

Evolución geoquímica de la salmuera de la laguna de Alcahozo, Pedro Muñoz (Ciudad Real).

Por J. RODRIGUEZ (*), R. FORT (**), y M. BUSTILLO (*)

RESUMEN

La Mancha, por sus condiciones climáticas y geomorfológicas, es una región natural en la que se forman frecuentes encharcamientos que derivan hacia sistemas tipo «sebkha» en los que se produce precipitación de sales por evaporación.

En la laguna se han determinado las siguientes fases minerales: sulfato magnésico (epsomita, hexahidrita, pentahidrita y kieserita), sulfato cálcico (yeso), cloruro sódico (halita) y cloruro magnésico (bischofita). Las aguas de la laguna, en el período de máxima dilución, presentan una composición marcadamente sulfatada, con alto contenido en cloruros, magnesio y sodio.

En laboratorio se ha realizado el seguimiento de la evolución de la salmuera en condiciones equivalentes a las naturales, estableciéndose su correlación con la secuencia teórica de precipitación según VALYASHKO.

Por último, se hace una valoración más detallada de los contenidos en estroncio, lo que permite establecer la hipótesis, en función de los aportes, de que esta laguna funciona como un sistema cerrado con recargas limitadas a aportes de lluvia en su cuenca de recepción.

Palabras clave: Salmueras, Geoquímica, Cristalización de sales, Sedimentación actual.

ABSTRACT

La Mancha, according to their climatic and geomorphological characteristics, is a natural region with a frequent swampings which change into sebkha environments. In these sebkhas is very common the seasonal precipitation of evaporites.

In the pond studied, we have determined the precipitation of the next evaporite minerals: magnesium sulphate (epsomite, hexahidrite, pentahidrite and kieserite), calcium sulphate (gypsum), sodium chloride (halite) and magnesium chloride (bischofite). The waters of the pond, in the maximum dilution moment, present a typical sulphate composition with a high contents of chlorides, magnesium and sodium.

In the laboratory, we have tried to simulate the natural precipitation of the evaporites from original water of the pond. The results of this experiment are correlated with the theoretical precipitation sequence of VALYASHKO.

Finally, a more detailed study of strontium contents is carried out, establishing the conclusion that the water input of the pond is, probably, exclusively related to rain water.

Key words: Brines, Geochemistry, Crystalization of salts, Actual sedimentation.

INTRODUCCION

La Mancha es una de las regiones con mayor número de lagunas de España, al menos durante la estación lluviosa. Se extiende por una amplia al-

tiplanicie (altitud entre 650-750 m.), en la que los condicionantes geomorfológicos de horizontalidad del suelo y las condiciones climáticas semiáridas provocan un drenaje superficial deficiente y, por lo tanto, frecuentes encharcamientos (TELLO y LOPEZ, 1988).

(*) Dpto. de Petrología y Geoquímica. Fac. de CC. Geológicas. U. C. M. 28040 Madrid.

(**) Instit.º de Geología Económica (CSIC). 28040 Madrid.

Se pueden distinguir cinco grandes conjuntos lagunares en esta vasta región natural:

1. Lagunas de Ruidera.
2. Los humedales de las Tablas de Daimiel.
3. Lagunas situadas al SE de Albacete.
4. Lagunas de las cuencas de los ríos Riansares y Gigüela.
5. Lagunas situadas en la cuenca del río Záncara.

La laguna de Alcahozo, objetivo del presente estudio, se encuentra situada en el término municipal de Pedro Muñoz (Ciudad Real), muy próxima al límite de provincia de Ciudad Real y Cuenca (fig. 1). Pertenece a la cuenca del río Záncara. Como la mayor parte de sus vecinas, es de naturaleza endorreica y se caracteriza por carecer de conexión superficial con cursos fluviales. Su cuenca de recepción tiene una extensión aproximada de nueve kilómetros cuadrados (ORDOÑEZ et al., 1987) y un área de encharcamiento no superior al kilómetro cuadrado. Se trata de una laguna de carácter temporal o efímero, que se deseca completamente en la estación cálida (verano). Los aportes hídricos llegan a la laguna, fundamentalmente, por precipitación de aguas de lluvia; el aporte de aguas subterráneas a la misma ha sido valorado por ORDOÑEZ et al. (1987) y supone un 5 por 100 del total del agua de la laguna.

Morfológicamente se puede describir como una

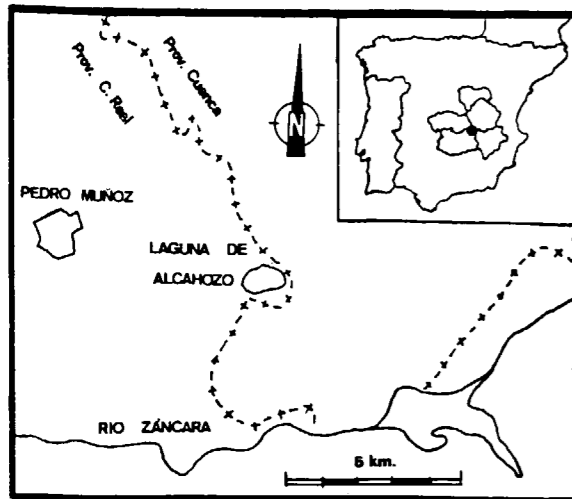


Fig. 1.—Localización geográfica de la laguna de Alcahozo.

pequeña depresión de fondo plano, en la que el eje de máxima extensión se dispone en la dirección E-O. Existe una diferencia negativa de cota de un metro respecto a la superficie de referencia (llanura manchega) y se encuentra limitada de ésta por escarpes o taludes que se corresponden con los bordes de la laguna.

Genéticamente, PEREZ GONZALEZ (1982) considera esta laguna como un fondo de dolina (fondo impermeable) generada durante procesos kársticos relacionados con los afloramientos mesozoicos próximos (zona de Mota del Cuervo). ORDOÑEZ et al. (1987) añaden a esta tesis una componente hidroéolica para explicar la génesis de esta depresión.

La laguna está enclavada sobre materiales de una cuenca terciaria, concretamente sobre unas facies miocenas compuestas por conglomerados, areniscas, margas y yesos de edad Burdigaliense y Vindoboniense (MAGNA 1:200.000, 1971) que han sedimentado de forma discordante sobre los depósitos paleógenos y que han sufrido un plegamiento muy suave y laxo con dirección N-S. A diferencia del conjunto de lagunas vecinas, en las que se ha detectado un fuerte control tectónico en la génesis de las depresiones endorreicas (BUSTILLO et al., 1978), en la laguna de Alcahozo no se detecta tal control.

Según sus características hidroquímicas, la laguna queda incluida en lo que HARDIE et al. (1978) denominan «saline lakes» (lagos salinos), al superar las 5.000 ppm de sales disueltas en el período de máxima dilución.

El endorreísmo de las lagunas manchegas, en esta zona, favorece la geoquímica particular de cada laguna. La composición de las aguas está condicionada por el lixiviado de las litologías de su cuenca de recepción y la hidrología de la misma.

Los condicionantes más importantes para que se produzca la precipitación salina actual, aridez del clima y confinamiento (PERTHUISOT, 1980), permiten transformar las aguas de la laguna en una salmuera en la que los distintos iones se concentran hasta alcanzar el producto de solubilidad (saturación) de distintos minerales salinos, concentración que se produce por evaporación. Esta precipitación salina actual en La Mancha ha sido estudiada desde diferentes aspectos por BUSTILLO et al. (1978), DE LA PEÑA et al. (1975, 1986),

MARFIL et al. (1975), ORDOÑEZ et al. (1983, 1987) y SORIANO et al. (1977).

En la laguna se puede observar una clara distribución de los sedimentos evaporíticos en aureolas concéntricas. Se han diferenciado tres aureolas:

1. Aureola exterior (anchura de banda 50 m.) constituida fundamentalmente por limos con eflorescencias salinas. Es la aureola más contaminada por otros materiales de origen no evaporítico, fundamentalmente terrígenos, fragmentos vegetales y minerales de la arcilla.
2. La aureola intermedia (80 m.) está caracterizada por una fina costra salina que en superficie presenta texturas rugosas.
3. La aureola interior (100 m.) está constituida por costra salina propiamente dicha.

Por debajo de la costra aparece un fango generado por materia orgánica debido a la descomposición de algas cianofíceas (CIRUJANO, 1980). Por debajo, y en contacto con este fango, se encuentra un nivel impermeable de arcillas de composición illítica (ORDOÑEZ et al., 1987), gracias al cual la laguna retiene el agua.

METODOLOGIA

Para tener un control de la evolución mineralógica en el conjunto de la laguna, se realizó un muestreo radial desde el borde de la laguna hasta el centro, con una sola línea de muestreo de dirección 55° E, en la que se clavaron estacas, con una separación constante de 10 m. entre muestras. En la línea se recogieron 23 muestras más otra serie de muestras interesantes por su situación o aspecto.

El muestreo de campo se realizó en el transcurso de los años 1989 (4 de julio) y 1990 (11 de julio), recogiendo en estos años fases sólidas en la estación seca. En el mes de enero de los años siguientes se recogieron cinco muestras de aguas de invierno.

Con el fin de evitar, en lo posible, las transformaciones de las fases cristalinas, se procedió al análisis mineralógico veinticuatro horas después del muestreo. Este análisis consistió en di-

fracción de rayos en polvo total. Las muestras pulverulentas se analizaron tal cual venían del campo. Las muestras cristalinas sufrieron un proceso de molturación suave que intentó evitar los procesos de deshidratación.

