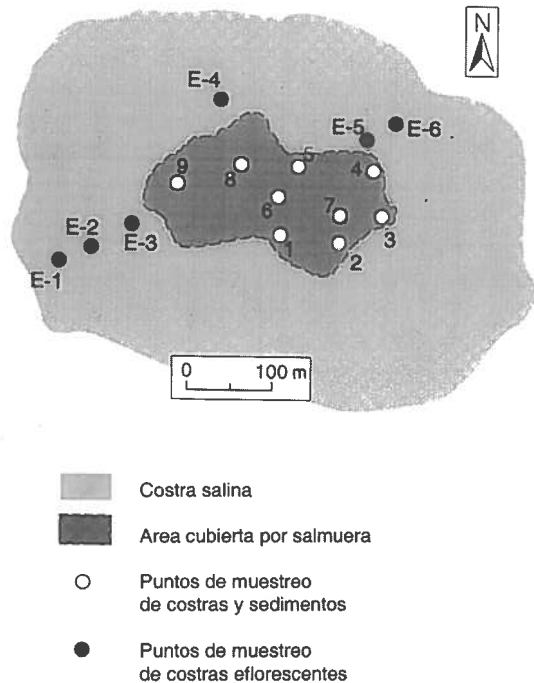


FIG. 3. Esquema de distribución espacial de los puntos de muestreo de soluciones, sedimentos salinos y costras eflorescentes en el puquio estudiado.

fundidad por debajo de la interfase salmuera-aire. De manera simultánea al muestreo, se determinaron *in situ* temperatura, pH, densidad de las soluciones y alcalinidad carbonatada. Se recogieron dos alícuotas, que fueron inmediatamente filtradas a través de mallas de 0,45  $\mu\text{m}$  y almacenadas en frascos de polietileno al abrigo de la luz. Una de las alícuotas fue acidificada con ácido nítrico ultrapuro para realizar sobre ella el análisis de cationes. La alícuota no acidificada se empleó para la determinación de aniones.

Una vez en el laboratorio se verificó la bondad de los valores de densidad medidos en campo, empleando una balanza de gravedad específica SARTORIUS YDK 01 con baño termostático. Además de ello, se procedió a la determinación del contenido en calcio, magnesio, sodio, potasio, litio, cloruro, sulfato, boro y bicarbonato en las soluciones recogidas. Los cationes se analizaron por espectrometría de absorción atómica mediante un equipo Perkin Elmer 2380. La determinación de sulfato fue llevada a cabo mediante precipitación con  $\text{BaCl}_2$ , y se emplearon técnicas volumétricas para el análisis de cloruros (método de Mohr) y boratos (técnica ácido-base).

La calidad de los resultados analíticos se ha

evaluado mediante el cálculo del porcentaje de error de balance de cargas, según la expresión siguiente (Ball y Nordstrom, 1991):

$$\% \text{EBC} = \frac{\left[ \begin{array}{cc} \sum_{i=1}^I (m_i \cdot z_i)_{\text{cationes}} & - \sum_{i=1}^I (m_i \cdot z_i)_{\text{aniones}} \\ \hline \sum_{i=1}^I (m_i \cdot z_i)_{\text{cationes}} & + \sum_{i=1}^I (m_i \cdot z_i)_{\text{aniones}} \end{array} \right] / 2}{\left[ \sum_{i=1}^I (m_i \cdot z_i)_{\text{cationes}} + \sum_{i=1}^I (m_i \cdot z_i)_{\text{aniones}} \right] / 2} \times 100$$

Generalmente, en el caso de soluciones de concentración elevada se suelen considerar aceptables las series de datos que presentan un error de balance de cargas inferior al 15% (Fritz, 1994). En las salmueras analizadas en este artículo no se alcanza en ningún momento un desbalance superior al  $\pm 5\%$  (Tabla 1), lo que indica, aunque de una manera meramente cualitativa, que el tratamiento analítico aplicado ha sido correcto.

Por otra parte, se ha determinado la composición mineralógica de las muestras sólidas recogidas en el salar mediante difracción de rayos X, empleando para ello un equipo Siemens D-5000.

## RESULTADOS

### DATOS COMPOSICIONALES DE SOLUCIONES Y SÓLIDOS

Los datos analíticos de las salmueras analizadas se presentan en la tabla 1 junto a los parámetros determinados *in situ* y el porcentaje de desbalance eléctrico calculado. Estos datos se han representado en las figuras 4A y 4B en función de la concentración de  $\text{Cl}^-$ . Este elemento se ha empleado como variable de progreso del proceso evaporativo, dado su comportamiento conservativo (no está involucrado, al menos *a priori*, en ninguna reacción de precipitación ni disolución mineral) en el rango de concentraciones estudiado.

En la figura 4A se observa el descenso suave y paulatino del pH y el aumento notable de la densidad conforme avanza el proceso evaporativo. La evolución composicional de las salmueras se muestra en la figura 4B, donde se puede observar el

comportamiento conservativo de los iones  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Mg}^{2+}$ . Por otra parte, los elementos no conservativos muestran claras diferencias en su comportamiento. La concentración de  $\text{HCO}_3^-$  aumenta conforme avanza el proceso, pero con una pendiente muy poco marcada; a su vez, el contenido en  $\text{Ca}^{2+}$  disminuye suavemente, incrementándose la pendiente descendente en las etapas finales. La concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  aumenta a la vez que la del  $\text{Cl}^-$ , pero su pendiente es muy ligeramente inferior a la de los elementos conservativos (se puede observar al compararla sobre el mismo gráfico con la del  $\text{Na}^+$ ). En la etapa de mayor concentración de las salmueras cambia su tendencia (punto señalado con una flecha en la figura 4B), disminuyendo a partir de ahí la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  en solución.

La composición mineralógica de los sedimentos salinos en contacto con las salmueras indica la gran preponderancia del yeso como fase precipitada

TABLA 1. DATOS COMPOSICIONALES DE LAS SALMUERAS SUPERFICIALES DEL SALAR DE LLAMARA, RECOGIDAS A LO LARGO DE VARIAS CAMPAÑAS DE DESMUESTRE (LAS MUESTRAS DE 1993 APARECEN COMO VL1; LAS DE 1994 COMO VL2 E IL1; LAS DE 1995 COMO VL3 E IL2; FINALMENTE, LAS DE 1996 COMO IL3). LAS CONCENTRACIONES ESTÁN EXPRESADAS EN mmol/kg, Y LA DENSIDAD EN gr/cm<sup>3</sup>. EN ALGUNAS MUESTRAS NO SE DETERMINO EL CONTENIDO EN B, Y APARECEN SEÑALADAS COMO (-), TAMBIEN SE INCLUYEN LOS PORCENTAJES DE DESBALANCE ELECTRICICO CALCULADOS (%EBC, VER TEXTO).

Muestra	T (C°)	Densidad	pH	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	B	Li <sup>+</sup>	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	—	~.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
IL1-2	21,5	1,183	7,17	8,30	70,85	4654,0	79,32	3.795,0	3,65	586,0	9,38	4,76	-1,50
IL1-3	20,0	1,186	7,06	8,26	73,23	4.746,0	82,32	3.955,0	3,54	558,1	8,68	4,93	-1,56
IL1-4	21,5	1,182	7,12	8,44	74,40	4.922,0	81,82	4.021,0	3,36	560,7	9,47	4,97	+0,55
IL1-5	23,0	1,182	7,11	8,58	69,13	4.936,1	76,10	3.735,0	3,32	603,4	9,38	4,60	+4,48
IL1-6	19,5	1,068	7,39	11,03	31,64	1.348,4	23,44	1.055,0	2,16	200,0	4,32	1,48	+0,09
IL1-7	20,0	1,136	7,24	10,50	52,20	3.244,0	55,70	2.620,0	2,55	428,0	7,31	3,54	-1,44
IL1-8	24,0	1,126	7,52	11,17	48,20	3.046,0	50,89	2.436,0	5,24	413,0	7,49	~2	-1,49
IL1-9	28,0	1,030	7,77	13,86	9,84	650,6	10,58	500,0	2,94	102,5	2,72	0,44	+0,17
IL2-1	27,0	1,023	7,84	20,10	7,73	466,6	8,44	373,5	3,31	77,0	1,82	0,41	+0,04
IL2-2	25,5	1,058	7,78	20,50	12,10	799,3	14,40	642,7	3,27	116,0	2,13	0,69	+0,18

