

## Evaporación experimental de salmueras superficiales de sistemas de tipo playa-lake del sector central de la cuenca del Ebro (NE de España)

López Julián, P.L., Mandado Collado, J.M.

Depto. Ciencias de la Tierra, Universidad de Zaragoza  
Pedro Cerbuna, 12 – 50009 – Zaragoza (España)  
E-mail: pllopez@unizar.es , jmandado@unizar.es

**Abstract:** Solutions coming from two natural playa-lake saline systems located in Central Ebro Basin (NE Spain) have been evaporated in the laboratory, in order to obtain the precise path of chemical evolution followed until high concentration stages. The lakes belong to two chemically different neutral brines: La Playa (with Na–Cl solutions) and La Salada (Na–Mg–SO<sub>4</sub> type). Experimental evaporation has been carried out at 25 °C until total dryness, and samples collected along the experiment have been analyzed for their major components. The mineral precipitation sequence for La Playa brines following both the evolution of chemical paths and mineralogical analysis is as follow: gypsum, halite, and thenardite. In the case of La Salada brines, the order of precipitation is somewhat different: gypsum, sodic sulphate, and bloedite. Solid samples here consisted mainly of bloedite and thenardite, this latter formed after dehydration of mirabilite.

**Keywords:** brines, evaporation, geochemistry, thenardite

**Resumen:** En este trabajo se ha procedido a la evaporación experimental de salmueras procedentes de dos sistemas salinos naturales de tipo playa-lake de la cuenca central del Ebro, para documentar de este modo las pautas de evolución hasta las etapas de mayor concentración de las soluciones. Las dos lagunas difieren ligeramente en el quimismo de sus salmueras: La Playa presenta soluciones de tipo Na-Cl, mientras La Salada de Mediana contiene soluciones de tipo Na–Mg–SO<sub>4</sub>. El experimento de evaporación se ha llevado a cabo en condiciones isoterma, a 25 °C y hasta total desecación del sistema, durante el cual se han recogido muestras de salmueras en las que se analizaron sus contenidos en elementos mayores. La secuencia de precipitación para las salmueras de La Playa, establecida a partir de las pautas de evolución química del sistema y de la mineralogía de las sales precipitadas, es la siguiente: yeso, halita y thenardita. Por su parte, el orden de precipitación para La Salada es: yeso, sulfato sódico y bloedita. En este último caso, las sales precipitadas estaban compuestas principalmente por bloedita y thenardita, fase esta última que se forma espontáneamente por deshidratación de la mirabilita, que es la fase de sulfato sódico que comúnmente precipita de forma primaria en este sistema salino.

**Palabras clave:** salmueras, evaporación, geoquímica, thenardita

## **Introducción**

Los estudios clásicos de los materiales salinos presentes en el registro geológico se ha desarrollado mediante el uso de técnicas petrográficas, sedimentológicas y geoquímicas, y la interpretación de los medios en los que se formaron se ha llevado a cabo mediante la comparación con los sistemas evaporíticos actuales. Se conocen bien los procesos de precipitación primaria de los minerales salinos más abundantes (yeso y halita, principalmente), pero se han observado grandes discrepancias en el caso de las sales más solubles, principalmente a causa de su elevada reactividad ya en etapas sinsedimentarias o de diagénesis temprana.

En este trabajo se han seleccionado dos sistemas salinos actuales de tipo playa lake, que han sido previamente muestreados por distintos autores. Estos sistemas pertenecen al tipo neutro del esquema de Eugster y Hardie (1978), pero con distintas proporciones de Cl/SO<sub>4</sub> y de Na/Mg. La Salada de Mediana se encuentra en un área cubierta por rocas sedimentarias terciarias principalmente yesos y margolutitas) y sedimentos cuaternarios (terrazas altas del río Ebro y rellenos de valles de fondo plano). Las salmueras en este sistema son de tipo Na-Mg-SO<sub>4</sub> type, y los principales minerales salinos presentes son mirabilita, bloedita, thenardita y yeso (Pueyo, 1978). Por su parte, la laguna La Playa se localiza en una amplia zona endorreica desarrollada sobre rocas terciarias carbonatadas y lutíticas, y sus salmueras son del tipo Na-Cl. Los principales minerales salinos allí identificados son halita y yeso.

