Evolución química de las salmueras del Salar de Huasco (Chile) en condiciones experimentales controladas

Pedro L. López Julián

Depto. Ciencias de la Tierra, Universidad de Zaragoza. 50009 - Zaragoza Ingrid Garcés Millas

Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Antofagasta

Casilla 170 Antofagasta. Chile

Abstract

Evaporation process affecting surficial brines in salar of Huasco (Chile) saline system has been reproduced in laboratory with the main objective of studying its chemical evolving path. This experimental device has been carried out since a previous descriptive work has showed that the evolution of surficial brines present in salar could not be explained only considering a simple process of evaporative concentration (López et al., 1999). The dilute initial solucion has evaporated under isothermal conditions. Density of solutions reaches values up to $1.30~{\rm gr/cm^3}$, with ionic strength levels near to 10 molal. Solid samples analysed have shown the progressive precipitation of calcite, gypsum, thenardite, and halite. The evolution of chemical concentration of solutions reflects this mineral sequence.

1. Introducción

El salar de Huasco se ubica en la zona de la Alta Cordillera andina, en la Primera Región de Tarapacá, y se localiza a unos 130 km en línea recta al E de la ciudad costera de Iquique. Se encuentra muy próximo además a la frontera entre Chile y Bolivia, de la cual dista aproximadamente 15 km (ver figura 1).

Se trata de un cuerpo evaporítico-sedimentario situado a una altitud aproximada de 3800 m.s.n.m, cuyo principal acceso es una pista de tierra que parte del pueblo de Pica, un oasis enclavado en la Depresión Central aunque muy próximo al contacto entre ésta y la Precordillera Andina. La cuenca de drenaje del salar se extiende a lo largo de una

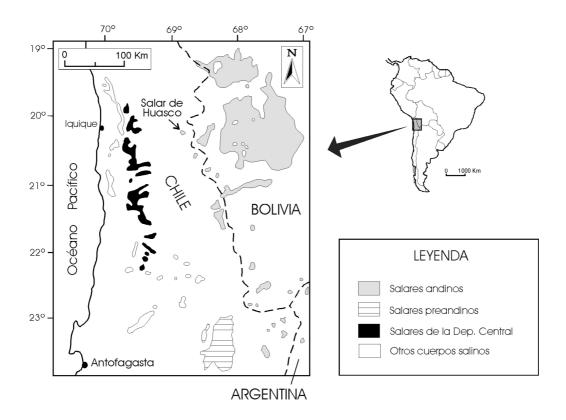


Figura 1.—Ubicación geográfica del salar de Huasco.

superficie aproximada de 1500 km², la cual aparece elongada en sentido N-S. El salar se ubica en el sector meridional de dicha cuenca, cubre un área de unos 50 km² y su eje mayor presenta una dirección ONO-ESE, con una longitud aproximada de 10 km (Karzulovic y García, 1978).

El clima de la zona donde se instala el salar de Huasco ha sido definido por Fuenzalida (1965) como de tipo "estepario de altura", estando caracterizado por una extrema sequedad ambiental y por la presencia de vientos fuertes, secos y de frecuencia prácticamente diaria, además de por sufrir unas acusadas oscilaciones térmicas. Además, el balance hídrico es claramente negativo, ya que mientras que las precipitaciones promedio estimadas se sitúan en torno a 150 mm/año (Karzulovic y García, 1978), los valores promedio calculados para la evaporación potencial alcanzan unos 2500 mm/año (Montti y Henríquez, 1970).

Los aspectos geológicos generales del salar de Huasco fueron presentados y publicados en un artículo previo (López et al., 1999), y junto a ellos se exponían los principales rasgos geoquímicos deducibles a partir del muestreo de salmueras y sedimentos salinos en la superficie del salar.