(continuación tabla 1)

Muestra	T °C	Densidad	pH	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	B	Li <sup>+</sup>	EBC %
IL2-3	25,5	1,058	7,80	21,90	13,30	910,4	16,90	737,2	3,29	125,0	2,71	0,77	+0,80
IL2-4	25,0	1,052	7,75	21,50	14,20	986,7	18,40	795,7	3,32	138,0	3,00	0,83	+ 0,21
IL2-5	24,0	1,068	7,80	20,90	14,70	1.022,3	18,90	825,4	3,28	142,0	3,24	0,87	+0,04
IL2-6	29,0	1,028	7,86	18,90	8,80	534,8	9,86	423,9	3,31	89,7	1,74	0,51	-0,99
IL2-7	26,0	1,030	7,88	19,60	10,30	626,9	11,10	496,5	3,32	104,0	1,87	0,57	-1,34
IL2-9	25,5	1,023	7,79	19,40	6,01	333,1	6,04	285,3	3,28	60,7	1,46	0,33	+0,08
VL3-1	21,0	1,062	7,74	19,91	19,91	1.414,3	24,28	1.122,3	3,02	194,5	3,14	1,05	+0,32
VL3-2	20,0	1,112	7,47	16,15	37,49	2.658,0	45,59	2.088,0	3,61	368,3	6,15	1,73	-0,55
VL3-3	20,0	1,125	7,67	15,77	40,86	2.480,5	45,74	2.242,0	3,36	209,0	6,29	1,81	-0,83
VL3-4	21,0	1,125	7,67	15,82	41,49	2.514,2	46,72	2.227,9	3,46	241,1	6,12	1,89	-1,34
VL3-5	21,0	1,125	7,66	14,46	38,45	2.446,0	43,30	2.162,2	3,25	232,2	5,42	1,72	-1,26
VL3-6	21,0	1,090	7,51	16,48	29,31	1.952,0	31,55	1.555,7	2,81	270,2	3,45	1,40	-1,07
VL3-7	25,0	1,118	7,52	15,13	40,14	2.729,5	45,48	2.178,1	3,20	369,2	5,17	1,76	-1,11
VL3-8	23,5	1,090	7,68	18,16	31,01	2.028,3	31,91	1.593,2	2,96	281,9	3,84	1,45	-0,01
VL3-9	26,0	1,020	7,70	17,91	6,46	381,6	6,44	303,7	2,03	67,3	0,9	0,3	-0,74
IL3-1	19,8	1,021	8,16	17,60	9,77	658,7	10,10	511,7	3,37	105,0	1,80	0,59	-0,21
IL3-2	20,3	1,045	8,34	18,40	12,80	942,3	14,00	742,7	3,35	140,0	1,79	0,73	-0,55
IL3-3	20,4	1,042	8,24	17,20	22,00	1.626,5	22,80	1275,7	3,40	237,0	3,84	1,23	-1,37
IL3-4	19,6	1,031	8,19	18,80	20,70	1.607,5	21,60	1218,7	3,43	256,0	3,87	1,08	-1,44
IL3-5	20,1	1,033	8,06	21,20	12,80	960,4	13,80	782,2	3,29	142,0	2,86	0,74	+0,31
IL3-6	25,2	1,020	8,21	17,00	7,23	426,3	7,08	328,2	1,82	75,3	1,21	0,44	+0,36
IL3-7	22,4	1,044	8,23	17,60	14,00	1.108,3	14,10	832,6	3,71	169,0	3,52	*-,74	+1,00
IL3-8	23,1	1,023	8,23	17,00	8,06	478,8	7,39	373,8	2,83	83,1	2,06	0,44	-1,13
IL3-9	20,5	1,015	8,27	18,20	5,81	325,3	5,67	282,1	2,02	61,4	1,77	0,29	+0,66

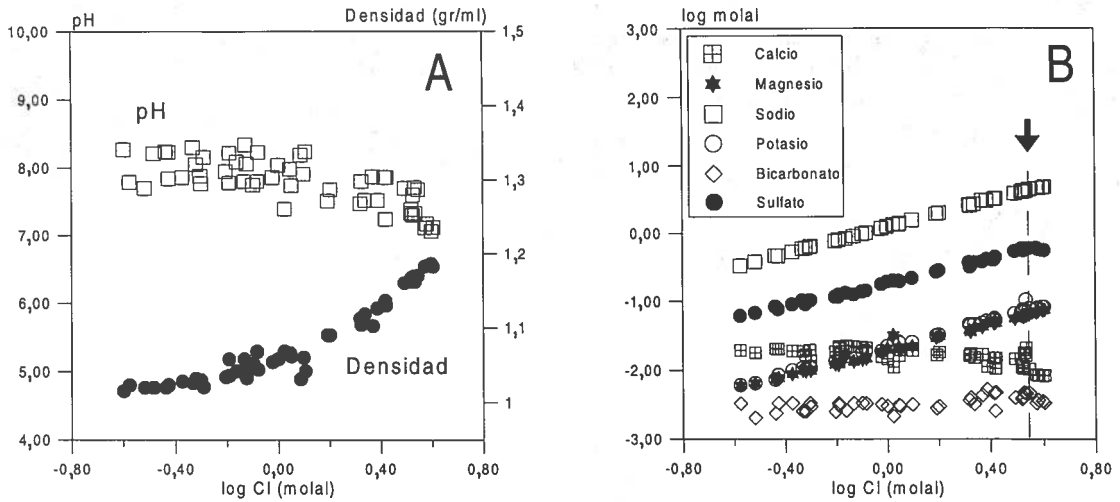


FIG. 4. **A-** evolución de pH y densidad de las salmueras, utilizando el contenido en cloruro como trazador del grado de avance del proceso de evaporación; **B-** evolución composicional de las salmueras. La flecha señala la ruptura de pendiente de la evolución de la concentración en solución del sulfato.

casi única en la época invernal. Este mineral aparece acompañado en proporciones inferiores al 5% por otras sales de solubilidad mucho más elevada, fundamentalmente cloruros y boratos. Las muestras sólidas recogidas en la época estival presentan en algunos casos contenidos apreciables en halita, además del yeso siempre mayoritario; por su parte, los componentes minoritarios son mucho más variados en las muestras de verano, incluyendo boratos y sulfatos dobles. Todos estos resultados se recogen en la tabla 2, donde además se presenta la composición mineralógica de varias muestras de costras eflorescentes tomadas en la zona adyacente no cubierta por salmuera. La composición mineralógica de las costras eflorescentes muestra una gran variedad en sales de elevada solubilidad, siendo halita y thenardita las más abundantes; esto constituye una diferencia fundamental con respecto a los precipitados salinos que se recogen en contacto con las salmueras, cuya composición es casi exclusivamente yesífera.

La tabla 3 ofrece la composición estequiométrica de los minerales identificados en las muestras sólidas analizadas.

**CALCULOS DE SATURACION MINERAL**

Los resultados de fuerza iónica y actividad del agua obtenidos en el tratamiento de los datos

analíticos de la totalidad de las salmueras muestreadas mediante el código PHRQPITZ (Plummer *et al.*, 1988) se han representado en la figura 5. La fuerza iónica de las soluciones (parámetro utilizado frecuentemente como expresión global de la con-

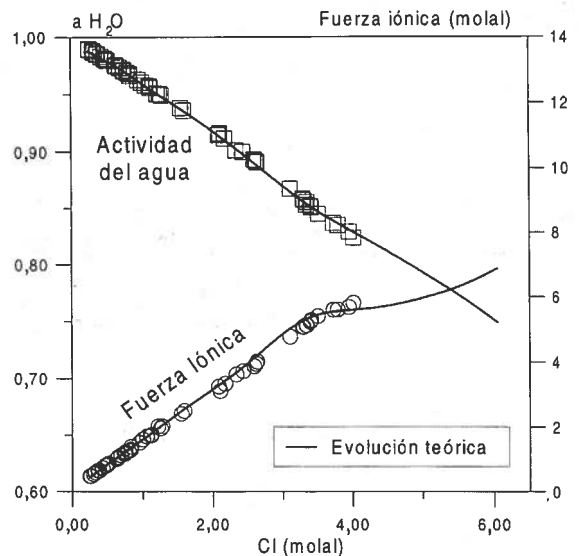


FIG. 5. Evolución de los valores de fuerza iónica y actividad del agua de las soluciones muestreadas, en función de la concentración creciente de cloruro. Las líneas continuas representan la evolución teórica de evaporación calculada por el código PHRQPITZ.



