



# Hidrogeoquímica y modelo de sedimentación evaporítica en lagos salinos poco profundos: Lucio V. Mansilla, Salinas Grandes, Córdoba, Argentina

**Marcelo DARGAM<sup>1</sup> y Javier ELORTEGUI PALACIOS<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Universidad Nacional de Jujuy, Instituto de Geología y Minería, San Salvador de Jujuy, Jujuy, Argentina.

Email: rdargam@idgym.unju.edu.ar

**Editor:** Diego A. Kietzmann

Recibido: 20 de junio de 2019

Aceptado: 16 de abril de 2021

## RESUMEN

Se estudió, durante un período próximo a un año, la evolución química de la salmuera y la mineralogía de las evaporitas asociadas al lago salino intermitente L.V. Mansilla, ubicado en el extremo noroccidental de la provincia de Córdoba, entre los 29° 88' y 29° 83' S y entre los 64° 77' y 64° 67' O. La salmuera estudiada tiene una composición química del tipo Cl<sup>-</sup> - Na<sup>+</sup>, con SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> en proporción subordinada en todas las etapas del ciclo evaporítico. Los sólidos totales disueltos, fluctúan entre 35 gL<sup>-1</sup> (marzo) y 318 gL<sup>-1</sup> (noviembre) mientras que la salmuera se concentra hasta 45 veces, acorde a los valores medidos de K<sup>+</sup>, tomando este elemento como conservativo, dentro del rango de salinidad observado. El registro sedimentario está compuesto por un fango silíceo-clástico, con predominio de limos y arcillas (48 % y 49 %) y arena fina que no supera el 3 %. En cuanto a los minerales evaporíticos, se pudieron reconocer yeso y halita, el primero distribuido en todo el perfil estudiado y la halita coronando el registro sedimentario. La variación anual del volumen de salmuera superficial presenta tres etapas distintivas: [a-] Una etapa expansiva (noviembre-marzo) en donde domina la disolución parcial de yeso y total de halita. [b-] Le sigue una etapa de volumen estacionario (abril-junio) caracterizada por mayor influencia de aportes subterráneos, aumento de la salinidad de la salmuera y sobresaturación de yeso, el cual cristaliza en el fondo del lago y en el fango intersticial. [c-] Finalmente durante la etapa recesiva (julio-octubre) los aportes disminuyen y domina la cristalización de yeso en la interfase salmuera-fango/sedimento y la halita en la salmuera superficial.

**Palabras clave:** Geoquímica. Lagos salinos. Salmueras. Evaporitas.

## ABSTRACT

*Hydrogeochemistry and evaporitic sedimentation models in shallow saline lakes. Lucio V. Mansilla, Salinas Grandes, Córdoba. Argentina.*

This paper reports the hydrochemical evolution of brine and the mineralogy of evaporitic minerals of the L.V. Mansilla intermittent saline lake, during a period of approximately one year. This shallow saline lake is located in the northwest corner of the province of Córdoba, between (29° 88' - 29° 83') South, and (64° 77' - 64° 67') west. The brine of this lake has a Cl<sup>-</sup> - Na<sup>+</sup> chemical composition, with subordinated SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in all the evaporitic cycle stages. The range of total dissolved solids concentration fluctuates between 35 gL<sup>-1</sup> (March) to 318 gL<sup>-1</sup> (November), while the brine is concentrated up to 45 times, according to the measured values of K<sup>+</sup>, considering this element as conservative in the scope of salinity observed. The sedimentary record is mainly composed of a silicic-clastic mud, the dominant fractions are silts and clays (48 % and 49 %), while the fine sand fraction does not exceed 3 %. Regarding the evaporitic minerals, gypsum and halite could be recognized, the first distributed throughout the studied profile and halite crowning the sedimentary record. The yearly variation in the volume of the surficial brine shows three distinctive stages: [a] Flooding stage (November-March) is

characterized by partial dissolution of gypsum and complete dissolution of halite. [b] Stationary stage (April-June) is characterized by groundwater inflow and, as a result of increases salinity, gypsum reaches a positive saturation index, crystallizing at the bottom of the lake, and within the interstitial mud. [c] Finally during the recessive stage (July-October) all inflow waters decrease and the precipitation of gypsum keeps restricted to the interface brine-mud/sediment and halite crystallizes on the surface brine.

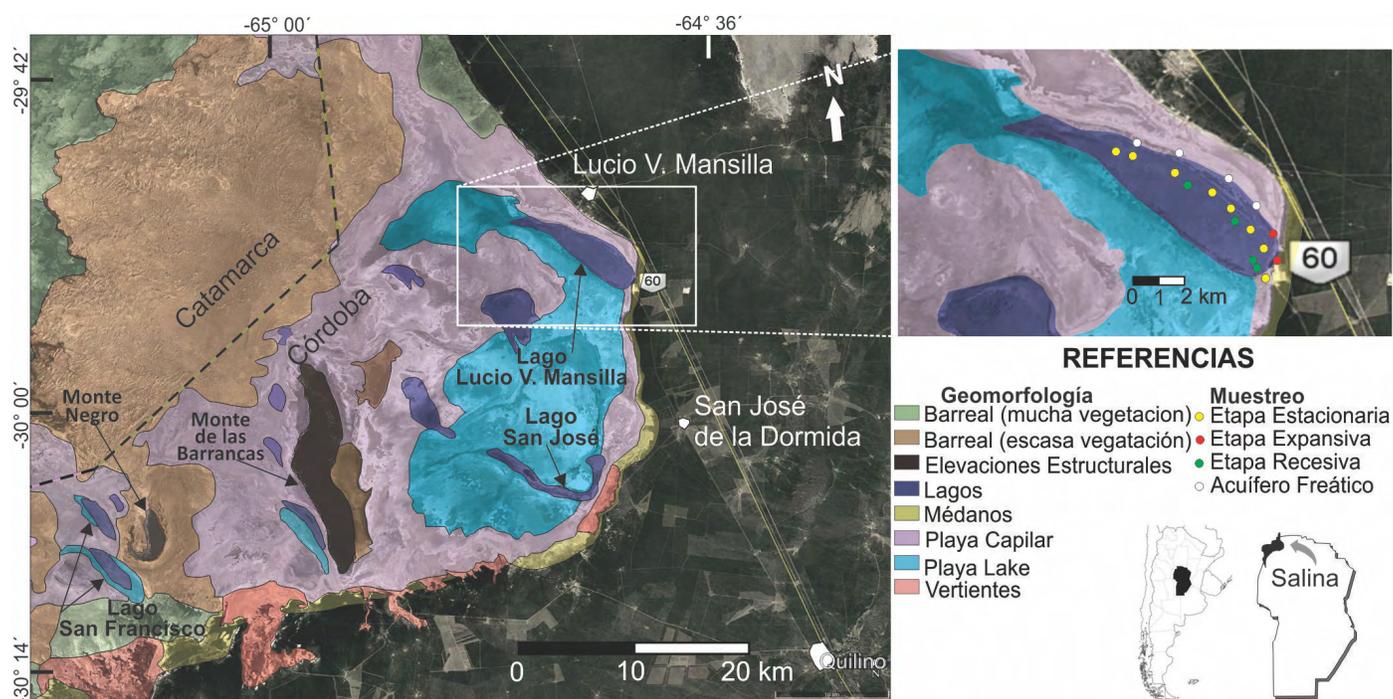
**Keywords:** Geochemistry. Saline lakes. Brine. Evaporites.

## INTRODUCCIÓN

La cuenca de las Salinas Grandes, Córdoba, Argentina, presenta una de las playas más extensas de Sud América. Está localizada en el ángulo Noroccidental de la provincia de Córdoba, entre los 26° 30' y 31° 40' Sur y entre los 64° 15' y 66° 25' Oeste, ubicada a una altitud de 180 m.s.n.m. El complejo salino tiene una extensión de 4700 km<sup>2</sup>, cerca de la mitad del salar de Uyuni, la playa más grande de mundo (Rettig et al. 1980). Conjuntamente con las Salinas de Ambargasta hacia el Noreste, Salinas de San Bernardo hacia el Norte y Salina la Antigua hacia el Oeste, forman uno de los sistemas hipersalinos más grande del mundo (Zanor et al. 2012). La morfología actual de la cuenca se debe principalmente a la inversión del Neógeno (movimientos Andinos del Cenozoico) (Gordillo y Lencinas 1979, Schmidt et al. 1995). Se diferencia notablemente de los salares andinos ubicados en el *plateau* Altiplano-Puna, por la ausencia de una importante sedimentación boratífera (principalmente Ulexita y bórax) y porque en estos últimos son altas concentraciones de Li<sup>+</sup> y K<sup>+</sup> en las

salmueras, cuyos valores promedios se ubican en 800 mgL<sup>-1</sup> y 6500 mgL<sup>-1</sup> respectivamente (Nicolli 1981, Igarzábal 1984, Viramonte et al. 1984, Alonso 1991, Alonso et al. 1991, Alonso et al. 2006, Houston et al. 2011, Kesler et al. 2012, Bradley et al. 2013, Godfrey et al. 2013, Munk et al. 2016, López Steinmetz et al. 2018).

El sector de playa de la cuenca de las Salinas Grandes, es ocupado ocasionalmente por pequeñas lagunas efímeras "ephemeral small ponds" (Handford 1982, Dargám 1995) y por lagos salinos someros temporarios o intermitentes (Dargám 1995). Los primeros no superan la hectárea de extensión, revisten un carácter ocasional, debido a que son formados por lluvias localizadas en el sector conocido como "playa capilar" y por las escorrentías superficiales, se evaporan rápidamente (permanecen solo unos pocos días) una vez finalizadas las lluvias. Su formación es frecuente durante las estaciones de verano y primavera. Al evaporarse van dejando una delgada película de eflorescencias salinas constituidas principalmente por halita. A diferencia de los efímeros, los lagos salinos intermitentes se ubican en los sectores topográficamente más



**Figura 1.** Mapa de ubicación de muestras en el lago de Lucio V. Mansilla e identificación de los diferentes ambientes geomorfológicos reconocidos en el complejo evaporítico.

