

Modelización geoquímica del salar de "Llamará" (I Región)

ING. INGRID GARCES M.

Dpto. de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería,
Universidad de Antofagasta, Casilla 170, Antofagasta.

RESUMEN

La solubilidad de las sales en salmueras complejas pueden ser modelizadas utilizando el formulismo de Interacción Iónica propuesto por Pitzer. Este incluye la estimación de los coeficientes de actividad, para el cálculo de las actividades a partir de las concentraciones de las especies presentes. Los coeficientes de actividades representan los cambios en la Energía Libre del agua y de las especies iónicas presentes en las salmueras. Las actividades no sólo dependen de la salinidad, sino también de los iones particulares que contribuyen a dicha salinidad.

El presente trabajo da cuenta de la caracterización física y química del Salar de Llamará, evaluándose in situ las densidades, índices de refracción, pH y oxígeno disuelto. Posteriormente, en el laboratorio se determinó la composición química de sus aguas, para el logro de la modelización geoquímica.

El pH de las aguas osciló entre 7.3 a 8.3; la densidad de 1.0276 a 1.169 g/l; el oxígeno disuelto varió de 4.5 a 8.6 mientras que, los valores de índice de refracción estuvieron comprendidos entre 1.3338 y 1.3715 nD.

Como consecuencia del modelo predictivo, la formación de yeso ocurre antes que la halita. Esto se corrobora con la observación en terreno de grandes cristales cúbicos de sulfatos.

Los datos experimentales demuestran que la saturación del yeso ocurre bajo condiciones determinadas de temperatura y pH. Por otra parte, los índices de saturación también son descriptos para un amplio intervalo de composición.

INTRODUCCION

Los salares en Chile son poco conocidos en su detalle, y recobran su importancia por el significado que se les confiere como recurso económico. El interés y co-

nocimiento de estas soluciones salinas radica fundamentalmente en que estas aguas pueden ser aprovechadas industrialmente. Unido al factor climático, geológico y otros, determinan que estas aguas sean mayoritariamente salinas. Desde este punto de vista, se entregan antecedentes generales geoquímicos y químicos del salar de Llamará, como un aporte para enfocar un estudio posterior que permita una mejor clasificación de estos depósitos salinos.

El salar de Llamará se encuentra ubicado en la I Región del país, distante 10 km. de Quillagua, a la altura del 1695 de la Panamericana Norte y 9 km. al oeste de dicha carretera, entre las coordenadas 21° 10' / 21° 35' sur, 69° 30' / 69° 45' oeste y a 28 m. de altitud. El salar es de forma irregular, teniendo un eje mayor en dirección general NNW. Las condiciones ambientales se caracterizan por la aridez y variabilidad de la temperatura, la que presenta un promedio anual de 25°C.

Los componentes químicos de esta cuenca evaporítica, son producto, principalmente, de la lixiviación, erosión y meteorización de las rocas, actividad microbiológica, entre otras. La disponibilidad de datos en bibliografía de la composición química de sus aguas es escasa y se presenta de forma heterogénea, razón por la cual se realiza un seguimiento anual se recolectan muestras y se miden algunos parámetros físicos y químicos para su posterior estudio termodinámico.

Las aguas que entran a una cuenca cerrada en presencia de condiciones de aridez, por un proceso evaporativo se concentran, precipitando una secuencia de minerales, cada uno removiendo iones en forma selectiva de la solución, con lo que se altera la composición química de las aguas. Los minerales que precipitan en sucesivas etapas, principalmente, dependerán de la cantidad de iones presentes, temperatura, pH, condiciones climáticas, productos de solubilidad, etc.

METODOLOGIA

El presente trabajo se desarrolla midiendo algunos parámetros físicos in situ de las salmueras del salar de Llamará, paralelamente, se recogieron muestras para evaluar su composición química. Según observaciones en terreno, los minerales precipitados en el fondo de estas aguas son sulfatos, principalmente yeso, carbonatos y algo de cloruros, halita.