En este estudio se ha llevado a cabo la evaporación experimental de salmueras con un muestreo periódico hasta sequedad total, para conocer cuales son los minerales primarios que precipitan en este tipo de sistemas como consecuencia de su concentración por evaporación, y poder distinguirlos de este modo de los que se forman como eflorescencias salinas.

La situación geográfica de los dos sistemas salinos estudiados se representa en la figura 1.

## **Metodología**

Los estudios sobre sistemas salinos activos consisten generalmente en la recogida puntual de muestras de salmueras y material sólido en distintas fases de su evolución, íntimamente ligada con del desarrollo estacional. Así se obtiene un registro discontinuo de la evolución del sistema, en el que va a quedar reflejada la actuación de todos los factores

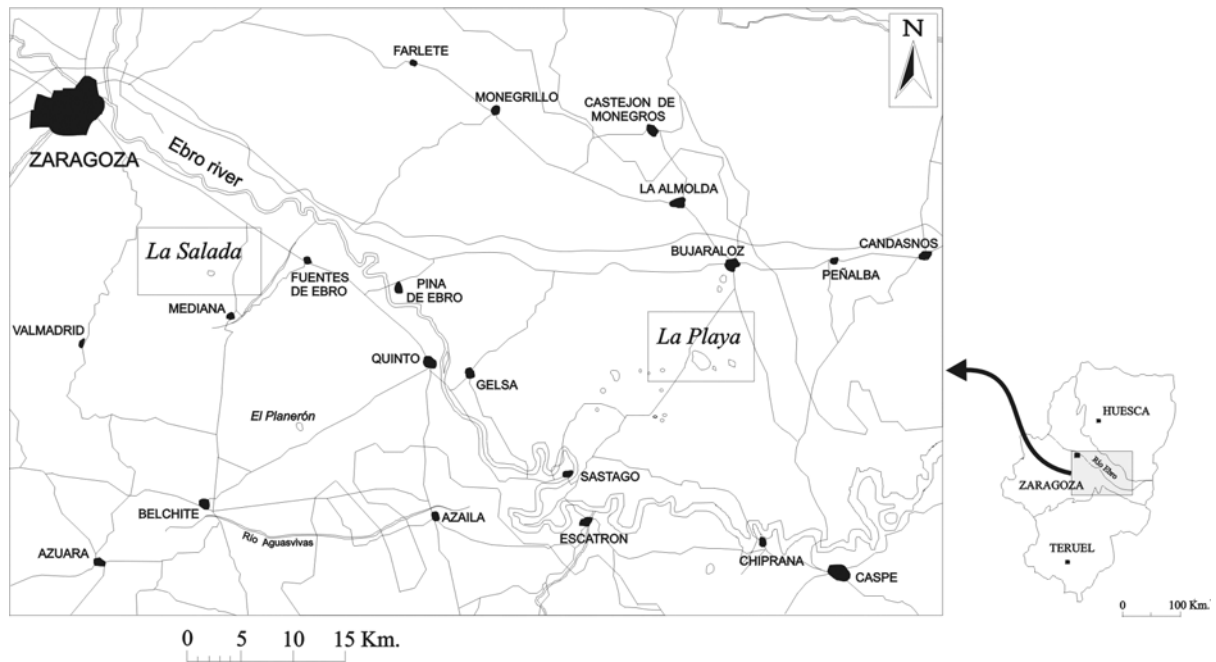


Figura 1.- Localización de las lagunas salinas cuyas salmueras han sido empleadas en la evaporación experimental.

implicados: concentración por evaporación, variaciones de temperatura (procesos politérmicos) y reacciones entre salmuera y material sólido (sales precipitadas y sedimentos de fondo). Además, el muestreo de las zonas centrales del sistema es considerablemente más complicado conforme evoluciona el sistema hacia la sequedad total, por lo que hay muy pocas muestras correspondientes a las fases de mayor concentración de las salmueras.

