

106797

OLIVIER GRUMBERGER*

LOS TIPOS DE YACIMIENTOS DE SALES EN MÉXICO
Y LAS PROPIEDADES QUÍMICAS QUE INFLUENCIAN
LOS PROCESOS DE PRODUCCIÓN

*INSTITUTO DE ECOLOGIA, A.C.- ORSTOM, CENTRO REGIONAL DURANGO,

Fonds Documentaire ORSTOM

Cote : B* 6797 Ex: 1

Fonds Documentaire ORSTOM



010006797

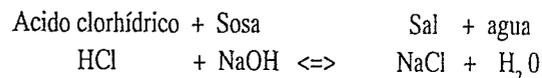
Introducción

La sal es un objeto social que tiene grande importancia en México y un cierto peso económico que subraya la posición del país como primer exportador mundial de sal. Si se da comúnmente el apellido de sal a una substancia comestible, soluble, con un sabor acre, constituía también para el naturalista una extensa familia de cuerpos frecuentemente presente en cualquier ambiente. Los yacimientos que se prestan a la explotación de la sal son de los tres tipos siguientes : las salmueras naturales, los depósitos sólidos de superficie, las capas de evaporitas (sal minero). Sin embargo, en los dos primeros casos que son los que prevalecen en México, se requiere de la concentración de la salmuera para obtener el producto final. Los modelos termodinámicos de comportamiento de salmueras permiten predecir los estados intermedios de la salmuera y las fases de precipitación que ocurren durante la concentración. En lo que sigue se recordará la definición naturalista de las sales así como la clasificación de esta familia de cuerpos. En una segunda parte se examinarán las leyes de química de soluciones que se usan para predecir el comportamiento de las salmueras. En una tercera parte se recordarán los tipos de yacimientos que dan lugar a la explotación, y los tipos de sales que predominan examinando la influencia de estas propiedades sobre la producción.

I. Definiciones

I.1 la familia de cuerpos.

Las sales son cuerpos de estructura iónica, producto de la neutralización de un ácido por una base o de la acción de un ácido sobre un metal¹. Por ejemplo, en la reacción de neutralización del ácido clorhídrico por la sosa se produce el cloruro de sodio :



En consecuencia, las sales provienen de combinaciones de cuerpos con radicales ácidos y básicos y las reacciones de formación generalmente involucran el agua. Siendo productos de reacciones acuosas abundan en material sedimentario y son generalmente solubles en agua.

I.2 Clasificación.

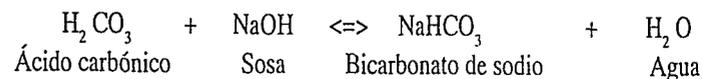
Se clasifican por el anión que da el ácido. En el estado natural los más corrientes son: cloruros, carbonatos, sulfatos, fosfatos, nitratos, fluoruros, ioduros. La clasificación distingue :

- las sales binarias, que son compuestos de dos elementos de las columnas extremas de la clasificación periódica de los elementos (son las sales halógenas): NaCl, KCl, NaF;

- las sales dobles que contienen dos tipos de cationes;

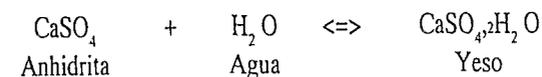
- las sales múltiples que contienen varios cationes;

- las sales ácidas y las sales básicas, donde del proceso de neutralización queda uno o varios radicales ácido H⁺ o Básicos OH⁻ como por ejemplo;



1. Solís Correa, H.E., *Nomenclatura química*. Mc Graw Hill, México, 216 p.

- las sales hidratadas que contienen una o varias moléculas de agua;



Los cuerpos llamados sales forman una familia bastante grande, pero si nos limitamos a los elementos disueltos, los más frecuentes en las aguas naturales encontramos las sales principales presentados en la tabla N°1. (excluyendo los compuestos, los nitratos y fosfatos).