Fenómenos naturales tales como, precipitación de sales, concentración de especies por evaporación, pueden ser evaluados a través de conductas termodinámicas que rigen la especiación, como este estudio es difícil de abordar a no ser que se utilicen técnicas informáticas, razón por la que se utilizó el código de especiación PHRQPITZ (Plummer, L.N. et al., 1988) y SOLMINEQ. 88 (Kharaka et al., 1987), este último con la opción de cálculo de coeficientes de actividades a través de las ec. de Pitzer, cuyo análisis teórico y bases de datos se encuentran en Garcés et al. (1991) y (1992).

PROCEDIMIENTO Y RESULTADOS

Se muestreó dicho salar en distintos puntos con la finalidad de tener un desmuestre lo más acotado posible. Se midieron in situ, densidades, índices de refracción, pH, temperatura y oxígeno disuelto. Cada muestra posteriormente es analizada en el laboratorio con el fin de determinar su composición química. Utilizando el código de especiación PHRQPITZ, se determinan el total de sólidos disueltos, la fuerza iónica, actividades y coeficientes de actividad de las especies en solución. Apartir del producto de actividad iónica es posible evaluar los índices de saturación de los distintos minerales.

La Tabla I da cuenta de los datos obtenidos en terreno, durante el período de verano observando que no existe relación entre

la salinidad de las aguas, respecto al O_2 disuelto, además se incluye el total de sólidos disueltos, TDS.

La composición química de las aguas analizadas, que según la clasificación de Eugster & Hardie (1978), obedecen al tipo Na-Cl-(SO_4), están expresadas en la Tabla II. Su evolución se caracteriza por ser diluidas en Ca-Mg-K, las que se van concentrando en Na y Cl principalmente. La presión parcial equivalente del CO_2 , calculada con la alcalinidad total (medida como HCO_3^-) y el pH del campo, varía desde las aguas diluidas a las más concentradas de $0.3266E-03$ a $0.1594E-02$, mientras que el cambio de pH desciende 8.3 a 7.74.

Una comparación del quimismo de las aguas se presenta en la figura 1, en donde los datos del agua de mar se tomaron de Kester et al. (1967), las del Mar Muerto de Krumgalz & (1982) y los nuestros, del salar de Llamará.

El cálculo de las propiedades termodinámicas de soluciones de electrolitos, se tomó del modelo de Interacción Específica que utiliza las ecuaciones de Pitzer para calcular los coeficientes de actividades, el resultado de los datos procesados con el programa PHRQPITZ, se encuentran en la Tabla III. Se han aplicado estas ecuaciones al sistema salino del salar de Llamará, a saber K-Na-Mg-Ca-Li-B-Cl- SO_4 - HCO_3 , a temperatura ambiente con fuerzas iónicas entre 0.8 a 5.584.

A partir del cálculo de actividad se evalúa el producto de actividad iónica que está directamente relacionado con la constante de equilibrio de cada reacción. Unos de los primeros minerales que precipitan durante el proceso de evaporación es la calcita. Tanto el Ca^{++} , como el CO_3^{--} , no pueden aumentar o disminuir en forma conjunta, siempre que uno de éstos iones aumente el otro disminuye en relación a que el producto de actividad iónica del Ca^{++} y CO_3^{--} permanezca constante, aún cuando la concentración del agua aumente. Del análisis del comportamiento de la evolución química, observamos en la figura 2 que, el elemento más conservativo es el cloro entre los aniones, y potasio con magnesio entre los cationes.

Los test de saturación con respecto al yeso y halita se muestran en la figura 3, representado a través de un diagrama de actividades a 25 °C, en este caso los productos de solubilidad utilizados son:

$$\text{yeso: } \log K_{ps} = \log a_{Ca^{++}} + \log a_{SO_4^{--}} - 2 \log a_{H_2O} = -4.6$$

$$\text{halita: } \log K_{ps} = \log a_{Na^+} + \log a_{Cl^-} = 1.58$$

En este diagrama, para el NaCl, se ve

una evolución lineal de las aguas desde las más diluidas a las más concentradas, pero por debajo del equilibrio, mientras que, en el caso del $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ se presenta con clara saturación.