El cuerpo salino central del salar de Huasco es de tipo masivo y su mineralogía está dominada por sales sódicas (fundamentalmente sulfatos y cloruros), pero el área cubierta

por agua libre es muy reducida en comparación con las dimensiones del salar, siendo además la profundidad de esta lámina de agua no superior a 20 cm. Los sedimentos salinos que aparecen en el salar, al igual que ocurre en otros muchos sistemas andinos de este tipo, se generaron a partir de lagos profundos que ocuparon parcialmente las cuencas endorreicas donde actualmente sólo quedan salares y acumulaciones de agua de escasa entidad.

La modelización geoquímica realizada en el trabajo previo de López et al. (1999) a partir de los análisis químicos de las soluciones muestreadas permitió observar que el proceso de evaporación que tiene lugar actualmente en la superficie del salar se ve afectado por la interacción entre las aguas superficiales que acceden al salar y los minerales salinos previamente existentes. Este hecho deriva directamente de la evolución paleoclimática que ha tenido lugar en tiempos recientes, tendente en general hacia un incremento continuado de la aridez en buena parte del planeta, y que en zonas como el Norte Grande de Chile ha provocado que en sistemas salinos como el actual de Huasco la recarga hidráulica no llegue a generar una acumulación superficial de agua equiparable a la que dio lugar a la sedimentación salina que ocupa la zona más deprimida de la cuenca endorreica. Esta situación ha sido puesta de manifiesto en otros sistemas similares, como es el caso del salar de Ascotán (Herrera et al., 1997).

Por todo ello, se consideró oportuno realizar un estudio que permitiese evaluar los procesos geoquímicos que ocurren actualmente en el salar de Huasco como consecuencia de la concentración por evaporación de las soluciones que acceden a la superficie del sistema salino. Además, la realización de experimentos de evaporación en condiciones controladas de laboratorio ha permitido tomar muestras del sistema salino en etapas evolutivas muy avanzadas, situación ésta altamente complicada de realizar directamente en el sistema natural. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en el experimento de evaporación desarrollado bajo condiciones controladas de laboratorio, a partir de un volumen de salmuera recogida directamente en el salar de Huasco durante una campaña de desmuestre.

2. Metodología

Para la consecución de los objetivos propuestos en este trabajo, es decir, para estudiar el proceso de concentración por evaporación que tiene lugar en las salmueras superficiales del salar de Huasco pero sin interacción con los minerales salinos preexistentes, se procedió en primer lugar a la recolección de salmuera del sistema a estudiar. Se recogieron 30 litros de salmuera del cuerpo de agua superficial circulante sobre el salar, que fueron introducidos en un bidón de polietileno que fue inmediatamente trasladado al laboratorio, donde se

dispuso al abrigo de la luz y de los cambios térmicos.

El experimento se realizó mediante la inmersión en un baño termostático de la cubeta que contenía la salmuera. Se escogió una temperatura de 40°C para proporcionar al proceso de evaporación una velocidad adecuada, dada cuenta del volumen de solución a evaporar. El experimento se ha desarrollado bajo condiciones isotermas, es decir, manteniendo constante la temperatura de la salmuera, a fin de evitar procesos de precipitación mineral relacionados con las variaciones de temperatura y no con la pauta de evaporación en sí misma, como se ha comprobado que afecta de manera importante al sistema Na–SO₄–H₂O a consecuencia de la gran variabilidad de la constante de equilibrio de la mirabilita con la temperatura (Auqué et al., 1995).

Se diseñó igualmente una estrategia de muestreo del sistema experimental, que incluyó la toma de 25 ml de salmuera en varios momentos evolutivos. De manera simultánea a este muestreo se determinaron pH, densidad y alcalinidad carbonatada, y en las soluciones se procedió a la determinación analítica del contenido en calcio, magnesio, sodio, potasio, cloruro, sulfato y boro. Los cationes se analizaron mediante espectrometría de absorción atómica con un equipo Perkin Elmer 2380. La determinación de sulfato fue llevada a cabo mediante precipitación con BaCl₂, empleándose técnicas volumétricas para el análisis de cloruros (método de Mohr) y boratos (técnica ácido-base).

En algunos puntos de desmuestre de soluciones se procedió, de manera simultánea, a la recolección de precipitados salinos, sobre los cuales se realizó un análisis mineralógico mediante difractometría de rayos X, empleando para ello un equipo Siemens D-5000.