En el estudio geoquímico, tanto de las fases sólidas como de la salmuera, se llevó cabo análisis de los contenidos en sulfatos, cloruros, calcio, magnesio, sodio y estroncio; análisis de hierro, manganeso, potasio y litio tan sólo se realizaron en las fases sólidas. La elección de dichos elementos se basó en dos aspectos.

- a) Elementos mayores: la delimitación de los elementos mayores viene condicionada por la composición de la salmuera de la laguna. En este sentido ORDOÑEZ et al. (1985) han analizado sulfatos, cloruros, calcio, magnesio y sodio.
- b) Elementos menores y traza: para el estudio de elementos menores y traza se eligieron aquellos que, en un principio, pueden tener un cierto significado geoquímico en las fases salinas (litio, potasio, hierro, manganeso y estroncio).

La totalidad de los tratamientos geoquímicos se realizaron por vía húmeda. Se dispuso 0,25 gramos de muestra en vasos de precipitado, a los que se añadió ácido clorhídrico (HCl) diluido al 4 por 100. Se dejó actuar el ácido durante tres horas antes de volver a manipular el contenido de los vasos. A partir de esta solución se realizaron los análisis geoquímicos según diferentes técnicas.

El análisis de cloruros no se realizó a partir de la muestra atacada con ácido clorhídrico, ya que se estaría midiendo los cloruros totales debidos al ácido y los propios de la salmuera. Para este análisis se volvió a tomar la misma cantidad de muestra sólida, pero esta vez fue atacada con agua bidestilada durante dos horas, tiempo suficiente para el ataque de unas especies minerales —los cloruros— con alta solubilidad. Para determinar la cantidad de cloruros se utilizó el método de análisis volumétrico mediante nitrato de mercurio. Como controlador de la reacción de viraje de color se empleó el compuesto orgánico difenilcarbazona.

Los sulfatos se determinaron mediante gravimetría con cloruro de bario. El calcio y el magnesio

se han determinado mediante complexometría. El sodio, litio y potasio se determinaron mediante fotometría de llama. El estroncio, hierro y manganeso se definieron por absorción atómica.

La metodología empleada en el estudio geoquímico de la salmuera se ha variado ligeramente respecto a la utilizada en los análisis de las fases sólidas. Los elementos mayores, magnesio, calcio y sodio, se han analizado por fotometría de llama. Mediante esta técnica, y para las condiciones de dilución que presenta la salmuera, se ha ganado precisión en la estimación de los contenidos de calcio y magnesio, respecto a la estimación de estos mismos cationes por complexometría en las fases sólidas. Los sulfatos se han estimado mediante gravimetría y los cloruros por análisis volumétrico mediante nitrato de mercurio.

Por lo que respecta a los elementos menores y traza tan sólo se han analizado, por su importancia en determinadas fases salinas (concretamente en el yeso), el estroncio. El contenido de este elemento en la salmuera se ha determinado mediante absorción atómica.

Diseño del experimento en la cámara climática

Para el estudio de la evolución geoquímica de la salmuera se utilizó una cámara climática que nos permitía reproducir las condiciones ambientales propias de la laguna de Alcahozo. La cámara climática utilizada es la VLK 04/300 de Heraeus. Lleva integrado un microprocesador-programador tipo PVMP que permite controlar la temperatura y la humedad de la cámara a lo largo de todo el experimento.

El estudio experimental de procesos naturales en laboratorio conlleva el riesgo de la no valoración, en su justa medida, de los factores condicionantes de dichos procesos. Se partió de una salmuera con unas determinadas características físicas y químicas, por lo tanto, los principales factores que se controlaron, en cuanto al desarrollo del proceso de formación de fases salinas, fueron fundamentalmente los climatológicos. Para la determinación precisa de dichos aspectos se han utilizado fichas climatológicas, editadas por el Instituto Nacional de Meteorología. Puesto que se pretende estimar las condiciones climáticas recientes del área de estudio, se han desestima-

do los datos de la estación de Pedro Muñoz, pues presentan valores de precipitaciones discontinuos en el tiempo y ausencia de valores térmicos. Los datos obtenidos para el presente estudio son el resultado del tratamiento estadístico de cinco estaciones meteorológicas que se encuentran en un radio menor de treinta kilómetros de distancia a la laguna estudiada. El tratamiento estadístico se corresponde con el período 1980-87.

En las estaciones de Las Pedroñeras (Cuenca), altitud 704 m.; El Toboso (Toledo), alt. 692 m.; Socuéllamos (Ciudad Real), alt. 674 m.; Alcázar de San Juan (Ciudad Real), alt. 664 m., y Campo de Criptana (Ciudad Real), alt. 710 m., se han tomado los datos referentes a temperaturas y precipitaciones. Con las medias de las observaciones de estas cinco estaciones se ha creado una «estación zonal» (fig. 2), a partir de la cual

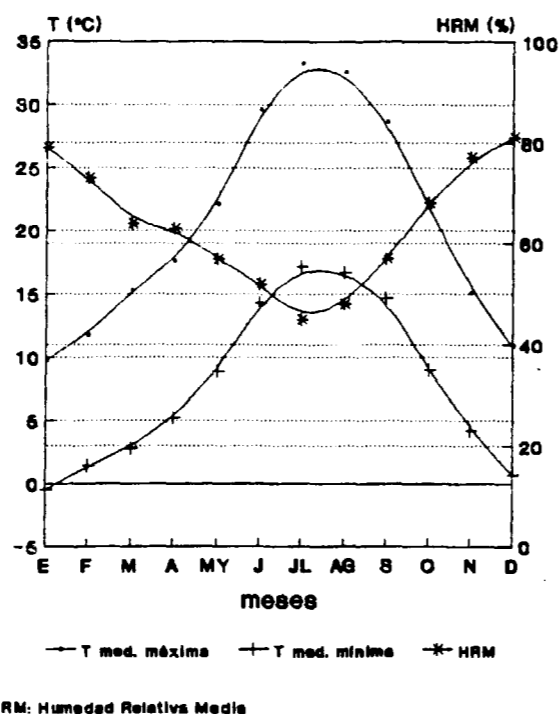


Fig. 2.—Síntesis climática en el área de estudio.

se ha calculado el balance hídrico (en RODRIGUEZ BLANCO, 1991). Otros aspectos importantes referidos a la climatología de la zona no se controlan en estas pequeñas estaciones, por lo

que los valores referentes a humedad relativa media, horas de sol y evaporación relativa media, se han obtenido en las estaciones meteorológicas correspondientes a las capitales de provincia de Ciudad Real, Toledo y Albacete.

El diseño se ha realizado para unas condiciones equivalentes a las de mediados de julio para la zona en la que se encuentra la laguna. Se han elegido estas fechas porque coinciden con la desecación total de la laguna y, por lo tanto, con el final del proceso de evaporación-concentración que da lugar a la precipitación salina en la laguna.

En el diseño se ha tratado de estimar todos los aspectos climáticos que influyen en mayor medida en el proceso:

Precipitación:

Para estas fechas (verano) las precipitaciones están muy relacionadas con las tormentas. No es un factor demasiado importante en la evolución del proceso evaporítico ya que se limita a retardarlo momentáneamente. La estación climatológica zonal ofrece unos valores próximos a un día de tormenta para el mes de julio.

Evapotranspiración:

Se trata de un proceso físico ligado fundamentalmente a la temperatura y a la humedad.

Radiación solar (horas de sol):

Es un parámetro difícil de considerar con el método utilizado. De todos modos se ha intentado valorar a la hora del diseño de la temperatura a lo largo del día.

Nubosidad:

En el método se han considerado días despejados; para este aspecto se han tenido en cuenta las horas de sol.

Viento:

Tiene importancia en cuanto a la redistribución de la humedad. Las variaciones en la velocidad

y dirección no se pueden controlar en el experimento.

Humedad:

Se ha trabajado con la humedad debida al proceso de evaporación de la salmuera. La distribución de la humedad por todo el habitáculo se garantizaba mediante un ventilador.

Temperatura:

Las variaciones térmicas en el período de tiempo considerado (mediados de julio) son prácticamente nulas, por lo que se ha repetido la rotación de temperaturas en ciclos de 24 horas. Se ha tomado como puntos de referencia las temperaturas máxima y mínima medias de la estación zonal para esas fechas en concreto (máxima de 33,3° C y mínima de 17,2° C).

Como resultado de la valoración del conjunto de aspectos que podían influir en la temperatura, se ha trabajado con los rangos de tiempo y temperatura expresados en el diseño de la evolución térmica que aparecen en la figura 3.

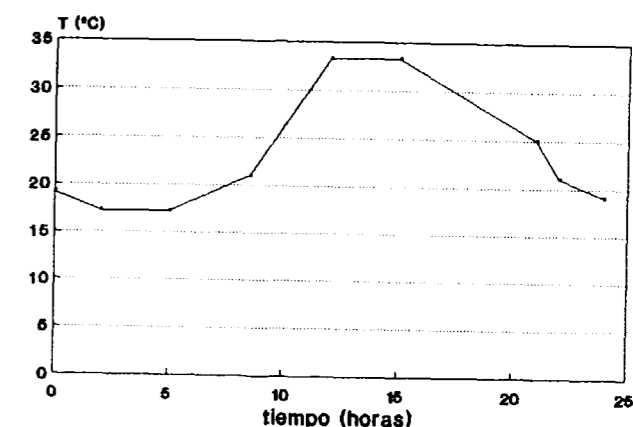


Fig. 3.—Diseño de la evolución térmica en la cámara climática.