La evaporación en laboratorio se ha realizado en condiciones isotérmicas (a 25 °C, valor muy próximo a la temperatura media bajo la cual el sistema salino evoluciona hasta sequedad total, a comienzos del verano), y en la figura 2 se muestra un esquema del dispositivo experimental empleado. Las salmueras fueron inicialmente filtradas, y en las muestras recogidas durante el experimento se han analizado Ca, Mg, Na, K, SO<sub>4</sub>, Cl y HCO<sub>3</sub>. Al finalizar el experimento se han muestreado las sales precipitadas, que fueron analizadas mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido equipada con analizador de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDX). Esta fase experimental ha permitido realizar un muestreo progresivo de salmueras paralelo a su concentración por evaporación, hasta las fases más avanzadas, precisamente las más difíciles de obtener directamente del sistema natural.

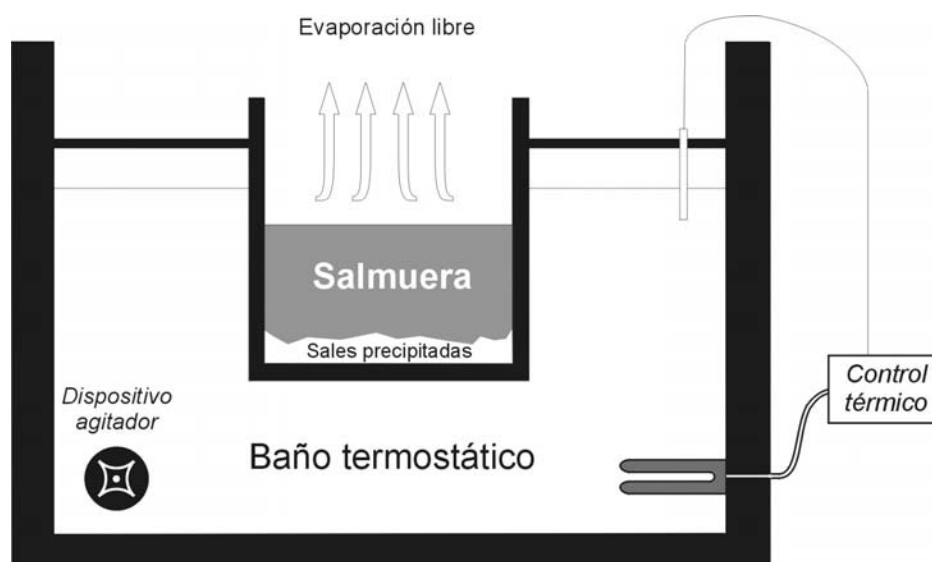


Figura 2.- Esquema del dispositivo experimental empleado para la evaporación de salmueras en laboratorio.

## Resultados

Los datos químicos de las soluciones recogidas durante la etapa experimental se recopilan en las tablas 1 (La Playa) y 2 (La Salada). Estos datos se han representado gráficamente frente a un factor de concentración, que se ha obtenido como la proporción entre la concentración de K en cada muestra y la correspondiente a la muestra más diluida de las procedentes del sistema natural. Se ha seleccionado el K por que es, al menos a priori, el elemento químico mayor que va a mostrar en estas condiciones (sin posibilidad de intercambio catiónico con sustrato arcilloso) un comportamiento conservativo hasta las fases de mayor concentración de las salmueras.