3. Resultados

Los resultados obtenidos mediante el análisis químico de las soluciones recogidas a lo largo del experimento de evaporación en laboratorio aparecen recopilados en la tabla 1. En ella se presentan además las mediciones relativas a pH y densidad que se efectuaron de manera simultánea al muestreo de las soluciones. Todos estos datos se han representado gráficamente en función del parámetro escogido como indicador del grado de avance del proceso evaporativo (la concentración molal de Cl, expresada en escala logarítmica), a fin de visualizar mejor las distintas pautas observables.

De este modo, en la figura 2 se puede observar la evolución de la densidad de las soluciones, parámetro que aumenta paulatinamente de valor hasta un máximo de aproximadamente 1,30 gr/ml, aunque en la última muestra se comprueba un cambio en la tendencia, pasando a producirse en este punto un descenso apreciable hasta un valor en torno a 1,25 gr/ml. En la misma figura se muestra la evolución de la fuerza iónica de las soluciones, parámetro calculado por el código de modelización geoquímica PHRQPITZ

Muestra	Ca	Mg	Na	K	Cl	SO_4	HCO_3	В	рН	Dens
CH-1	2.994	13.332	515.751	44.452	274.307	157.687	6.064	17.1	8.22	1.023
CH-2	7.485	29.829	1152.861	104.864	630.553	350.821	14.448	38.9	8.22	1.034
CH-3	12.799	50.401	2000.151	186.709	1099.992	609.218	23.993	66.1	8.17	1.076
CH-4	13.099	54.516	2174.880	194.382	1194.991	653.025	22.993	73.4	8.34	1.090
CH-5	11.552	63.567	2521.774	229.550	1386.540	760.065	26.747	84.1	8.19	1.131
CH-6	11.228	75.087	3129.957	290.294	1714.241	942.986	35.744	104.9	8.04	1.167
CH-7	1.272	141.946	5592.531	533.911	3289.990	1573.431	68.489	189.5	7.71	1.283
CH-8	0.349	211.891	5231.457	831.238	4549.996	958.113	95.711	292.9	7.41	1.268

Tabla 1.—Composición química, pH y densidad de las salmueras recogidas en el experimento de evaporación realizado. La concentración elemental está expresada en milimoles por litro (mmoles/l), excepto en el caso del boro (cuyos valores aparecen en este caso expresados en miligramos por litro). Por su parte, los valores de densidad expuestos corresponden a gramos por mililitro.

(Plummer et al., 1988) y que se emplea frecuentemente como expresión global de la concentración de una solución. La evolución de la fuerza iónica de las soluciones aumenta progresivamente hasta un valor máximo próximo a 10 molal, pero en la última muestra se observa de nuevo un descenso de este parámetro hasta situarse aproximadamente en torno a 9 molal.

De lo observado en la figura 2 se puede deducir por tanto que el proceso evaporativo provoca un aumento progresivo tanto en la densidad de las soluciones como en su fuerza iónica, aunque en un punto determinado, cuando las salmueras alcanzan una concentración elevada (para un valor de fuerza iónica próximo a 10 molal), tiene lugar un cambio de tendencia que provoca un descenso cuantitativamente apreciable en ambos parámetros.

En la figura 3 se han representado gráficamente los resultados del análisis químico de las soluciones muestreadas, ordenados según el mismo parámetro empleado en la figura 2. El gráfico 3A muestra los valores discretos para cada solución y cada elemento analizado, y la representación continua de la evolución elemental se muestra en el gráfico 3B, en el cual se pueden apreciar de manera mucho más nítida las pautas evolutivas correspondientes a los elementos químicos de interés. Así, por un lado podemos destacar el comportamiento conservativo deducible de la pauta lineal de K, Mg y B (además del Cl, elemento empleado como variable de progreso del proceso de evaporación), lo que significa que estos elementos no se ven involucrados en proceso alguno de precipitación o disolución mineral a lo largo del intervalo muestreado. Del resto de elementos analizados, Na y SO₄ delinean una tendencia conservativa hasta la penúltima muestra analizada, donde el aumento continuado en su concentración cambia de pendiente y tiene lugar un descenso apreciable en la última