**TABLA 2. COMPOSICION MINERALOGICA DE LAS MUESTRAS DE SEDIMENTOS SALINOS Y EFLORESCENCIAS RECOGIDAS EN EL SALAR DE LLAMARA, DETERMINADA MEDIANTE DIFRACTOMETRIA DE RAYOS X. LAS SIGLAS IDENTIFICATIVAS CORRESPONDEN A LOS PUNTOS DE MUESTREO (FIG. 3).**

SEDIMENTOS			EFLORESCENCIAS		
Muestra	Mayoritarios (> 5%)	Minoritarios (< 5%)	Muestra	Mayoritarios (> 5%)	Minoritarios (< 5%)
2 Verano	Yeso	Halita Eugsterita Probertita	E-1	Halita	Thenardita Glauberita Loewita
4 Invierno	Yeso	Bloedita Halita Mirabilita Eugsterita	E-2	Halita Thenardita	Yeso Glauberita Bloedita
6 Verano	Yeso	Halita	E-3	Halita Thenardita	Bloedita Anhidrita
7 Invierno	Yeso	Halita Kernita	E-4	Halita Thenardita	Bloedita Mirabilita Yeso
8 Verano	Yeso	Halita	E-5	Halita Thenardita Yeso	Bloedita Mirabilita Probertita Eugsterita
9 Verano	Yeso	Halita Probertita	E-6	Halita Thenardita	Probertita

**TABLA 3. COMPOSICION ESTEQUIOMETRICA DE LOS MINERALES CITADOS EN LA TABLA 2, DETECTADOS EN LAS MUESTRAS SOLIDAS RECOGIDAS MEDIANTE DIFRACTOMETRIA DE RAYOS X.**

Carbonatos		Sulfatos	
Calcita	$\text{CaCO}_3$	Yeso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
		Anhidrita	$\text{CaSO}_4$
<b>Cloruros</b>		Mirabilita	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Halita	$\text{NaCl}$	Thenardita	$\text{Na}_2\text{SO}_4$
		Glauberita	$\text{CaNa}_2(\text{SO}_4)_2$
<b>Boratos</b>		Bloedita	$\text{MgNa}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Kernita	$\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Loewita	$\text{Mg}_7\text{Na}_{12}(\text{SO}_4)_{13} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Probertita	$\text{CaNa}[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Eugsterita	$\text{CaNa}_4(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

centración de una salmuera) evoluciona desde aproximadamente 0,4 hasta alcanzar un valor máximo de 6 molal, lo que justifica la elección de un código que emplea las ecuaciones de Pitzer para realizar el cálculo de coeficientes de actividad. El aumento progresivo de la fuerza iónica de las salmueras lleva asociado el descenso de la actividad

del agua, parámetro representado en la misma figura y que parte desde un valor muy próximo a 1, llegando hasta 0,8 en las etapas finales. Estos dos parámetros nos informan del elevado grado de concentración alcanzado por las salmueras en el proceso estudiado.

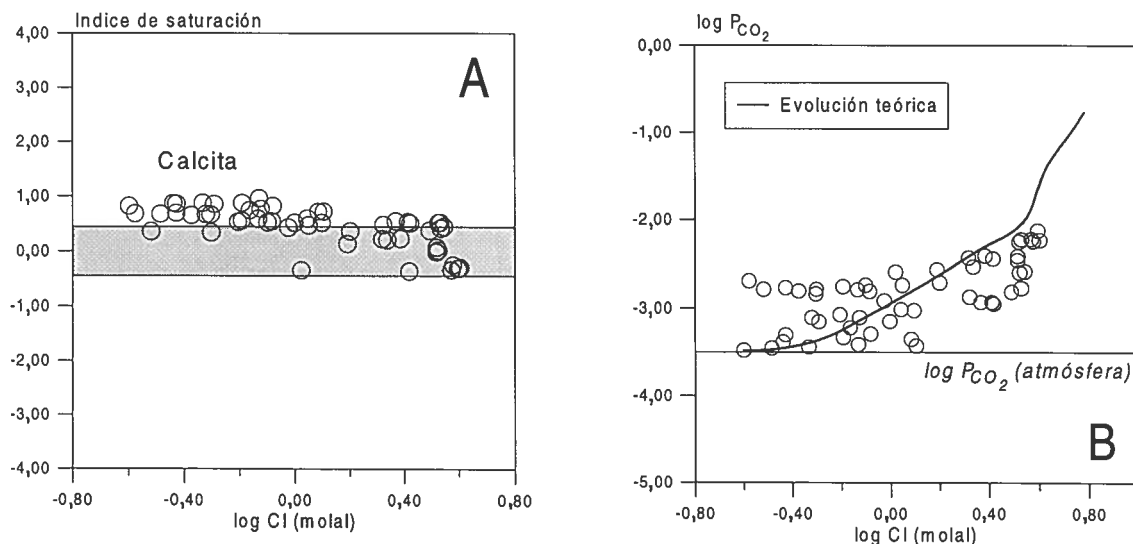


FIG. 6. **A-** evolución del índice de saturación de las salmueras frente a calcita; **B-** representación de los valores de presión de  $\text{CO}_2$  en solución calculados por el código PHRQPITZ para todas las muestras analizadas, así como la evolución teórica de este parámetro en condiciones de simulación de sistema cerrado (ver texto).

La evolución de los índices de saturación (en adelante, I.S.) de las principales fases minerales involucradas se ha representado en las figuras 6 y 7. En la figura 6 se presentan los resultados relativos al sistema carbonatado. Los valores del índice de saturación de calcita (Fig. 6A) indican que esta fase se encuentra prácticamente en equilibrio a lo largo de todo el proceso, aunque en la etapa más temprana está ligeramente sobresaturada y los valores de I.S. descienden de manera paulatina conforme aumenta la concentración de las salmueras. En la figura 6B se observa cómo la presión parcial de  $\text{CO}_2$  en solución ( $p_{\text{CO}_2}$ ) calculada por el código es en todos los casos superior al valor atmosférico de  $10^{-3.5}$  atm, aumentando ligeramente en las etapas finales hasta alcanzar aproximadamente  $10^{-2.2}$  atm cuando la fuerza iónica de las salmueras se aproxima a los valores máximos registrados de 6 molal.

La evolución del grado de saturación de las salmueras respecto a las fases salinas no carbonatadas seleccionadas se presenta en la figura 7. El rasgo más sobresaliente es la existencia de una clara situación de equilibrio tanto respecto a yeso como a anhidrita que se mantiene a lo largo de todo el proceso; en la figura 7A se observa que todas las muestras se sitúan prácticamente dentro del margen de incertidumbre aceptado para la existencia de equilibrio. Las demás fases salinas consideradas parten de un estado muy marcado de

subsaturación, aproximándose en su evolución al equilibrio al aumentar la concentración de las salmueras. Halita (Fig. 7B), mirabilita y thenardita (ambas en la Fig. 7C) se encuentran ya muy próximas al equilibrio en el estadio más avanzado del proceso, punto en el que la bloedita (Fig. 7D) se sitúa todavía en una zona de marcada subsaturación. La glauberita parte igualmente de una situación inicial de subsaturación, pero llega a alcanzar el equilibrio en una etapa avanzada del proceso y se mantiene a partir de entonces en este rango de saturación (Fig. 7D). Los boratos existentes en la base de datos del código presentan índices de saturación muy bajos para todas las muestras y quedan lejos del equilibrio incluso en las etapas finales de concentración más elevada, razón por la cual no se han representado gráficamente.