| Muestra | pH   | Densidad | Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Na <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Cl <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | Alcalinidad |
|---------|------|----------|------------------|------------------|-----------------|----------------|-----------------|-------------------------------|-------------|
| LP-0    | 8.35 | 1.02     | 5.33             | 112.98           | 258.37          | 6.67           | 301.81          | 117.42                        | 6.38        |
| LP-1    | 8.44 | 1.03     | 21.90            | 150.17           | 358.42          | 9.05           | 406.17          | 169.06                        | 9.23        |
| LP-2    | 8.40 | 1.04     | 29.21            | 202.84           | 485.43          | 12.30          | 572.59          | 230.06                        | 13.10       |
| LP-3    | 8.43 | 1.06     | 24.17            | 274.06           | 651.59          | 16.90          | 744.64          | 286.28                        | 16.06       |
| LP-4    | 8.34 | 1.08     | 16.02            | 404.85           | 962.17          | 25.52          | 1105.69         | 405.99                        | 23.67       |
| LP-5    | 8.25 | 1.11     | 10.20            | 568.60           | 1294.05         | 34.29          | 1675.46         | 565.27                        | 29.60       |
| LP-6    | 8.03 | 1.17     | 5.49             | 873.89           | 1918.25         | 51.10          | 2569.59         | 851.55                        | 44.51       |
| LP-7    | 8.09 | 1.15     | 6.44             | 782.14           | 1683.36         | 45.19          | 2312.92         | 755.78                        | 36.00       |
| LP-8    | 8.08 | 1.16     | 5.91             | 830.69           | 1779.06         | 48.44          | 2434.21         | 801.58                        | 45.00       |
| LP-9    | 7.85 | 1.20     | 4.11             | 1381.56          | 2305.38         | 59.39          | 2197.27         | 998.25                        | n.a         |
| LP-10   | 7.79 | 1.26     | 3.61             | 2032.50          | 3218.83         | 79.49          | 3187.31         | 1382.77                       | n.a.        |
| LP-11   | 7.76 | 1.34     | 1.52             | 2804.36          | 3340.62         | 118.88         | 3497.59         | 1958.09                       | n.a.        |
| LP-12   | 7.48 | 1.37     | 1.19             | 2315.58          | 3097.04         | 132.99         | 4287.37         | 2152.82                       | n.a.        |
| LP-13   | 7.35 | 1.39     | 1.37             | 2626.00          | 2829.53         | 191.62         | 4089.92         | 2383.92                       | n.a.        |

Tabla 1.- Resultados del análisis químico realizado sobre las salmueras experimentales de La Salada (concentraciones en mmol/l). Alcalinidad aparece expresada como mmol/l de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, y la densidad en gr/ml. ("n.a." significa "no analizado").

El experimento de evaporación sobre las salmueras de La Playa ha permitido muestrear soluciones de hasta un factor de concentración igual a 30 respecto de la muestra natural más diluida. La evolución iónica de las soluciones se ha representado en la figura 3. Los diagramas muestran un comportamiento conservativo para el sulfato hasta prácticamente la última muestra recogida. La pauta del cloruro es conservativa hasta un factor de concentración de aproximadamente 12, y a partir de este punto la recta pierde su pendiente. Por su parte, la concentración de bicarbonato aumenta paulatinamente con el FC, pero en unos valores de concentración mucho más bajos que en el caso de sulfato y cloruro. En el caso de los cationes, Na y Mg presentan un comportamiento parecido, aunque la pérdida de pendiente del Mg se produce para un factor de concentración más alto. Los valores de concentración de Ca y K son muy inferiores a los de Na y Mg, y muestran además un comportamiento claramente distinto. La evolución del K es la correspondiente a un elemento conservativo, mientras que Ca muestra una pauta inicial ascendente que pronto se convierte en descendente hasta prácticamente la última muestra recogida.