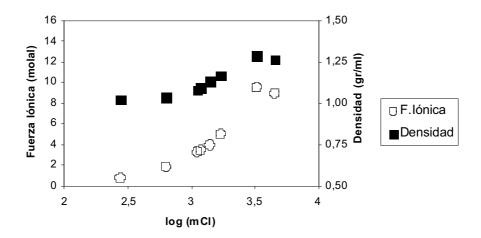


Figura 2.—Evolución de la densidad de la salmuera y de su concentración total (expresada como fuerza iónica) a lo largo del experimento de evaporación, en función del contenido en Cl.

muestra recogida. Los dos elementos restantes muestran un comportamiento irregular, ya que mientras el anión bicarbonato ve aumentar su concentración (aunque con distintas pendientes) a lo largo de todo el proceso, el catión Ca sufre un cambio de pendiente a partir del cual su concentración va a disminuir hasta alcanzar niveles muy bajos.

La representación de las determinaciones físicas y químicas realizadas sobre las soluciones muestreadas nos ha permitido apreciar que el proceso evaporativo provoca un aumento progresivo en la densidad y la fuerza iónica de las soluciones, aunque se alcanza un punto en la pauta evolutiva que da lugar a un cambio de tendencia, pasando a disminuir el valor de ambas variables (figura 2). Este cambio de tendencia es simultáneo al que sufren Na y SO₄ (figura 3B), lo que parece indicar que tiene lugar un importante proceso de precipitación salina que afecta a estos dos iones en etapas evolutivas avanzadas, es decir, cuando las soluciones alcanzan un grado de concentración muy elevado. Hay otros iones que también muestran un comportamiento no conservativo, como es el caso de Ca y bicarbonato, de lo que se deduce que deben estar afectados igualmente por procesos de precipitación en alguna etapa del proceso evolutivo registrado.

En la tabla 2 se presentan los resultados del análisis mineralógico de las muestras sólida recogidas de la cubeta de evaporación en distintos momentos a lo largo del experimento. En la primera columna se indica la muestra de salmuera que fue recogida de manera simultánea al sólido correspondiente, y los minerales presentes se han agrupado según su abundancia de un modo semicuantitativo a partir de los resultados de los difractogramas, considerando minerales mayoritarios aquéllos presentes en la muestra en un porcentaje superior al 5%, y minoritarios los que no alcanzaban este umbral. Los minerales mayoritarios determinados en las muestras recogidas son calcita (muestra CH-2), yeso (muestras

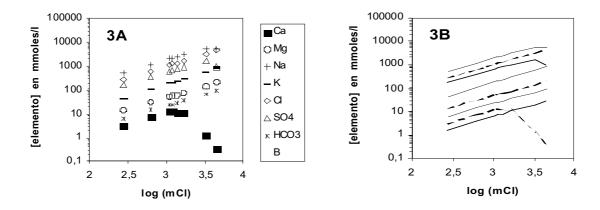


Figura 3.—Evolución de la composición química de las salmueras a lo largo del experimento de evaporación, en función del contenido en Cl.

CH-3 y CH-5), thenardita (muestras CH-7 y CH-8) y halita (muestra CH-8). Por otra parte, los minerales minoritarios no se espera que sean representativos del estadio evolutivo en el que se tomaron las respectivas muestras, ya que los sólidos fueron desecados previamente a su determinación difractométrica, y en este proceso la salmuera que los impregnaba debió dejar depositados sobre los minerales mayoritarios otros representativos de etapas más avanzadas (ésta es una situación prácticamente idéntica a la formación de eflorescencias en sistemas naturales).

Los minerales determinados en las muestras sólidas indican que el proceso de precipitación salina que tiene lugar por evaporación a partir de las salmueras incluye la formación de carbonatos y sulfatos de calcio en las etapas iniciales de menor concentración, mientras que en las fases más avanzadas se produce la precipitación mayoritaria de minerales evaporíticos sódicos, fundamentalmente sulfatos y cloruros.