La proyección de las muestras sobre el diagrama de estabilidad de la figura 8 resume la información ofrecida por el análisis de los resultados de I.S. de las fases involucradas en el sistema  $\text{Ca-Na-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ . En dicha figura se observa que los puntos aparecen situados en su gran mayoría dentro del campo de estabilidad del yeso, que es la fase sulfatada cálcica estable para las condiciones de actividad del agua de las soluciones analizadas, aunque el sistema se encuentre también en equilibrio respecto a anhidrita (Fig. 7A). La evolución progresiva de las salmueras provoca que el sistema se dirija, y finalmente alcance, el dominio corres-

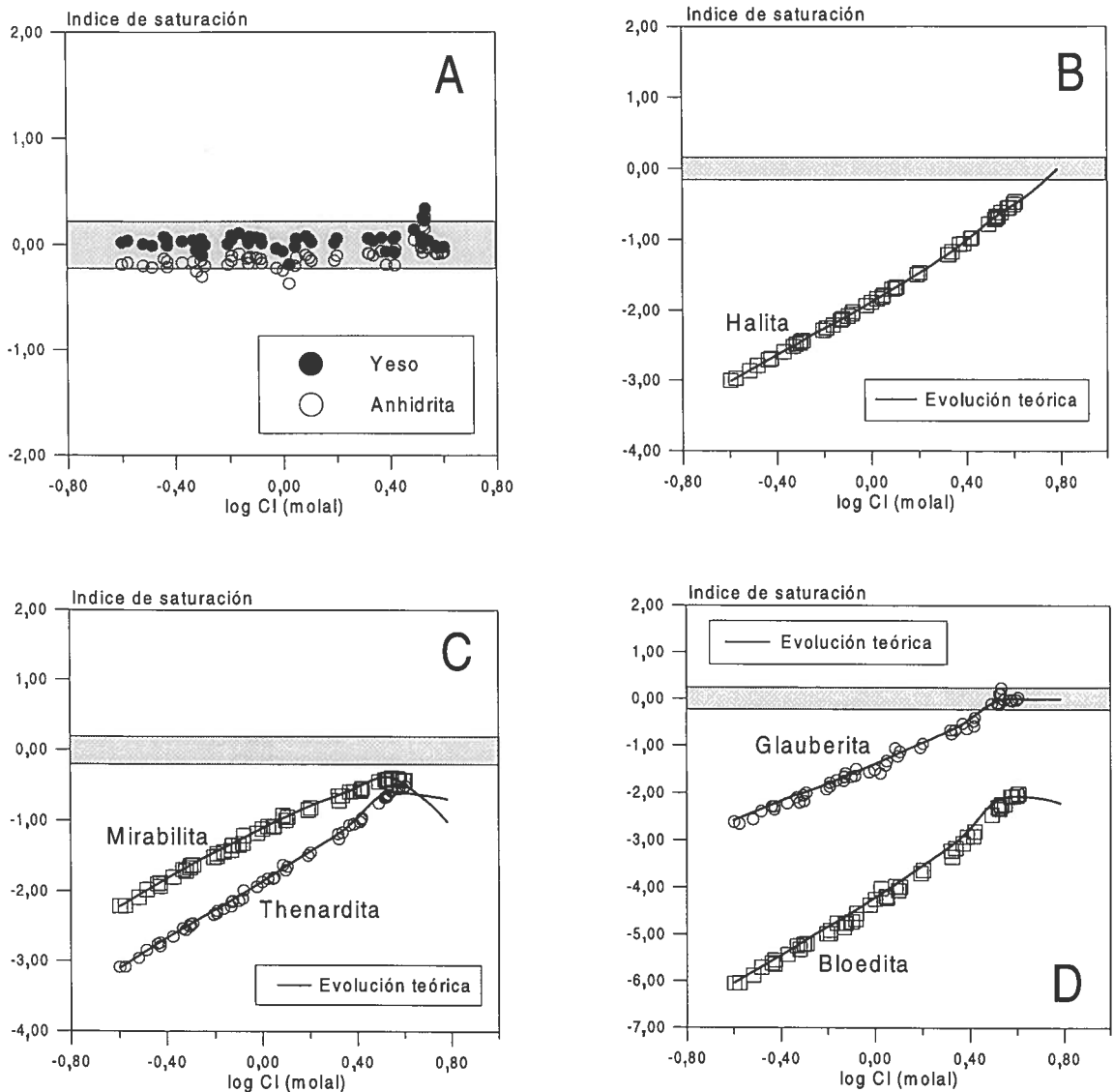


FIG. 7. Representación del índice de saturación de las soluciones respecto a las fases minerales salinas de mayor interés en este sistema. A- yeso y anhidrita; B- halita; C- mirabilita y thenardita; D- glauberita y bloedita. En los gráficos B, C y D se ha superpuesto la evolución teórica calculada por el código PHRQPITZ, representada mediante la línea continua.

pendiente a la glauberita, manteniéndose una situación relativamente precisa de equilibrio yeso-glauberita en las últimas etapas muestreadas de la evolución del sistema.

#### PAUTA EVAPORATIVA TEORICA

Se ha realizado una simulación teórica del proceso de evaporación que experimentan las salmueras superficiales en el puquio muestreado, em-

pleando de nuevo el código PHRQPITZ. Para llevarla a cabo se ha seleccionado la solución natural más diluida de entre todas las recogidas, y se ha calculado la pauta evaporativa teórica suponiendo una temperatura constante de 25°C.

Dadas sus peculiares características, los puquios actúan como cubetas de evaporación donde la mayor parte de las sales que precipitan a lo largo del proceso se mantienen en contacto con las salmueras hasta los estadios evolutivos más avan-

zados. La simulación se ha llevado a cabo intentando reproducir esta característica fundamental, que es claramente distinta a otro tipo de planteamientos en los cuales las soluciones evolucionan sin interactuar con los minerales precipitados en etapas evolutivas previas (e.g., el trabajo de Brantley *et al.*, 1984). Los datos mineralógicos de los precipitados salinos recogidos en el campo se han utilizado para determinar qué fases sólidas han podido intervenir de manera factible a lo largo de la evolución teórica simulada.

Los resultados se han representado en las figuras 5, 6, 7 y 8, en las cuales se puede apreciar como primera aproximación el elevado grado de ajuste con los resultados del tratamiento fisicoquímico de las muestras del sistema natural. Dado que la variable de progreso seleccionada es la concentración de Cl, los cálculos se han llevado a cabo hasta alcanzar el equilibrio con halita, momento a partir del cual dicho componente químico deja de presentar un comportamiento conservativo en solución. La simulación realizada ha permitido ampliar el rango de concentraciones abarcado por las muestras del sistema natural, concretamente hasta que las salmueras alcanzan valores de fuerza

iónica próximos a 7 molal y de actividad del agua en torno a 0,75 (Fig. 5).

A la vista de los cálculos de saturación realizados en la etapa anterior de la investigación, la simulación se ha realizado manteniendo en todo momento el estado de equilibrio en solución para calcita y yeso. Además, dado que los valores de  $p\text{CO}_2$  calculados para las soluciones naturales mostraban una tendencia que indicaba un progresivo incremento de esta variable a lo largo del proceso, se ha considerado oportuno llevar a cabo la simulación en condiciones de sistema cerrado respecto al intercambio gaseoso con la atmósfera. La evolución teórica calculada para la  $p\text{CO}_2$  en solución (figura 6B) parte de un valor prácticamente idéntico al atmosférico en condiciones de baja concentración de las soluciones, aumentando posteriormente de manera paulatina. Este incremento se hace más patente en las etapas finales, próximas ya al equilibrio con halita, tendencia que también se aprecia groseramente en la evolución de los valores calculados para las muestras analizadas.

La evolución teórica de los índices de saturación de la halita reproduce con una fidelidad prácticamente absoluta la pauta descrita por las muestras naturales (Fig. 7B). Esta fase mineral parte de una situación de marcada subsaturación, evolucionando paulatinamente hacia alcanzar el estado de equilibrio. Los puntos correspondientes a las muestras más concentradas que se han logrado recoger en el salar se encuentran ya muy próximos al equilibrio con respecto a halita.

La glauberita parte igualmente de una situación clara de subsaturación, llegando a alcanzar el equilibrio para un valor aproximado de  $\log\text{Cl}=0,50$  y manteniéndose en esa situación hasta el final de la simulación (Fig. 7C). La evolución de este mineral en las etapas más avanzadas parece haber influido, por el efecto del ion común, sobre las pautas calculadas para otros sulfatos como bloedita, mirabilita y thenardita. El primero de ellos, bloedita, aparece siempre muy subsaturado en solución y sus índices de saturación muestran una tendencia ascendente salvo en el tramo final, donde la pauta teórica se vuelve descendente. Por otra parte, mirabilita y thenardita sufren una evolución similar a la descrita para la bloedita, aunque en unas condiciones más próximas al equilibrio.