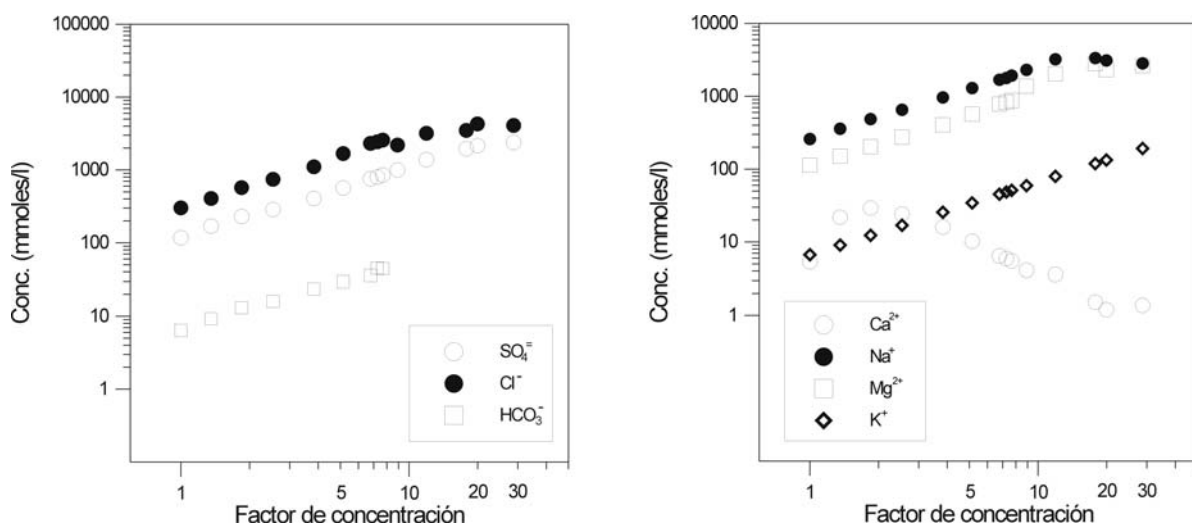


Figura 3. – Evolución de la concentración aniónica y catiónica de las salmueras experimentales de La Playa, en función del factor de concentración.

Las sales recogidas tras la total desecación de las salmueras de La Playa están compuestas casi en su totalidad por halita, apareciendo yeso y thenardita como accesorios en mucha menor proporción, según ha permitido constatar el análisis por DRX. Del mismo modo, el análisis mediante SEM-EDX ha permitido confirmar este hecho mediante el estudio morfológico y químico que dicha técnica permite realizar, como se puede comprobar en la figura 5 (microfotografías D, E, F).

Por otra parte, las muestras recogidas durante el experimento de evaporación de las salmueras de La Salada han permitido obtener información del sistema hasta un rango de factor de concentración de las soluciones próximo a 30, como en el caso de La Playa. La tabla 2 recoge los resultados del análisis químico de dichas muestras.

| Muestra | pH   | Densidad | Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Na <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Cl <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | Alcalinidad |
|---------|------|----------|------------------|------------------|-----------------|----------------|-----------------|-------------------------------|-------------|
| LS-0    | 8.08 | 1.14     | 14.47            | 376.47           | 1739.96         | 10.90          | 211.55          | 1185.72                       | 8.38        |
| LS-1    | 8.13 | 1.16     | 12.99            | 432.01           | 1974.86         | 11.43          | 234.11          | 1281.49                       | 9.44        |
| LS-2    | 8.11 | 1.17     | 12.79            | 478.09           | 2244.55         | 12.51          | 265.14          | 1458.46                       | 10.44       |
| LS-3    | 8.18 | 1.23     | 8.28             | 630.73           | 2979.69         | 13.86          | 359.63          | 2025.82                       | 13.56       |
| LS-4    | 8.01 | 1.28     | 8.30             | 786.67           | 3597.37         | 17.72          | 456.94          | 2547.37                       | 16.52       |
| LS-5    | 7.92 | 1.31     | 7.66             | 1017.90          | 4210.71         | 23.10          | 644.52          | 2828.44                       | 21.87       |
| LS-6    | 7.82 | 1.33     | 4.97             | 1184.53          | 4110.66         | 24.76          | 739.01          | 2976.26                       | 24.90       |
| LS-7    | 7.74 | 1.35     | 4.72             | 1330.18          | 4519.55         | 27.75          | 829.27          | 3052.26                       | 27.86       |
| LS-8    | 7.70 | 1.35     | 1.85             | 1570.46          | 3971.46         | 34.99          | 1011.20         | 3308.35                       | 33.27       |
| LS-9    | 7.78 | 1.35     | 1.32             | 1351.16          | 4389.06         | 36.91          | 922.35          | 2986.67                       | 35.08       |
| LS-10   | 7.91 | 1.34     | 0.67             | 1264.35          | 4325.11         | 40.62          | 1030.94         | 2957.53                       | 38.09       |
| LS-11   | 7.90 | 1.36     | 0.97             | 1148.32          | 4337.29         | 44.81          | 1146.59         | 2812.83                       | 40.98       |

