

COMPORTAMIENTO GEOQUIMICO Y MINERALOGICO DEL SALAR DE LLAMARA (CHILE): ORIGEN DE SUS SOLUTOS Y EVOLUCION DE SUS SALMUERAS

I. GARCES¹, G. CHONG², P. LOPEZ³, L. AUQUE³

¹Depto. de Ingeniería Química, Universidad de Antofagasta, Casilla 170, Antofagasta, Chile.

²Depto. de Geología, Universidad Católica del Norte, Casilla 1280, Antofagasta, Chile.

³Area de Petrología y Geoquímica, Depto. de Cs. de la Tierra, Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, España.

(Recibido: Junio 13, 1997 - Aceptado: Agosto 20, 1998)

RESUMEN

El Desierto de Atacama, en el Norte de Chile, presenta condiciones de hiperaridez, y consecuentemente, un gran déficit de recursos hídricos. Este factor climático, sumado a otros de carácter geológico y geomorfológico determinan la existencia de cuencas salinas, cuyas composiciones son muy complejas. Debido a estos factores el estudio de uno de estos depósitos, Salar de Llamará, es de gran importancia científica, como económica.

El Salar de Llamará, objeto del estudio que aquí se describe, es una cuenca salina que se mantiene activa debido al marco geológico-geomorfológico en que se emplaza. Sus salmueras son del tipo neutro y en función del quimismo, se clasifican como un sistema clorurado-sódico. El análisis mineralógico de sus facies sólidas indica abundante precipitación de yeso, lo que es refrendado con las observaciones de la evolución del calcio y sulfato en solución.

Se ha realizado un seguimiento sistemático del sistema salino durante tres años (1994-1996), permitiendo interpretar la evolución de las características composicionales mediante la regla de la divisoria química¹⁾ determinándose que las salmueras se encontraban en todo momento en equilibrio con calcita y yeso. Utilizando el diagrama de Valyashko²⁾, el mineral que precipita después del yeso es la halita, alcanzándose el equilibrio con otros sulfatos más solubles y boratos cuando la concentración de las salmueras es muy alta y prácticamente se han evaporado en su totalidad. Por otra parte, el análisis de las costras salinas y sedimentos ha revelado una composición similar a las salmueras, detectándose, además la presencia de sulfatos como bloedita, tenardita, mirabilita, glauberita, eugsterita, y boratos, como probertita.

Palabras Claves: Salares, evolución geoquímica, salmueras naturales, geoquímica, evaporación, yeso.

* A quien debe dirigirse la correspondencia.

ABSTRACT

The Atacama desert in northern Chile, presents a very high dry climate which causes a deficit in water resources. This climatic condition, together with geological characteristics, volcanic activity, and endorreic depressions, among others, determine the salinity and complexity of the few existing water deposits. Therefore, the study of such deposits is of special scientific and economic importance.

The Llamará Salar's, object of the study proposed in this project, is a saline system which maintains its activity due to its geomorphologic location and the climatic characteristic of the region where it is located. Its waters have evolved in a complex way through the time to form several saline systems. The waters are of neutral type and from the chemical point of view can be classified as a chloride-sodium system. The mineralogical analysis of the solid faces indicate abundant precipitation of gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

A systematic study of this system has been done during three years (1994-1996) which has allowed to interpret the evolution of the characteristics of the systems using the chemical relations¹⁾, indicating that the saline solutions remained at equilibrium at every time with calcite and gypsum. According to Valyashko's Diagram²⁾, for solutions of high concentration, the mineral which precipitates after the gypsum is halite, these components reach equilibrium with other more soluble sulfates, borates and nitrates when the concentration is very high, close to total desiccation. Also the analysis of the salt crusts and sediments has shown a similar composition, besides the presence of bloedite, thenardite, mirabilite, glauberite, eugsterite and probertite.

Key Words: Salar, chemical evolution, brines, geochemistry, evaporation gypsum.

INTRODUCCION

El concepto de Salar, con muchos sinónimos en distintos idiomas, (salt-flat, saltpan, salina, sebhka, sabhka, vloer, etc.) corresponde, en Sudamérica, al de un cuerpo evaporítico formado en una cuenca endorreica, en zonas climáticas semi-áridas hasta de extrema aridez. En una zona extensa de los Andes Centrales, aproximadamente entre los 14° y 27° de latitud sur, emplazada en territorio de Argentina, Bolivia, Chile y Perú, se conjugan condiciones climáticas, geomorfológicas, volcanismo activo y marco geológico, que resultan muy favorables, no sólo para la formación de este tipo de cuencas, sino también para el desarrollo de lo que se ha denominado, en el norte de Chile, un "dominio salino"³⁾. En términos reales este "dominio salino" se extiende en Chile, desde el límite con Perú hasta Copiapó y allí se han desarrollado, por lo menos desde el Terciario Inferior, extensos sistemas lacustres que han evolucionado a cuencas evaporíticas/salares. En la región descrita, los salares *sensu stricto* y lagos salinos, se distribuyen desde la Costa hasta la Alta Cordillera, esto es desde el nivel del mar hasta más de 6000 m de altitud, con su recarga proveniente desde la parte oriental. Los más modernos, que incluyen desde sistemas lacustres perennes hasta salares, se ubican en la zona altiplánica, mientras que hacia el oeste, se distribuyen salares más antiguos, "fósiles", o en proceso de fosilización (por ejemplo Salar Grande y Llamará) en cuencas que tienen una historia geológica desde el Mioceno y que han sido preservados gracias al endorreísmo y la aridez del área⁴⁻¹²⁾. Chong⁴⁾ describe los salares según su ubicación geográfica en la Cordillera de la Costa, Depresión Central, Cuencas Preandinas y Alta Cordillera.

Los salares de la Depresión Central: el Salar de Lllamará

La Depresión Central o Valle Central es un relieve deprimido entre los bloques de la Cordillera de la Costa y de la zona preandina, con una altitud promedio de 1000 m. Sus características varían en sentido norte-sur, así, en su extremo septentrional, aproximadamente entre Arica (18° 28' sur / 70° 18' oeste) y Pisagua (19° 36' sur / 70° 12' oeste) está cortada por profundas quebradas, hacia el sur, hasta la latitud de la Oficina María Elena (22° 20' sur / 69° 40' oeste) es un relieve plano, muy homogéneo conocido como la Pampa de Tamarugal. En su porción meridional presenta numerosos cerros y serranías - islas, hasta desaparecer a la latitud de Copiapó (27° 22' sur / 70° 20' oeste).

Las características geomorfológicas de la Depresión Central la convierten en el nivel de base más importante para toda la recarga que proviene desde el este, antes de que ésta alcance el mar. Esta situación es más marcada en la Pampa del Tamarugal, donde la Precordillera y Alta Cordillera forman una sola unidad, permitiendo que una parte muy importante de las precipitaciones que allí se producen, vayan a depositarse, mayoritariamente, como una recarga subterránea en esta Depresión Central. Consecuente con este esquema, prácticamente toda la recarga que sobrepasa la precordillera alcanza la Depresión Central y contribuye a formar allí extensos sistemas de conos aluviales coalescentes con sus correspondientes playas y salares.