La proyección de la evolución teórica del siste-

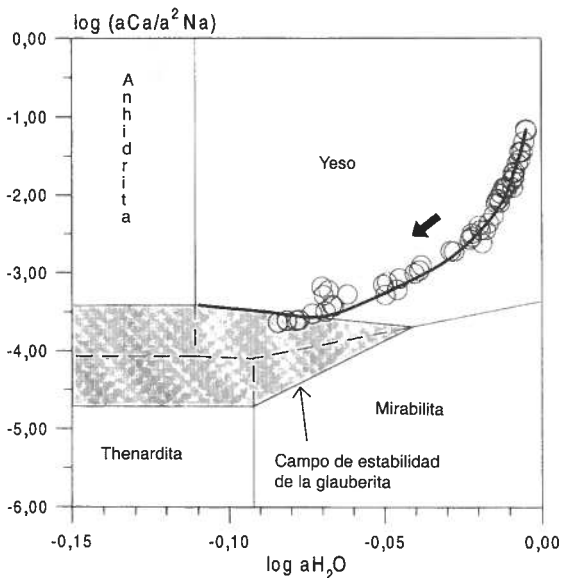


FIG. 8. Proyección de las muestras sobre el diagrama de estabilidad de fases del sistema Na-Ca-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O. La línea continua representa la evolución teórica calculada, y la flecha indica el sentido de avance del proceso de evaporación.

ma sobre el diagrama de estabilidad representado en la figura 8 muestra nuevamente un elevado grado de similitud respecto a la pauta que describen las muestras del sistema natural. La solución sometida a evaporación evoluciona dentro del campo de estabilidad del yeso hasta alcanzar el correspondien-

te a la glauberita. A partir de ese momento la evolución teórica se desplaza sobre la línea de equilibrio yeso/glauberita, hasta alcanzar prácticamente el campo de la anhidrita al final de la simulación.

## DISCUSION

### EVOLUCION DE LAS SALMUERAS POR EVAPORACION

Las soluciones diluidas de recarga que alcanzan el Salar de Llamara se acumulan en los puquios o depresiones de colapso existentes en su relieve, donde sufren un proceso de concentración por evaporación. Las soluciones acumuladas en los puquios se encuentran en todo momento en equilibrio con yeso y calcita, como se observa en las figuras 6A y 7A. La gran cantidad de sulfato de calcio presente tanto en la superficie del salar como en los materiales infrayacentes terciarios de la Fm Soledad contribuye en gran medida a que dichas soluciones se encuentren ya en equilibrio con yeso para valores de fuerza iónica de 0,4 molal.

La evaporación de estas soluciones provoca el aumento continuado de los valores de I.S. de la solución respecto a todos los minerales salinos considerados en este estudio (a excepción de calcita y yeso, que se mantienen en equilibrio). A lo largo de su evolución evaporativa, las soluciones alcanzan el equilibrio con glauberita para un valor aproximado de  $\log Cl$  de 0,50. Este mineral está presente en muchos sistemas salinos tanto actuales como del registro geológico pasado, pero generalmente se le ha asociado bien a costras eflorescentes generadas a partir de fenómenos de bombeo evaporítico, o bien a procesos diagenéticos de reacción de yeso y/o anhidrita con salmueras de concentración muy elevada (denominados 'back-reactions'; Weare, 1987).

Los resultados que aquí se presentan indican la existencia en el sistema natural de un proceso heterogéneo de precipitación de glauberita a partir de una salmuera superficial, la cual evoluciona por evaporación bajo unas condiciones de aridez extrema. Como ya se ha comentado en el apartado anterior, las salmueras alcanzan el equilibrio con

glauberita en un momento determinado de su evolución (Fig. 7D), situación que se mantiene estable hasta la última muestra recogida. Este estado de saturación no se debe a una situación de equilibrio aparente provocada por la precipitación efectiva de otra fase salina de composición similar, ya que todos los demás minerales considerados (incluyendo en este grupo tanto los más frecuentes en sistemas salinos continentales como los realmente detectados en los precipitados del Salar de Llamara) se encuentran netamente subsaturados.

Una vez alcanzada la saturación respecto a glauberita, la evolución posterior del sistema manteniendo el equilibrio con yeso y con glauberita (es decir, desplazándose sobre la línea que separa los campos de estabilidad de ambos minerales; Fig. 8) impone, necesariamente, la existencia de un proceso simultáneo de disolución de yeso y precipitación de glauberita. Como ya se ha visto con anterioridad, las muestras del sistema natural delinean una situación relativamente precisa de este equilibrio yeso/glauberita al proyectarlas sobre el diagrama de estabilidad representado en la figura 8, lo cual permite aventurar, al menos *a priori*, la realidad de la existencia de este proceso en la evolución natural del sistema.

La simulación teórica de evaporación realizada se ha planteado además de manera que permita valorar la viabilidad de este proceso en el sistema estudiado. Los resultados de transferencia de masa mineral calculados por el código se han representado en la figura 9, en la cual se observa cuantitativamente la evolución de la masa mineral presente en el sistema a lo largo de la simulación. Los minerales que precipitan directamente a partir de la salmuera a lo largo de la evaporación teórica son calcita, yeso y glauberita. Los resultados cuantitativos representados en dicha figura están referidos a un kilogramo de la solución inicial. La precipita-

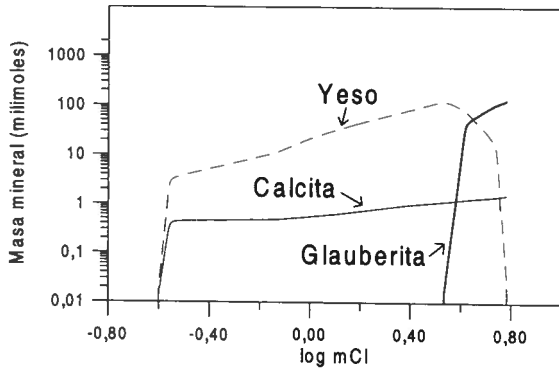


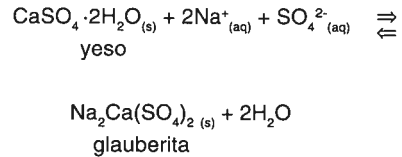
FIG. 9. Evolución teórica de la masa mineral en contacto con la salmuera, considerando únicamente el material precipitado a partir de kilogramo de solución inicial.

ción de calcita es cuantitativamente muy escasa y tiene lugar en su mayor parte en la etapa inicial de la evolución, al llevar la solución de partida (ligera-mente sobresaturada) al punto de equilibrio exacto, es decir, al dar un valor cero a su índice de saturación. La masa total que precipita es de aproximadamente un milimol de calcita por kilogramo de solución de partida.

La presencia de yeso es cuantitativamente más importante, y su masa total precipitada llega a alcanzar prácticamente los 100 mmol. En la última etapa de la evolución, a partir de un valor de logCl aproximado de 0,50, la cantidad total de yeso presente en el sistema comienza a descender, lo que indica que está teniendo lugar un proceso de disolución. De manera simultánea comienza la precipitación de glauberita, cuya masa mineral aumenta rápidamente a costa de la disolución del yeso, desapareciendo este último por completo cuando logCl alcanza un valor próximo a 0,80. No se debe olvidar que los valores de masa mineral acumulada en el sistema que se han representado en la figura 9 están referidos exclusivamente a los que han precipitado directamente durante la evolución de las soluciones por evaporación.