Tabla 2.- Resultados del análisis químico realizado sobre las salmueras experimentales de La Playa (concentraciones en mmol/l). Alcalinidad aparece expresada como mmol/l de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, y la densidad en gr/ml.

La evolución iónica observada en el caso de La Salada permite comprobar que bicarbonato y K muestran un comportamiento conservativo (ver figura 4). El ion sulfato muestra cambios de pendiente, uno para un valor de FC de aproximadamente 9 y otro para FC en torno a 21. Por su parte, el cloruro reduce ligeramente la pendiente de su recta ascendente en la fase final del experimento. La evolución del Na es muy similar a la del sulfato, pero en un rango de concentración ligeramente superior. La evolución del Mg es creciente hasta un valor de FC aproximado de 21, donde su tendencia se torna descendente. Finalmente, la concentración de Ca es descendente ya desde la fase inicial del experimento, con un marcado incremento de su pendiente en la etapa final.

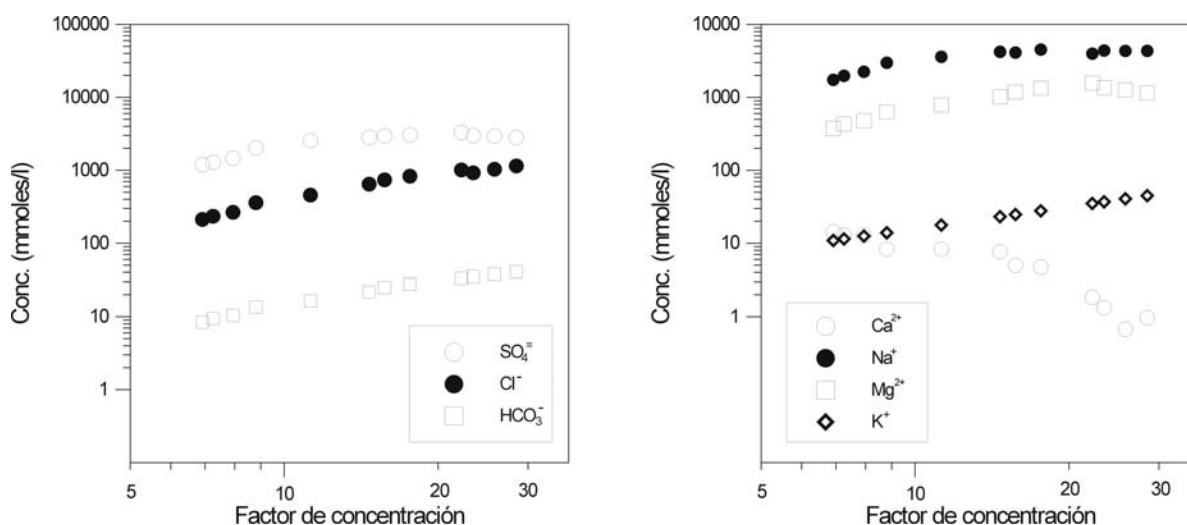


Figura 4. – Evolución de la concentración aniónica y catiónica de las salmueras experimentales de La Salada.