Los índices de saturación obtenidos con la aplicación del PHRQPITZ, se resumen en las Tablas IV y V, para cada período estacional observándose saturaciones de las muestras en calcita y aragonito. Por otra parte, la magnesita está en equilibrio o sobresaturada, al igual como se presenta el yeso y anhidrita, siendo este último mineral, de menor estabilidad. En aguas más concentradas, se alcanza cierto grado de saturación en glauberita, mientras que la halita, tiende al equilibrio.

CONCLUSIONES

La aplicación de las ecuaciones de Pitzer para cálculos de coeficientes de actividad han sido aplicadas al sistema del salar de Llamará, a saber Na-K-Mg-Ca- SO_4 -Cl- HCO_3 -B-Li a 27 °C. Fuerzas iónicas, coeficientes de actividad de especies mayoritarias y actividad del agua fueron calculadas para salmueras naturales. Un código de especiación se usó para estos cálculos (PHRQPITZ, 1988).

La evolución muestra claramente que las salmueras se encuentran saturadas en calcita y yeso en condiciones naturales, corroborándose esto en forma experimental. Mientras que la cantidad de cloruro de sodio no alcanza a ser suficiente, para ser posible su precipitación en forma continua.

Este sistema salino obedece al tipo Cl-Na-(SO_4).

REFERENCIAS

- EUGSTER, H.P. & HARDIE, L.A. (1978): Saline Lakes in Lakes, Chemistry, Geology, Physics. Ed. A. Lerman, Springer Verlag, 337-293.
- GARCÉS, I., TENA, J.M., AUQUE, L., MANDADO, J. & GIMENO, M.J. (1991): Variación de los índices de saturación en función del cálculo de coeficientes de actividad. Su aplicación a las fases mineralógicas de las lagunas de Monegros (Zaragoza, España). Rev. Soc. Geol. Esp., 47 (5-6), 305-315.
- GARCÉS, I., TENA, J.M., AUQUE, L., MANDADO, J. & GIMENO, M.J. (1992): Evolución geoquímica de las salmueras de las lagunas de Monegros (Zaragoza, España) y análisis del equilibrio de la halita. Rev. Soc. Geol. Esp., 48 (3-4), 101-110.
- KESTER, D.R., DUEDELL, I.W., CONNORS, D.N. & PYTKOWICZ, R.M. (1967): Preparation of artificial seawater. Limnol. Oceanogr., 12, 176-179.
- KRUMGALZ, B.S. & MILLERO, F.J. (1982): Physico-chemical study of Dead Sea waters. I. Activity coefficients of major ions in Dead Sea water. Mar. Chem., 11, 209-222.
- PLUMMER, L.N., PARKHURST, D.L., FLEMING, G.W. & DUNKLE, S.A. (1988): A computer program incorporating Pitzer's equations for calculation of geochemical reactions in brines. U.S. Geological Survey, Reston, Virginia.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido posible gracias al apoyo financiero del Fondo Nacional de Desarrollo Científico y Tecnológico, FONDECYT N° 1940948/94.

TABLA I: Valores de temperatura, pH, densidad e índices de refracción medidos in situ, en período de verano en el Salar de Llamará.