El Salar de Lllamará: En sentido genérico el Salar de Lllamará es una cuenca evaporítica ubicada en la parte occidental de la Depresión Central, prácticamente en el límite con la Cordillera de la Costa. Sus coordenadas centrales son 21° 17' sur / 69° 39' oeste. Geográficamente se ubica junto con una serie de otros depósitos salinos (Fig. 1), en una franja norte-sur, que en la literatura geológica suele ser descrito como de edad cuaternaria (Sernageomin, 1980). Sin embargo, la cuenca del Salar de Lllamará y los diferentes cuerpos evaporíticos que incluye, tienen una historia más antigua, como mínimo Mioceno Superior⁴⁻¹².

En esta evolución en el tiempo, durante el Mioceno Superior-Plioceno, se desarrolló, en esta cuenca, un sistema lacustre que ocupaba un área bastante más amplia y que ha sido descrito como Lago Soledad¹³. sincrónicamente, hacia el este existía un intenso volcanismo; el clima era más húmedo y las aguas eran principalmente salobres⁵. La recarga provenía casi exclusivamente del este, tanto en forma de agua superficial como subterránea. Desde el sistema volcánico había un aporte directo de materiales piroclásticos, especialmente cenizas y la lixiviación de materiales volcánicos, sumado a una alta gradiente geotérmica, contribuía a aportar elementos lixiviados a las aguas de recarga. Estos procesos sedimentan limolitas, margas, calizas, diatomitas, areniscas y conglomerados que constituyen el basamento del salar actual.

Posteriormente, aumenta la aridez, la que combinada con factores tectónicos, genera una reorganización de drenajes, apertura del río Loa hacia el mar y separación en cuencas parciales⁵. Los lagos evolucionan a cuencas evaporíticas (Formación Soledad). En este mismo lapso se produce la migración de salmueras altamente concentradas hacia el oeste, dando origen a la formación del Salar Grande⁷. Tanto las costras salinas de los cuerpos evaporíticos, como parte del basamento, quedan expuestos y se inicia una intensa erosión producida por avenidas torrenciales en ambiente árido y por la acción eólica.

El clima se hace más árido. Se genera un sistema de grandes conos aluviales coalescentes relacionados con la reactivación del sistema tectónico que controla el bloque precordillerano. en la parte distal de estos conos se forman playas y salares. En esta situación se genera el actual y, obviamente más superficial Salar de Lllamará, con una distribución arenal que corresponde a sólo una mínima parte de la cuenca sedimentaria descrita. Se forman costras asociadas a materiales detríticos y el agua superficial sólo aflora en lagunas formadas en estructuras de disolución ("Sink-holes") conocidas como "puquios" (Puquios de Huatacondo).

Estas lagunas tienen áreas de algunos cientos de metros cuadrados, y ésta puede aumentar o disminuir, tanto estacionalmente, como debido a actividades antropogénicas o a avenidas torrenciales. Tanto las salmueras, como las costras salinas que se describen en este trabajo, pertenecen a esta etapa final del desarrollo de la cuenca.

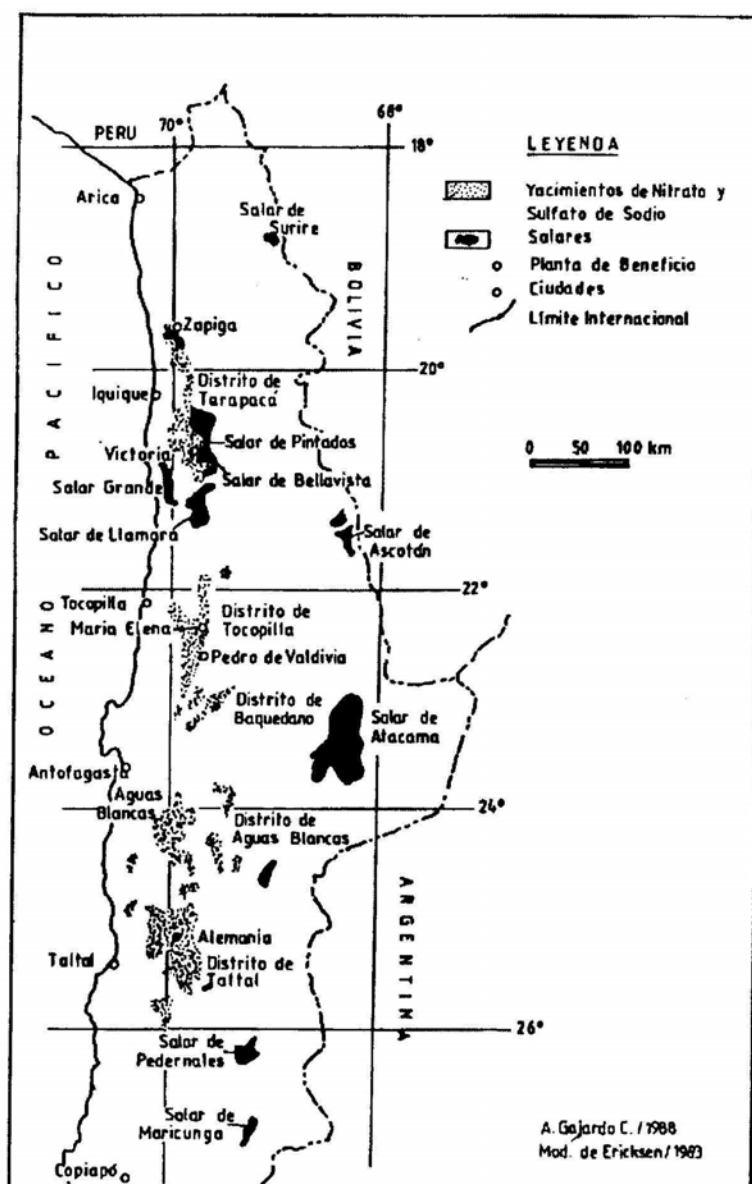


FIG. 1. Ubicación de los principales salares en el norte de Chile (modificado de Chong, 1988).

METODOLOGIA

En el Salar de Llamará se han recolectado salmueras y materiales salinos en muestreos sistemáticos que tuvieron lugar entre 1994-1996. Considerando las variaciones estacionales se escogieron los meses de Julio-Agosto (invierno) y Diciembre (verano) para efectuar las campañas de muestreo. Se tomaron muestras de salmueras a diferentes profundidades (entre 10 a 20 cm), las que se recolectaron en frascos de polietileno de un litro de capacidad, como se observa en la Fig. 2, previo lavado con las mismas salmueras. Paralelamente, se midió "in situ" la temperatura, densidad, pH, índice de refracción y oxígeno; con posterioridad se ratificaron en el laboratorio estas mediciones, utilizando una balanza de gravedad específica SARTORIUS YDK 01 con baño termostatzado, pHmeter ORION modelo 720A, Refractómetro ABBE tipo 3T con termostato, y medidor de Oxígeno ORION modelo 420A. Un resumen de los datos analíticos y físicos se muestra en la Tabla I.



FIG. 2. Proceso de toma de muestras en el Salar de Llamará.

Por su parte, la recogida de muestras sólidas no se planificó con la intención de llevar a cabo un análisis sedimentológico detallado, sino un estudio encaminado a describir la mineralogía asociada a la evolución de la salmuera. En este caso se tomaron un total de 20 muestras entre costras salinas superficiales y sedimento suelto del fondo de los puquios. Las muestras de sedimento en contacto con las salmueras fueron recolectadas durante la campaña de 1995, en los mismos puntos donde se tomaron las soluciones. Mientras que las muestras de costras salinas se seleccionaron fuera de la zona cubierta de salmuera, en distintos lugares del entorno del salar. Para la identificación mineralógica en las costras y sedimentos se utilizó un Difractómetro de Rayos X, Siemens D-5000, operando con tubo de Cu, monocromador secundario de grafito; resolución de slits 1 mm/ 1mm/ 0.1 mm, step time 0.5 s; step size 0.020° y con base de datos JCPDS (Join Committes Powder Diffractions Standards). La concentración de los cationes en las salmueras se determinó mediante absorción atómica con un Espectrofotómetro Perkin Elmer, mod. 2380, mientras que la de los aniones se determinó por gravimetría (sulfatos), y volumetría (cloruros y boratos). Una descripción detallada de las técnicas analíticas y tratamiento de datos se expone en Garcés *et al.*⁽⁴⁾.