Como norma general en las muestras analizadas, la glauberita aparece en cantidades escasas en los precipitados del salar. En el apartado donde se presentó la evolución composicional de las salmueras se citaba el marcado cambio de pendiente que sufría la curva de concentración en solución del sulfato (Fig. 4B); los resultados de la modelización geoquímica permiten comprobar que este cambio en el comportamiento del sulfato coincide con el

momento en el cual las salmueras alcanzan la saturación con glauberita (Fig. 7D). Todo ello parece atestiguar que existe en el sistema una precipitación efectiva de glauberita a partir de las salmueras superficiales, proceso que tiene lugar a través de la reacción siguiente:



Esta reacción describe un proceso de transformación evidenciado petrográficamente en el registro geológico por la existencia de pseudomorfos de yeso y anhidrita con composición glauberítica. Es el caso, por ejemplo, de los depósitos salinos pérmicos del Zechstein, donde Harvie *et al.* (1980) llevaron a cabo una serie de simulaciones teóricas cuyo objetivo principal era la determinación de las condiciones primarias de precipitación bajo las que debió evolucionar el sistema salino que generó estos depósitos. Estos autores observaron que la cristalización de glauberita se podía explicar tanto por un proceso de evaporación 'en equilibrio' (esto es, permitiendo que las sales estén en todo momento en contacto con las salmueras, planteamiento similar al aplicado en nuestro trabajo) como por una evolución 'fraccionada', en cuyo caso las sales son apartadas de la salmuera inmediatamente después de su precipitación, impidiendo así la posible reacción en una etapa posterior. La mayor diferencia estribaba en que la proporción obtenida de glauberita era mucho mayor en el primer caso, llevándose a cabo la transformación del yeso cuando la salmuera se encontraba ya prácticamente en equilibrio con halita, modelo que utilizaron finalmente para explicar la génesis de los depósitos estudiados.

Comparativamente, existen muchos menos estudios acerca de este proceso de transformación en medios salinos actuales. Arakel y Cohen (1991) presentan un interesante estudio petrográfico de las morfologías, texturas y fábricas bajo las cuales aparece la glauberita en las zonas vadosa y freática de una cadena de sistemas actuales de tipo playa del centro de Australia. Este estudio afirma que la glauberita aparece invariablemente asociada al yeso, cuya litofacies más frecuente en estos sistemas es la de una gipsita, exhibiendo texturas de

reemplazamiento (coronas de de glauberita alrededor de cristales individuales de yeso) y de crecimiento desplazante. Dichos rasgos indican que la formación de glauberita tiene lugar en condiciones diagenéticas tempranas a través del proceso de transformación de yeso anteriormente descrito, pero en este estudio no se ofrecen datos hidroquímicos de las salmueras asociadas, que permitan apreciar la evolución de los índices de saturación mineral y que pondrían de manifiesto, desde un punto de vista termodinámico, la existencia y el desarrollo de este proceso.

El proceso de precipitación a partir de salmuera que tiene lugar en los puquios del Salar de Llamara produce un entramado de cristales centimétricos e incluso decimétricos de yeso (gracias a la persistencia de la situación de equilibrio de las salmueras respecto a este mineral), los cuales crecen sobre un agregado salino de cristales de tamaño milimétrico. Después de la recarga del sistema en la época más húmeda de cada año, la evaporación induce un descenso continuado del nivel de la salmuera en los puquios. Las muestras más concentradas que se han conseguido recoger en etapas muy próximas a la desecación total del sistema ya estaban en equilibrio con glauberita, y simultáneamente se procedió al muestreo de material salino sólido. En la figura 10

se representa la morfología de una de estas muestras, que fue sometida a análisis mineralógico por difracción de rayos X. Los resultados de este análisis indican que los cristales de mayor tamaño eran de composición exclusivamente yesífera, mientras el agregado salino que servía de sustrato a aquéllos estaba compuesto por cristallitos submilimétricos de yeso y glauberita, con una pequeña cantidad de halita (seguramente precipitada esta última, tras el muestreo por la desecación total de salmuera intersticial atrapada en los poros del agregado salino). Estos datos indican que cuando la salmuera alcanza el equilibrio con glauberita, el proceso concomitante de disolución de yeso afecta, en primer lugar a los cristales de menor tamaño, dado que son más fácilmente solubilizables que los de rango centimétrico (debe recordarse que mientras todo esto ocurre, la salmuera permanece en equilibrio respecto al yeso; Fig. 7A). La gran abundancia de estos cristallitos submilimétricos en el sustrato del salar y que mantienen contacto directo con la salmuera, permite que el proceso de disolución no afecte a los cristales de mayor tamaño (lo que debería ocurrir a partir del momento en que todos los cristallitos del sustrato se hubiesen disuelto).

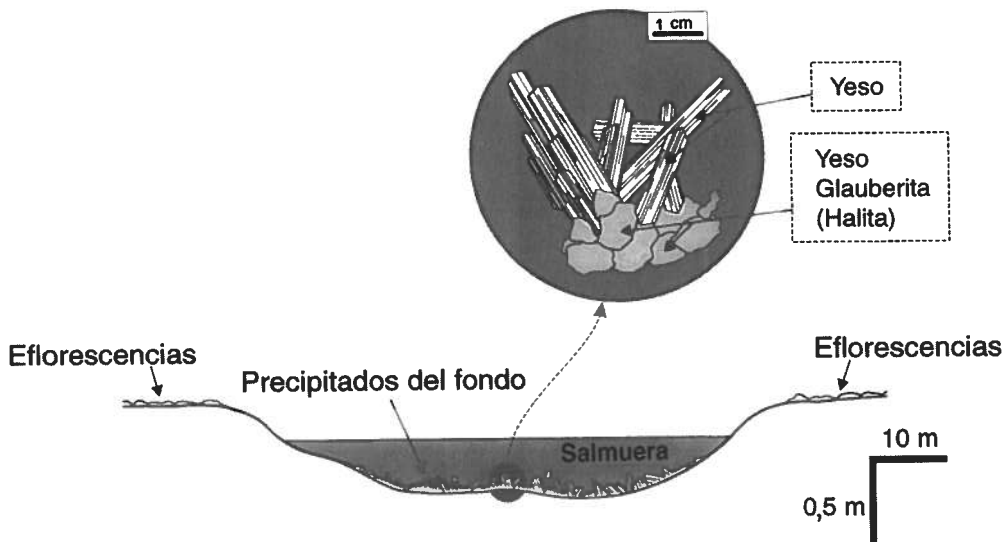


FIG. 10. Esquema del proceso de precipitación mineral que tiene lugar actualmente en los puquios del Salar de Llamara. Se presenta en detalle el aspecto de una muestra correspondiente a un estado avanzado de evolución del sistema, así como su composición mineralógica obtenida mediante DRX.

El muestreo sistemático de soluciones llevado a cabo en un puquio del Salar de Llamara nos ha permitido observar cómo varían las condiciones de saturación del sistema a lo largo de su evolución bajo evaporación. Del mismo modo, se ha conseguido situar el comienzo del proceso de precipitación de glauberita a partir de yeso tomando como sistema de referencia la fase fluida, e identificando del mismo modo los efectos que dicho proceso provoca en la evolución ulterior de las salmueras. Este aspecto de la investigación es muy interesante, ya que en ninguno de los trabajos consultados acerca de este particular se ha abordado el proceso desde la perspectiva fisicoquímica, sino que las conclusiones se han extraído fundamentalmente a partir de argumentos petrológicos y/o petrográficos, infiriéndose posteriormente de forma teórica, las posibles condiciones hidroquímicas que dieron lugar a dichos procesos.

En el caso del Salar de Llamara, las especiales características morfológicas de las depresiones donde se acumulan las salmueras favorecen que tenga lugar la transformación del yeso en glauberita, proceso responsable de la existencia de este último mineral en los depósitos formados a partir de precipitación directa en el salar. La morfología más común en sistemas continentales de tipo playa es la de una depresión muy poco acentuada y con una topografía prácticamente plana, lo que conduce a que la acumulación superficial de salmuera en estos sistemas sea, por lo general, una lámina de agua de profundidad rara vez superior a 15-20 cm. En estas condiciones, la concentración progresiva de las soluciones reduce rápidamente la extensión de la lámina de salmuera, quedando la mayor parte de los precipitados menos solubles (fundamentalmente yeso) apartados del contacto con la solución en etapas de concentración elevada, lo que dificulta e incluso impide en muchas ocasiones que llegue a tener lugar el citado proceso de disolución de yeso y precipitación simultánea de glauberita. Hardie (1984) asevera que la formación de sales dobles como glauberita y bloedita a partir de salmueras bajo evaporación requiere un largo tiempo de contacto (del orden de meses e incluso años) entre la solución y los minerales previamente precipitados que actúan como 'precursores'. Sin embargo, los resultados aquí presentados indican que un proceso de este tipo puede desarrollarse en una escala temporal mucho más corta, del orden de horas a días como máximo, siempre y cuando existan unas

circunstancias especiales que permitan una mayor efectividad del contacto entre la salmuera y los precursores minerales. A este respecto, cabe citar que Sánchez-Moral *et al.* (1998) estudiaron un proceso de formación de bloedita (sal sulfatada doble de sodio y magnesio) a partir de epsomita, el cual tiene lugar también a una escala temporal muy inferior a la preestablecida por Hardie (1984), pero en ese caso el proceso no se ve acelerado por las condiciones morfológicas como en Llamara, sino a causa de las variaciones de temperatura en el sistema.