El experimento se ajustó al horario real, por lo que fue imposible realizar tomas de la solución en el período comprendido entre las 21 h. y las 8,30 h. (período que se corresponde con las tem-

peraturas más bajas en el diseño del experimento). La razón de este ajuste está en que las fases detectadas por difracción de rayos X, y otras fases susceptibles de precipitación para la composición de esta salmuera, a excepción de la mirabilita, se forman y son estables en el rango de temperatura considerado en el experimento.

La evaporación es un fenómeno que se produce en la interfase agua-aire y es totalmente independiente de la profundidad de la cuenca considerada (PERTHUISOT, 1980). No obstante, es cierto que la evaporación concentra más rápidamente una masa de agua que tiene menor profundidad —menor lámina de agua— que otra con mayor profundidad. Tras ensayos previos se consideró válido un volumen de 1,5 litros de salmuera, lo que da una relación diámetro/profundidad de 8,33. Con este volumen se obtiene una cantidad suficiente de precipitados salinos para poder realizar el análisis mineralógico mediante difracción de rayos X.

En la cámara climática se introdujeron dos cristalizadores con las mismas características y con el mismo volumen de salmuera. En uno de ellos se estimó la evolución química de la salmuera mediante extracciones cada cierto tiempo, a la vez que se realizaban medidas de la temperatura y del pH en la solución. El segundo cristalizador se destinó a la observación de la precipitación de las distintas fases sólidas, a la vez que sirvió de referencia y cotejo —a partir de la difracción de la costra total— con las difracciones parciales que se iban realizando a medida que precipitaban las fases cristalinas en el primer recipiente. Esto nos iba a indicar la incidencia de las extracciones y separaciones de las fases sólidas en la química de la salmuera.

Una vez iniciada la precipitación de fases sólidas, se realizaron filtrados sistemáticos de la salmuera cada 24 horas. En el proceso de filtrado se diferenciaron y separaron los cristales que ya se encontraban en el fondo del recipiente de los que aún permanecían en superficie. De esta forma se intentó detectar la precipitación de las fases en orden y de una manera individualizada, para así obtener resultados lo más claros posibles en la difracción de rayos X, difracción que se realizó momentos después de cada filtrado.

RESULTADOS Y DISCUSION

Geoquímica y mineralogía de la fase sólida en la laguna

A partir de los datos geoquímicos obtenidos mediante análisis químicos (tabla I) se han construido una serie de gráficos (figs. 4 y 6) que representan la química en el conjunto de la laguna. Es de particular interés observar los descensos en el contenido de iones en la salmuera, descensos que vienen a significar, generalmente, la inclusión del ion en cuestión en una determinada fase que está precipitando.

Sulfatos (fig. 4a): El menor contenido en sulfatos se detecta en la primera muestra (tomada fuera del área de encharcamiento), con un valor del 20,65 por 100. Ya en la zona de encharcamiento, el contenido en sulfatos sube apreciablemente hasta 35,30 por 100. La curva de contenidos presenta cinco inflexiones importantes que se corresponden con pérdidas de sulfatos en la solución que se emplean en la formación de alguna fase mineral sulfatada.

La curva de contenidos en sulfatos del año 1990 se sitúa siempre por encima de la del año anterior. Las tendencias de la curva se mantienen, pero tanto los aumentos como los descensos son menos acusados que en el muestreo anterior.

Calcio (fig. 4b): Los contenidos en calcio de las primeras muestras se mantienen en valores próximos al 15 por 100. Se producen dos bajadas drásticas de Ca^{2+} de 11 por 100 y 9 por 100 en la solución entre los 40 y los 140 m. Desde ese punto hasta el centro de la laguna los contenidos en calcio permanecen constantes, sin superar en ningún momento el 1 por 100.

Magnesio (fig. 4c): En las cinco primeras muestras se observa un incremento en los contenidos de magnesio hasta un máximo del 14 por 100. Desde 50 m. hasta 80 m. se aprecia una bajada importante, con una pérdida de magnesio en la solución superior al 4 por 100. A partir de 140 m. se observan dos dientes de sierra con recuperaciones en el contenido de magnesio en 160 m. y 180 m. y pérdidas en 150 m. de un 2 por 100 y en 170 m. de 1,5 por 100. Las últimas muestras presentan un contenido relativo en magnesio próximo al 10 por 100.

TABLA I
Análisis químico en las fases precipitadas en la laguna

NM RI (%)	AÑO 1989										AÑO 1990									
	Li (ppm)	Na (%)	K (ppm)	Ca (%)	Mg (%)	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Sr (ppm)	SO ₄ (%)	Cl ⁻ (%)	RI (%)	Na (%)	K (ppm)	Ca (%)	Mg (%)	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Sr (ppm)	SO ₄ (%)	Cl ⁻ (%)
1.44.22	270	2,15	1040	14,37	9,07	465	670	2986	20,65	2,16	74,28	1,20	3630	30,54	5,10	229	3487	7074	24,96	9,83
2.18.02	150	1,72	475	12,71	6,17	95	370	1490	35,30	2,93	19,48	1,97	847	13,14	5,92	50	800	1422	43,30	7,58
3.13.34	160	1,03	450	15,53	7,52	80	275	1515	43,93	1,66	16,00	1,43	803	12,88	6,54	55	679	1530	45,74	4,95
4. 8.22	170	1,42	620	10,83	9,65	45	280	1960	41,85	2,03	16,04	1,38	1309	11,17	6,78	40	598	1992	47,09	3,74
5. 7.22	100	2,07	895	4,49	13,74	65	280	1160	38,00	3,74	8,72	1,46	836	7,20	7,99	30	376	1248	44,76	3,80
6. 7.62	80	2,45	1150	3,99	11,48	55	275	930	37,57	4,59	7,12	1,98	1188	6,04	8,95	20	328	1428	43,95	5,49
7. 2.34	75	1,82	695	4,43	9,36	45	195	805	39,84	3,24	5,36	2,09	935	3,81	8,84	20	330	810	42,37	4,68
8. 8.22	100	1,96	850	8,21	9,33	45	250	1085	36,12	3,50	7,60	1,97	1188	5,21	8,84	20	330	1146	43,75	4,81
9. 9.34	125	2,24	1005	6,19	9,77	55	295	1455	36,48	4,15	5,16	1,87	1110	3,63	10,36	20	430	795	43,01	4,21
10.10.34	120	2,08	1025	9,65	9,72	55	270	1430	38,79	3,85	8,20	1,85	1342	8,30	8,42	25	570	1686	45,87	4,97
11. 5.66	75	1,34	720	4,76	10,00	35	190	870	39,81	2,76	7,52	1,46	1510	6,85	9,04	20	480	1175	50,83	3,70
12. 0.98	50	1,24	525	3,56	9,63	25	150	645	41,95	2,34	4,72	1,37	890	4,21	9,54	15	295	880	50,38	3,11
13. 3.94	30	1,26	480	2,17	10,33	20	70	270	43,50	2,39	4,92	0,94	715	2,36	9,82	10	160	575	48,06	2,31
14. 3.42	20	3,18	1335	0,33	12,33	20	60	85	39,97	7,20	0,00	1,11	870	0,37	9,79	10	45	125	51,07	2,86
15. 1.94	15	3,05	1195	0,65	10,32	10	35	70	39,84	7,32	5,64	1,41	990	0,42	10,87	10	60	85	51,77	2,90
16. 1.14	15	3,72	1080	0,16	11,42	10	30	10	48,34	6,74	1,64	1,66	1122	0,49	9,94	10	65	100	48,20	4,00
17. 2.30	25	5,54	1475	0,33	9,96	15	30	70	43,99	9,94	0,88	1,26	725	0,08	9,57	10	65	40	48,19	3,50
18. 3.02	25	4,90	1280	0,33	10,23	10	35	45	37,97	10,93	1,32	1,34	860	0,16	10,10	10	35	60	48,41	3,20
19. 0.00	20	5,47	940	0,16	9,05	15	85	30	47,75	9,49	0,88	1,66	1365	0,16	9,03	10	45	40	47,82	3,50
20. 2.70	25	7,02	875	0,17	8,10	10	35	35	41,95	15,03	0,60	2,29	850	0,08	8,95	10	55	40	49,55	4,10
21. 3.14	25	6,39	1020	0,17	9,24	10	40	45	40,93	13,87	0,52	1,77	1023	0,08	9,53	10	30	25	48,25	4,20
22. 2.62	25	5,81	1265	0,16	9,29	10	20	40	41,13	14,60	0,00	1,50	1010	0,08	9,34	10	90	25	46,15	4,10
23. 1.78	20	5,40	1355	0,16	9,21	10	35	10	40,21	12,15	0,00	1,19	1010	0,08	9,87	10	45	20	47,24	3,20

RI: Residuo insoluble.
NM: Número de muestra.