TABLA I. Datos analíticos y físicos, medidos en el Salar de Llamará. Los valores de concentraciones expresados en porcentaje peso, son el promedio de los datos obtenidos en cada época de muestreo (observación: las diferencias porcentuales de concentración no fueron significativas en los nueve puntos de muestreo de cada época estival).

	Dic. 93	Dic. 94	Dic. 95	Ag. 94	Ag. 95	Sep. 95	Ag. 96
Na ⁺ (%)	35.50	34.93	35.10	35.21	33.74	33.04	34.10
Ca ⁺⁺ (%)	0.31	0.59	0.49	0.22	1.69	1.93	1.20
Mg ⁺⁺ (%)	0.55	0.54	0.57	0.57	0.55	0.57	0.50
K ⁺ (%)	1.08	0.96	1.03	0.11	0.11	0.98	0.83
SO ₄ ⁼ (%)	21.22	19.60	17.55	18.76	21.14	21.77	22.30
Cl ⁻ (%)	41.30	43.16	45.06	44.02	41.77	41.20	40.70
HCO ₃ ⁻ (%)	0.08	0.18	0.15	0.08	s.d.	0.39	0.30
B (%)	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05	0.05	0.04
Li (%)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.001	0.01	0.01
As (ppm)	0.0003	s.d.	s.d.	s.d.	0.001	0.04	s.d.
pH	7.6-8.3	7.8-8.2	7.5-7.7	7.1-7.8	7.8-7.9	7.7-7.9	8.1-8.3
T _{media} (°C)	25.6	27.0	21.0	21.0	26.0	26.0	21.40
d (g/ml)	1.02-1.17	1.02-1.13	1.02-1.30	1.03-1.18	1.02-1.05	1.02-1.07	1.02-1.05
TDS _{pro} (g/ml)	181.9	116.4	131.8	189.9	48.11	46.34	58.55
TDS _{max} (g/ml)	258.3	201.3	170.0	283.3	68.67	82.34	99.74

Los contenidos en NO₃⁻ son menores a 3 ppm y en PO₄⁻³ menores a 0.03 ppm.
s.d. = no se analizó.

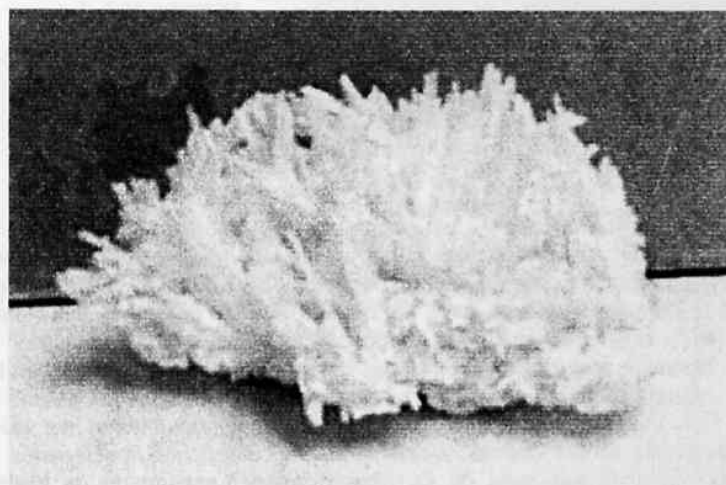


FIG. 3. Cristales de yeso aciculares, precipitados en el fondo de las aguas del Salar de Llamará.

Para realizar los cálculos termodinámicos se ha utilizado el código de modelación PHRQPITZ¹⁵⁾. Los resultados preliminares de este tratamiento fueron presentados^{14,16)}. Dicho código incorpora y amplía a rangos de temperatura de 0°C a 60°C la aproximación de Pitzer^{17,18)} con la parametrización realizada por Harvie y colaboradores^{19,20)} para el sistema Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O, aplicable en un principio sólo a 25°C.

El código calcula las actividades iónicas individuales a partir de los datos de concentración de los componentes analizados. Los cálculos sobre las muestras del Salar de Lllamará se han realizado suponiendo condiciones de 25°C para todos los casos, ya que el valor promedio de las temperaturas medias de las aguas en el salar durante los períodos de muestreo fue de 25°C±4°C. El análisis del grado de saturación de las soluciones, respecto a las fases minerales de interés, se lleva a cabo comparando los productos de actividad iónica (PAI), obtenidos a partir de las actividades calculadas, frente a las constantes de equilibrio (K_{eq}) correspondientes a dichos minerales. La variable más comúnmente utilizada en este tipo de tratamiento es el índice de saturación (IS), que se obtiene según la expresión:

$$IS = \log \frac{PAI}{K_{eq}} \quad (ec. 1)$$

Si este índice muestra valor cero significa que la solución está en equilibrio respecto a esa fase; por otra parte, valores positivos o negativos del IS determinan una situación de sobresaturación o subsaturación, respectivamente, cuya magnitud es función directa del valor absoluto de dicha cantidad.

La precisión alcanzada en el cálculo de índice 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. Auqué *et al.*²¹⁾ utilizan una banda de error de ±0.15 unidades de IS y dado que las condiciones de su sistema son muy similares a las del estudiado en el trabajo que aquí se presenta hemos creído conveniente usar el mismo criterio, lo que implica que las situaciones de equilibrio no podrán determinarse con mayor precisión que la definida en el rango de incertidumbre indicado. Esto se cumple para todas las fases minerales consideradas salvo para la carbonatadas, en cuyo caso se ha considerado un rango de incertidumbre de ±0.4 unidades de IS. Este tratamiento especial se debe a la existencia de importantes problemas metodológicos relacionados con la determinación del pH en soluciones altamente concentradas^{22,23)}, 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 por Plummer *et al.*¹⁵⁾.

Es necesario señalar que fue necesario ampliar la base de datos del código para incorporar la constante de solubilidad de la tenardita (Na_2SO_4). Esta fase mineral fue identificada en los depósitos salinos del Salar, pero no había sido tomada en cuenta en la base de datos original del código. Para ello se han utilizado los datos termodinámicos propuestos por Greenberg y Moller²⁴⁾, cuya tabulación se realizó procurando mantener la consistencia con la parametrización original de Harvie y colaboradores^{19,20)} incorporada en el PHRQPITZ.

Materiales evaporíticos asociados del Salar de Lllamará.

Las aguas del Salar de Lllamará son de tipo Na-Cl-(SO_4)¹⁴⁾ y están sometidas a marcados cambios estacionales (5°C a 40°C), vientos, nieblas ("camanchacas") frecuentes y otros factores que determinan cambios en las concentraciones salinas. El clima actual marca una fuerte tendencia hacia una aridez extrema, lo que unido a efectos antropogénicos hace que el agua superficial en esta cuenca sea cada vez más escasa. Los únicos afloramientos de agua superficial son los "puquios" de Huatacondo.