NUM.	T °C	PH	ρ (mg/L)	TDS (mg/L)	Ind. de Refrac.	O_2 Dis
LL-12	26.7	8.30	1.026	41069.1	1.356	8.6
LL-11	26.9	8.05	1.132	44621.9	1.344	8.1
LL-10	27.1	8.09	1.142	63239.5	1.359	7.7
LL-13	26.6	8.04	1.058	83115.1	1.361	8.0
LL-09	26.9	7.98	1.066	98150.1	1.361	7.2
LL-01	29.2	7.70	1.160	237863.7	1.362	4.5
LL-17	26.9	7.33	1.162	249211.0	1.342	5.8
LL-16	25.9	7.38	1.166	250523.2	1.349	5.2
LL-02	29.4	7.77	1.164	252000.5	1.341	6.1
LL-05	28.1	7.60	1.168	252627.7	1.338	3.8
LL-06	28.5	7.71	1.169	257053.8	1.342	5.3
LL-14	27.1	7.33	1.162	258247.5	1.360	7.1
LL-08	27.8	7.74	1.170	263533.0	1.342	5.4

TABLA IIa.- Composición química (gr/lit) de las salmueras del salar de Llamará correspondiente a muestras del período verano 93/94.

Cl	SO ₄	HCO ₃	B	As (ppm)	NUM.
102.079	47.993	0.2257	0.067	9.798	LL-1
108.778	50.339	0.2623	0.060	9.768	LL-5
110.043	51.903	0.2562	0.066	11.161	LL-6
26.290	13.665	0.1708	0.020	2.461	LL-10
16.250	9.714	0.1525	0.015	1.595	LL-12
34.500	18.069	No det.	0.025	3.613	LL-13
107.188	50.750	0.2196	0.062	9.593	LL-16
106.643	51.368	0.2105	0.062	9.193	LL-17
112.883	51.903		0.000	10.853	LL-8

Continuación Tabla IIa.

Mg	Ca	Na	K	Li	Num.
1.250	0.540	83.367	2.367	0.0210	LL-1
1.390	0.655	88.243	2.557	0.0230	LL-5
1.395	0.595	89.967	2.519	0.0225	LL-6
0.430	0.980	20.914	0.665	0.0055	LL-10
0.241	0.740	13.470	0.409	0.0036	LL-12
0.485	0.565	28.500	0.839	0.0072	LL-13
1.365	0.425	87.667	2.500	0.0230	LL-16
1.345	0.400	86.429	2.463	0.0225	LL-17
1.400	0.375	94.167	2.763	0.0250	LL-8

TABLA IIb.- Composición química (gr/lit) de las salmueras del salar de Llamará correspondiente a muestras del período invierno 94.

Cl	SO ₄	HCO ₃	B	NO ₃	PO ₄	As (ppm)	NUM.
29.279	13.994	0.122	0.040	.00184	74*10 ⁻⁶	4.88068	L-1
122.119	51.097	0.202	0.092	<1*10 ⁻¹	30*10 ⁻⁶	10.2506	L-2
127.088	48.586	0.196	0.085	<1*10 ⁻¹	70*10 ⁻⁶	9.44733	L-3
128.121	48.404	0.184	0.092	<1*10 ⁻¹	<10*10 ⁻⁶	11.0740	L-4
120.197	52.606	0.184	0.092	.00238	70*10 ⁻⁶	11.0996	L-5
40.085	20.580	0.141	0.050	.01352	<10*10 ⁻⁶	4.86537	L-6
87.031	38.526	0.146	0.074	.00211	<10*10 ⁻⁶	7.96053	L-7
81.046	37.209	0.300	0.076	.00196	<10*10 ⁻⁶	6.21678	L-8
17.497	9.714	0.177	0.029	.00138	<10*10 ⁻⁶	chequear	L-9

Continuación Tabla IIb.

Mg	Ca	Na	K	Li	Num.
0.336	0.650	24.012	0.014	0.004	L-1
1.563	0.302	97.121	2.815	0.030	L-2
1.613	0.300	98.888	2.917	0.031	L-3
1.625	0.304	101.685	2.875	0.031	L-4
1.525	0.312	96.738	2.700	0.029	L-5
0.524	0.474	33.220	0.982	0.011	L-6
1.188	0.394	69.871	2.040	0.023	L-7
1.100	0.420	65.704	1.867	0.021	L-8
0.238	0.548	14.758	0.408	0.003	L-9

TABLA III.- Valores de los coeficientes de actividad, para las salmueras colectadas durante el verano (LL-) e invierno (L-), en el Salar de Llamará.