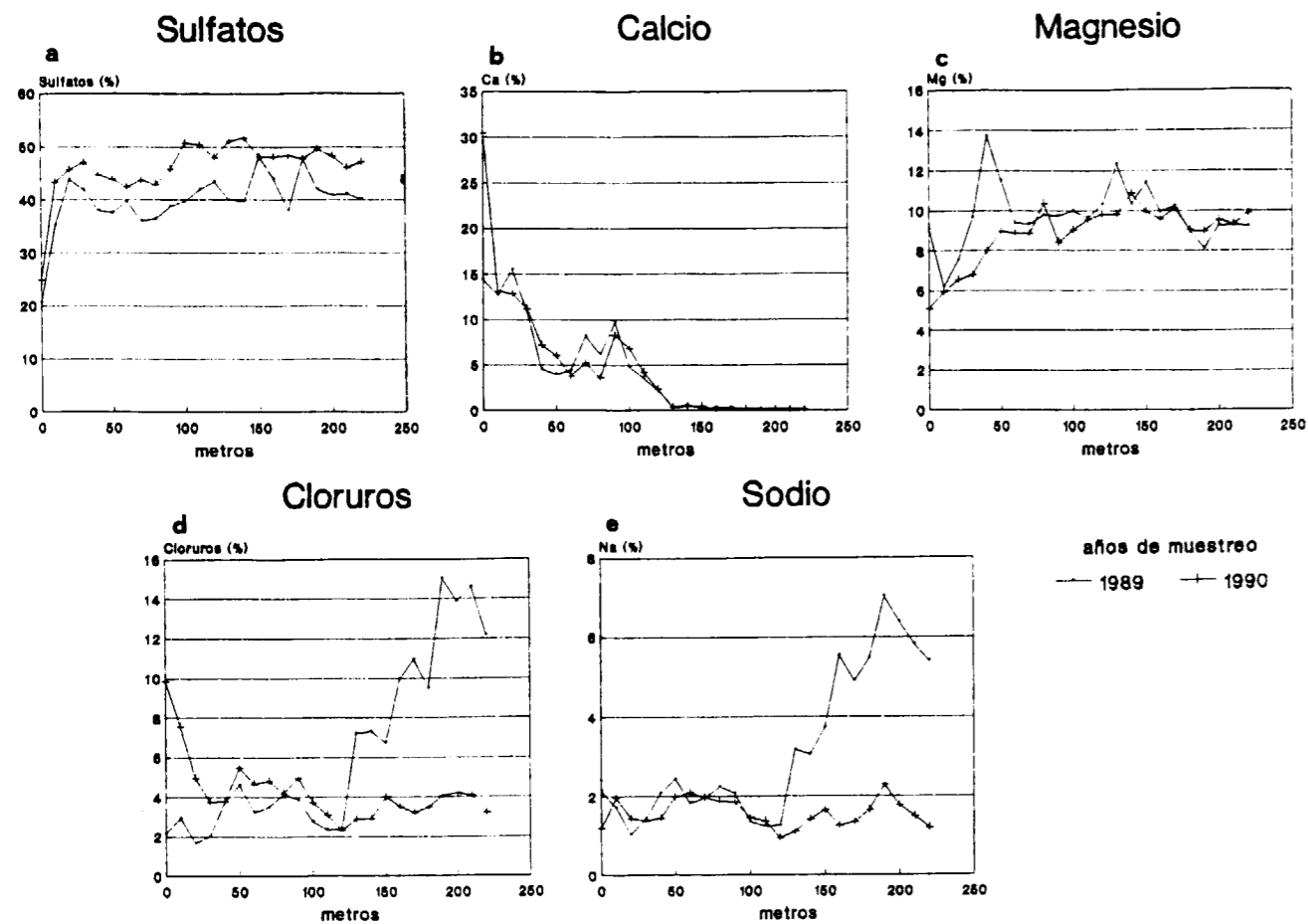


Fig. 4.—Análisis de los elementos mayores en las fases precipitadas en la laguna.

Cloruros (fig. 4d): Los contenidos de cloruros en las muestras iniciales se sitúan alrededor del 3 por 100. Para el muestreo del año 1989 el contenido en cloruros de la solución se dispara desde 130 m. hacia valores que llegan a alcanzar el 15 por 100 cerca del centro de la laguna. En 1990 los contenidos relativos de cloruros a partir de la segunda mitad de la línea de muestreo (130 m.) no se disparan hacia valores tan altos como los del año 1989. Se mantiene una tendencia regular similar a la del año anterior pero con inflexiones más atenuadas.

Sodio (fig. 4e): La tendencia del sodio es completamente paralela a la de los cloruros. Se observa un aumento importante en el contenido relativo en sodio en el primer muestreo a partir

de los 130 m. En el muestreo de 1990 se vuelve a observar la misma tendencia que en el año anterior, a la vez que es perfectamente correlacionable con la evolución de los cloruros.

La mineralogía de las distintas fases salinas se ha obtenido a partir de la difracción de rayos X de las muestras sólidas recogidas en la laguna durante los años 1989 y 1990 (fig. 5).

La difracción de rayos X de las fases sólidas precipitadas en la laguna permite distinguir dos grupos mineralógicos fundamentales: sulfatos y cloruros. Se han detectado carbonatos en las dos primeras muestras que provienen, probablemente, de zonas circundantes a la laguna y que han sufrido transporte eólico, o bien se correspon-

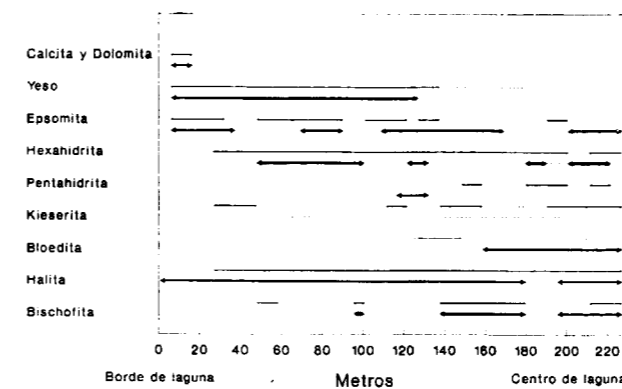


Fig. 5.—Mineralogía y situación de las fases precipitadas en la laguna.

Línea fina: año 1989; línea gruesa: año 1990; línea discontinua: Indicios.

den a los primeros precipitados químicos en épocas de máxima dilución.

Los cationes mayoritarios, para estas fases sólidas, son: magnesio, sodio y calcio. La combinación entre aniones (sulfatos y cloruros) y estos cationes da lugar a los distintos minerales salinos.

La primera fase en precipitar es el yeso. La concentración suficiente de sulfatos y calcio en la salmuera, junto con la baja solubilidad de esta especie mineral, lleva al yeso a precipitar en las trece primeras muestras. La geoquímica de ambos iones (figs. 4a-b) confirma la presencia de sulfato cálcico hasta la muestra 13. A partir de este punto, los contenidos en calcio son muy bajos y no encontramos otra fase mineral propiamente cálcica. Parece claro que la mayor parte del calcio se combina con el sulfato para formar yeso.

Los sulfatos magnésicos constituyen las fases más importantes cuantitativamente entre las fases detectadas. Al igual que ocurría con sulfatos y calcio, las tendencias de las curvas de contenidos (figs. 4a-c) permiten delimitar la pérdida conjunta de ambos iones en la solución. El mineral sulfatado magnésico formado por precipitación primaria es la epsomita ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$); a partir de éste y por sucesivas deshidrataciones se generan hexahidrita ($MgSO_4 \cdot 6H_2O$) y en menor medida pentahidrita ($MgSO_4 \cdot 5H_2O$) y kieserita ($MgSO_4 \cdot H_2O$).

La combinación entre sulfatos y sodio no se detecta de una forma clara. Entre la mineralogía descrita (fig. 5) se encuentran indicios, fundamentalmente, de bloedita ($Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$), con una distribución muy limitada en el espacio. Este mineral debiera estar presente en mayor cantidad, y su ausencia se debe, como se comentará posteriormente, a su disolución y reprecipitación en nuevas fases minerales.

La fase clorurada más importante, por su extensión en el muestreo, es la halita. Las curvas de contenido en cloruros y sodio (figs. 4d-e) muestran una íntima relación entre los dos iones durante todo el muestreo. Este paralelismo en cuanto a la tendencia de contenidos, junto con la ausencia, casi sistemática, de fases sulfatadas sódicas, parece indicar que la mayor parte del sodio se reconduce hacia fases cloruradas, concretamente hacia la formación de halita (NaCl).

En las fases sólidas muestreadas también se ha detectado cloruro magnésico, concretamente bischofita ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$). La geoquímica (figuras 4d-c) permite localizar la bajada conjunta de los iones involucrados cerca del centro de la laguna. Los datos mineralógicos (fig. 5) indican presencia de bischofita fundamentalmente en la segunda mitad del muestreo.

Evolución de los elementos traza

En principio, es necesario resaltar el hecho que los resultados obtenidos en el estudio de los elementos traza en las fases sólidas, a lo largo de los años 1989 y 1990, es muy similar en ambos, existiendo únicamente pequeñas diferencias, comparando una misma muestra para los dos años, en el valor absoluto, no así en la evolución general a lo largo de las diferentes muestras. Por ello, los diversos aspectos que se comenten, así como las conclusiones que se obtengan, son aplicables en ambos años.

El análisis detallado de los elementos traza estudiados pone de manifiesto dos tendencias claramente delimitadas:

1. La correspondiente al potasio (fig. 6b), en la cual se observa que, en general, todas las muestras presentan contenidos relativamente similares.