El principal mineral precipitado de las salmueras superficiales²⁵⁾ es el yeso, el que tapiza el fondo de las lagunas, formando estructuras columnares con diámetros de hasta 0.8 m²⁶⁾. Las diferentes formas cristalinas observadas son:

- Cristales aciculares, parcialmente traslúcidos, (Fig. 3), con impurezas de halita menor a un 5% y borato de sodio (kernita) en una relación menor al 1%.

Cristales que se agrupan en drusas ("rosetas"), blancos y opacos, (Fig. 4), con impurezas entre un 1% a un 5%. Las impurezas, de acuerdo a los resultados de la DRX corresponden mayoritariamente a halita y tenardita, y en menor grado mirabilita, glauberita, eugsterita, bloedita, hexahidrita, y probertita.

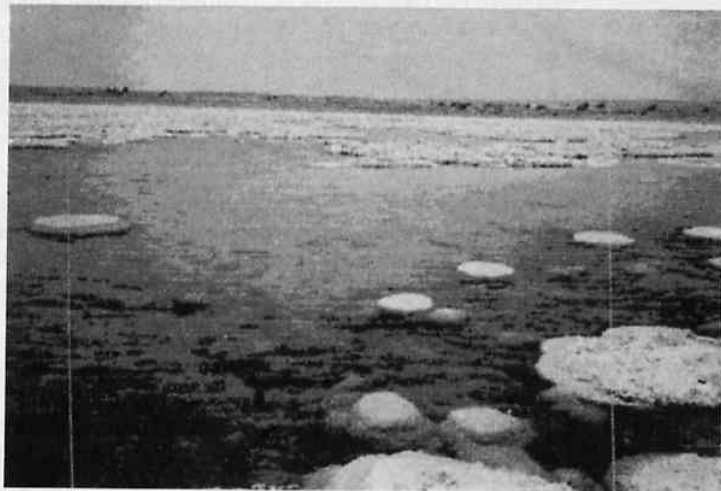


FIG. 4. Vista del Salar de Llamará en que se aprecia el afloramiento de cristales de yeso tipo "roseta".

En los sedimentos, la Difractometría de Rayos X ha evidenciado el predominio del yeso como una de las facies salinas más abundante en el Salar. Este mineral aparece como componente mayoritario en todas las muestras tomadas en contacto con la salmuera, acompañado por cantidades menores al 5% en halita. Los otros minerales presentes fueron, probertita en la mayoría de las muestras, eugsterita, glauberita y tenardita sólo en algunas de ellas, cabe señalar que todos estos sulfatos se encuentran en menor cantidad que la halita.

Por otra parte, alrededor de las lagunas, y en forma concéntrica, se dispone un sector de costras blancas, saturadas en salmuera y de formas redondeadas formando lóbulos. Estas costras tienen una composición muy similar en mineralogía a los sedimentos, pero con predominio en halita y tenardita como componentes mayoritarios en todas las muestras analizadas y en una menor proporción se presenta el yeso, la presencia de otros sulfatos en relaciones menores al 5%, como bloedita, fue detectada en la mayoría de las muestras, mientras que la mirabilita, glauberita y eugsterita en sólo dos de ellas. El único borato reconocido y en una proporción menor al 1% fue la probertita. La mineralogía de las sales identificadas en el Salar, tanto en costras y sedimentos, se resume en la Tabla II.

TABLA II. Minerales identificados por difracción de rayos X, en costras salinas y sedimentos del Salar de Llamará.

Mineral (Composición estequiométrica)	Sedimentos 10 puntos muestreados	Costras Salinas 7 puntos muestreados
HALITA NaCl	Presente en todas las muestras y en cantidad mayor al 5%	Presente en todas las muestras y en cantidad mayor al 5%
YESO $\text{CaSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Presente en todas las muestras y en cantidad mayor al 5%	Presente en todas las muestras y en cantidad mayor al 55%
MIRABILITA $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	No se evidenció	Detectada en dos muestras Cantidad presente en la muestra menor al 5%
TENARDITA Na_2SO_4	Se detecta en dos muestras Cantidad presente en la muestra menor al 5%	Presente en todas las muestras y en cantidades mayor al 5%
BLOEDITA $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Detectada en dos muestras Cantidad presente en la muestra menor al 5%	Detectada en la mayoría de las muestras y en cantidad menor al 5%
GLAUBERITA $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$	Detectada en dos muestras Cantidad presente en la muestra menor al 5%	Detectada en dos muestras Cantidad presente en la muestra menor al 5%
EUGSTERITA $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Detectada en una muestra Detectada en una muestra Cantidad presente en la muestra menor al 5%	Detectada en una muestra Detectada en una muestra Cantidad presente en la muestra menor al 5%
PROBERTITA $\text{NaCa}(\text{B}_3\text{O}_6(\text{OH})_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Detectada en tres muestras Cantidad presente en la muestra menor al 5%	Detectada en dos muestras Cantidad presente en la muestra menor al 5%

DISCUSION Y RESULTADOS

1. Características de las salmueras

Los resultados analíticos obtenidos, tanto en las salmueras, como en las facies sólidas del Salar de Llamará se presentan en las Tablas I y II, respectivamente.

Los elementos mayores presentes en el Salar de Llamará indican concentraciones de $\text{Na} > \text{Ca} > \text{Mg}$ y $\text{Cl} > \text{SO}_4$ con TDS menor a 283 g/l. Las salmueras son neutras ya que su pH oscila entre 7.1 y 8.3 y tienen baja alcalinidad, expresada como % de bicarbonato.

Como se observa en la Tabla I, el rango de concentración, los períodos de muestreo (7) y el número de muestras (63), aseguran la representatividad del proceso de evaporación estudiado. Esto descarta la posibilidad que las características de las salmueras estuviesen influidas por muestreos realizados en un solo período estacional (estival).

Los datos composicionales se han representado (Fig. 5) sobre los diagramas triangulares de Eugster y Hardie (1978), en los que se observa la escasa variación en las proporciones iónicas que existen entre todos ellos. Las salmueras son del tipo Na-Cl-(SO_4) a Na-Cl. su homogeneidad contrasta con la mayor amplitud de los campos ocupados por los datos procedentes de los salares bolivianos de Lipez^{26,27)} y de dos salares chilenos, Punta Negra y Hamburgo²⁸⁾; representados, a modo de comparación, sobre los mismos diagramas. De esta comparación se observa que las

salmueras de Lipez son del tipo Na-(Ca)-Cl-(SO₄) a Na-Cl, mientras que la de los dos salares chilenos varían de Na-Ca-Cl-SO₄ a Na-Cl. El menor rango de variabilidad de las salmueras del Salar de Llamará puede deberse a las características propias de su sistema como pueden ser edad, marco geológico y geomorfológico diferentes.