M	$\log -A_H$	$\log A_{H_2O}$	$\log A_{Ca}$	$\log A_{Na}$	$\log A_{Cl}$	$\log A_{SO_4}$	$\log A_{Mg}$
L-1	-7.33	-0.014	-2.595	-0.178	-0.282	-1.990	-6.682
L-2	-7.170	-0.078	-2.529	0.542	0.487	-1.923	-6.906
L-3	-7.060	-0.081	-2.495	0.559	0.513	-1.949	-7.019
L-4	-7.120	0.084	-2.486	0.576	0.532	-1.946	-6.962
L-5	-7.110	-0.077	-2.528	0.537	0.477	-1.910	-6.965
L-6	-7.390	-0.019	-2.783	-0.081	-0.184	-1.947	-6.627
L-7	-7.240	-0.050	-2.616	0.334	0.259	-1.941	-6.808
L-8	-7.520	-0.046	-2.619	0.249	0.218	-1.935	-6.524
L-9	-7.770	-0.009	-2.666	-0.380	-0.498	-1.999	-6.237
LL-11	-8.050	-0.008	-2.580	-0.405	-0.512	-2.034	-5.956
LL-10	-8.090	-0.012	-2.464	-0.277	-0.365	-1.985	-5.920
LL-13	-8.040	-0.017	-2.662	-0.103	-0.212	-1.947	-5.975
LL-9	-7.980	-0.019	-2.598	-0.072	-0.166	-1.964	-6.037
LL-17	-7.330	-0.066	-2.495	-0.466	0.392	-1.897	-6.734
LL-16	-7.380	-0.067	-2.474	-0.470	0.397	-1.900	-6.685
LL-2	-7.300	-0.069	-2.523	-0.486	0.415	-1.912	-6.767
LL-5	-7.600	-0.068	-2.279	-0.475	0.408	-1.906	-6.466
LL-6	-7.710	-0.070	-2.315	-0.487	0.418	-1.898	-6.358
LL-8	-7.680	-0.075	-1.529	-0.504	0.472	-1.894	-6.393
LL-14	-7.325	-0.070	-2.203	-0.489	0.422	-1.897	-6.743

Continuación Tabla III

M	$\log$ (Ca)	$\log$ (Mg)	$\log$ (Na)	$\log$ (K)	$\log$ (CO ₃)	$\log$ (SO ₄)	$\log$ (Cl)
LL-11	-1.780	-2.014	-0.212	-1.984	-4.206	-1.045	-0.32
LL-10	-1.646	-1.786	-0.074	-1.802	-4.121	-0.880	-0.163
LL-13	-1.841	-1.690	0.104	-1.657	-4.042	-0.754	-0.001
LL-9	-1.795	-1.674	0.134	-1.594	-3.999	-0.701	-0.045
LL-17	-1.964	-1.218	0.615	-1.161	-4.332	-0.232	-0.518
LL-16	-1.939	-1.213	0.620	-1.156	-4.275	-0.239	-0.519
LL-2	-1.982	-1.232	0.637	-1.123	-4.290	-0.257	-0.524
LL-5	-1.753	-1.206	0.623	-1.146	-4.015	-0.242	-0.525
LL-6	-1.795	-1.203	0.633	-1.151	-3.968	-0.227	-0.532
LL-14	-1.680	-1.215	0.635	-0.993	-4.192	-0.225	-0.534
LL-8	-0.987	-1.198	0.655	-1.108	-3.823	-0.225	-0.546
L-9	-1.859	-2.007	-0.187	-1.976	-4.427	-0.989	-0.301
L-1	-1.783	-1.852	0.026	-3.439	-4.901	-0.829	-0.076
L-6	-1.958	-1.500	0.130	-1.630	-4.764	-0.669	-0.023
L-8	-1.954	-1.317	0.484	-1.293	-4.066	-0.384	0.387
L-7	-1.980	-1.283	0.511	-1.254	-4.641	-0.368	-0.418
L-5	-2.071	-1.161	0.666	-1.119	-4.606	-0.219	-0.572
L-2	-2.086	-1.150	0.668	-1.101	-4.510	-0.232	-0.579
L-3	-2.087	-1.136	0.676	-1.084	-4.608	-0.253	-0.597
L-4	-2.079	-1.129	0.692	-1.087	-4.603	-0.251	-0.604

TABLA IV: Índices de saturación de los minerales, según el código de modelización PHRQPITZ, a partir de las salmueras colectadas en el verano 93/94.