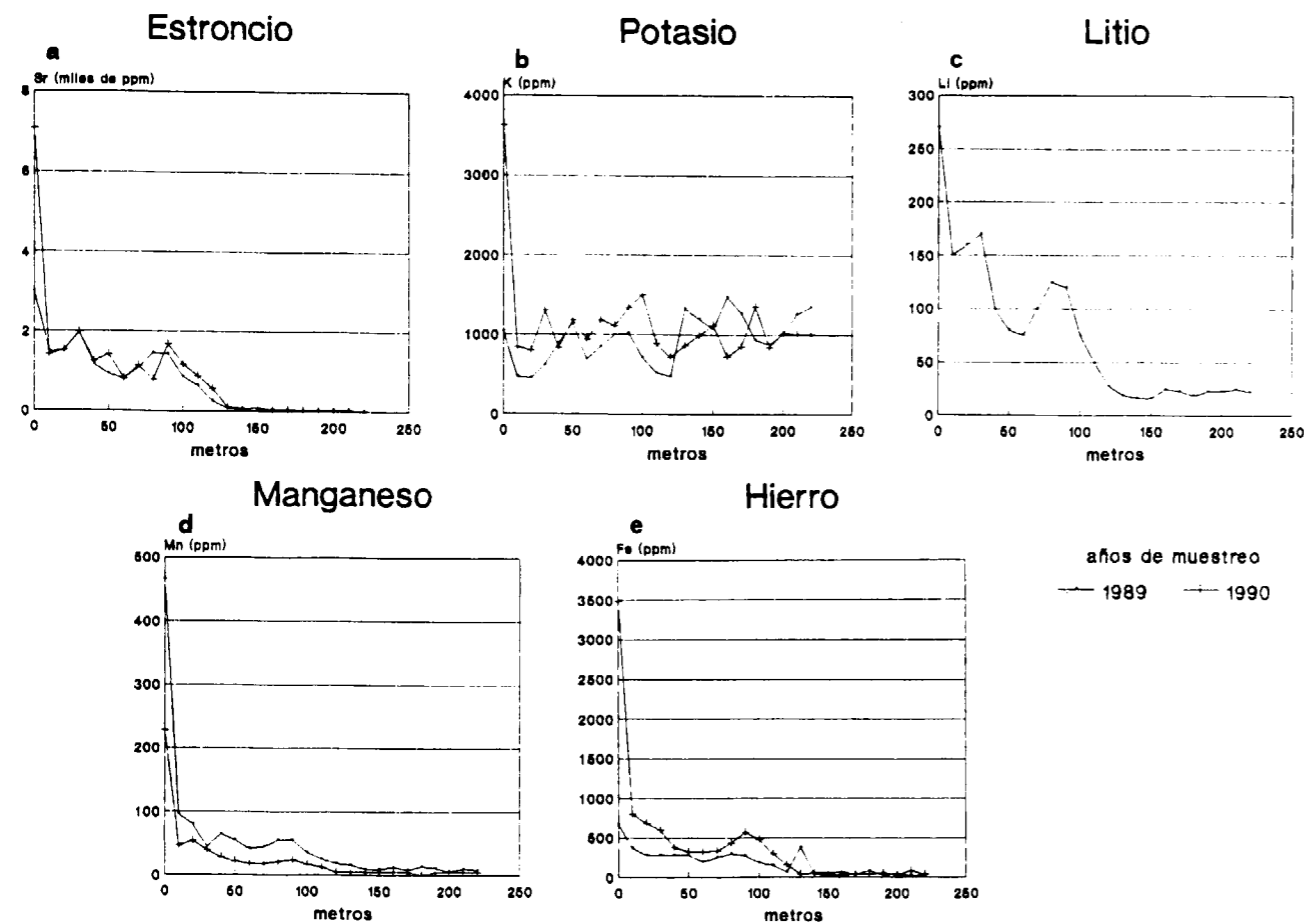


Fig. 6.—Análisis de los elementos menores y traza en las fases precipitadas en la laguna.

- Una segunda aplicable al resto de los elementos traza (Li, Mn, Fe y Sr) (figs. 6 c-d-e-a), en la que se cumple que las primeras 12-13 muestras presentan altos contenidos, mientras que éstos descienden notablemente a partir de dichas muestras. Aunque el comportamiento es semejante, las razones de éste, como se verá a continuación, son diferentes.

En cuanto al comportamiento del potasio, la similitud relativa en todas las muestras es el resultado de la conjunción de dos factores: la presencia de residuos insolubles y el carácter de las fases minerales precipitadas. Para el primer factor, las 12-13 primeras muestras poseen altos valores relativos en residuo insoluble (véase tabla I), probablemente de carácter arcilloso, lo que conlleva que en el ataque de la muestra se

liberen ciertas cantidades de elementos traza, en nuestro caso presentes en las arcillas en forma de elementos adsorbidos. Esta será, con toda probabilidad, la razón por la que el potasio, catión monovalente, esté presente en muestras en las que teóricamente no debería de estar, dado el carácter básicamente yesífero (y por tanto con catión divalente Ca^{2+}) de las primeras muestras.

La segunda tendencia la constituyen Li, Mn, Fe y Sr aunque, como se dijo anteriormente, los factores causantes son distintos. En el caso del litio, los altos valores relativos se deben, de nuevo, a la presencia de altos valores de residuo insoluble, mientras que el descenso significativo posterior se debe a la unión de dos efectos: la ausencia de residuo insoluble y la poca presencia de este elemento (Li) en las fases clorura-

das. En concreto, DEAN (1978) ni tan siquiera incluye este elemento en la lista de los elementos traza presentes en la halita.

Para el caso del hierro, manganeso y estroncio, sus comportamientos son similares y las razones también semejantes. Los tres elementos son divalentes y, en mayor o menor medida, según los casos, tienen facilidad para sustituir al calcio en la estructura del yeso. En este sentido, los altos valores relativos en las primeras muestras y el brusco descenso a partir de la muestra 12-13 es el resultado de la combinación de los dos factores involucrados anteriormente: residuo insoluble y tipo de mineral presente. Para el hierro y manganeso, la influencia del residuo insoluble es más patente aún que para el estroncio. El descenso provocado por la presencia de los minerales clorurados es determinante en el estroncio. Este elemento tiene gran facilidad para sustituir al calcio en el yeso mientras que está prácticamente ausente en la halita.

El estroncio es el elemento traza más estudiado en series evaporíticas, de ahí su importancia como indicador paleoambiental, diagenético, etcétera (FORT y BUSTILLO, 1986; ORDOÑEZ et al., 1989). En nuestro caso y dada la ausencia de procesos diagenéticos, los valores obtenidos entran dentro del rango mostrado por otros autores para materiales similares, valores que no suelen sobrepasar las 2.500 ppm (STEWART, 1963; BUTLER, 1973; DEAN, 1978). Estos valores sufrirían descensos notables si existiesen procesos diagenéticos posteriores (recristalización, deshidratación, etc.).

El estroncio ha sido también utilizado por diversos autores (en especial HOLSER, 1979) como indicador del carácter abierto o cerrado del cuerpo de salmuera que va evaporándose. Este aspecto resulta interesante en nuestro estudio, pues uno de los puntos de discusión permanente en las lagunas de La Mancha es su carácter cerrado o abierto, es decir, la posible presencia de recargas por acuíferos subterráneos. En este estudio, HOLSER (1979), en base a la utilización de los valores del coeficiente de distribución, establece que si la evaporación tiene lugar en un sistema cerrado, los sucesivos cristales van enriqueciéndose en sus contenidos en estroncio, mientras que si el sistema es abierto, se produce un descenso muy significativo en dichos contenidos. Para el caso de la laguna de Alcahozo,

poder establecer dicha secuencia es sumamente complejo, básicamente por dos razones:

- La inexistencia de muestras puras, más aún, la mezcla de varias fases minerales es frecuente; y
- La ausencia de poderes reflectantes de la mayor parte de las fases salinas, que impide establecer análisis cuantitativos mineralógicos.

En nuestros datos y para el estroncio en concreto, se observa una serie de subidas y bajadas en los contenidos analizados. Las subidas podrían ser debidas, de acuerdo con HOLSER (1979), a evaporación en un sistema cerrado, mientras que las bajadas estarían producidas por el aporte de aguas diluidas o bien por la presencia, en cantidades notables, de fases mineralógicas diferentes al yeso. Este segundo hecho está comprobado en los análisis mineralógicos y, para la primera posibilidad, pensamos que el descenso debería ser aún más significativo.

Por todo ello, pensamos que lo más probable es que la evaporación en la laguna de Alcahozo tenga lugar en un sistema cerrado o, como mucho, con un aporte puntual de muy pequeñas cantidades de soluciones diluidas. Esto en cuanto a la época del año en que se produce la precipitación de las sales. En relación a años consecutivos, aunque un muestreo de sólo dos años no sea estadísticamente representativo, pensamos que la relativa similitud entre ambos años analizados hace pensar que dicho cuerpo de salmuera está confinado y no recibe aportes significativos de otros tipos de agua.

Evolución experimental de la salmuera

En la figura 7 se puede observar la variación de la temperatura y humedad ambiente, así como la temperatura de la salmuera durante el proceso de evaporación en la cámara climática. El rango de temperatura ambiente (21 a 33,3° C) está relacionado con las medidas en el período horario comprendido entre las 8,30 y las 21,00 h., período que se corresponde con el de muestreo en la salmuera.