4. Conclusiones

El salar de Huasco es un sistema salino que posee un cuerpo masivo compuesto principalmente por sales sódicas, generado por la evaporación de las aguas de un lago preexistente que ocupaba una cuenca de drenaje endorreico. En la actualidad, las soluciones superficiales de recarga dan lugar a una acumulación que cubre únicamente una mínima parte del salar, viéndose sometidas a un proceso de concentración por evaporación a consecuencia de la elevada sequedad ambiental reinante.

En un trabajo previo se realizó un estudio geoquímico de la evolución de estas salmueras superficiales, donde se pudo constatar que, al menos a priori, las soluciones se veían ex-

MUESTRA	MINERALES MAYORITARIOS	MINERALES MINORITARIOS
CH-2	Calcita	Yeso, Thenardita, Halita
CH-3	Yeso	Calcita, Halita
CH-5	Yeso	Halita, Thenardita, Calcita
CH-7	Thenardita	Halita, Polihalita
CH-8	Thenardita, Halita	_

Tabla 2.—Composición mineralógica de los sedimentos salinos recogidos en el experimento.

puestas a otros procesos que modificaban las pautas evolutivas esperables por un proceso simple de concentración por evaporación (López et al., 1999). Con el objetivo de estudiar las características de la evolución de las salmueras únicamente por evaporación, se realizó el experimento cuyos resultados aquí se han presentado.

En el experimento realizado se ha comprobado que las soluciones de recarga del salar se evaporan para dar lugar a la precipitación progresiva de calcita, yeso, thenardita y halita, cuya presencia se ha comprobado mediante el análisis mineralógico de los precipitados recogidos durante el experimento. Los minerales que se identificaron en las muestras sólidas recogidas directamente sobre el salar (presentados en el trabajo precedente citado) son prácticamente los mismos que se han determinado en el experimento de evaporación. No obstante, esta experiencia ha permitido comprobar qué minerales se generan por precipitación directa a partir de las salmueras del salar, ya que las condiciones impuestas al dispositivo experimental evitan la formación de costras eflorescentes que suelen estar formadas por otros minerales salinos de solubilidad todavía superior.

Referencias

- [1] Auqué, L.F.; Valls, V.; Zouggari, H.; López, P.L. y Bourrié, G. (1995): "Geoquímica de las lagunas saladas de Los Monegros (Zaragoza). I. Determinación experimental de los efectos del reequilibrio mirabilita-solución con la temperatura en un sistema natural". Estudios Geológicos, 51, p. 243-257.
- [2] Fuenzalida, H. (1965): "Clima". In: Geografía Económica de Chile. Corp. Fomento de la Producción (CORFO), vol. 1, p. 188-325.
- [3] Herrera, C.; Guerra, N.; Pereira, M. y Guerrero, C. (1997): "Características geológicas y geoquímicas del Salar de Ascotán". *Actas del VIII Congreso Geológico Chileno*, vol. 1, p. 732-737. Antofagasta (Chile).
- [4] Karzulovic, J. y García, F. (1978): "Evaluación de los recursos hídricos de la provincia de Iquique". Ministerio de Obras Públicas (inédito).

- [5] López, P.L.; Garcés, I.; Auqué, L.F.; Gómez, J.; Gimeno, M.J. y Lapuente, M.P. (1999): "Características geoquímicas y aspectos geológicos del Salar de Huasco (Chile)". Boletín Geológico y Minero, 110, p. 297-316.
- [6] Montti, S. y Henríquez, H. (1970): "Interpretación hidrogeológica de la génesis de salares y lagunas del Altiplano Chileno". Actas del II Congreso Geológico Chileno, p. 669-680. Arica (Chile).
- [7] Plummer, L.N.; Parkhurst, D.L.; Fleming, G.W. y Dunkle, S.A. (1988): "Computer program incorporating Pitzers equations for calculation of geochemical reactions in brines". Water-Resources Investigation Report, WRI 88-4153, 310 p.