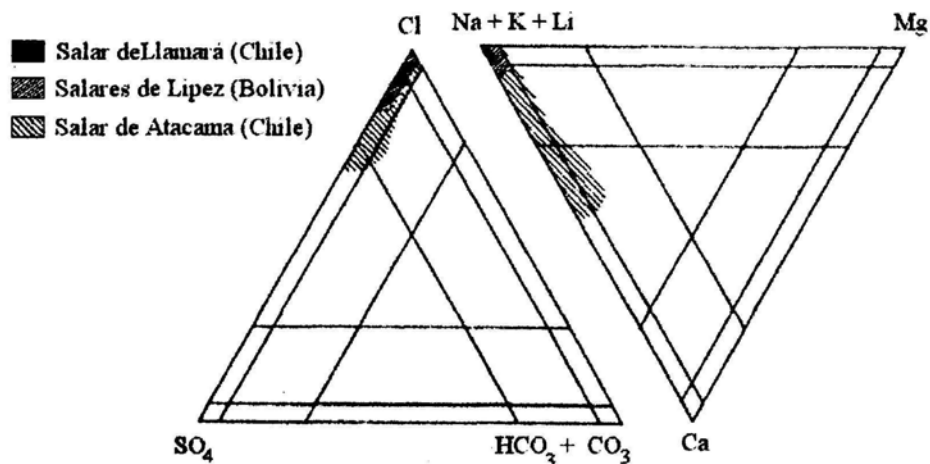


FIG. 5. Representación del diagrama de Eugster y Hardie (1978), de los datos de la composición química de las salmueras del Salar de Llamará, presentados en este trabajo y comparados con salmueras de los Salares de Lipez (Risacher, F. y Fritz, B. 1991b) y del Salar de Atacama (Alonso, H. y Risacher, F. 1996).

El código de especiación utilizado para indicar las alternativas de precipitación de los minerales fue el PHRQPITZ de Plummer *et al.*¹⁵⁾, con el cual se determinó que las salmueras se encuentran saturadas en yeso, y aún no alcanzan el equilibrio en los otros minerales evaporíticos como halita, tenardita, glauberita, anhidrita y mirabilita^{14,16)}.

2. Evolución del sistema salino

Las aguas que acceden al Salar son sometidas a una fuerte evaporación a causa de las condiciones climáticas reinantes, llegando a alcanzar un grado de concentración muy elevado. Para poder observar la pauta evolutiva de las salmueras en el transcurso del proceso de concentración por evaporación hace falta una variable indicativa del grado de avance del mismo. Generalmente se selecciona un elemento químico que no intervenga en ninguna reacción de precipitación, disolución o intercambio con otras fases sólidas (es decir, que tenga un comportamiento conservativo a la escala del proceso), y cuya concentración sea lo suficientemente elevada como para garantizar la fiabilidad de su determinación analítica. En nuestro caso, hemos creído conveniente seleccionar el ion Cl que, por otra parte, se escoge normalmente para estimar el factor de concentración de las salmueras en estudios de este tipo^{26,29,30,31)}.

La evolución del pH de las salmueras muestra una tendencia descendente a lo largo del proceso de evaporación (ver Figura 6A), partiendo de valores ligeramente superiores a 8 y llegando prácticamente hasta 7 en los periodos de mayor concentración que se han podido registrar, permitiendo clasificar las salmueras del Salar de Llamará dentro del grupo de salmueras neutras. Esto se contrapone, por ejemplo, a las salmueras del Salar de Lipez²⁶⁾, siguiendo las pautas de evolución geoquímica establecidas por Hardie y Eugster¹⁾ para aguas diluidas sometidas a evaporación en cuencas cerradas.

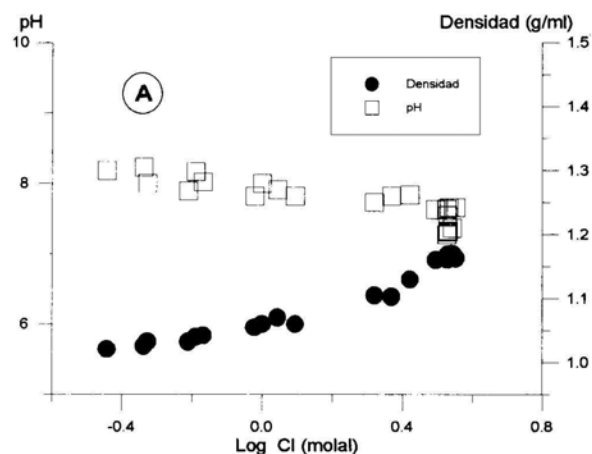


FIG. 6A. Evolución del pH y densidad de las salmueras del Salar de Llamará, en función del contenido de Cl⁻ como trazador, durante el proceso de evaporación natural (1994-1996).

Finalmente, la densidad de las soluciones durante la evaporación, aumenta hasta llegar a valores máximos del orden de 1.3 g/cm³.

En la Figura 6B se presenta la evolución del contenido iónico de la solución conforme

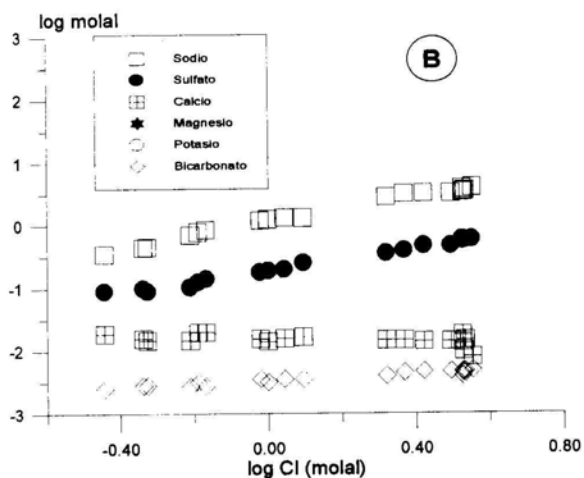


FIG. 6B. Evolución de la composición iónica de las salmueras del Salar de Llamará, en función del contenido de Cl⁻ como trazador, durante el proceso de evaporación natural (1994-1996).

avanza el proceso evaporativo y aumenta la concentración de la salmuera, representada por el Cl⁻ como elemento conservativo. En el gráfico se puede observar el comportamiento conservativo de los iones Na⁺, K⁺ y Mg²⁺. La concentración de SO₄²⁻ aumenta de forma simultánea a la del Cl⁻, pero

la pendiente de la recta que marcan los datos analíticos es ligeramente menor que en el caso de los elementos conservativos (este hecho se puede comprobar, al comparar, por ejemplo, la pendiente de SO_4^{2-} con la del Na^+). A su vez, los comportamientos evolutivos de HCO_3^- y Ca^{++} destacan por un comportamiento marcadamente diferente al resto. La concentración de HCO_3^- aumenta en el sentido de avance del proceso, pero con una pendiente muy baja, a la vez que se produce una disminución en el contenido en Ca^{++} .

Las facies salinas que intervienen en el proceso afectan a la pauta evolutiva en la concentración de Ca^{++} , SO_4^{2-} y HCO_3^- en la salmuera. El análisis mineralógico de las facies sólidas indica una abundante presencia de yeso, lo que es coherente con las observaciones sobre la evolución de Ca^{++} , SO_4^{2-} , en solución. El comportamiento no conservativo del HCO_3^- puede explicarse por la precipitación de una fase carbonatada anterior, ya que el único catión que parece estar implicado en un proceso de precipitación mineral es el Ca^{++} . Se debería asumir entonces que, además del yeso, debería estar formándose calcita o aragonito. Sin embargo los análisis mineralógicos por DRX no han detectado la presencia, en el sistema, de ninguna fase carbonatada.