El análisis de las sales precipitadas en el experimento indica la presencia mayoritaria de thenardita y bloedita, con yeso y halita como accesorios, como se ha podido constatar por el estudio mediante SEM-EDX (figura 5, microfotografías A, B, C).

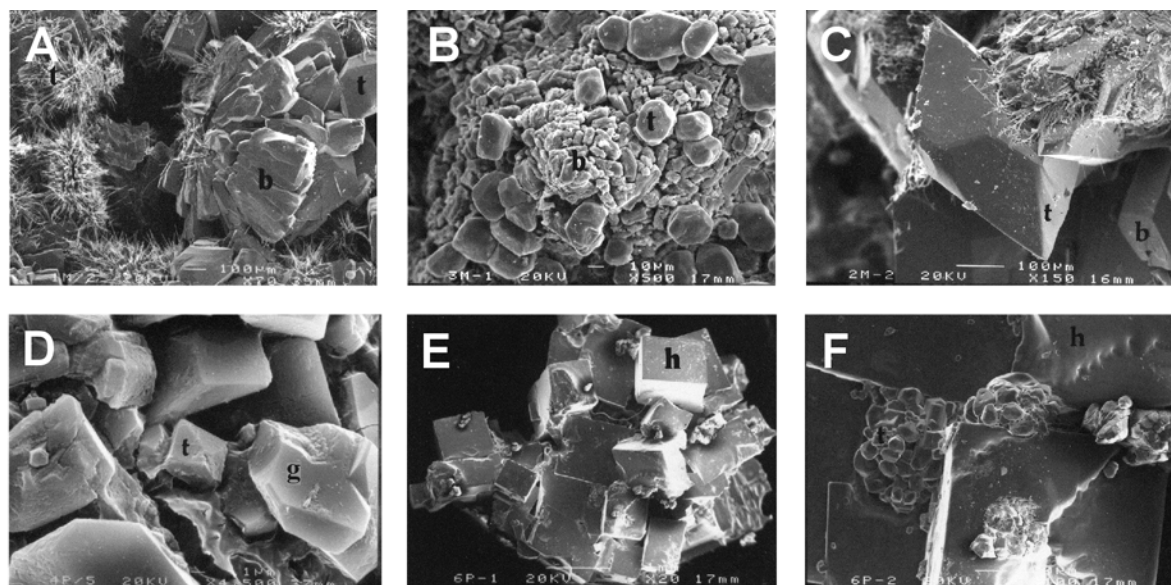


Figura 5. – Fotografías tomadas con microscopio electrónico de barrido (SEM), mostrando detalles de los minerales salinos recogidos tras la evaporación de las salmueras de La Salada (A, B, C) y La Playa (D, E, F). (b: bloedita; t: thenardita; g: yeso; h: halita).

## Discusión

El proceso de precipitación de sales a lo largo de la evolución por evaporación de una salmuera se puede analizar mediante la aplicación de la regla de la divisoria química (Hardie y Eugster, 1970), ya que el proceso de precipitación efectiva ha de influir sobre la evolución química de las soluciones. Para realizar este análisis utilizaremos además los datos de mineralogía obtenidos en el análisis de las sales precipitadas.

En el caso de La Playa, la precipitación de yeso provoca un cambio de tendencia en la evolución del Ca ya desde la fase inicial, aunque su efecto es casi inapreciable en la del sulfato, dado que la concentración de este último anión es muy superior a la del Ca. Por su parte, el cloruro muestra un cambio en su pendiente para un FC de aproximadamente 11, que se deberá al comienzo en la precipitación efectiva de halita. En este caso, la evolución del Na no muestra cambios apreciables en su pauta en ese momento de la evolución del sistema, ya que su concentración es superior a la del Cl. No obstante, la pauta del Na sí muestra una modificación

apreciable cuando el factor de concentración alcanza un valor cercano a 18, debido seguramente a la precipitación de thenardita. Posteriormente sólo se registra un cambio reseñable en la evolución del sistema, en este caso en la curva del Mg, que corresponderá al inicio de la precipitación de una sal sulfatada o clorurada, aunque el análisis mineralógico no ha permitido realizar su identificación con las herramientas empleadas en este trabajo.