### FORMACION DE COSTRAS EFLORESCENTES

Los cálculos de modelización geoquímica indican que las fases salinas detectadas en las eflorescencias que rodean a los puquios no llegan a alcanzar la saturación en las salmueras estudiadas. Este hecho explica su ausencia en los precipitados recogidos en contacto con las salmueras, y permite confirmar que su génesis debe tener lugar en etapas más avanzadas del proceso de evaporación. Los índices de saturación calculados indican que las fases más próximas al equilibrio en la última etapa evolutiva son halita, thenardita y mirabilita, quedando bloedita, epsomita y boratos en una situación de mayor subsaturación, y por tanto más lejos de producirse su precipitación.

En general, la cristalización de todas estas fases más solubles se relaciona con el proceso de bombeo evaporítico que lleva salmueras subsuperficiales hasta la superficie del salar, donde se desecan por completo dando lugar a la formación de costras eflorescentes. La formación de costras eflorescentes es un proceso muy común en sistemas salinos continentales, pero adquiere un protagonismo especial en el caso de los salares. Es muy frecuente que los sistemas salinos continentales presenten una acumulación de salmuera en su sector más deprimido, rodeada por una aureola de eflorescencias salinas generadas por bombeo evaporítico. Los salares, por su parte, son acumulaciones salinas formadas a partir de lagos de gran extensión areal, pero el balance hídrico altamente deficitario que sufren en la actualidad las cuencas donde se localizan los salares condiciona que las acumulaciones de agua superficial ocupen una superficie mínima en comparación con el área expuesta al bombeo evaporítico. El estudio geoquímico



de los salares no puede obviar este aspecto, que es el responsable de que la distribución mineralógica general en el salar no cumpla los patrones comunes en este tipo de sistemas ('bull's eye pattern' y 'tear-drop pattern'; Sonnenfeld, 1989).

La existencia de costras eflorescentes cubriendo una gran extensión de la superficie del Salar de LLamara tiene una marcada importancia sobre la

evolución de la geoquímica de sus salmueras superficiales. La recarga cíclica del salar que tiene lugar en la época menos seca del año provoca un lavado de las sales más solubles hacia la zona de los puquios, lo que supone una fuente adicional de solutos que contribuye a que las soluciones se encuentren ya en equilibrio con calcita y yeso cuando su concentración global es todavía muy baja.

## CONCLUSIONES

El estudio realizado sobre el Salar de LLamara ha evidenciado la existencia de una pauta evolutiva única para las salmueras que se acumulan en las depresiones allí existentes, a pesar de la irregularidad de los aportes de agua que recibe el salar. Las soluciones se encuentran constantemente en equilibrio respecto a calcita y yeso, y el proceso de concentración por evaporación provoca que alcancen valores de fuerza iónica superiores a 6 molal. Bajo estas condiciones fisicoquímicas tiene lugar la precipitación continua de yeso, el cual aparece tapizando el fondo de las lagunas como un agregado de cristales submilimétricos, a partir del cual crecen cristales de igual composición pero de tamaño centimétrico.

La evolución delineada por las soluciones recogidas en el salar se ha visto perfectamente corroborada por el cálculo teórico efectuado mediante el código de modelización geoquímica PHRQPITZ, simulación que se ha realizado adoptando unas condiciones de sistema cerrado. La pauta del sistema así calculada ha permitido además ampliar el rango de observación de su evolución hasta el punto donde las soluciones alcanzan el equilibrio con halita. De este modo se ha conseguido poner de manifiesto la existencia, en las etapas de mayor concentración de las salmueras, de un proceso de

precipitación de glauberita asociado a la disolución de yeso preexistente en el sistema. Este proceso ha sido estudiado en otros sistemas salinos similares, pero siempre desde el punto de vista de los sólidos precipitados, siendo esta la primera vez en la que dicho proceso se ha identificado a partir del análisis termodinámico de la evolución de las salmueras. La simulación ha corroborado la viabilidad termodinámica del citado proceso, y el análisis de muestras sólidas recogidas en el salar ha confirmado además la precipitación efectiva de glauberita en el fondo de las lagunas. Se ha comprobado igualmente que la disolución de yeso afecta únicamente a los cristales de menor tamaño, dada su mayor solubilidad frente a los de rango centimétrico.

La superficie del salar no ocupada por salmueras libres está cubierta por una fina capa blanca de eflorescencias salinas, precipitadas como consecuencia de un proceso de bombeo evaporítico de soluciones subsuperficiales y que se redisuelven cada año en la época de recarga del salar. Su análisis mineralógico muestra la presencia de fases salinas de solubilidad mucho más elevada que las formadas en el fondo de las lagunas, lo que permite diferenciar fácilmente la génesis de ambos tipos de depósito.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha realizado en el marco del Proyecto 1940948/94, financiado por FONDECYT, y también gracias a una ayuda de la Dirección de Investigación de la Universidad de Antofagasta (Proyecto C-10). Los autores desean expresar su

agradecimiento a los Dres. B. Keller (Geraghty & Miller) y F. Risacher (Centre de Géochimie de la Surface), cuyos valiosos comentarios han contribuido a mejorar, de un modo considerable, la presentación y los contenidos de este trabajo.