El cálculo de índices de saturación realizado mediante el código PHRQPITZ para las salmueras analizadas (ver Figura 7) indica una situación clara de equilibrio para el yeso, a lo largo del tiempo estudiado. Por su parte, la calcita que aparece ligeramente saturada, circunstancia muy frecuente en soluciones salinas^{26,32)}, se asimila a una situación de equilibrio para este mineral, debido a los problemas metodológicos inherentes al estudio del comportamiento del sistema carbonatado en este tipo de medios. El resto de fases minerales salinas de interés, como glauberita, tenardita, mirabilita, bloedita, para las que existen datos termodinámicos en el código empleado, se encuentran marcadamente subsaturadas¹⁶⁾. La que más se aproxima al equilibrio de todas ellas es la halita, pero incluso en las etapas más avanzadas del proceso queda relativamente lejos de alcanzar la saturación, como se observa en la Figura 7. Como se puede apreciar, los resultados de la modelación geoquímica son coherentes con la interpretación realizada sobre el diagrama de evolución composicional de las salmueras.

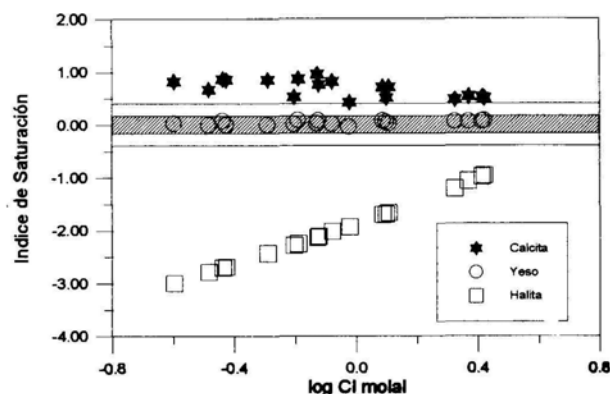


FIG. 7. Evolución de los índices de saturación del yeso y halita durante 1993-1996.

La escasa proporción de calcita en los depósitos salinos generados en este tipo de sistemas, ha sido explicada por la limitación que impone la escasa concentración de HCO_3^- en salmueras de tipo neutro^{33,35)} como las del salar de Llamará. Además, otros autores han manifestado que la redisolución de la costra salina que se produce, de forma cíclica en cada episodio de inundación del sistema, influye de manera significativa en la escasa presencia de calcita en dichas costras. Mabbutt³⁶⁾ y Kendall³⁷⁾ ya indicaron que este proceso provoca una

disolución selectiva y rápida de las sales de mayor solubilidad frente a las más insolubles, quedando la presencia de estas últimas (principalmente los carbonatos de calcio y magnesio) restringida a la periferia del sistema y dando lugar a la formación, en el sector más deprimido, de una salmuera cuya composición está dominada por un número muy reducido de solutos³³). Este fenómeno favorece, a su vez, la formación de costras salinas de mineralogía bastante simple, y en las que frecuentemente no es posible detectar la presencia de carbonatos de calcio y/o magnesio^{38,39}). Nuestro muestreo se restringió a la zona cubierta por salmuera y a las eflorescencias periféricas que le rodean, lo que ha debido influir sin duda, en la ausencia de facies carbonatadas.

La discusión acerca de la información que se puede extraer de la evolución composicional de las salmueras, en relación con los minerales que precipitan a lo largo de la evaporación, se puede completar abordando el problema desde otra perspectiva. En la Figura 8 se ha representado la pauta evolutiva del contenido en Na^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} y HCO_3^- (con unas proporciones relativas iniciales que satisfacen la relación $\text{Na}^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{HCO}_3^-$) de una solución teórica que, sometida a evaporación, alcanza el equilibrio con calcita y posteriormente con yeso. El incremento en la concentración de HCO_3^- en el último tramo del gráfico (situación en principio contradictoria ya que es el ion menos abundante de los cuatro representados) es una consecuencia directa del descenso que experimenta el Ca^{2+} , al alcanzarse el equilibrio con yeso y mantener, de forma simultánea el que ya existía con calcita. Las variaciones en el comportamiento de los iones representados obedecen a la regla de la divisoria química, y se puede comprobar que la pauta conjunta de la salmuera teórica, tras alcanzar el equilibrio con calcita y yeso, presenta una clara analogía con la situación observada en la evolución de las muestras del Salar de Llamará (comparar la ventana no sombreada de la Figura 8 con el gráfico de la Figura 6B), lo que de nuevo parece confirmar la intervención de estas fases salinas en el proceso natural estudiado.

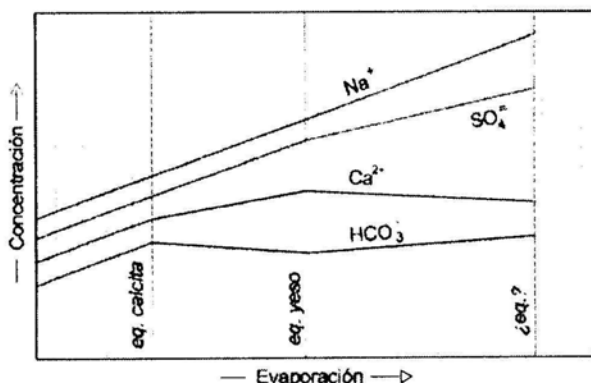


FIG. 8. Pauta de evolución teórica del contenido de Na^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} y HCO_3^- de una salmuera del Salar de Llamará, sometida a evaporación.

En la Figura 9 se ha proyectado la composición de las soluciones salinas analizadas sobre el diagrama de Valyashko²¹, y la situación del punto dentro del campo correspondiente a la halita indica que ésta será la primera fase que alcanzará el equilibrio (después de calcita y yeso) en etapas más avanzadas de la evaporación. Este hecho coincide plenamente con los resultados de la modelización geoquímica, que indicaban que este mineral se encontraba muy próximo a la saturación en las etapas más avanzadas del proceso. Una vez alcanzado ese punto, el sistema progresará siguiendo las líneas de evolución del diagrama, alcanzando de manera sucesiva la

saturación con tenardita, bloedita y epsomita, y llegando, finalmente, al punto eutéctico (que aparece en el gráfico como E), en el que concluiría su progresión teórica con la desecación total de la salmuera. La presencia (aunque escasa) de halita, recogida bajo lámina de agua, contrasta con el estado de subsaturación calculado para esta fase salina en las salmueras, aunque puede deberse simplemente al proceso de secado de las muestras previo al análisis mineralógico. El resto de minerales que se acaban de citar han sido detectados en cantidades muy pequeñas, en las muestras salinas analizadas (ver Tabla II). En lugar de epsomita, se ha encontrado hexahidrita, fase mineral de idéntica composición pero con menor hidratación (ligeramente menor), y junto a ellos se asocian indicios de otras facies típicas de los últimos estados evolutivos de las salmueras, como son boratos y sulfatos dobles de Na^+ , Mg^{++} y Ca^{++} , co grado de hidratación variable. Todos estos minerales aparecen en etapas casi terminales en la evolución por evaporación de las salmueras, por lo que, en el caso descrito, su precipitación ha ocurrido al desecarse por completo la salmuera que empapa las costras salinas que quedan aisladas del contacto con el cuerpo principal de agua del Salar.