El análisis conjunto de la evolución química de la salmuera y de los datos mineralógicos permiten establecer para La Playa la secuencia de precipitación salina siguiente: yeso, halita, thenardita, sales magnésicas (sulfatos y/o cloruros).

En el experimento de evaporación de La Salada se observa que la concentración de Ca se ve influida por la precipitación de yeso ya desde el comienzo del experimento, mostrando una pauta descendente a partir de la primera muestra líquida recogida. La precipitación de sulfato sódico provoca un cambio en la pendiente de los dos iones involucrados (sulfato y del sodio), para un FC de aproximadamente 9. Cuando el factor de concentración alcanza un valor próximo a 21, se observan cambios en la evolución de Na, Mg y sulfato, asociados todos ellos a la precipitación de bloedita, ya que son los tres componentes iónicos de dicha sal.

El análisis mineralógico realizado sobre las sales precipitadas indica que la fase de sulfato sódico recogida al final del experimento es la thenardita (fase anhidra), pero los estudios realizados sobre este mismo sistema han permitido observar que, en la mayor parte de los casos y para unas condiciones similares a las del experimento aquí realizado, la fase que inicialmente precipita es la mirabilita (sulfato sódico decahidratado), teniendo lugar posteriormente su transformación a thenardita por deshidratación, proceso espontáneo que puede ocurrir tanto en condiciones subaéreas como en el seno de la salmuera (Pueyo, 1978; López, 2004).

## **Conclusiones**

La evaporación de salmueras de dos sistemas salinos activos en condiciones controladas de laboratorio ha permitido establecer la secuencia de precipitación salina que tiene lugar en condiciones isoterma a 25 °C. Para ello se ha contado con los resultados del análisis químico de las soluciones recogidas a lo largo del experimento de evaporación, y con los procedentes del análisis mineralógico de las sales precipitadas y recogidas tras la desecación total del sistema.

Las salmueras de La Playa, pertenecientes al tipo químico Na-Cl, evolucionan por evaporación y dan lugar a la precipitación en secuencia de yeso, halita, thenardita y, finalmente, sales magnésicas cuya mineralogía no se ha podido identificar con precisión en este trabajo.



Por su parte, las salmueras de La Salada, cuyo tipo químico es Na-Mg-SO<sub>4</sub>, dan lugar a la precipitación progresiva de yeso, mirabilita y bloedita. No obstante, la fase identificada en el depósito salino tras la desecación total de las salmueras no presentaba mirabilita sino thenardita, fase anhidra del sulfato sódico que procede de la deshidratación de aquélla.

## **Bibliografía**

Eugster, H.P. & Hardie, L.A. 1978. Saline Lakes. *In*: Lerman, A. (ed) *Physics and Chemistry of Lakes*. Springer Verlag, 237–293

Hardie, L.A. & Eugster, H.P. 1970. The evolution of closed-basin brines. *Mineralogical Society of America, Special Papers*, 3, 273–290.

Lopez, P.L. 2004. *Estudio geoquímico de la sedimentación salina actual en un sistema playa-lake estacional de tipo sulfatado-sódico: La Salada de Mediana (Zaragoza, España)*. Ph.D Thesis. Servicio de Publicaciones, Universidad de Zaragoza (Spain), 220 págs.

Pueyo, J.J. 1978. La precipitación evaporítica actual en las lagunas saladas del área: Bujaraloz, Sastago, Caspe, Alcaniz y Calanda (provincias de Zaragoza y Teruel). *Revista del Instituto de Investigaciones Geológicas*, **33**, 5–56. Diputación Provincial de Barcelona (Spain).