## REFERENCIAS

- Alpers, C.N.; Whittemore, D.O. 1990. Hydrogeochemistry and stable isotopes of ground and surface waters from two adjacent closed basins, Atacama Desert, northern Chile. *Applied Geochemistry*, Vol. 5, Nos. 5-6, p. 719-734.
- Arakel, A.V.; Cohen, A. 1991. Deposition and early diagenesis of playa glauberite in the Karinga Creek drainage system, Northern Territory, Australia. *Sedimentary Geology*, Vol. 70, No. 1, p. 41-59.
- Ball, J.W.; 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. *U.S. Geological Survey, Open File Report*, No. OF 91-0183, 193 p.
- Brantley, S.L.; Crerar, D.A.; Moller, N.E.; Weare, J.H. 1984. Geochemistry of a modern marine evaporite: Bocana de Virrila, Peru. *Journal of Sedimentary Petrology*, Vol. 54, No. 2, p. 447-462.
- Chong, G. 1984. Die Salare in Nordchiles-Geologie, Struktur und Geochemie. *Geotektonische Forschungen*, Vol. 67, 146 p.
- Chong, G. 1988. The cenozoic saline deposits of the Chilean Andes between 18°00' and 27°00' south latitude. In *The Southern Central Andes* (Bahlburg, H.; Breitzkreuz, C.; Giese, P.; editors). *Lecture Notes in Earth Sciences*, Vol. 17, p. 137-151.
- Dickson, A.G. 1984. pH scales and proton-transfer reactions in saline media such as sea water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 48, No. 11, p. 2299-2308.
- Fritz, S.J. 1994. A Survey of Charge-Balance Errors on Published Analyses of Potable Ground and Surface Waters. *Ground Water*, Vol. 32, p. 539-546.
- Greenberg, J.P.; Moller, N. 1989. The prediction of mineral solubilities in natural waters: A chemical equilibrium model for the Na-K-Ca-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system to high concentration from 0 to 250°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 53, No.10, p. 2503-2518.
- Grosjean, M. 1994. Paleohydrology of the Laguna Lejía (north Chilean Altiplano) and climatic implications for late-glacial times. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, No. 109, p. 89-100.
- Hardie, L.A. 1984. Evaporites: marine or non-marine? *American Journal of Science*, Vol. 284, No. 3, p. 193-240.
- Harvie, C.E.; Weare, J.H. 1980. The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system from zero to high concentration at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 44, No. 7, p. 981-997.
- Harvie, C.E.; Moller, N.; Weare, J.H. 1984. The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO<sub>4</sub>-OH-HCO<sub>3</sub>-CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system to high ionic strengths at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 48, No. 4, p. 723-751.
- Igarzábal, A.P. 1991. Evaporitas cuaternarias de la Puna Argentina. In *Génesis de formaciones evaporíticas: Modelos andinos e ibéricos* (Pueyo, J.J.; editor), *Universidad de Barcelona*, p. 333-374.
- Jenne, E.A.; Ball, J.W.; Burchard, J.M.; Vivit, D.V.; Barks, J.H. 1980. Geochemical modeling: apparent solubility controls on Ba, Zn, Cd, Pb and F in waters of the Missouri Tri-State mining area. *Trace Substances in Environmental Health*, No. 14, p. 353-361. Columbia.
- Lazar, B.; Starinsky, A.; Katz, A.; Sass, E.; Ben-Yaakov, S. 1983. The carbonate system in hypersaline solutions: alkalinity and CaCO<sub>3</sub> solubility of evaporated seawater. *Limnology and Oceanography*, Vol. 28, No. 5, p. 978-986.
- Maksaev, V.; Marinovic, N. 1980. Cuadrángulos Cerro de la Mica, Quillagua, Cerro Posada y Oficina Prosperidad. Región de Antofagasta. *Instituto de Investigaciones Geológicas, Carta Geológica de Chile*, Nos. 45-48, 63 p., 4 mapas 1:50.000. Santiago.
- Markus, Y. 1989. Determination of pH in highly saline waters. *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 61, p. 1133-1138.
- Pitzer, K.S. 1973. Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 77, p. 268-277.
- Pitzer, K.S. 1987. Thermodynamic model for aqueous solutions of liquid-like density. In *Thermodynamic modeling of geochemical materials: minerals, fluids and melts* (Carmichael, I.S.E.; Eugster, H.P.; editors). *Reviews in Mineralogy*, Vol. 17, p. 97-142.
- Plummer, L.N. 1984. Geochemical modeling: a comparison of forward and inverse methods. In *Proceedings of the First Canadian/American Conference on hydrogeology, practical applications of ground water geochemistry* (Hitchon, B.; et al.; editor). *National Water Well Association*, p. 149-177. Washington, U.S.A.; Banff, AB, Canada.
- Plummer, L.N.; Parkhurst, D.L.; Fleming, G.W.; Dunkle, S.A. 1988. Computer program incorporating Pitzer's equations for calculation of geochemical reactions in brines. *Water-Resources Investigations Report*, No. WRI 88-4153, 2 diskettes, 310 p.
- Risacher, F.; Fritz, B. 1991a. Geochemistry of Bolivian salars, Lipez, southern Altiplano: origin of solutes and brine evolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 55, No. 3, p. 687-705.
- Risacher, F.; Fritz, B. 1991b. Quaternary geochemical evolution of the salars of Uyuni and Coipasa, central Altiplano, Bolivia. *Chemical Geology*, Vol. 90, Nos. 3-4, p. 211-231.
- Sáez, A. 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-International Association of Sedimentologists Meeting*, 77 p. Antofagasta.
- Sánchez-Moral, S.; Ordóñez, S.; García del Cura, M.A.; Hoyos, M.; Cañaveras, J.C. 1998. Penecon-temporaneous diagenesis in continental saline sediments: bloeditization in Quero playa lake (La Mancha, Central Spain). *Chemical Geology*, Vol. 149, p. 189-207.
- Sonnenfeld, P. 1984. Brines and evaporites. *Academic Press*, 613 p. Orlando, Florida.
- Sonnenfeld, P. 1989. Genesis of evaporites. In Brines and Evaporites. Short Course in geology (Sonnenfeld, P.; Perthuisot, J.P.; editors). *American Geophysical Union*, 3rd edition, p. 1-64.
- Stoertz, G.E.; Erickson, G.E. 1974. Geology of salars in northern Chile. *U.S. Geological Survey, Professional Paper*, No. 811, 65 p.
- Weare, J.H. 1987. Models of mineral solubility in concentrated brines with application to field observations. In Thermodynamic modeling of geochemical materials: minerals, fluids and melts (Carmichael, I.S.E.; Eugster, H.P.; editors). *Reviews in Mineralogy*, Vol. 17, p. 143-176.

Manuscrito recibido: Enero 12, 1999; aceptado: Junio 18, 1999.

## APENDICE

### METODOLOGIA DE MODELIZACION GEOQUIMICA

Dada la elevada concentración que alcanzan las soluciones superficiales del Salar de Lllamará a lo largo de su evolución, se ha utilizado el código de modelización geoquímica PHRQPITZ (Plummer *et al.*, 1988). Este código incorpora (y amplía a rangos de temperatura de 0 a 60 °C para algunos minerales) la aproximación de Pitzer (1973, 1987) con la parametrización realizada por Harvie y colaboradores (Harvie y Weare, 1980; Harvie *et al.*, 1984) para el sistema Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO<sub>4</sub>-OH-HCO<sub>3</sub>-CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.

A partir de los datos analíticos de las soluciones se han calculado los valores de fuerza iónica, actividad del agua, actividades iónicas e índices de saturación mineral para las fases salinas de interés en el sistema. Estos cálculos forman parte de la aplicación de una metodología de modelización inversa, ya que de esta manera se intenta determinar la pauta evolutiva de un sistema a partir de la información obtenida de datos puntuales del mismo (Plummer, 1984). El cálculo de índices de saturación (I.S.) se ha realizado mediante la expresión:

$$I.S. = \log \frac{P.A.I.}{K_{eq}}$$

En esta expresión, P.A.I. representa el producto de actividad iónica para un mineral determinado, y  $K_{eq}$  su constante de equilibrio a la temperatura escogida para el cálculo. Si este índice muestra valores muy próximos a cero la solución está en equilibrio respecto a esa fase; por otra parte, valores positivos o negativos del I.S. determinan una situación de sobresaturación o subsaturación, respectivamente, cuya magnitud es función directa del valor absoluto de dicha cantidad.

Ha sido necesario ampliar la base de datos del código para incorporar la constante de solubilidad de la thenardita (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), fase mineral que ha sido identificada en los depósitos salinos del salar. Para ello se han utilizado los datos termodinámicos propuestos por Greenberg y Moller (1989), cuya tabulación se realizó procurando mantener la consistencia con la parametrización original de Harvie y colaboradores (1980, 1984) incorporada en el PHRQPITZ.

La precisión alcanzada en el cálculo de índices de saturación depende de la calidad tanto de los parámetros termodinámicos manejados (los incluidos en la base de datos del código) como de los datos analíticos obtenidos. El criterio aplicado para valorar la incertidumbre en este parámetro ha sido el de Jenne *et al.* (1980), que utilizan una banda de error de  $\pm 0,15$  unidades de I.S., lo que implica que las situaciones de equilibrio no podrán determinarse con mayor precisión que la definida en el rango de incertidumbre indicado. En el caso de los minerales carbonatados se ha considerado un rango de incertidumbre algo superior, de  $\pm 0,4$  unidades de I.S. Este tratamiento especial se debe a la existencia de importantes problemas metodológicos relacionados con la determinación del pH en soluciones altamente concentradas (Dickson, 1984; Sonnenfeld, 1984; Markus, 1989), ya que el empleo de tampones convencionales para el calibrado del pH-metro provoca que la medida de este parámetro en salmueras no se encuentre en la misma escala de coeficientes de actividad que el modelo acuoso empleado (Plummer *et al.*, 1988). Este tipo de problemas relativos al comportamiento del sistema carbonatado en soluciones de concentración elevada ha sido manifestado incluso en estudios de tipo experimental (ver por ejemplo, Lazar *et al.*, 1983).

Una vez completado el análisis de saturación mineral se ha empleado la metodología de modelización de problema directo, para validar de este modo la capacidad del código PHRQPITZ a la hora de realizar cálculos teóricos de evaporación. Las pautas teóricas obtenidas (fundamentalmente la evolución de los índices de saturación mineral) han podido compararse directamente con los resultados del tratamiento termodinámico de las muestras del sistema natural, lo que ha permitido obtener importantes conclusiones sobre diferentes aspectos de la evolución del sistema. Finalmente, se ha calculado la evolución de la masa mineral precipitada en el sistema a lo largo del proceso simulado de evaporación.