**Cuadro 1.** Composición química promedio ( $\pm$  un desvío estándar) del lago L.V. Mansilla, en las distintas etapas del ciclo evaporítico

Constituyentes	Etapa expansiva (final)	Etapa estacionaria (media)	Etapa recesiva 1 (inicial)	Etapa recesiva 2 (final)	Acuífero freático
Temperatura	17.75 $\pm$ 1.06	18.55 $\pm$ 3.47	21.17 $\pm$ 0.76	20.00	22.08 $\pm$ 4.84
pH	6.65 $\pm$ 0.21	6.80 $\pm$ 0.10	7.35 $\pm$ 0.05	7.87	6.33 $\pm$ 0.34
STD	35.33 $\pm$ 0.97	153.23 $\pm$ 34.04	258.32 $\pm$ 88.40	318.81	159.35 $\pm$ 7.47
Li <sup>+</sup>	0.04 $\pm$ 0.00	0.15 $\pm$ 0.06	0.33 $\pm$ 0.04	2.5	0.24 $\pm$ 0.14
Na <sup>+</sup>	519.27 $\pm$ 74.39	2459.97 $\pm$ 567.49	4336.06 $\pm$ 52.52	5223.26	2518.63 $\pm$ 96.04
K <sup>+</sup>	3.31 $\pm$ 0.13	12.84 $\pm$ 4.89	17.45 $\pm$ 1.52	148.36	15.59 $\pm$ 1.78
Mg <sup>2+</sup>	1.77 $\pm$ 0.60	2.66 $\pm$ 0.88	3.28 $\pm$ 0.20	22.60	24.05 $\pm$ 27.91
Ca <sup>2+</sup>	27.02 $\pm$ 1.03	35.96 $\pm$ 4.10	25.21 $\pm$ 1.18	4.69	53.69 $\pm$ 30.33
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.36 $\pm$ 0.03	1.62 $\pm$ 0.67	2.04 $\pm$ 0.03	7.79	1.53 $\pm$ 0.20
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	50.67 $\pm$ 0.09	117.72 $\pm$ 21.74	157.02 $\pm$ 30.61	122.32	82.51 $\pm$ 31.72
Cl <sup>-</sup>	484.39 $\pm$ 22.50	2348.04 $\pm$ 534.97	3995.29 $\pm$ 132.87	5076.00	2540.10 $\pm$ 217.12
SiO <sub>2</sub>	0.269 $\pm$ 0.08	0.210 $\pm$ 0.04	0.142 $\pm$ 0.02	0.118	0.390 $\pm$ 0.141
Parámetros termodinámicos					
I	0.54 $\pm$ 0.03	2.15 $\pm$ 0.37	2.44 $\pm$ 1.41	4.87	3.19 $\pm$ 1.2
IS <sub>yeso</sub>	-0.06 $\pm$ 0.002	0.29 $\pm$ 0.05	0.38 $\pm$ 0.19	0.25	1.24 $\pm$ 0.11
IS <sub>halita</sub>	-2,515 $\pm$ 0.035	-1.13 $\pm$ 0.24	-0.50 $\pm$ 0.45	-0.13	-1.03 $\pm$ 0.18
IS <sub>silvita</sub>	-3.99 $\pm$ 0.02	-2.78 $\pm$ 0.33	-3.00 $\pm$ 1.43	-1.13	-2.79 $\pm$ 0.27
FC* relativo	4.9 <sup>a</sup>	1.70 <sup>a</sup>	8.50 <sup>b</sup>		
FC acumulado	4.9 <sup>a</sup>	8.24 <sup>a</sup>	44.82 <sup>b</sup>		
N	2	8	3	1	4

Temperatura en °C. STD en g L<sup>-1</sup>. cationes y aniones en mmol L<sup>-1</sup>. I=fuerza iónica. IS= índice de saturación. N=número de muestras

<sup>a</sup>Usando la concentración de Cl<sup>-</sup>. <sup>b</sup>Usando la concentración de K<sup>+</sup>. \* FC: Factor de concentración

bajos de la cuenca, como es el caso del Lago San José y L.V. Mansilla, y su ubicación responde a un control estructural que limita el drenaje de las escorrentías superficiales (e.g. los lagos salinos ubicados al oeste del Monte Negro y del Monte de las Barrancas) (Fig. 1). Estos ambientes, son también conocidos en la literatura internacional como *playa lake*, *ephemeral or intermittent saline lake* cuando húmedos y como *salt pan*, *salt flat*, *playa*, etc., cuando secos (Lowenstein et al. 1985, Dargám 1995, Warren 2006, Zanor et al. 2012). La superficie ocupada por estos lagos es muy variable, pudiendo pasar de la evaporación total, hasta una superficie, que en conjunto, pueden cubrir los 95 km<sup>2</sup>, ocupando el lago L.V. Mansilla una superficie próxima a los 25 km<sup>2</sup>. La profundidad promedio de L.V. Mansilla es de 0.30 m, alcanzando en forma ocasional los 0.70 m. Las fuentes de alimentación están representadas por lluvias, acuíferos subterráneos y vertientes de salinidad moderada. La intensidad de estas fuentes varía en función de la época del año, presentando las lluvias su mayor incidencia entre noviembre y marzo, y los acuíferos y vertientes durante los meses de abril a junio (Dargám 1994). Estos dos últimos aportes permiten el desarrollo de una etapa estacionaria, posibilitando que el volumen de la laguna se mantenga hasta el comienzo de la etapa recesiva. Como consecuencia de este balance hídrico y la salinidad de la salmuera, el registro sedi-

mentario del lago se encuentra constituido por un dominio de fango silíceo-clástico, materia orgánica, carbonatos y minerales evaporíticos subordinados. Las proporciones relativas de estas fracciones varían en el tiempo, llegando en la estación lluviosa a la disolución casi total de los precipitados químicos.

A través del abordaje realizado, pudo definirse la dinámica hidrogeoquímica de este lago salino, su patrón de sedimentación evaporítica y los mecanismos de precipitación de halita (NaCl) y yeso (CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O).

## MATERIALES Y MÉTODOS

El lago salino L.V. Mansilla ha sido estudiado durante aproximadamente un año, abarcando desde su condición de máxima dilución hasta casi su completa evaporación. Se programaron 4 campañas distribuidas en los meses de marzo, junio, agosto y octubre, cubriendo, de esta forma, el espectro de variación climática-hidrológica registrada en la zona de estudio (Dargám 1994). Se tomaron 14 muestras de la salmuera superficial del lago L.V. Mansilla y 4 muestras del acuífero freático del sector de playa (Fig. 1 y Cuadro 1). Para el fraccionamiento de las muestras de salmuera y mediciones "in situ" se siguió metodología propuesta por Nicolli y Gam-

ba (1979), consistente en: a) filtración por vacío con filtro de membrana de 0.45  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro; b) fraccionamiento de la muestra en envases de polietileno de 500 ml; c) acidulado de una de las fracciones con  $\text{HNO}_3$  ultra puro, hasta pH menor de 3; d) determinación de pH, conductividad (STD) y temperatura por métodos instrumentales y alcalinidad ( $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ ) por titulación potenciométrica. Los métodos analíticos en laboratorio central incluyeron: a)  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  por titulación complejométrica con EDTA; b)  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  por fotometría de emisión de llama; c)  $\text{Cl}^-$  por volumetría según el método de Mohr; d)  $\text{SO}_4^{2-}$  por turbidimetría sin empleo de aditivos y e)  $\text{SiO}_2$  por la técnica espectrofotométrica de azul de molibdato. Los resultados de los análisis químicos de la salmuera fueron procesados con el programa SOLMINEQ88 (Kharaka et al. 1988), calculando por su intermedio el equilibrio termodinámico de yeso, halita y silvita y las actividades de las especies iónicas en solución. Se aplicó la ecuación de Pitzer (1973, 1975) para concentraciones con fuerza iónica ( $I > 0.72$ ) y la teoría de Debye-Hückel para fuerzas iónicas menores.

Por cada muestra de salmuera del lago salino, se tomaron muestras sub-superficiales de fango silíceo-clástico, materia orgánica y precipitados químicos hasta una profundidad no superior a los 0.30 m. Estas muestras se tomaron durante las etapas expansiva y estacionaria (campañas de marzo y junio). En la etapa recesiva (campañas de agosto y octubre) se pudieron tomar muestras del acuífero de freático, sedimentos silíceo-clásticos, precipitados químicos intersticiales y costra salina superficial del sector de playa. Para la obtención de estas muestras se realizaron pozos con pala vizcachera de aproximadamente 2  $\frac{1}{4}$  pulgada de diámetro, hasta una profundidad no superior a los 1.50 m, coincidente con la presencia del acuífero freático. Las muestras de salmuera del acuífero freático se tomaron con la ayuda de una bomba de mano hidráulica y un acople manguera de polietileno de 1 pulgada de diámetro.

Las muestras de costra salina superficial se usaron para realizar el reconocimiento microscópico en secciones delgadas de especies minerales, sus diferentes asociaciones y relaciones texturales. Complementariamente y con el objeto de determinar la presencia de alguna mineralogía subordinada, no detectable con la metodología anteriormente mencionada, se recurrió al estudio mineral por difracción de rayos X. El equipo utilizado fue un Rigaku DII, perteneciente al Centro de Minerales Arcillosos (CIMAR), de la Universidad Nacional del Comahue. Los difractogramas se obtuvieron con radiación de  $\text{CuK}$  ( $\lambda=1.5414$ ), filtro de Ni, 35 Kv, 15 mA, velocidad de goniómetro  $2^\circ 2\theta / \text{min}$ .

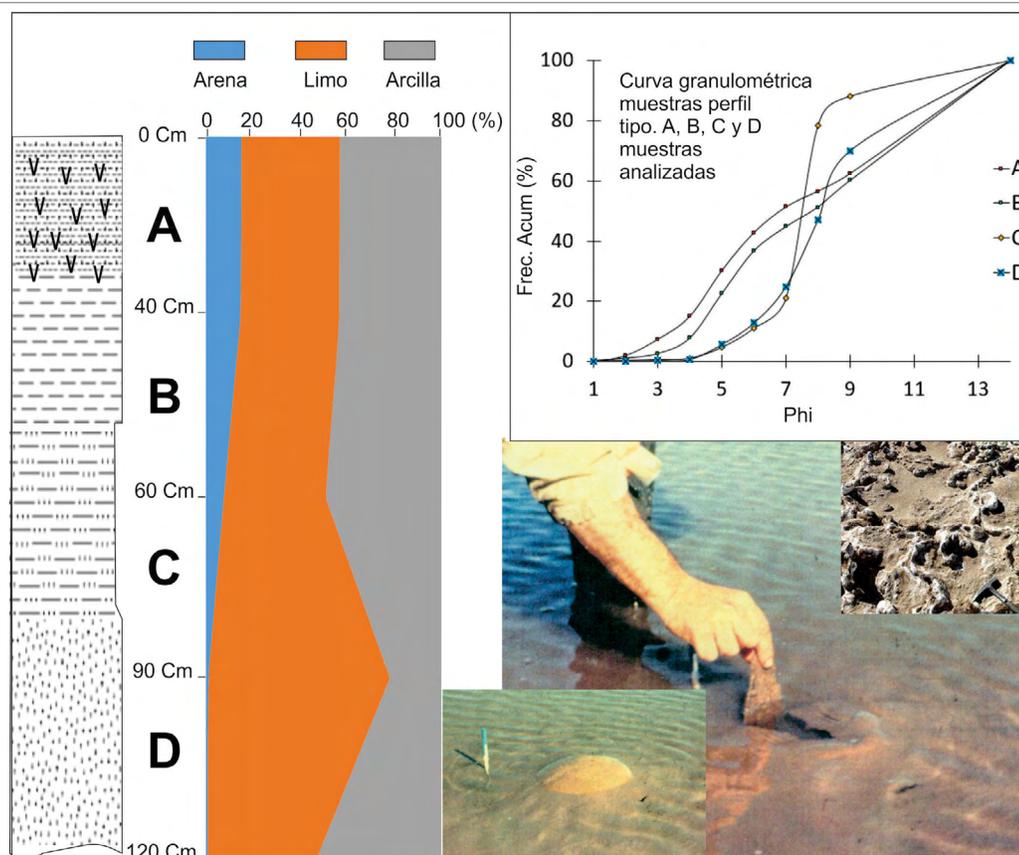
Para el estudio y análisis de los minerales evaporíticos

presentes en el fango, el material fue desagregado y posteriormente tamizado, realizándose una selección macroscópica de los mismos. Se obtuvieron tres fracciones granulométricas representativas: gruesa (retenido en malla ASTM 18 – 1,00 mm), mediana (ASTM 30 – 0.59 mm) y fina (ASTM 400 – 0.037 mm).