Los mínimos de humedad se corresponden con los máximos de temperatura. La humedad se mantiene entre el 40 por 100 y el 55 por 100

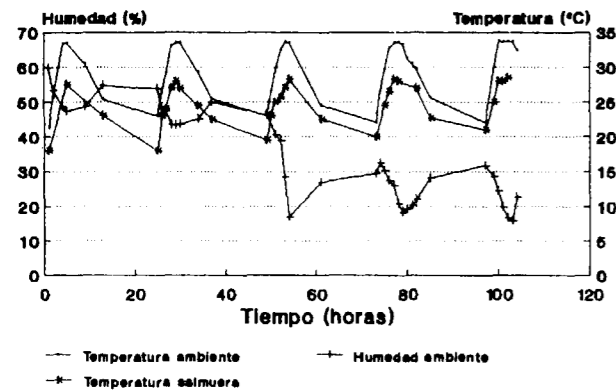


Fig. 7.—Evolución de la temperatura y la humedad durante el experimento.

(coincide objetivamente con la humedad propia de la zona en la que se encuentra la laguna, para el mes de julio). Este comportamiento se mantiene hasta que se produce la nucleación de los primeros cristales (alrededor de la hora 40). La formación de estas películas en la interfase líquido-aire dificulta la evaporación, con el consiguiente descenso de la humedad hasta valores comprendidos entre 15 y 35 por 100. La evolución de la humedad durante el experimento permite delimitar el momento de inicio de la precipitación mineral.

La composición inicial de la salmuera (t. 0, tabla II) presenta valores elevados en sulfatos, con altos contenidos en cloruros y en menor medida magnesio, sodio y calcio. El análisis químico de la evolución de los iones mayoritarios se expresa en la misma tabla y queda reflejado en la figura 8. Las líneas verticales se corresponden con los distintos filtrados de las sales precipitadas.

Hasta la hora 45 los distintos iones se van concentrando en la salmuera por evaporación. A partir de ese momento se pueden correlacionar los descensos conjuntos de los iones con las fases detectadas por difracción después de cada filtrado.

El control en esta evolución permite establecer el orden de precipitación, para esta salmuera, en las condiciones consideradas: sulfato cálcico, sulfato magnésico, cloruro sódico y cloruro magnésico. La evolución mineralógica es bastante

TABLA II
Evolución química de la salmuera durante su evaporación

Tiempo (h.)	Na (%)	Ca (%)	Mg (%)	Sr (ppm)	SO ₄ ⁼ (%)	Cl ⁻ (%)
0	0,98	0,06	1,28	10	6,08	3,05
5	1,28	0,08	1,61	15	8,35	4,10
13	1,38	0,09	1,74	20	9,16	4,35
25	1,56	0,10	1,96	20	10,72	5,40
26	1,89	0,09	2,02	25	12,07	6,90
27	1,95	0,09	2,94	35	12,70	5,38
28	1,95	0,10	2,94	30	13,90	5,63
29	1,95	0,09	2,94	30	13,15	5,63
30	1,95	0,10	3,24	35	13,58	5,88
34	2,10	0,09	3,24	30	13,45	6,13
37	2,55	0,12	4,43	25	15,92	6,75
49	2,70	0,07	3,53	30	17,47	7,25
50	3,30	0,05	4,43	20	17,11	8,88
51	3,45	0,04	4,28	25	16,99	9,00
52	3,45	0,04	4,13	25	19,00	9,00
53	3,45	0,04	4,13	25	18,32	9,25
54	4,05	0,05	5,02	20	19,85	9,75
61	3,90	0,07	4,43	25	20,08	10,25
73	4,50	0,07	4,73	25	20,07	11,38
75	4,50	0,06	4,58	20	15,10	11,63
76	4,20	0,06	4,43	25	15,92	11,50
77	4,80	0,05	4,13	10	16,18	12,75
78	5,10	0,07	5,02	30	18,02	14,00
82	5,40	0,07	5,32	25	19,01	14,38
85	5,70	0,07	5,32	25	19,56	16,75
97	5,70	0,08	6,48	20	19,06	15,75
99	6,00	0,08	6,48	15	16,49	17,25
100	6,30	0,08	6,48	10	16,99	17,75
101	5,10	0,08	7,06	15	20,20	17,75
102	4,50	0,08	7,06	15	20,53	18,00
103	3,90	0,08	6,78	15	20,13	17,25

similar a la ya descrita para las fases sólidas muestreadas en la laguna en los años 1989 y 1990 (tabla III).

En los dos primeros filtrados, los sulfatos constituyen las fases minerales precipitadas fundamentales. El descenso brusco de la concentración de calcio en la salmuera, producido a las 40 horas del ensayo, nos indica la precipitación de yeso, que es detectado por difracción de RX en los cristales recuperados en el primer filtrado. El calcio entra, prácticamente en su totalidad, en la estructura del yeso, no detectándose ninguna otra fase mineral cálcica. Las tendencias de la curva de contenidos en estroncio, como era de esperar, se corresponde paralelamente con la del calcio. Aunque a partir de las 80 ho-

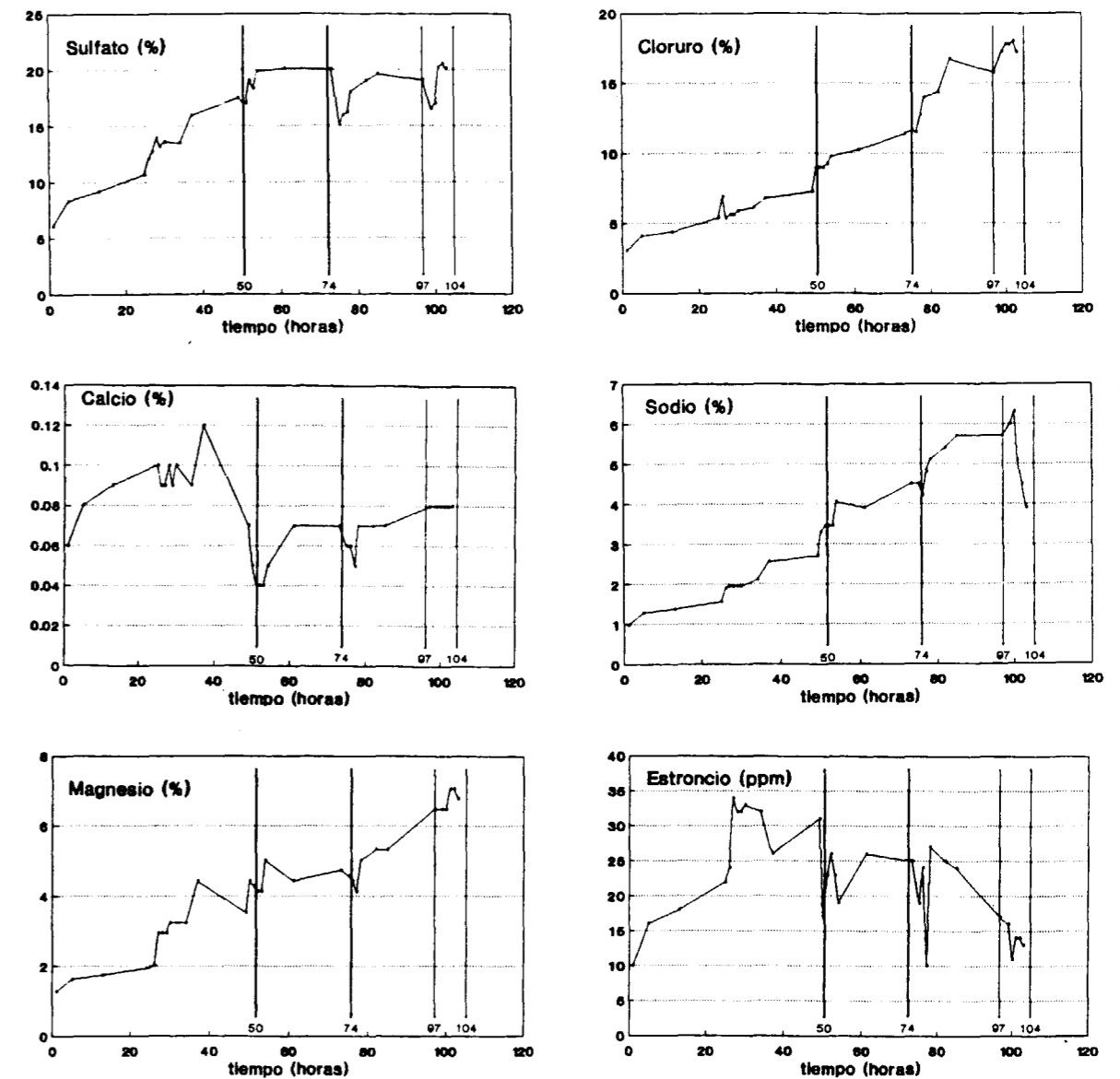


Fig. 8.—Concentración de los iones durante la evolución de la salmuera.

ras del ensayo el calcio tiende a estabilizar su concentración en la salmuera, mientras que el estroncio disminuye muy rápidamente hasta las 10 ppm.

No aparecen fases sulfatadas sódicas. Tan sólo encontramos indicios de la presencia de thenardita y mirabilita en el primer filtrado. Nos parece un tanto extraño encontrar aquí mirabilita, ya que este mineral no fue detectado en el análisis mineralógico de las fases sólidas de la laguna.