M	ANHIDR	ARAGON	CALCITA	GLAUBER	HALITA	YESO	MAGNESIO
LL-2	-0.073	-0.173	0.014	-0.130	-0.669	0.007	0.415
LL-5	-0.176	0.324	0.512	0.103	-0.688	0.259	0.715
LL-6	-0.148	0.330	0.517	0.107	-0.665	0.228	0.772
LL-8	-1.939	1.239	0.426	0.935	-0.594	1.008	0.881
LL-9	-1.999	0.399	0.585	-1.424	-1.808	-0.02	0.223
LL-10	-0.087	0.553	0.740	-1.742	-2.212	0.108	0.094
LL-11	-0.251	0.474	0.661	-2.212	-2.486	-0.05	-0.91
LL-13	-0.247	0.322	0.509	-1.517	-1.885	-0.06	0.174
LL-14	-0.261	0.223	0.410	0.224	-0.659	0.339	0.537
LL-16	-0.012	-0.125	0.062	-0.090	-0.702	0.073	0.442
LL-17	0.030	-0.207	-0.02	-0.112	-0.712	0.056	0.382

M	Acido	FL	MIRABILITA
LL-2	0.8532	5.123	-0.416
LL-5	0.8553	5.118	-0.422
LL-6	0.8521	5.228	-0.405
LL-8	0.8416	5.584	-0.422
LL-9	0.9570	1.723	-1.084
LL-10	0.9732	1.118	-1.442
LL-11	0.9804	0.786	-1.713
LL-13	0.9606	1.604	-1.115
LL-14	0.8508	5.275	-0.408
LL-16	0.8573	5.072	-0.416
LL-17	0.8585	5.059	-0.414

TABLA V: Índices de saturación de los minerales, según el código de modelización PHRQPITZ, a partir de las salmueras colectadas en invierno 94.

M	AcH2O	FL	CALCITA	YESO	HALITA	MIRABI	GLAUBER	M	ANHIDRITA	ARGONITO	MAGNESITA
L-1	10.9673	1.3096	-0.2157	-0.336	-2.032	-1.276	-1.6854	L-1	-0.226	-0.403	-0.782
L-2	0.8349	5.598	-0.254	0.0286	-0.5412	-0.4048	-0.0471	L-2	-0.091	-0.442	-0.357
L-3	0.8291	5.675	-0.3241	-0.0264	-0.4988	-0.4322	-0.0308	L-3	-0.082	-0.511	-0.305
L-4	0.8236	5.803	-0.305	-0.0203	-0.4627	-0.4244	-0.0178	L-4	-0.071	-0.492	-0.326
L-5	0.8368	5.5896	-0.3485	-0.0127	-0.5554	-0.3965	-0.0294	L-5	-0.077	-0.535	-0.239
L-6	0.958	1.7004	-0.3552	-0.1864	-1.8346	-0.0812	-1.593	L-6	-0.368	-0.542	-0.382
L-7	0.8919	3.9451	-0.3695	0.0760	-0.9779	-0.5571	-0.5861	L-7	-0.195	-0.556	-0.070
L-8	0.8998	3.7151	-0.2241	-0.0646	-1.053	-0.5809	-0.6444	L-8	-0.192	-0.037	-0.453
L-9	0.9799	0.8347	-0.3351	-0.1025	-2.448	-1.634	-2.180	L-9	-0.304	-0.148	-0.328