Las características morfológicas y texturales de los cristales de yeso se determinaron bajo lupa binocular en grano suelto, mientras que las de halita se determinaron en secciones delgadas con microscopio petrográfico. Se estudiaron los tipos morfológicos, el número, conjugación y desarrollo relativo de las fases cristalinas de yeso, realizando la indexación según la celda dada por Palache et al. (1951).

## REGISTRO SEDIMENTARIO DEL LAGO SALINO L.V. MANSILLA

El registro sedimentario tipo incluye principalmente sedimentos lacustres y en menor proporción eólicos (Dargám 1994). La sedimentación evaporítica es estacional, pudiendo desaparecer en la estación lluviosa. Del análisis de las muestras de sedimento obtenidas con pala vizcachera, se concluye la presencia de una sección inferior de 0.50 m de espesor, compuesta por sedimentos limo - arcillosos de coloración parda y precipitados químicos subordinados de cristales de yeso. Por encima, un fango reductor de 0.58 m de espesor, de coloración negra, fuerte olor fétido ( $\text{H}_2\text{S}$ ), caracterizado por presencia de cristales de yeso (granulometría  $< 1 \text{ mm}$ ) y materia orgánica en estado de descomposición. El espesor de este horizonte varía en directa relación con el espesor de la costra salina superficial y eflorescencias, siendo no mayor a 0.30 m en los sectores más marginales, cercanos a la costa, y no mayor a 0.60 m en los sectores más alejados de la línea de costa. Coronando el registro sedimentario del ambiente de lago salino, podemos observar dos tipos de registros sedimentarios, según se haya evaporado completamente o permanezca la salmuera superficial. En el primer caso, observamos con límite inferior neto, una costra salina de espesor variable (0.01-0.10 m) y coloración blanquecina, constituida principalmente por cristales de halita, quedando el yeso limitado a la interfase salmuera-fango. En el segundo caso es común el desarrollo de una película orgánico mineral, elástica, semipermeable, de aproximadamente 0.01 m de espesor, entre la salmuera superficial y el fango silíceo-clástico (Dargám 1995). Este tapiz microbiano se encuentra constituido por sedimentos palustres y materia orgánica, siendo más



**Figura 2.** Registro sedimentario tipo observado en el L.V. Mansilla. Existe un dominio de las fracciones finas (limos-arcillas), como se puede observar tanto en su distribución en el perfil sedimentario, como en las curvas granulométricas de las muestras analizadas. Las imágenes corresponden a los domos conformados por una película elástica, semipermeable que entrapan los gases que se generan, producto de la reducción de sulfatos y oxidación de la materia orgánica. Cuando se secan, estos domos adquieren formas anastomosadas, coronadas por eflorescencias salinas, como los de la imagen de la derecha.

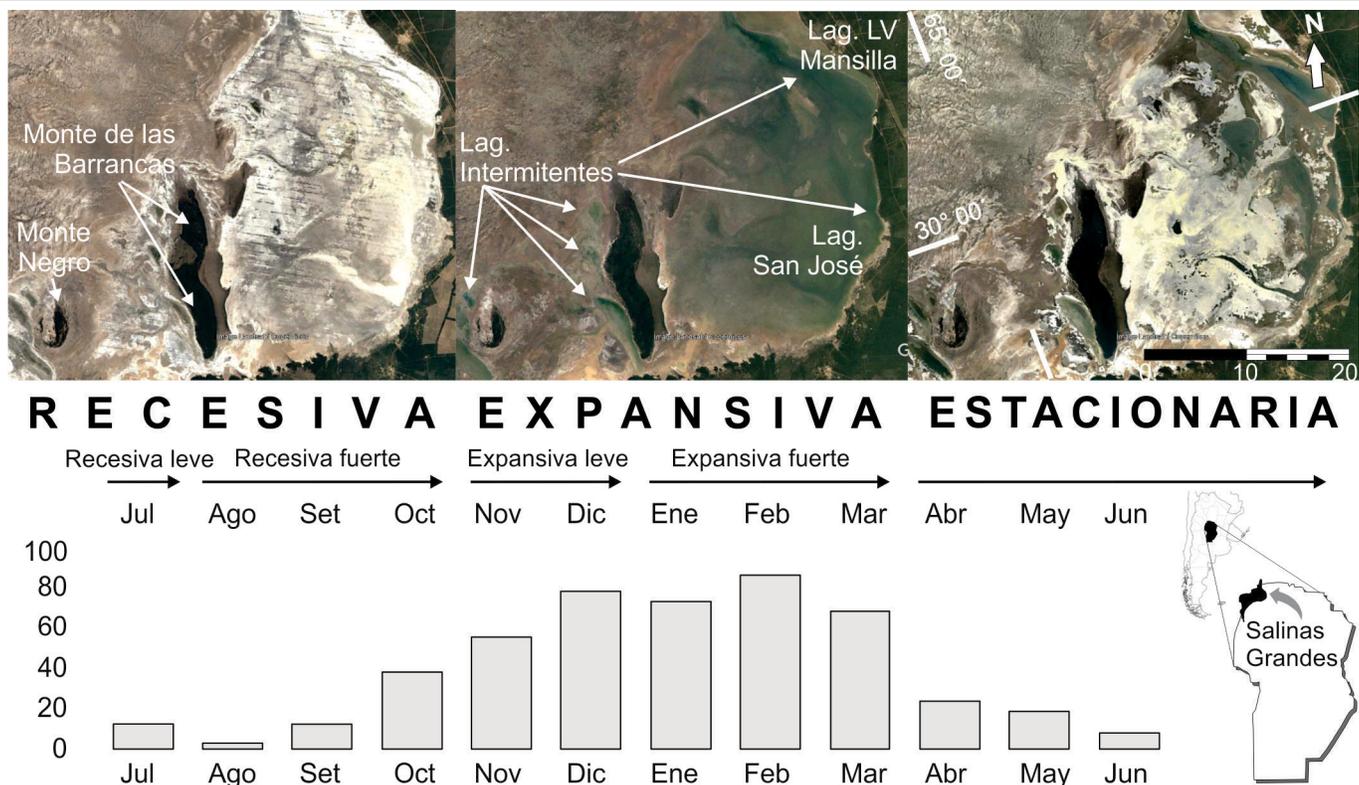
frecuentes los restos de *Artemia salina* y heces de flamencos (*Phoenicoparrus* sp.). Entre esta película y el fango reductor quedan atrapados los gases generados por oxidación de la materia orgánica y reducción de  $\text{SO}_4^{2-}$ , produciendo el desarrollo de pequeños domos o cámaras de forma elíptica a circular y en algunos casos anastomosadas (Fig. 2) (Dargám y Depetris 1995, Zanor et al. 2012).

## CARACTERIZACIÓN DEL CICLO EVAPORÍTICO DE L.V. MANSILLA

La alta relación superficie/profundidad ( $25 \text{ km}^2/0.30 \text{ m}$ ) del lago estudiado, da lugar a que el mismo pueda desaparecer anualmente, o en forma ocasional bi-anualmente, determinando que los parámetros químicos de la salmuera y mineralógicos de las evaporitas presenten una alta dependencia de las condiciones climáticas (Figs. 3 y 4). En función de esta característica y teniendo presente que las principales fuentes de aporte (aguas subterráneas, vertientes y lluvias) varían su intensidad relativa en función de las condiciones climáticas, se realizó un análisis de factor con el objeto de poder establecer una relación formal entre las variables climáticas y la fuerza iónica de la salmuera. Para este tipo de análisis se usaron

los datos del Cuadro 2, los cuales debido a sus diferentes escalas de medidas fueron previamente estandarizados.

El primer paso consistió en realizar un análisis de componentes principales (Cuadro 3), mediante el cual se pudo determinar que sólo dos componentes explican el 89 por ciento de la varianza. Los restantes componentes presentan una incidencia individual no superior al 10 por ciento, razón por la cual fueron considerados no significativos. Tomando esto como base, se procedió a realizar un análisis de factor en modo-R, con rotación rígida tipo "varimax" (Fig. 5). Al observar los resultados en la matriz de pesos "loading", podemos decir que el factor (1) se explica fácilmente vinculándolo a los procesos de concentración de solutos, siendo los fuertes vientos, altos valores de fuerza iónica (I) de la salmuera y bajos valores de humedad y nubosidad relativa, los que mejor definen este mecanismo, si bien las altas temperatura inciden sobre este factor, no lo hace de manera tan significativa como las otras variables. Por su parte el factor (2) representaría los mecanismos de dilución, presentando una alta asociación positiva con las temperaturas y precipitaciones. Complementariamente, la matriz de marcas "scores" muestra la variación anual del sistema respecto de los factores elegidos. Resulta evidente que la intensidad del factor 1 es mayor durante los meses de agosto, setiembre, octubre, noviembre y diciembre,

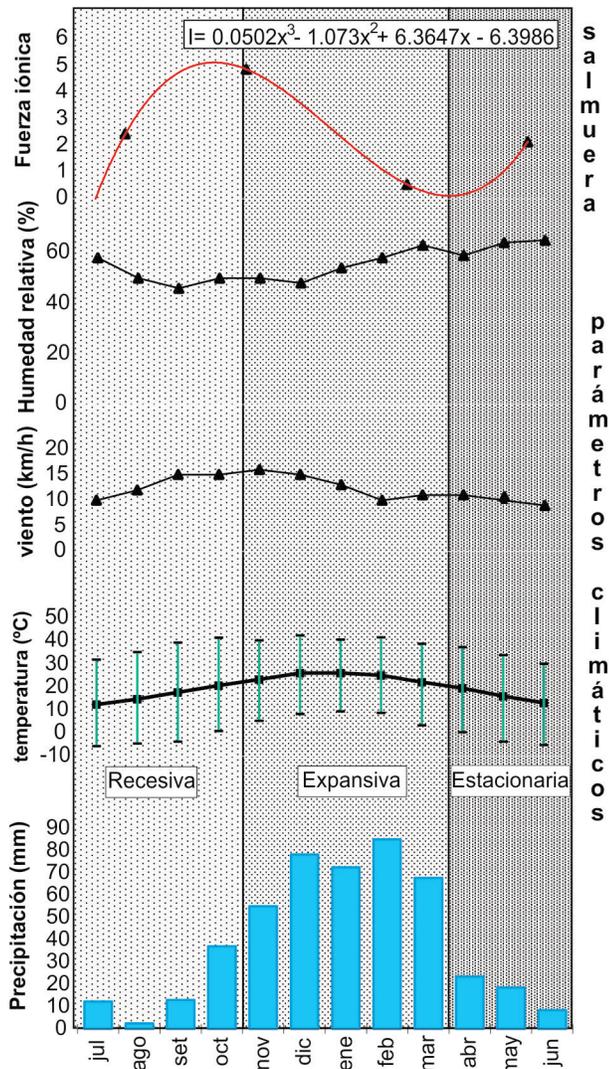


**Figura 3.** Imágenes satelitales Landsat 8 (26° 30' S y 31° 40' O), correspondiente al complejo evaporítico de las Salinas Grandes de Córdoba. La secuencia refleja etapas distintivas del complejo salino, debido a la variación climática estacional.