La evolución del magnesio durante la evaporación de la salmuera está relacionada con la del sulfato y del cloruro. La concentración del magnesio es continua a lo largo de todo el ensayo, con pequeños descensos que nos indican la precipitación de fases minerales magnésicas. Las fases más importantes, cuantitativamente, son las correspondientes al sulfato magnésico. Nuevamente, como ocurría con las fases sólidas muestreadas en la laguna, encontramos toda la

TABLA III
Cristalización de fases salinas durante el ensayo en cámara climática

	TIEMPO DE EVAPORACION			
	50 h. F S	74 h. F S	97 h. F S	104 h. F S
Mineralogía				
Epsomita ...	X X	X X	X X	X
Hexahidrita ...		X X		
Pentahidrita ...	X X	X X	X X	X
Kieserita ...	X X	X X	X X	X
Yeso ...	X X	X X		
Mirabilita ...	X			
Halita ...		X	X X	X
Bischofita ...			X	X

F: Cristales del fondo; S: Cristales de superficie

serie de minerales en distinto grado de hidratación: epsomita, hexahidrita, pentahidrita y kieserita.

Aun cuando la presencia de sulfato magnésico sigue siendo importante, en los filtrados tercero y cuarto los minerales fundamentales detectados son clorurados. Es en este período cuando se observa el descenso en los contenidos de cloruros y sodio, fundamentalmente para formar halita. Hacia el final del proceso se detecta la presencia de bischofita, mineral que se correlaciona directamente con la pérdida conjunta de cloruros y magnesio en la salmuera.

Un último aspecto que queda por comentar, en el estudio de los elementos traza, es la evolución del estroncio durante la secuencia de precipitación en la cámara climática. En este sentido, los resultados obtenidos concuerdan claramente con lo que sería de esperar en relación a las pautas que controlan dicha evolución: evaporación en un sistema cerrado (que en el experimento llevado a cabo resulta obvio) e incorporación del estroncio a las fases minerales. Por ello, según evoluciona la evaporación de la salmuera se va concentrando en sus contenidos en estroncio, mientras que éstos disminuyen cuando se produce la precipitación de fases principalmente yesíferas.

Evolución teórica de la salmuera: diagramas de Valyashko

Un aspecto importante, por lo que tiene de caracterización geoquímica de la salmuera y evolución mineralógica de los precipitados químicos, es el estudio de la salmuera de Alcahozo a la luz de los diagramas de Valyashko. Este autor establece unos diagramas (fig. 9) en los cuales, conocida la composición inicial de la salmuera, se puede establecer la secuencia teórica de precipitación desde sus primeros momentos. Para ello, partimos de la composición inicial de la salmuera de Alcahozo:

$\text{SO}_4^{2-} = 6,08 \% \text{ — } 60.800 \text{ mg/l}; \text{Cl}^- = 3,05 \% \text{ — } 30.500 \text{ mg/l}$

$\text{Mg}^{2+} = 1,28 \% \text{ — } 12.800 \text{ mg/l}; \text{Na}^+ = 0,98 \% \text{ — } 9.800 \text{ mg/l}$

El paso de la concentración en % a mg/l se ha realizado directamente, pues la densidad de la salmuera inicial ($1,09 \text{ g/cm}^3$) no introduce cambios significativos en dicho paso.

Los valores obtenidos se representan en el diagrama de Valyashko. Se puede observar (fig. 9) que el punto correspondiente a la composición inicial de la salmuera queda situado en la zona media del cuadrado. Se trata, por lo tanto, de aguas sulfatadas.

De acuerdo con la situación de este punto, la secuencia teórica de precipitación de la salmuera sería:

- Bloedita.
- Bloedita + Halita.
- Bloedita + Halita + Epsomita.
- Epsomita + Halita.
- Epsomita + Halita + Bischofita.

Esta secuencia teórica presenta ciertas diferencias respecto a lo observado por nosotros en los estudios mineralógicos de los sedimentos salinos recogidos en la laguna:

1. En la horizontal no se cumple de forma estricta esta secuencialidad. Así, por ejemplo, la epsomita, o sus deshidratados hexahidrita, pentahidrita y kieserita no sólo están presentes, como debieran, en las últimas fases de precipitación, sino incluso en las primeras muestras que, teóricamente, correspon-

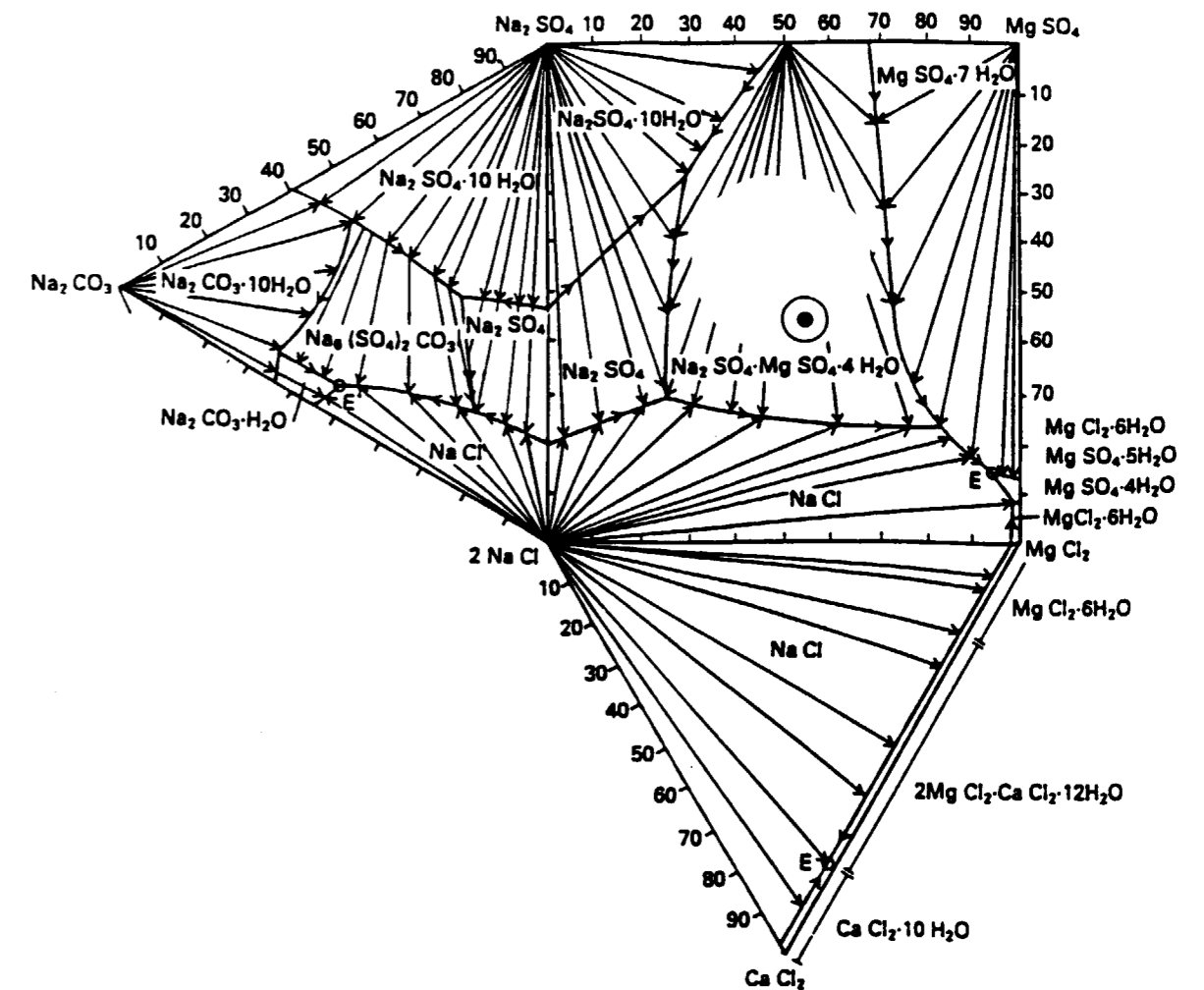


Fig. 9.—Diagramas de Valyashko (modificado por Ordóñez, 1984).
Punto negro: Composición inicial de la salmuera.

den a los primeros momentos de cristalización. Este hecho se debe probablemente a que la laguna no se comporta como un cuerpo de precipitación simple. Más bien, la existencia de pequeños charcos crea una disarmonía en la precipitación que genera, probablemente, salmueras residuales que originan fases adelantadas en la secuencia teórica de precipitación.

2. Un mineral que tendría que estar presente, incluso desde los primeros momentos, es la bloedita y, sin embargo, esto no es así. La bloedita sólo aparece, muy puntualmente. Este hecho podría estar relacionado con la disolución incongruente de este mineral (BORCHERT y MUIR, 1964; BRAITSCH, 1971)

para generar precipitados de mirabilita. En este sentido y a partir de los datos fisicoquímicos de RISACHER y FRITZ (1984), ORDÓÑEZ et al. (1987) estudian el equilibrio politermal entre la bloedita y la mirabilita-hexahidrita, obteniendo que hipotéticamente, para temperaturas del orden de 50°C , puede alcanzarse la situación teórica de génesis de mirabilita y hexahidrita a partir de bloedita. En nuestro caso la hexahidrita (o las diferentes formas más o menos hidratadas del sulfato magnésico), están presentes a lo largo de toda la secuencia horizontal de la laguna, por lo que, posiblemente, gran parte de esta presencia sea debida a la disolución incongruente de la bloedita. De acuerdo con

esto cabría preguntarse entonces por qué no está presente en ningún caso la mirabilita. En este sentido, no hay que olvidar que este mineral es una sal criofílica, es decir, estable a bajas temperaturas y, por tanto, los momentos en los que se realizó el muestreo no han sido los más adecuados para la identificación «a posteriori» de la mirabilita.