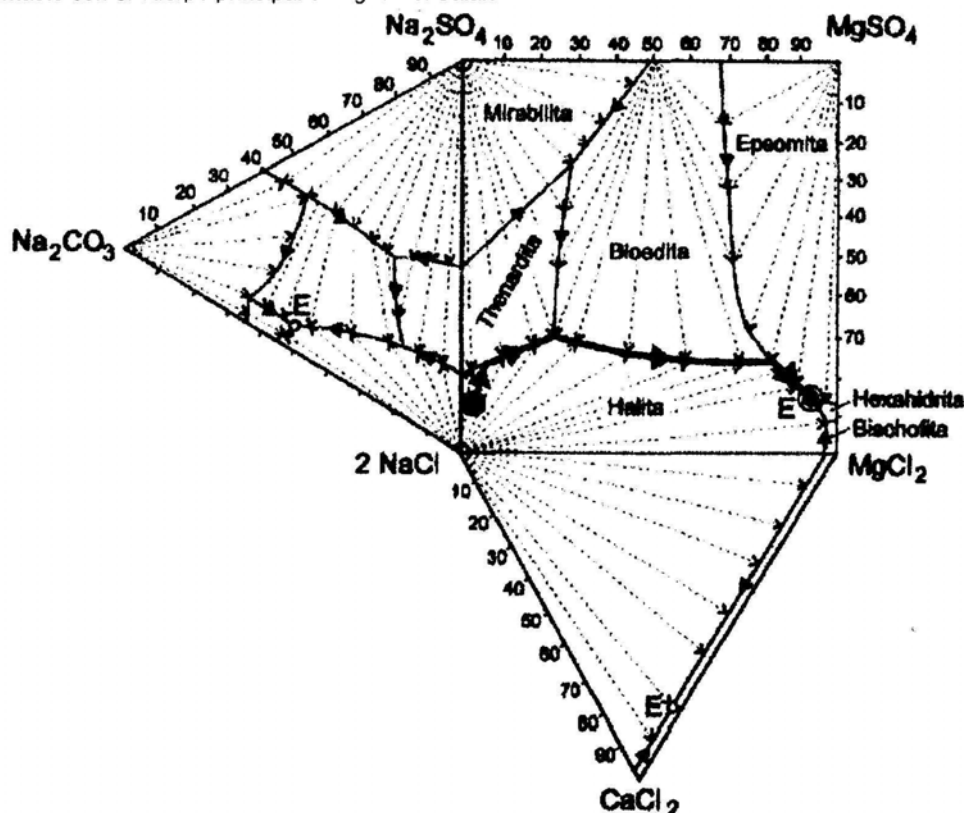


FIG. 9. Estimación de la pauta evolutiva teórica de las salmueras del Salar de Llamará en las etapas avanzadas del proceso, mediante su representación sobre el diagrama de Valyashko (modificado por Ordoñez, 1984).

El proceso que se acaba de describir se produce en la periferia de las lagunas al disminuir la superficie de la salmuera como consecuencia de la intensa evaporación. Este hecho suele ser frecuente en sistemas como el que nos ocupa⁴⁰⁾, y es responsable de que fases minerales de solubilidad muy diferentes y generadas en dos etapas evolutivas distintas, aparezcan espacialmente asociadas en el registro salino³⁴⁾, distorsionando en cierta medida la clásica

distribución concéntrica en función de la solubilidad mineral (bull's eye pattern)³⁵⁾, y que se asocia a un proceso simple de precipitación secuencial bajo lámina de agua conforme aumenta la concentración de la salmuera por evaporación.

CONCLUSIONES

Los datos obtenidos en el Salar de Lllamará han permitido clasificar sus salmueras superficiales dentro del tipo neutro¹⁾ y, en función de su quimismo, como clorurado-sódicas.

Existe una buena concordancia entre la evolución teórica y evolución geoquímica de las salmueras del Salar de Lllamará en el ambiente natural.

El tratamiento de los datos analíticos obtenidos en el Salar de Lllamará a lo largo de siete campañas de muestreos sistemáticos, ha permitido realizar la caracterización descriptiva de los principales procesos que tienen lugar en este sistema salino. La representación del quimismo de las soluciones frente a una variable indicativa del grado de concentración de las salmueras (concretamente el contenido en Cl⁻) posibilita considerar una hipótesis de evolución del sistema. La evaporación de las soluciones diluidas que acceden al Salar, por las condiciones reinantes, provoca progresivamente la formación de salmueras de concentración más elevadas, precipitando tempranamente calcita. Como la solución inicial contiene mayor contenido en Ca⁺⁺ que HCO₃⁻, al ir el proceso en aumento, evoluciona el pH de alcalino a neutro, se conduce así, a la precipitación del yeso por la vía neutra, y en la etapa final, de mayor concentración, la halita. Esto es coincidente con el modelo de evolución teórico de evaporación que predice la precipitación secuencial de calcita, yeso y finalmente halita, establecido por Garrels y Mackenzie⁴¹⁾, Hardie y Eugster¹⁾ y Eugster y Hardie⁴²⁾. Por su parte, también es concordante con las observaciones del medio natural, donde el yeso es el mineral más abundante y la halita es la facies más destacada (aunque en proporción muy inferior), de todas las que acompañan al sulfato cálcico en las eflorescencias de los puquios, sedimentos y costras salinas analizadas. La ausencia de calcita en este tipo de sistema, salmueras de bajas concentraciones en HCO₃⁻ y de tipo neutro, probablemente se deba a que quedó restringida a la periferia del sistema salino. Mabbutt³⁶⁾, Kendall³⁷⁾, Hardie *et al.*³³⁾ y otros autores, indican que sistemas salinos de esta naturaleza, al inundarse cada cierto período, manifiestan una redisolución selectiva y rápida de las sales más solubles frente a las insolubles, por lo que la presencia de los carbonatos queda restringida a los bordes de la cuenca salina. Este tipo de costras dan mineralogías simples y de no fácil detección de carbonatos, si no se ha incorporado en el muestreo, la zona periférica del salar.

Los cálculos de saturación indicaron que, todas las salmueras muestreadas se encontraban ya en equilibrio con estos dos minerales, lo que coincide con el análisis de la evolución composicional de las soluciones realizado mediante la regla de la divisoria química. Esta última metodología permite, además, explicar su tipología neutra, lo que contrasta con la existencia de otros sistemas salinos de características hidroquímicas aparentemente similares, pero de pH alcalino como el Salar de Lipez, estudiado por Risacher y Fritz²⁶⁾.

La evolución teórica del sistema en etapas de concentración, aún mayor a la máxima registrada en el muestreo, se ha estimado a partir del Diagrama de Valyshko²⁾, cuyas predicciones se han visto confirmadas por los minerales detectados. El primer mineral que deberá precipitar después de calcita y yeso es la halita, fase que, según los cálculos de saturación, se encuentra más próxima a la saturación en el momento de mayor concentración registrada de las salmueras. En conjunto, las fases minerales de solubilidad más elevada que el yeso precipitan cuando tiene lugar la desecación total de la salmuera que empapa las sales que quedan fuera de la lámina de agua, situación que ocurre al producirse la retracción de esta última en la periferia del sistema a causa de la fuerte evaporación. La génesis de estos minerales no está asociada a un proceso evolutivo de precipitación secuencial bajo lámina de salmuera, al menos para el intervalo de tiempo abarcado en el muestreo.

La difracción de rayos X en las costras salinas del Salar de Llamará evidenció, además de yeso y halita, la presencia de otras sales como tenardita, mirabilita, glauberita, eugsterita y proberita. Nosotros creemos que, la presencia de glauberita en las costras salinas y sedimentos, se debe al proceso de transformación del yeso en presencia de iones sodio, este proceso se produce en verano, debido a la alta temperatura superficial, formándose cristales submilimétricos de glauberita.



La clara evidencia en el sistema de mirabilita como tenardita, se debe, a que su precipitación ha tenido lugar a partir de la evaporación por capilaridad de aguas salinas subterráneas, formando parte de las eflorescencias periféricas de las lagunas.