**Cuadro 2.** Datos climatológicos correspondientes a la estación Quilino, abarcando un período de 20 años. En la última columna se han volcado los valores de fuerza iónica de la salmuera superficial

	Temperaturas mensuales en °C					Humedad Relativa (%)	Nubosidad (escala: 0-10)	Viento (km/h)	Precipitación (mm)	Fuerza iónica*
	medias mensuales			absolutas						
	promedio	máximas	mínimas	máximas	mínimas					
julio	12.5	19.8	6.1	32.0	-5.5	58	4.3	10	12.4	<b>2.30</b>
agosto	14.8	22.2	8.0	35.3	-4.3	50	3	12	2.5	2.44
setiembre	17.8	25.3	10.8	39.5	-3.5	46	3.7	15	13	<b>4.39</b>
octubre	20.8	28.2	13.5	41.5	1.1	50	3.8	15	37.2	<b>5.09</b>
noviembre	23.4	31.0	16.6	40.5	5.5	50	3.9	16	55.1	4.87
diciembre	26.1	33.5	18.7	42.6	8.4	48	3.4	15	78.3	<b>3.96</b>
enero	26.2	33.6	19.2	40.8	9.5	54	4.1	13	72.6	<b>2.73</b>
febrero	25.1	32.2	18.6	41.8	8.9	58	3.7	10	85.2	<b>1.45</b>
marzo	22.2	28.8	16.4	39.0	3.5	63	4.4	11	67.8	0.54
abril	19.6	26.2	13.9	37.5	0.5	59	4.4	11	23.6	<b>0.50</b>
mayo	16.2	22.6	10.5	34.0	-3.5	64	4.9	10	18.7	<b>0.33</b>
junio	13.2	20.1	6.8	30.2	-5.0	65	4.7	9	8.4	2.15
Valores promedios correspondientes a las distintas etapas del ciclo evaporítico										
Recesiva	16.5	23.9	9.6	37.1	-3.1	51	3.7	13	16.3	3.6
Expansiva	24.6	31.8	17.9	40.9	7.2	55	3.9	13	71.8	2.7
Estacionaria	16.3	23.0	10.4	33.9	-2.7	63	4.7	10	16.9	1.0
									<b>promedio anual</b>	<b>475</b>

\* Los números en negrita corresponden a valores calculados según la ecuación polinómica  $Y = 0.0502X^3 - 1.0730X^2 + 6.3647X - 6.3986$



**Figura 4.** Variación de la fuerza iónica de la salmuera y de los principales parámetros climáticos. Los datos de clima fueron obtenidos de la estación climatológica de la localidad de Quilino (Cuadro 2).

coincidente con la etapa de recesión. La intensidad del factor 2 es mayor durante los meses de noviembre, diciembre, enero, febrero y marzo, coincidente con la etapa de expansión del volumen del lago. Ambos factores toman valores negativos durante los meses de abril, mayo, junio y julio; definiendo la existencia de una etapa estacionaria, en la cual los caudales de evaporación y de aporte se equiparan.

En función de los datos obtenidos y los antecedentes existentes para este tipo de lagos, es que proponemos un modelo alternativo de funcionamiento para los lagos salinos de escasa profundidad, basados en el modelo de Langbein (1961) para representar las variaciones de la masa de soluto, en función de los cambios de volumen de lagos salinos, y en el modelo de Van Denburgh (1975) aplicable sólo a lagos intermitentes de escasa profundidad (Fig. 6).

A continuación se caracterizan, en forma más detallada, cada una de estas etapas.

### Etapa expansiva

En esta etapa se cumple que el caudal de evaporación ( $Q_e$ ) es menor que el caudal que ingresa al lago ( $Q_i$ ), tanto por precipitación atmosférica ( $Q_p$ ), como por aporte subterráneo ( $Q_f$ ) y vertientes ( $Q_v$ ). Como se puede apreciar en las Figs. 3 y 4, esta etapa se extiende desde noviembre hasta marzo, coincidente con el período lluvioso. En función de las fuentes de aporte, se asume que ( $Q_f + Q_v$ ) son despreciables en comparación con  $Q_p$  dado que, en esta etapa, las lluvias que caen directamente sobre la superficie del complejo salino son las que aportan el mayor caudal. De esta forma, los solutos son aportados principalmente por disolución de la costra salina superficial (halita) y las sales subsuperficiales (yeso) presentes en el ambiente de playa (Ver Fig. 3, etapa expansiva).

Si esquematizamos la variación de volumen en función de los sólidos totales disueltos, obtendremos un comportamiento similar al de la curva A-B de la figura 6. Esta evolución obedece a una mayor disponibilidad de sales al comienzo de esta etapa, la que va disminuyendo a medida que aumenta el volumen del lago. Bajo esta condición se podrían llegar a disolver todas las sales superficiales y subsuperficiales del sector de playa, hasta alcanzar un volumen de lago ( $V_0$ ). La densidad de la salmuera, durante las primeras etapas de evolución del lago, podría ir disminuyendo paulatinamente, hasta alcanzar el punto B. De producirse un período excepcionalmente lluvioso, aumentaría rápidamente el volumen del lago pudiendo llegar hasta un volumen hipotético ( $V'_0$ ), con lo cual sería posible una disminución más acentuada en la densidad de la salmuera, lo que podría significar la disolución total de la costra salina y de los minerales evaporíticos sub-superficiales (Fig. 6, segmento B-B'). Las precipitaciones atmosféricas registradas en las estaciones meteorológicas ubicadas en localidades cercanas al complejo salino, nos posicionan en valores medios cercanos a los 437 mm anuales (Dargám 1994), mientras que los datos de la estación de Quilino usados en este trabajo, muestra que para 20 años de registros (1924 – 1986), el valor es ligeramente superior (475 mm), de los cuales el 75 % se concentra en la etapa expansiva (noviembre – marzo).

### Etapa estacionaria

En esta etapa (abril – junio) las precipitaciones no superan los 51 mm (lo que representa el 11 % del total anual). Esta condición permite que bajo estas condiciones climáticas, se pueda establecer un balance entre los caudales de ingreso

**Cuadro 3.** Análisis de componentes principales en modo-R.

	1	2	3	4	5	6	7
Fuerza iónica	0.415	-0.277	0.406	0.751	-0.081	0.121	-0.008
Humedad	-0.431	0.325	0.136	0.375	-0.206	-0.687	0.189
Nubosidad	-0.373	0.229	0.790	-0.171	0.191	0.345	-0.014
Precipitación	0.280	0.512	-0.131	0.198	0.770	-0.060	0.078
Temperatura	0.400	0.392	0.077	-0.180	-0.403	0.158	0.679
Viento	0.452	-0.209	0.412	-0.440	0.121	-0.604	-0.097
Autovalor	3,730	2,506	0,545	0,131	0,063	0,025	0,001
Varianza (%)	53,281	35,798	7,785	1,873	0,893	0,357	0,011
Varianza acum.		89,080	96,865	98,738	99,632	99,989	100,000
Componentes (matriz de marcas "scores")							
	1	2	3	4	5	6	7
Julio	-2,351	-0,960	-0,403	-0,251	0,458	0,093	-0,021
Agosto	-0,005	-2,360	-1,565	0,054	-0,171	-0,156	-0,011
Setiembre	1,198	-2,290	0,332	-0,120	0,172	0,183	-0,001
Octubre	1,297	-1,396	0,620	-0,031	-0,449	-0,045	-0,002
Noviembre	2,267	-0,282	0,921	0,141	0,197	-0,169	-0,016
Diciembre	2,885	0,518	-0,269	0,016	0,233	-0,033	0,056
Enero	1,428	1,657	0,272	-0,079	-0,082	0,223	-0,045
Febrero	0,628	2,325	-1,096	0,371	-0,074	0,149	0,008
Marzo	-0,712	2,157	-0,012	-0,147	0,090	-0,316	-0,026
Abril	-1,283	0,549	0,024	-0,579	-0,318	0,065	0,013
Mayo	-2,612	0,498	0,598	-0,256	0,002	-0,022	0,040
Junio	-2,740	-0,418	0,579	0,880	-0,057	0,028	0,004

y egreso. Como se desprende de las figuras 4 y 6, si los lagos estuviesen alimentados únicamente por precipitaciones atmosféricas, la brusca disminución de las mismas nos llevaría al comienzo de una etapa recesiva por evaporación. Sin embargo, la existencia de aportes subterráneos y vertientes, conjuntamente con una disminución de las temperaturas, velocidad de los vientos y aumento de la humedad relativa, dan lugar al desarrollo de una etapa estacionaria, la cual se extiende entre los meses de abril hasta junio (Fig. 4). Un área de aporte cercana a 5000 km<sup>2</sup>, con una recarga anual promedio de 650 hm<sup>3</sup>, (Dargám 1995) da lugar a que los acuíferos y vertientes alimenten estos lagos durante, aproximadamente, los 3 meses subsiguientes. Se asume que los caudales de aporte ( $Q_f + Q_v$ ) no son uniformes, sino que van disminuyendo a medida que se avanza en esta etapa.

Esquematisando la evolución de los sólidos disueltos en función del volumen de salmuera, se produce un desplazamiento paralelo al eje de las abscisas (Fig. 6, segmentos B-C o B'-C'). El desplazamiento de B a C, lleva a un progresivo aumento de las concentraciones y de los índices de saturación, con la consecuente saturación y precipitación de las facies evaporíticas menos solubles, las que podrían estar representadas por carbonatos, sulfatos y precipitados silíceos,

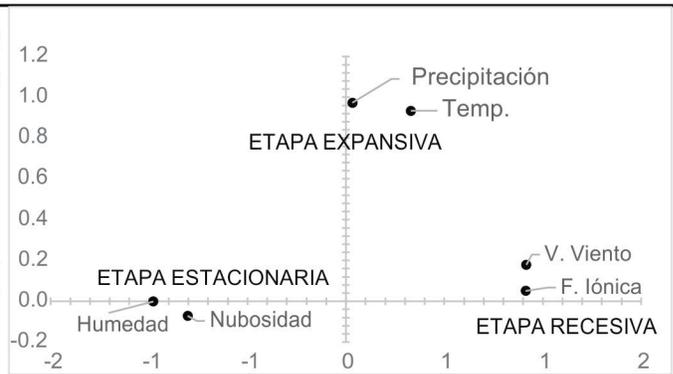
según lo predicen los modelos termodinámicos documentados en Dargám y Depetris (1995).