En cuanto a la correspondencia entre la secuencia teórica de Valyashko y los resultados obtenidos en la precipitación secuencial llevada a cabo en la cámara climática, se puede afirmar que los datos revelados por el análisis mineralógico de los filtrados (considerando básicamente los filtrados de superficie, pues los filtrados de fondo pueden haber sido parcialmente modificados por reacción posterior con la salmuera) son coherentes con la secuencia teórica de Valyashko establecida anteriormente. Quizás el único aspecto a comentar sea la presencia, ya en los primeros precipitados, de epsomita, cuando este mineral debiera aparecer más tarde según la composición del agua en los diagramas de Valyashko. En este sentido caben dos interpretaciones:

- La composición real de la salmuera es más magnésica de lo que los análisis químicos indican.
- La epsomita procede de la disolución de la bloedita (tal como se comentó anteriormente) a partir de la hidratación de la hexahidrita. La segunda hipótesis nos parece más plausible, sobre todo teniendo en cuenta que la disolución de la bloedita genera mirabilita y/o thenardita, y estos minerales han sido identificados en forma de trazas en el primer filtrado de fondo.

CONCLUSIONES

De acuerdo con el estudio llevado a cabo, se pueden establecer las siguientes conclusiones:

- La salmuera de la laguna de Alcahozo, de acuerdo con su composición química y los diagramas de Valyashko, se puede caracterizar como una salmuera del tipo sulfatado magnésico-sódica.
- Los resultados de los análisis mineralógicos de las fases sólidas precipitadas en la laguna

durante los años 1989 y 1990, indican que la secuencia de precipitación comienza con las fases sulfatadas (yeso y posteriormente sulfatos magnésicos) y finaliza con los cloruros de magnesio (bischofita). La halita está presente, prácticamente, a lo largo de toda la secuencia.

- Estos resultados mineralógicos concuerdan con los obtenidos a través del estudio geoquímico. A su vez, también concuerdan, en general, con los que serían de esperar considerando los diagramas de Valyashko.
- El estudio de elementos traza en las fases sólidas es coherente con los minerales presentes, observándose una mayor presencia de los cationes divalentes en los sulfatos (especialmente en el yeso) y una ausencia prácticamente total de aquéllos en las fases cloruradas.
- El estudio particular del estroncio revela que probablemente la evaporación y precipitación salina en la laguna de Alcahozo tiene lugar en un sistema cerrado o cuasi cerrado.
- El estudio llevado a cabo en la cámara climática pone de manifiesto un comportamiento lógico de los iones mayoritarios durante la secuencia de precipitación. Los iones se van concentrando hasta que llegan los primeros precipitados, para posteriormente ir variando su concentración en función de los tipos mineralógicos de precipitados, siendo éstos de nuevo coherentes con la secuencia de Valyashko.
- No se han observado diferencias notables entre los estudios en las fases salinas de la laguna y la secuencia experimental de precipitación, verificándose una gran igualdad entre ambos estudios.

REFERENCIAS

- BORCHER, H., y MUIR, R. O. (1964): *Salt deposits, the origin, metamorphism and deformation of evaporites. The University series in Geology* (ed. Fairbridge, R. W.) London. 338 pp.
- BRAITSCH, O. (1971): *Salt deposits their origin and composition*. Springer-Verlag. 297 pp.
- BUTLER, G. P. (1973): *Strontium geochemistry of modern and ancient calcium sulphate minerals*. In: *The Persian Gulf*

Holocene carbonates sedimentation and diagenesis in shallow Epicontinental Sea (B. H. Purser, edit.). Springer-Verlag, pp. 423-452.

BUSTILLO, M.^a A.; GARCIA, M.^a A.; MARFIL, R.; ORDOÑEZ, S., y DE LA PEÑA, J. A. (1978): *Estudio sedimentológico de algunas lagunas de la región manchega, sector Lillo-Villacañas-Quero (provincia de Toledo)*. Estudios Geológicos, 34, pp. 187-191.

CIRUJANO, S. (1980): *Las lagunas manchegas y su vegetación, I*. Anales Jard. Bot. Madrid, 37, pp. 155-192.

DEAN, W. E. (1978): *Trace and minor elements in evaporites*. In: *Marine Evaporites* (W. E. Dean y B. C. SCHREIBER, edit.). S.E.P.M. Short Course, n.º 4, Oklahoma City.

FORT, R., y BUSTILLO, M. (1986): *Estudio geoquímico de los yesos Miocenos de la zona este de la Cuenca de Madrid*. Estudios Geol., 42, pp. 387-395.

HARDIE, L. A.; SMOOT, J. P., y EUGSTER, H. P. (1978): *Saline lakes and their deposits: a sedimentological approach*. In: *Modern and ancient lake sediments*. (Matter y Tucker, edits.) Spec. Publ. Int. Ass. Sediment. 2, pp. 7-41.

HOLSTER, W. T. (1979): *Trace elements and isotopes*. In: *Marine minerals*. (R. G. Burns, edit.) Reviews in Mineralogy, 6, pp. 295-346.

MAGNA 1:200.000, n.º 54 (1971): *Campo de Criptana*. I.G.M.E.

MARFIL, R.; BERMEJO, E. P., y DE LA PEÑA, J. A. (1975): *Sedimentación salina actual en las lagunas de la zona Corral Rubio-La Higuera (provincia de Albacete)*. Estudios Geol., 31, pp. 543-553.

ORDOÑEZ, S.; MINGARRO, F.; GARCIA DEL CURA, M.^a A., y LOPEZ DE AZCONA, M.^a C. (1983): *Sedimentoquímica de las lagunas de La Mancha*. Rev. Mat. Proc., 1, pp. 335-336.

ORDOÑEZ, S.; MINGARRO, F.; GARCIA DEL CURA, M.^a A., y LOPEZ DE AZCONA, M.^a C. (1983): *Sedimentoquímica e hidroquímica de lagunas castellano-manchegas: cuencas del Gigüela y del Záncara*. Comunic. X Congreso Nac. Sediment., Menorca, 4 pp.

ORDOÑEZ, S. (1984): *Las salmueras*. Investigación y Ciencia, 88, pp. 18-28.

ORDOÑEZ, S.; GARCIA DEL CURA, M.^a A.; MINGARRO, F.,

y LOPEZ DE AZCONA, M.^a C. (1985): *Datos hidroquímicos (1980-84) de lagunas saladas castellano-manchegas: cuencas del Gigüela y del Záncara*. I Congreso de Geoquímica de España, pp. 169-170.

ORDOÑEZ, S.; GARCIA DEL CURA, M.^a A.; MINGARRO, F., y LOPEZ DE AZCONA, M.^a C. (1987): *Mineralogénesis de sales sulfatadas-cloruradas magnésicas en la laguna de Alcahozo (La Mancha - Ciudad Real)*. Bol. Soc. Española de Mineralogía, 10-2, pp. 219-229.

ORDOÑEZ, S.; FORT, R., y BUSTILLO, M. (1989): *Caracterización geoquímica de la ruptura sedimentaria entre los yesos de la unidad salina e intermedia de la Cuenca de Madrid*. Estudios Geol., 45, pp. 45-54.

DE LA PEÑA, J. A.; MARFIL, R.; ALVAREZ, C., y BERMEJO, P. (1975): *Geochemistry of the recent saline sedimentation in the phonds of «La Mancha» (Spain)*. IXth Inter. Cong. Sedimentology, Nice, pp. 45-49.

DE LA PEÑA, J. A., y MARFIL, R. (1986): *La sedimentación salina actual en las lagunas de La Mancha: una síntesis*. Cuadernos de Geología Ibérica, 10, pp. 235-270.

PEREZ GONZALEZ, A. (1982): *Neógeno y cuaternario de la llanura manchega y sus relaciones con la cuenca del Tajo*. Tesis doctoral. Fac. CC. Geológicas U.C.M., 787 pp.

PERTHUISOT, J. P. (1980): *Sites et processus de la formation d'évaporites dans la nature actuelle*. Elf-Aquitaine, 4, pp. 207-233.

RISACHER, F., y FRITZ, B. (1984): *Estimation des variations en fonction de la température des produits de solubilité des principaux sels des milieux évaporitiques*. Sci. Géol. Bull., 37, pp. 229-237.

RODRIGUEZ BLANCO, J. (1991): *Evolución Geoquímica de la salmuera de la laguna de Alcahozo (Ciudad Real)*. Tesis de Licenciatura. Fac. CC. Geológicas U.C.M., 86 pp.

SORIANO, J.; MARFIL, R., y DE LA PEÑA, J. A. (1977): *Sedimentación salina actual en las lagunas del norte de Alcázar de San Juan (Ciudad Real)*. Estudios Geol., 33, pp. 123-130.

STEWART, F. H. (1963): *Marines Evaporites*. U. S. Geol. Survey Prof. Paper, 440-Y, 52 pp.

TELLO, B., y LOPEZ, F. (1988): *Guía física de España, 4. Los lagos*. Alianza Editorial. Madrid, 264 pp.

Original recibido: Junio de 1992.

Original aceptado: Septiembre de 1992.