La presencia proberita ($\text{NaCaB}_5\text{O}_7(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) detectada en algunas muestras de costras y sedimentos, se debe a la composición del sistema y la actividad del agua impuesta por el medio ambiente geológico inmediato⁴³, lo cual significa que los minerales formados dependerán de la composición del sistema y la actividad del agua impuesta por el medio ambiente.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Dr. Juan José Pueyo (Universidad de Barcelona) por la corrección y comentarios realizados al manuscrito, como también al Dr. Nelson Guerra (Universidad Católica del Norte) por la colaboración prestada en la interpretación de los Difractogramas de Rayos X. Este trabajo se ha realizado en el marco del proyecto Nº 1940948/94, financiado por FONDECYT (Fondo de Desarrollo Científico y Tecnológico de Chile).

BIBLIOGRAFIA

1. L.A. Hardie and H.P. Eugster. *Soc. Amer. Spec. Paper*, **3**, 273-290 (1970).
2. S. Ordóñez. *Inv. y Ciencia*, **88**, 18-28 (1984).
3. G. Chong. *Lecture notes in Earth Sciences*, **17**, 137-151 (1988).
4. G. Chong. *Geotektonische Forschungen*, **67**, 1-146 (1984).
5. G. Chong. Sistemas lacustres cenozoicos - Andes del Norte de Chile. In: Actas del Cuarto Congreso Geológico de España y VIII Congreso Latinoamericano de Geología. Salamanca, España, 54-63 (1991 a).
6. G. Chong. Las lomas de la sal y sus relaciones con los Salares Grande, Llamará y de Atacama. Norte de Chile. In: Actas del sexto Congreso Geológico Chileno, Resúmenes Expandidos, Servicio Nacional de Geología y Minería. Santiago, Chile, 415-418 (1991 b).
7. G. Chong, M. Mendoza, J. García-Veigas, J.J. Pueyo and P. Turner. *Palaeogeography, Palaeoclimatology and Palaeoecology* (en prensa).
8. A. Jensen. Tesis de Doctorado, inédita. Universidad de Barcelona, España (1992).
9. A. Saez (Editor), Cenozoic and Quaternary lacustrine systems in northern Chile. Central Andes, Arc and Fore-Arc zones. Excursion Guidebook of Recent and Ancient Lacustrine Systems in Convergent Margins. GLOPALS-IAS Meeting. Antofagasta, Chile (1995a).
10. A. Saez (Editor), Recent and Ancient Lacustrine Systems in Convergent Margins. GLOPALS-IAS Meeting. Antofagasta, Chile (1995b).
11. G. May. Oligocene to recent evolution of the Calama basin, northern Chile. Unpublished Ph.D. Thesis. Department of Geology and Petroleum Geology, University of Aberdeen, United Kingdom (1997).
12. A. Saez, L. Cabrera, A. Jensen and G. Chong. *Palaeogeography, Palaeoclimatology and Palaeoecology* (sometido a revisión).
13. J. Bruggen. Fundamentos de Geología de Chile. Instituto Geográfico Militar, Santiago (Chile), 374 pp. (1950).

14. I. Garcés, P. López, L.F. Auqué, G. Chong, V. Vallés and M.J. Gimeno. *Estudios Geol.*, **52**(1-2), 23-35 (1996a).
15. L.N. Plummer, D.L. Parkhurst, G.W. Fleming and S.A. Dunkle. A computer program incorporating Pitzer's equations for calculation of geochemical reactions in brines. Water-Resources Investigations Report 88-4153, U.S. Geological Survey (1988).
16. P. López, L.F. Auqué, I. Garcés, G. Chong, V. Vallés and M.J. Gimeno. *Estudios Geol.*, **52**, 197-209 (1996).
17. K.S. Pitzer. *J. Phys. Chem.*, **77**, 268-277 (1973).
18. K.S. Pitzer. Thermodynamic model for aqueous solutions of liquid-like density. In: I.S.E. Carmichael y H.P. Eugster (eds.), *Thermodynamic Modelling of Geochemical Materials: Minerals, Fluids and Melts. Reviews in Mineralogy*, **17**, 97-142 (1987).
19. C.E. Harvie and J.H. Weare. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 723-751 (1980).
20. C.E. Harvie, N. Moller and J.H. Weare. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, 723-751 (1984).
21. L.F. Auqué, V. Vallés, H. Zouggar, P.L. López and G. Bourrié. *Estudios Geol.*, **51**, 243-257 (1995).
22. A.G. Dickson. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, 2299-2308 (1984).
23. P. Sonnenfeld. *Brines and Evaporites*. Academic Press, Inc. Orlando, Florida (USA), 613 pp (1984).
24. J.P. Greenberg and N. Moller. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 2503-2518 (1989).
25. I. Garcés, L.F. Auqué and G. Chong. *Rev. Innovación*, año **8**(1), 60-70 (1996b).
26. F. Risacher and B. Fritz. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 687-705 (1991a).
27. F. Risacher and B. Fritz. *Chem. Geol.*, **90**, 211-231 (1991b).
28. C.N. Alpers and D.O. Whitemore. *Applied Geochem.*, **5**, 719-734 (1990).
29. H.P. Eugster and B.F. Jones. *Am. J. Sci.*, **279**, 609-631 (1979).
30. D.C. Gosselin, S. Sibray and J. Ayers. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 1403-1418 (1994).
31. B.F. Jones, J.S. Hanor and W.R. Evans. *Chem. Geol.*, **111**, 135-154 (1994).
32. J. Jankowski and G. Jacobson. *J. Hydrol.*, **108**, 123-173 (1989).
33. L.A. Hardie, J.P. Smoot and H.P. Eugster. *Spec. Publs. Int. Ass. Sediment*, **2**, 7-41 (1978).
34. J.P. Perthuisot. *Short Course in Geology*, **3**, 65-126. American Geophysical Union (1989).
35. P. Sonnenfeld. *Short Course in Geology*, **3**, 1-64. American Geophysical Union (1989).
36. J.A. Mabbutt. *Desert Landforms*. MIT Press. Cambridge-Massachusetts, 340 pp (1977).
37. A.C. Kendall. *Evaporites*. In: R.G. Walker (ed.), *Facies Models*. Geoscience Canada, Reprint Series Nº 1, Toronto, Ontario (Canadá) (1984).
38. S. Ordóñez, M.A. García del Cura, F. Mingarro and M.C. López de Azcona. *Bol. Soc. Esp. Miner.*, **10**, 219-229 (1987).
39. S. Ordóñez, S. Moral Sánchez y M.A. García del Cura. *Estudios Geol.*, **47**, 207-219 (1991).
40. J.J. Pueyo. *Rev. Inst. Inv. Geol.*, **33**, 5-56. Dip. Prov. Barcelona (1978-79).
41. R.M. Garrels and F.T. Mackenzie. *American Chemical Society*, 222-242 (1967).
42. H.P. Eugster and L.A. Hardie. *Saline Lakes*. In: A. Lerman (ed.), *Physics and Chemistry of Lakes*: 237-293. Springer Verlag (1978).
43. J.B. Thompson Jr. *Am. J. Sci.*, **253**, 655-103 (1955).
44. H. Alonso y F. Risacher. *Rev. Geológica de Chile*, **23**(2), 127-136 (1996).
45. SERNAGEOMIN: Servicio Nacional de Geología y Minería, Mapa Geológico de Chile, escala 1: 1.000.000 (1980).