### Etapa recesiva

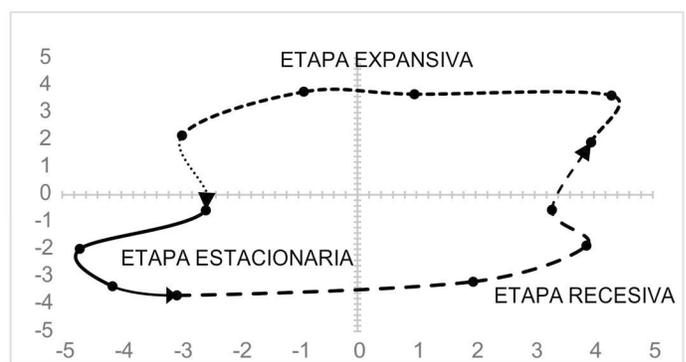
Por último, la condición hidrológica en la cual la evaporación excede a las precipitaciones (no mayor a 65 mm durante esta etapa) y a los aportes subterráneos y vertientes ( $Q_e >> Q_p + Q_f + Q_v$ ), es típica de los meses de julio hasta octubre (Figs. 3 y 4). Esta etapa se explica tanto por una disminución de los aportes subterráneos, como por un aumento de la evaporación, debido fundamentalmente a un incremento de la velocidad de los vientos, una disminución de la humedad relativa y un aumento progresivo de la temperatura (Figs. 3 y 5). Esta etapa se mantiene hasta el próximo período lluvioso llegando, normalmente, hasta la evaporación total de la salmuera superficial, ascenso capilar de la salmuera sub-superficial, acompañada con la precipitación fraccionada de los distintos minerales evaporíticos tanto en la interfase aire-agua como agua-sedimentos. La velocidad de precipitación aumenta con la disminución del volumen del lago, lo cual lleva a una evolución según la curva C-A o C'-A (Fig. 6). Esta evolución conlleva a una zonación vertical de las principales facies evaporíticas (yeso y halita), quedando el yeso restringido a la interfase

**ANÁLISIS DE FACTOR MODO R, CON RATACIÓN RÍGIDA TIPO VARIMAX**

MATRIZ DE PESOS "loading"				
	Factor 1	Factor 2	Comunalidad	Varianza Específica
Fuerza iónica	0.9125	0.0506	0.8353	0.1647
Humedad relativa	-0.9783	-0.0013	0.9570	0.0430
Nubosidad	-0.8038	-0.0716	0.6512	0.3489
Precipitación	0.0327	0.9732	0.9482	0.0518
Temperatura	0.3299	0.9341	0.9814	0.0186
Velocidad del Viento	0.9166	0.1789	0.8721	0.1279
Autovalor	3.73	2.506		
Varianza (%)	59.99	27.53		
Varianza acumulada(%)		87.52		



MATRIZ DE MARCAS "scores"			
	mes	Factor 1	Factor 2
EXPANSIVA	noviembre	3.956	1.929
	diciembre	4.302	3.634
	enero	0.961	3.683
	febrero	-0.910	3.767
ESTACIONARIA	marzo	-2.968	2.178
	abril	-2.565	-0.568
	mayo	-4.703	-1.989
	junio	-4.147	-3.352
RESECIVA	julio	-3.057	-3.684
	agosto	1.961	-3.180
	septiembre	3.877	-1.860
	octubre	3.294	-0.557



**Figura 5.** Análisis de factor en modo-R, con rotación rígida tipo "varimax". La parte superior corresponde a los resultados de la matriz de pesos. En la misma se puede ver que el (Factor 1) representa los procesos de concentración de solutos y el (Factor 2) los procesos de dilución. En la matriz de marca se han diferenciado las distintas etapas del ciclo evaporítico y su distribución temporal respecto de los factores elegidos.

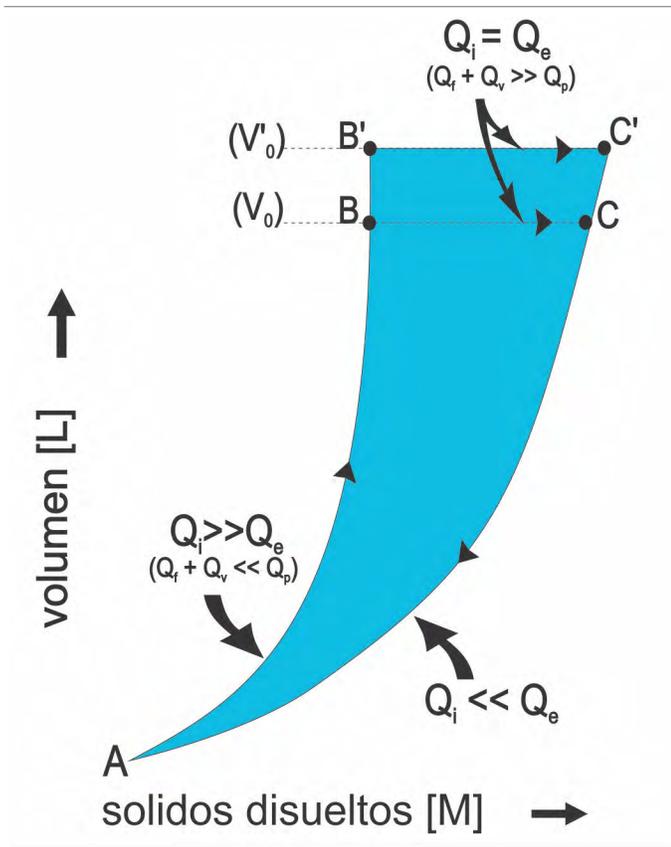
agua – sedimento y la halita en la costra superficial.

**EVOLUCIÓN QUÍMICA DE LA SALMUERA**

En el Cuadro 1 se puede apreciar la composición química promedio de la salmuera del lago L.V. Mansilla, representativa para cada una de las etapas del ciclo evaporítico. Complementariamente se han incluido algunos parámetros termodinámicos de interés, *i.e.*, fuerza iónica e índices de saturación de halita, yeso y silvita (KCl), conjuntamente con el factor de concentración de la salmuera para cada una de las etapas del ciclo evaporítico. Para el cálculo de los factores de concentración se usaron las concentraciones de Cl<sup>-</sup> y K<sup>+</sup>. La selección de estos constituyentes obedece a un principio de conservación de masa, el cual es válido para Cl<sup>-</sup> hasta principio de la etapa recesiva (recesiva 1) (IS<sub>halita</sub> = -0.50) y para K<sup>+</sup> hasta finales de la etapa recesiva (recesiva 2) (IS<sub>silvita</sub> = -1.13).

Se puede observar un aumento de las concentraciones de los constituyentes, desde finales de la etapa expansiva

hasta finales de la etapa recesiva (Ver Cuadro 1, fuerza iónica). Este aumento presenta incrementos irregulares entre las distintas etapas estudiadas. El aumento más acentuado se produce entre finales de la etapa expansiva y mediados de la etapa estacionaria (Cuadro 1), explicable por una condición de subsaturación de los minerales evaporíticos más abundantes. Entre la etapa expansiva y la estacionaria, los índices de saturación de yeso varían desde -0.06 a 0.29 y los de halita desde -2.52 a -1.13. De esta forma podemos decir que durante la etapa estacionaria sería el yeso la única fase evaporítica en condiciones termodinámicas de precipitar. Durante esta etapa, la composición de la salmuera superficial se aproxima a la del acuífero freático, reflejando la incidencia de este aporte en la composición de la salmuera superficial. Esto último se puede apreciar mejor en la Fig. 7, obtenida mediante un análisis de agrupamiento modo-Q, utilizando la técnica de promedios ponderados por grupos, con la distancia Euclidiana como coeficiente de similitud. Para este análisis se consideraron, las muestras del Cuadro 1, incluyendo la composición química promedio del acuífero freático.



### Referencias

- $Q_i$  : caudal de aporte =  $Q_f + Q_v + Q_p$   
 $Q_f$  : aporte subterráneo  
 $Q_v$  : aporte superficial  
 $Q_p$  : lluvias  
 $Q_e$  : evaporación

**Figura 6.** Esquema de Van Denburgh (1975) modificado para representar la variación del volumen de agua y sólidos totales disueltos, durante un ciclo evaporítico. Válido para lagos salinos intermitentes. Ver texto para mayor detalle.

Analizando los factores de concentración de la salmuera (Cuadro 1), vemos que desde la etapa expansiva hasta la etapa recesiva final su concentración aumentó cerca de 45 veces (se usó  $K^+$  como referencia), siendo más acentuada durante la etapa recesiva 1 y recesiva 2 (factor=8.5) que durante las expansiva y estacionaria (factor=4.9) y más aún que durante las etapas estacionaria y recesiva 1 (factor=1.70). Sin embargo el aumento registrado en los sólidos disueltos fue menor debido a la precipitación de yeso y halita. Durante la etapa estacionaria la salmuera no está muy evolucionada, permitiendo sólo la precipitación de yeso (fraccionamiento de  $Ca^{2+}$  y  $SO_4^{2-}$ ), mientras que durante la etapa recesiva el grado de evolución es mayor, coprecipitando yeso y halita (fraccionamiento de  $Ca^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$  y  $Na^+$ ).

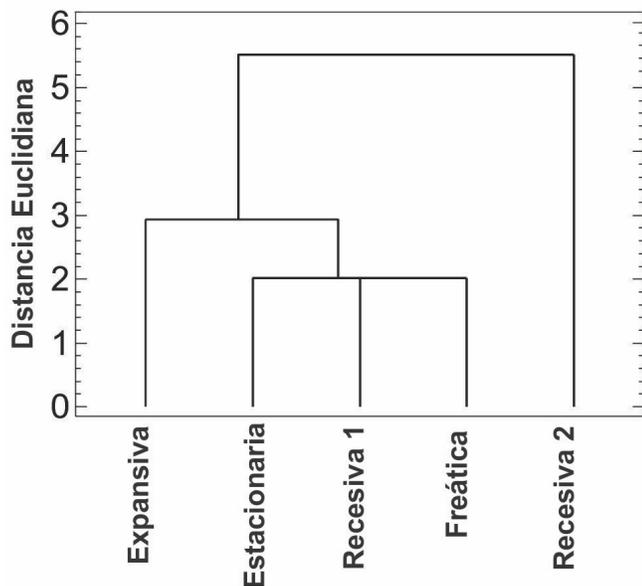
La acción conjunta de los procesos de precipitación quí-

mica y evaporación da lugar a lo que Hardie y Eugster (1970) denominaron "chemical divide" (i.e., la evolución química de una salmuera queda definida por los precipitados que ocurren en las etapas iniciales de su evolución, según las relaciones iónicas originales de sus constituyentes). Estos procesos se encuentran muy bien descritos en Ayora et al. (2001), Jones et al. (2009), Lowenstein y Risacher (2009), Artieda et al. (2015), Babel y Schreiber (2014) y Karakaya et al. (2017), entre otros trabajos que abordan en profundidad esta temática. L.V. Mansilla presenta una evolución similar a la reportada por Eugster y Jones (1979) para las aguas de la cuenca del lago Devils en Dakota del Norte y Great Salt Lake en EE UU). Las fases más abundantes que precipitan y que por lo tanto determinan el tren evolutivo de la salmuera son yeso y halita. En la Fig. 8a se puede ver que la salmuera presenta una relación inicial  $Ca^{2+}/SO_4^{2-} < 1$ , determinando, por precipitación de yeso y evaporación, la evolución hacia una salmuera libre en  $Ca^{2+}$ . La relación molar  $Ca^{2+}/SO_4^{2-}$  disminuye de 0.53 a 0.04 desde la etapa expansiva hasta finales de la recesiva, presentando un descenso brusco con posterioridad a la precipitación de halita, la cual actúa limitando la fuente de  $Ca^{2+}$  desde el acuífero freático hacia la salmuera superficial. Esto mismo se observa en el diagrama ternario, en donde claramente la evolución es hacia una salmuera libre en  $Ca^{2+}$  (Fig. 8b). De esta forma podríamos decir que la ausencia de yeso en la costra superficial quedaría explicada por la acción conjunta de tres mecanismos principales:

a) Fraccionamiento químico: Durante la precipitación de yeso, el soluto limitante es el  $Ca^{2+}$  (relación  $Ca^{2+}/SO_4^{2-} < 1$ ) cuyo aporte, de carácter restringido, se produce desde el acuífero freático hacia la salmuera superficial. Conforme avanza el ciclo evaporítico se produce, por fraccionamiento químico (i.e. precipitación de yeso y evaporación), una disminución relativa de este constituyente respecto de  $SO_4^{2-}$ .

b) Restricción de aportes de  $Ca^{2+}$  desde el acuífero freático: Durante la etapa recesiva, la formación de cristales de halita en el fondo de la laguna y el descenso del nivel estático limitan los aportes del acuífero freático hacia la salmuera superficial, la cual ya se encuentra muy evolucionada, es decir con una relación  $Ca^{2+}/SO_4^{2-} \ll 1$ . Esto determina que la posterior evaporación de la salmuera superficial resulte en una costra salina dominada por halita, quedando el yeso restringido a la interfase salmuera intersticial-fango.

c) Reducción de  $SO_4^{2-}$ : En el gráfico de la Fig. 8b, también es posible inferir que los procesos de reducción bacteriana de  $SO_4^{2-}$ , documentados en Dargám y Depetris (1995), cobrarían mayor importancia durante la etapa recesiva, una vez avanzado el ciclo evaporítico. Durante las etapas expansiva y es-



**Figura 7.** Análisis de agrupamiento de datos en modo-Q. El método de unión usado fue el de promedios ponderados por grupos, usando la distancia euclidiana como coeficiente de similitud.

tacionaria, su incidencia es menor, no modificando, en forma sustancial, las concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$  y consecuentemente la relación  $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ .

Si este mismo razonamiento lo aplicamos para la relación  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$ , vemos que esta se mantiene próxima a 1 durante toda la evolución de la salmuera, permitiendo inferir que el proceso más importante que opera sobre estos constituyentes es la precipitación de halita (Fig. 8c).

## LITOFACIES DE YESO Y HALITA

Las variaciones tipológicas, morfológicas y texturales de los minerales evaporíticos permiten definir claramente las condiciones climáticas, hidrológicas y químicas, bajo las cuales ocurrió su precipitación. Los intentos por establecer una correspondencia entre las características mineralógicas y las condiciones de formación de yeso y halita, se encuentran documentados en numerosos trabajos (e.g., Murray 1964, Kinsman 1976, Gornitz y Schreiber 1981, Handford 1982, Hardie et al. 1983, Hardie 1984, Lowenstein y Hardie 1985, Sonnenfeld 1985, Cody y Cody 1988, Handford 1990, Lowenstein y Spencer 1990, Sanford y Wood 1991, Warren 1996, Warren 1997, Spencer 2000, Ayora et al. 2001, Risacher y Fritz 2009, Bowen y Benison 2009, Vogel, et al. 2010, Warren 2010, Karakaya et al. 2017), los cuales sirvieron de base para este estudio.

## Tipología de los cristales de yeso

Las muestras analizadas corresponden a los horizontes que subyacen a la costra salina superficial hasta aproximadamente 1.50 m de profundidad. Se reconocieron diferentes poblaciones de cristales euhedrales de yeso presentes, las cuales responden a características morfológicas, tamaños y grados de corrosión distintivos.

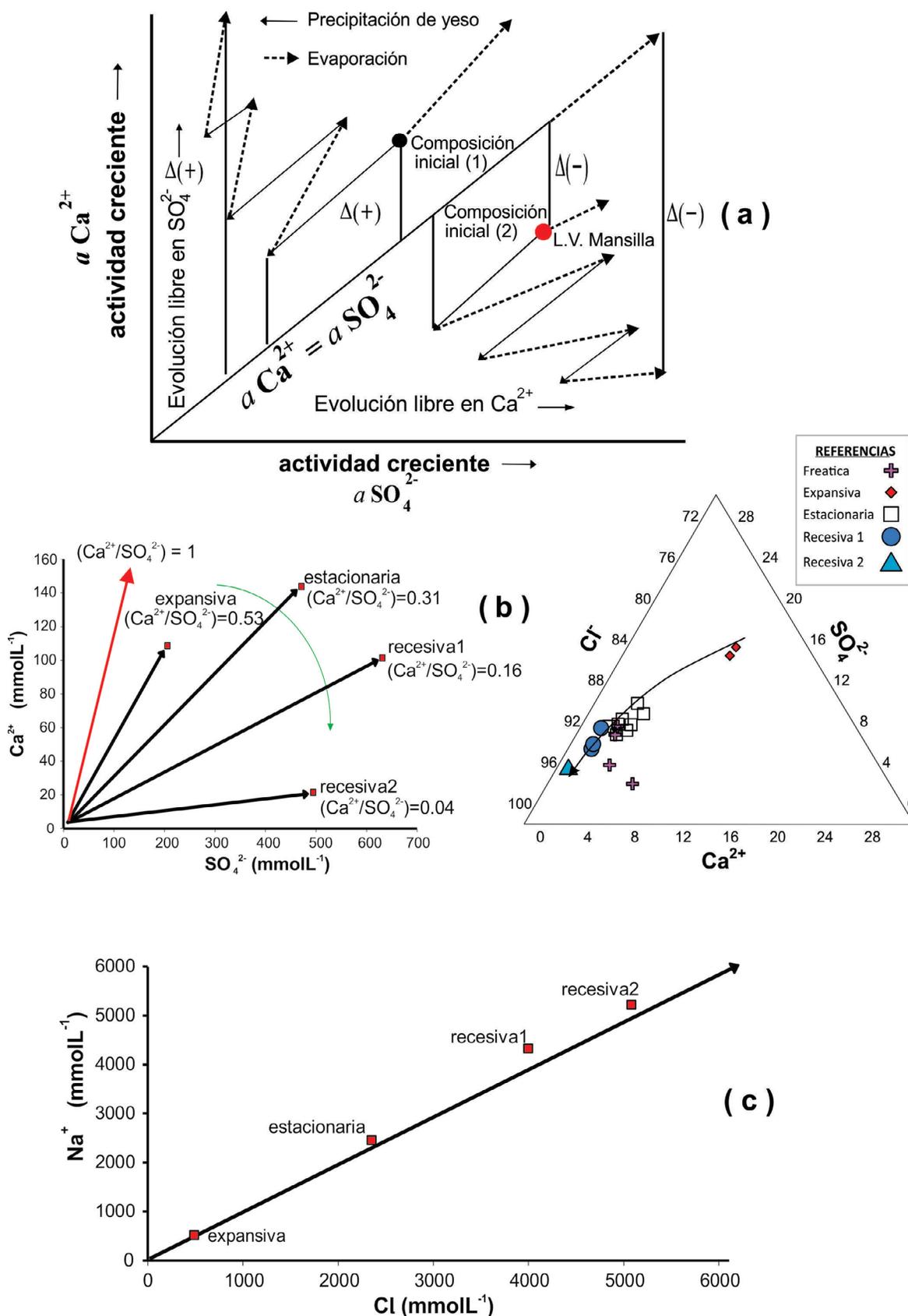
El hábito predominante de los cristales correspondiente al horizonte estratigráfico reductor es lenticular de contorno pseudo-hexagonal, con buen desarrollo del prisma  $l\{-111\}$  y subordinado el prisma  $f\{120\}$  (Fig. 9a). Las granulometrías más gruesas ( $< 1.00$  mm), presentan evidencias de sobrecrecimiento en cristales zonados, con abundantes inclusiones sólidas, estando superficialmente corroídos con redondeamiento de aristas. Es frecuente la presencia de cristales asociados por maclas de penetración de dos individuos según (101) (Fig. 9b).

En las granulometrías más finas (0.10 – 0.50 mm) los cristales son claros, con diversidad de formas, dadas por un mayor desarrollo del prisma  $f\{120\}$ , del pinacoide lateral  $b\{010\}$  (Fig. 9c, d, e) y la presencia ocasional del prisma  $n\{011\}$ , presentando generalmente aristas borradas con superficies redondeadas, como puede observarse en la figura 9f. En esta granulometría son frecuentes los cristales de hábito prismático largo con maclas de penetración y de contacto según (100), conocidas como "punta de flecha" (Fig. 9g).

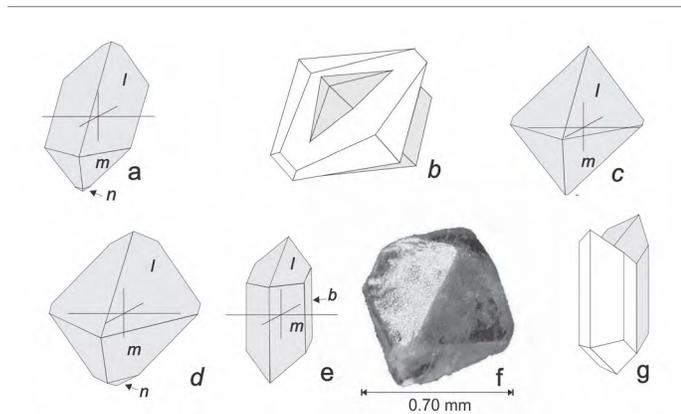
## Interpretación de los hábitos de los cristales de yeso

De las observaciones realizadas pudo establecerse que durante la etapa expansiva (trayectoria A → B de la Fig. 6) la salmuera disminuye progresivamente su fuerza iónica, produciendo el desequilibrio de las fases evaporíticas existentes. Como se pudo ver en el Cuadro 1, los índices de saturación de yeso para esta etapa son negativos, lo cual permite la redisolución de los cristales de yeso, haciendo posible que en esta etapa puedan desaparecer las granulometrías más finas. Esto se evidencia claramente, dado que existe un dominio de cristales de granulometría gruesa, los cuales presentan superficies corroídas por disolución y redondeamiento de aristas.

Avanzada la etapa estacionaria la salmuera comienza a aumentar su fuerza iónica llevando los índices de saturación de yeso a valores cercanos al equilibrio. La persistencia de la condición de saturación permite que esta fase precipite con tamaños relativamente mayores, pudiendo observarse texturas zonadas por sobrecrecimiento en cristales que posiblemente no fueron disueltos durante la etapa anterior. Las



**Figura 8.** Fraccionamiento químico de la salmuera en las distintas etapas del ciclo evaporítico: a) Esquema evolutivo, considerando los procesos de evaporación y precipitación de yeso; b) Evolución observada, tomando como base la relación  $Ca^{2+}/SO_4^{2-}$ ; c) Evolución observada, tomando como base la relación  $Na^+/Cl^-$ .



**Figura 9.** Morfología de cristales de yeso. Variación del hábito de los cristales según la dirección del eje cristalográfico c. Los tipos (a, b y c) son comunes a todos los tamaños, el tipo (d) se presenta sólo en las granulometrías más finas. Los tipos (e y f) representan las maclas más frecuentes. En la parte inferior de la figura se ha incluido una fotomicrografía de un cristal (f).

muestras correspondientes a la etapa estacionaria (trayectoria B→C en la Fig. 6) permitieron reconocer la existencia de dos poblaciones dominantes.

En una población domina un hábito simple, lenticular, de mayor desarrollo (Fig. 9a), con abundantes inclusiones sólidas y presencia de maclas (Fig. 9b), que favorecen la nucleación secundaria (usando estas superficies primarias) de agregados de pequeños individuos. Estas características son atribuibles a un crecimiento en la salmuera intersticial-sedimento y salmuera-fango.

La otra población se caracteriza por cristales de granulometría más fina (0.1 – 0.5 mm aproximadamente). Estos cristales se presentan límpidos, con mayor desarrollo de formas según la dirección cristalográfica del eje c (Fig. 9c, d, e), indicando un crecimiento libre en el seno de la salmuera superficial bajo condiciones de sobresaturación. Como ya se dijo anteriormente, en esta última etapa del ciclo evaporítico, la precipitación de yeso queda restringida a la interfase salmuera intersticial-fango, conservando las características morfológicas y texturales descritas para las etapas anteriores. La presencia de estos cristales puede ser debido a un aumento de la velocidad de nucleación primaria respecto de la velocidad de crecimiento.

### Morfología de la costra superficial

Por medio del reconocimiento microscópico de las especies minerales presentes, sus diferentes asociaciones y relaciones texturales, fue posible determinar las condiciones de formación de las especies minerales presentes en la costra superficial. Ópticamente la única especie mineral identificada fue halita, sin embargo, los análisis por difracción de rayos

X, realizados en la costra superficial, revelaron la presencia de basanita ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ), thenardita ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) y silvita (KCl), en cantidades muy subordinadas. Estos minerales evaporíticos, fueron inferidos en Dargám (1994) al modelar termodinámicamente la evolución química de la salmuera bajo distintas condiciones hidrogeológicas.

Las texturas observadas en secciones delgadas de halita se ven acentuadas por el entrapamiento de inclusiones fluidas y sedimentos, entre y dentro de los cristales durante su crecimiento, mostrando un bandeamiento de áreas claras, libres de inclusiones fluidas y bandas oscuras o nubosas ricas en ellas, indicando, este bandeamiento, cambios en la velocidad de evaporación (Roedder, 1984; Hardie et al. 1983). (Ver Fig. 10 a-d).

La precipitación de halita, a principios de la etapa recesiva, da lugar al desarrollo de cristales del tipo tolva (*Hopper*) (Fig. 10a) y placas de éstos unidos lateralmente (*rafts*), ambos formados en la interfase salmuera-aire, que cuando crecen y el peso supera la tensión superficial de la salmuera se acumulan en el fondo por simple caída gravitatoria o por transporte lateral por acción del viento. Asociados a estas texturas, pudo observarse la presencia de *cumulatos* (acumulación de cubos formados en el fondo del lago) (Fig. 10b). Estos tipos de cristales sirven de núcleo para el crecimiento de cristales tipo *chevron*, sobrecrecimiento syntaxial de los bordes y aristas de los cubos hacia arriba (Fig. 10c) y *cornets*, sobrecrecimiento syntaxial hacia arriba de las caras de los cristales (Fig. 10d).

La asociación *chevron-cornets* y ocasionalmente *hoppers* y *rafts* del techo de la costra se ve frecuentemente interrumpida por superficies de disolución y acumulación de un mosaico de pequeños cristales de halita y material arcilloso, que cementados conforman delgadas láminas en el techo de la costra. Estas láminas se disponen en forma continua, formando ondulaciones en la superficie de la costra, debidas posiblemente a la acción del viento (Fig. 10b).

## CONCLUSIONES

En relación al ciclo evaporítico del lago se pudo determinar que la variación anual del volumen de salmuera superficial presenta tres etapas características: una etapa expansiva (noviembre-marzo), cuyo principal aporte lo constituyen las lluvias y en donde domina la disolución total de la costra salina superficial (halita) y parcial de las evaporitas subsuperficiales (yeso). Le sigue una etapa de volumen estacionario (abril-junio), caracterizada por mayor influencia de aportes subterráneos, en donde tiene lugar la precipitación de yeso de hábito

lenticular con desarrollo de maclas y abundantes inclusiones sólidas. En forma subordinada, y especialmente en las granulometrías más finas, se observan cristales claros con mayor diversidad de formas y el desarrollo de un hábito prismático elongado según el eje c, ambas características asignables a un crecimiento libre en el seno de la salmuera superficial. Los valores de saturación de esta fase varían desde 0.29 a 0.38 para el yeso y desde -1.13 a -0.50 para la halita.

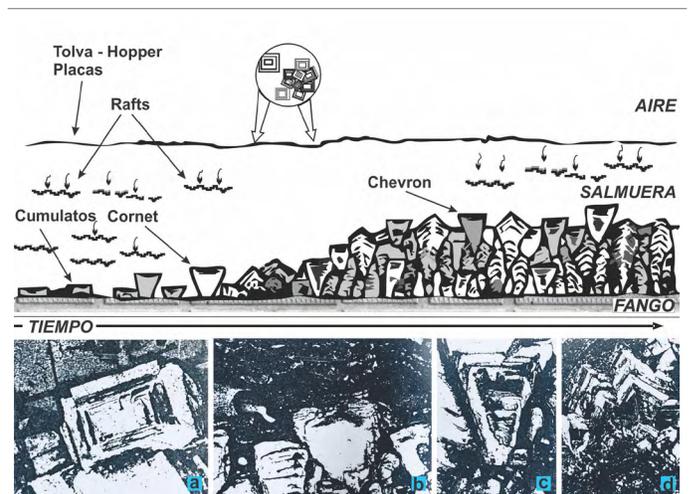
La etapa recesiva (julio-octubre) se caracteriza por una disminución de los aportes subterráneos y superficiales, y por un aumento de la evaporación. Es en esta etapa en la que se produce la precipitación de halita en la costra superficial, constituyéndose en su principal fase evaporítica. La secuencia de texturas observadas, corresponde a un origen sindepositacional de fábricas cristalinas verticalmente orientadas y cubos entrelazados orientados al azar, que precipitaron en el seno de la salmuera. Superficies de disolución parcial de cristales sellados por reprecipitación y depósito de un substrato de pequeños cubos y fango, nos indican fluctuaciones en la velocidad de la evaporación y condiciones de somerización.

La precipitación de yeso durante la etapa recesiva se encuentra restringida a la interfase salmuera intersticial-fango, constituyéndose en la principal fase evaporítica del registro subsuperficial, siempre en proporciones subordinadas al fango silíceo-clástico. La ausencia de yeso en la costra superficial respondería a tres mecanismos principales: a) Relación inicial ( $Ca^{2+}/SO_4^{2-}$ ) < 1 y fraccionamiento químico de  $Ca^{2+}$  en la salmuera libre, b) oxidación de la materia orgánica y reducción bacteriana de  $SO_4^{2-}$ , y c) restricción de aportes del acuífero freático.

La persistencia de valores de saturación de yeso durante gran parte del ciclo evaporítico, conjuntamente con condiciones climáticas variables, favorecieron el desarrollo de un amplio rango de fracciones cristalinas. El predominio de cristales de granulometría fina obedecería tanto a una mayor saturación de la salmuera (nucleación primaria), como a un aumento de la nucleación a expensas de los cristales preexistentes (nucleación secundaria). Por su parte el desarrollo de cristales de granulometría gruesa se encontraría relacionado con condiciones climáticas menos severas y más estables, como las registradas durante la etapa estacionaria.

## AGRADECIMIENTOS

Nuestro agradecimiento al Dr. Pedro Depetris por sus valiosos comentarios y lectura crítica del trabajo original. A la Dra. Gisela Pettinari por los diagramas de difracción de rayos



**Figura 10.** En la sección superior se esquematizó el crecimiento de las distintas texturas observadas en los cristales de halita estudiados. En la sección inferior se presentan las fotomicrografías de secciones delgadas de la costra superficial: a) sección transversal de un crecimiento en tolva, asociado a cubos de halita; b) acumulación mecánica de cubos y *cornets* dispuestos verticalmente, interrumpidos por superficies de disolución y posterior deposición de un mosaico de cristales de halita y fango, presentando un bandeado característico; c) Alternancia de texturas: cristales tipo *chevron*, *cumulatos* y superficies de disolución rellenas por material criptocristalino; d) Sobrecrecimiento de cristales tipo *cornets*, interrumpidos por cavidades de disolución y bandas oscuras de inclusiones fluidas y sedimentos, entrampados en su crecimiento.

X, obtenidos en el Centro de Investigación de Materiales Arcillosos (Cipolletti). A la Geol. Estela Inés Martínez por el análisis mineralógico y textural de los precipitados evaporíticos. A los Doctores Ricardo Alonso, Federico Cabo y José Calvo por los comentarios y aportes realizados a la primera versión del escrito. Las investigaciones realizadas fueron posibles gracias a los fondos aportados por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de Argentina (CONICET), al apoyo del Instituto de Geología y Minería de la Universidad Nacional de Jujuy.

## REFERENCIAS

- Alonso, R.N. 1991. Evaporitas Neógenas de los Andes Centrales. En: J.J. Pueyo Mur (ed.) Génesis de formaciones evaporíticas: modelos andinos e ibéricos. Universidad de Barcelona 5: 267-332.
- Alonso, R.N., Jordan, T.E., Tabbutt, K.T. y Vandervoort, D.S. 1991. Giant evaporite belts of the Neogene central Andes. *Geology* 19(4): 401-404.
- Alonso, R.N., Bookhagen, B., Carrapa, B., Coutand, I., Haschke, M., Hillel, G.E., Schoenbohm, L., Sobel, E.R., Strecker, M.R., Trauth, M.H. y Villanueva, A. 2006. Tectonics, climate, and landscape evolution of the southern Central Andes: the Argentine Puna Plateau and adjacent regions between 22 and 28°S lat. En: Oncken, O., Chong, G., Franz, G., Giese, P., Jürgen Götze, H., Ramos, V.A., Strecker, M.R. y Wigger

- P. (eds.), *The Andes: Active Subduction Orogeny*: Springer, 265-286, Berlin, Heidelberg.
- Artieda, O., Davila, A., Wierzchos, J., Buhler, P., Rodríguez-Ochoa, R., Pueyo, J.J. y Ascaso, C. 2015. Surface evolution of salt-encrusted playas under extreme and continued dryness. *Earth Surface Processes Landforms* 40: 1939-1950.
- Ayora, C., Cendo, D.I., Taberne, C. y Pueyo, J.J. 2001. Brine-mineral reactions in evaporite basins: Implications for the composition of ancient oceans. *Geological Society of America* 29(3): 251-254.
- Babel, M., y Schreiber, B.C. 2014. Geochemistry of Evaporites and Evolution of Seawater. En: Holland, H.D. y Turekian, K.K. (eds.), *Treatise on Geochemistry*. Elsevier Ltd, 9: 483-560. Italia.
- Bowen, B.B. y Benison K.C. 2009. Geochemical characteristics of naturally acid and alkaline saline lakes in southern Western Australia. *Applied Geochemistry* 24: 268-284.
- Bradley, D., Munk, L., Jochens, H., Hynek, S. y Labay, K.A. 2013. A preliminary deposit model for lithium brines. Open-File Report. United States Geological Service, 9 p. Reston.
- Cody, R.D. y Cody, A.M. 1988. Gypsum nucleation and crystal morphology in analog saline terrestrial environments. *Journal of Sedimentary Petrology* 58(2): 247-255.
- Dargám, R.M. 1994. Dinámica evolutiva y geoquímica de aguas y salmueras del ambiente evaporítico de las Salinas Grandes, provincia de Córdoba, Argentina. Tesis Doctoral. Universidad Nacional de Córdoba, Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales (inédita), 279 p., Córdoba.
- Dargám, R.M. 1995. Geochemistry of waters and brines from Salinas Grandes basin, Córdoba, Argentina. I. Geomorphology and hydrochemical characteristics. *International Journal of Salt Lake Research* 3: 137-158.
- Dargám, R.M. y Depetris, P.J. 1995. Mecanismos de control hidroquímico en aguas y salmueras de las Salinas Grandes, provincia de Córdoba. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 50 (1-4): 87-102.
- Eugster, H.P. y Jones B.F. 1979. Behavior of mayor solutes during closed-basin brine evolution. *American Journal of Science* 279: 609-631.
- Godfrey, L.V., Chan, L-H., Alonso R.N., Lowenstein, T.K., Donough, W.F., Houston, J., Bobst, J.A. y Jordan, T.E. 2013. The role of climate in the accumulation of lithium-rich brine in the Central Andes. *Applied Geochemistry* 38: 97-102.
- Gordillo, C.E. y Lencinas, A.N. 1979. Sierras Pampeanas de Córdoba y San Luis. 2° Simposio de Geología Regional Argentina 1: 577-650.
- Gornitz, V.M. y Schreiber, B.C. 1981. Displacive halite hoppers from the dead sea: some implications for ancient evaporite deposits. *Journal of Sedimentary Petrology* 51(3): 787-794.
- Handford, C.R. 1982. Sedimentology and evaporite genesis in a Holocene continental-sabkha playa basin-Bristol Dry Lake, California. *Sedimentology* 29: 239-253.
- Handford, C.R. 1990. Halite depositional facies in a solar salt pond: A key to interpreting physical energy and water depth in ancient deposits? *Geology* 18: 691-694.
- Hardie, L.A. 1984. Evaporites: marine or non-marine? *American Journal of Science* 303: 193-240.
- Hardie, L.A. y Eugster, H.P. 1970. The evolution of closed-basin brines. *Mineralogical Society of America, Special Paper* 3: 273-290.
- Hardie, L.A., Lowenstein, T.K. y Spencer, R.J. 1983. The problem of distinguishing between primary and secondary features in evaporites, en Schreiber, B.C. (Ed.). 6th International Symposium on Salt 1: 11-39. Salt Institute, Alexandria.
- Houston, J., Butcher, A., Ehren, P., Evans, K. y Godfrey, L. 2011. The Evaluation of Brine Prospects and the Requirement for Modifications to Filing Standards. *Economic Geology* 106: 1225-1239.
- Igarzábal, A.P. 1984. Origen y evolución morfológica de las cuencas evaporíticas cuaternarias de la Puna. 9° Congreso Geológico Argentino 3: 595-607, San Carlos de Bariloche.
- Jones, B. F., Naftz, D. L., Spencer, R. J. y Oviatt, C. G. 2009. Geochemical Evolution of Great Salt Lake, Utah, USA. *Aquat Geochem* 15: 95-121.
- Karakaya, N., Karakaya, M.C., Bozdog, A., Ercan, H. y Delikan A. 2017. Mineralogical properties of evaporite deposits in around Tuzgölü basin, Turkey. *International Scientific Conference Geobalkanica* 61-66.
- Kesler, S.E., Gruber, P.W., Medina, P.A., Keoleian, G.A., Everson, M.P. y Wallington, T.J. 2012. Global lithium resources: relative importance of pegmatite, brine and other deposits. *Ore Geology Reviews* 48: 55-69.
- Kharaka, Y.K., Gunter, W.D. y Aggarwal, P.K. 1988. SOLMINEQ.88: A computer program for geochemical modeling of water-rock interactions. United State Geological Survey, Water-Resources Investigations, Report 88-4227, 207 p., Menlo Park.
- Kinsman, D.J.J. 1976. Evaporites: Relative humidity control of primary mineral facies. *Journal of Sedimentary Petrology*, 46(2): 273-279.
- Langbein, W.B. 1961. Salinity and hydrology of closed lakes. United State Geological Survey Professional Paper, 412, 20 p., Washington, D.C.
- López Steinmetz, R.L., Salvi, S., García, M.G., Peralta Arnold, Y., Béziat, D., Franco, G., Constantini, O., Córdoba, F.E. y Caffè, P.J. 2018. Northern Puna Plateau-scale survey of Li brine-type deposits in the Andes of NW Argentina. *Journal of Geochemical Exploration* 190: 26-38.
- Lowenstein, T.K. y Hardie, L.A. 1985. Criteria for the recognition of salt-pan evaporites. *Sedimentology* 32: 627-644.
- Lowenstein, T.K. y Spencer, R.J. 1990. Syndepositional origin of potash evaporites: petrographic and fluid inclusion evidence. *American Journal of Science* 290: 1-42.
- Lowenstein, T.K. y Risacher, F. 2009. Closed Basin Brine Evolution and the Influence of Ca-Cl Inflow Waters: Death Valley and Bristol Dry Lake California, Qaidam Basin, China, and Salar de Atacama, Chile. *Aquat Geochem* 15: 71-94.
- Munk, L.A., Hynek, S.A., Bradley, D.C., Boutt, D., Labay, K. y Jochens, H. 2016. Lithium brines: a global perspective. *Rev. Econ. Geol.* 18:

- 339-365.
- Murray, R.C. 1964. Origin and diagenesis of gypsum and anhydrite. *Journal of Sedimentary Petrology* 34(3): 512-523.
- Nicolli, H.B. 1981. Geoquímica de aguas y salmueras de cuencas evaporíticas de la Puna. *Boletín de la Academia Nacional de Ciencias de la FCEFN*, Buenos Aires 33: 171-190.
- Nicolli, H.B. y Gamba, M.A. 1979. Guía para el muestreo geoquímico de aguas y salmueras. Reporte interno. Comisión Nacional de Investigaciones Espaciales, inédita. 23 p.
- Palache, Ch., Berman, H. y Frondel, C. 1951. The System of Mineralogy 2: 482-486.
- Pitzer, K.S. 1973. Thermodynamics of Electrolytes. I: Theoretical basis and general equations. *Journal Physical Chemistry* 77: 268-277.
- Pitzer, K.S. 1975. Thermodynamics of Electrolytes, V. Effects of Higher-Order Electrostatic Terms. *Journal Solution Chemistry* 4: 249-265.
- Rettig, S.L., Jones, B.F. y Risacher, F. 1980. Geochemical evolution of brines in the salar de Uyuni, Bolivia. *Chemical Geology* 30: 57-79. Elsevier Scientific Publishing Company
- Risacher F. y Fritz B. 2009. Origin of Salts and Brine Evolution of Bolivian and Chilean Salars. *Aquat Geochem* 15: 123-157.
- Roedder, E. 1984. Fluid Inclusions. *Reviews in Mineralogy*. En: Paul H. Ribbe (ed.), Mineralogical Society of America 12, 646 p., Virginia.
- Sanford W.E. y Wood W.W. 1991. Brine evolution and mineral deposition in hydrologically open evaporite basins. *American Journal of Science* 291: 687-710.
- Schmidt, C.J., Astini, R.A., Costa, C.H., Gardini, C.E. y Kraemer, P.E. 1995. Cretaceous Rifting, Alluvial fan sedimentation a Neogene inversion, Southern Sierras Pampeanas, Argentina. En: Tankard, A.J., Suárez, R., y Welsink H.J. (eds), *Petroleum basins of South America: AAPG Memoir* 62: 341-358.
- Sonnenfeld, P. 1985. Evaporites: marine or non-marine? Discussion and reply. *American Journal of Science* 285: 661-667.
- Spencer, R.J. 2000. Sulfate Minerals in Evaporite Deposits. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 40: 173-192.
- Van Denburgh, A.S. 1975. Solute balance at Abert and Summer Lakes, South-Central Oregon. *Closed Basin Investigations, Geological Survey Professional Paper* 502-C, 29 p., Washington D.C.
- Viramonte, J.G., Alonso, R.N., Gutierrez, R.V. y Argañaraz, R.A. 1984. Génesis del litio en los salares de la Puna Argentina. 9° Congreso Geológico Argentino 3: 471-481, San Carlos de Bariloche.
- Vogel, M.B., Des Marais, D.J., Parenteau M.N., Jahnke L.L., Turk, K.A. y Kubo, M.D.Y. 2010. Biological influences on modern sulfates: Textures and composition of gypsum deposits from Guerrero Negro, Baja California Sur, Mexico. *Sedimentary Geology* 223: 265-280.
- Warren, J.K. 1996. Evaporites, brines and base metals: What is an evaporite? Defining the rock matrix, *Australian Journal of Earth Sciences: An International Geoscience Journal of the Geological Society of Australia* 43(2): 115-132.
- Warren, J.K. 1997. Evaporites, brines and base metals: Fluids, flow and 'the evaporite that was', *Australian Journal of Earth Sciences: An International Geoscience Journal of the Geological Society of Australia* 44(2): 149-183.
- Warren, J.K. 2006. *Evaporites: Sediments, Resources and Hydrocarbons*. Springer Berlin Heidelberg New York. 1035 pp.
- Warren J.K. 2010. Evaporites through time: Tectonic, climatic and eustatic controls in marine and nonmarine deposits. *Earth-Science Reviews* 98: 217-268.
- Zanor G.A., Piovano, E. L., Ariztegui, D., Pasquini, A. I. y Chiesa, J.O. 2012. El registro sedimentario Pleistoceno tardío-Holoceno de la Salina de Ambargasta (Argentina central): una aproximación paleolimnológica. *Rev. Mexicana de Ciencias Geológicas* 30 (2): 336-354.