A la superficie de la tierra, dominan la calcita, la dolomita, Ca,Mg(CO₃)₂ (que no figura en la tabla porque es sal doble), el yeso y la anhidrita. Los sulfatos, nitratos, fosfatos, disueltos son a distintos grados mal tolerados por el organismo humano, mientras que el ion sodio tiene un sabor agradable que no tienen el potasio (amargo), el calcio y el magnesio. Eso explica que las únicas sales utilizadas para el consumo humano son los cloruros y carbonatos de sodio. Cabe precisar que sólo el reconocimiento de la estructura del cristal por métodos físicos (rayos X, calidades ópticas) puede llegar a identificar el mineral. Por ejemplo, los análisis en forma acuosa que dan la lista de los elementos no es suficiente, para reconocer la sal, esto es muy obvio en la familia de los carbonatos de sodio donde el análisis de componentes disueltos no permite diferenciar el natrón de la thermonatrita.

II- Algunas nociones de química de soluciones.

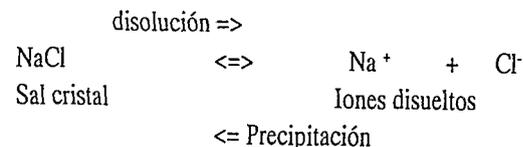
II-1 Solubilidad.

La solubilidad de una sal es el contenido de sal que se puede disolver en un litro de agua destilada. Se expresa en moles, o en gramos por litro. (mol.l⁻¹ o g.l⁻¹). La solubilidad es considerada como un dato esencial, lo que explica que se encuentren en numerosas fuentes bibliográficas. Sin embargo, su significación es limitada al agua destilada y no permite predecir lo que ocurre cuando varias sales son disueltas. De hecho, la cantidad de cloruro de sodio que se puede disolver en una solución conteniendo otra sal de cloruro o de sodio es inferior a su solubilidad. Entonces, se podría definir la solubilidad mejor como el límite superior de la cantidad de sal que se

pueda disolver en una solución de agua. Las solubilidades varían de cifras muy próximas a cero, se dice que se trata de sales poco solubles, a valores de 2790g.l⁻¹ para CaCl₂.6H₂O; las solubilidades dependen de la temperatura. En la figura N°1 se da el ejemplo de la variación de la solubilidad del carbonato de sodio que comentaremos mas adelante.

II-2 La ley de Masa y la constante de reacción.

Para cada sal podemos definir una ecuación química que describa su disolución o su precipitación.



A menos de que se trate de una sal hidratada o ácido o básico, el agua no participa en la ecuación. La ley de masa se aplica también a estas ecuaciones de disolución o precipitación y se define K la constante de reacción como sigue:

$$\alpha A + \beta B \Leftrightarrow \xi C + \delta D$$

$$K = \frac{[C]^\xi [D]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta}$$

Ecuación N°1: Principio de la ley de Masa y definición de la constante de Masa de la reacción.

A y B son los reactivos, (sal), C y D son los productos (iones). Alfa, Beta etc., son los coeficientes de la reacción. K es la constante de reacción. Los símbolos [] significan las actividades de los iones y de los cuerpos. En una solución diluida las actividades del agua y de los solidos puros son iguales a 1, las de los iones disueltos son iguales a la concentración.

Si la reacción se desarrolla con el tiempo suficiente se establece un equilibrio químico, es decir que la constante de la reacción K tiene un valor K₀. Este valor, se puede calcular con datos termodinámicos de Entalpia libre de la reacción ΔG haciendo la diferencia de la energía de los productos menos la de los reactivos.

Se definen en kJ.Mol⁻¹ o en kcal.Mol⁻¹. La relación es del tipo:

$$-\log K_0 = \frac{\Delta G}{5.7066}$$

Ecuación N° 4: Relación entre la constante de masa al equilibrio y la entalpia libre de la reacción. ΔG en kJ.Mol⁻¹. Se suponen condiciones estándar (25°C, 1 atmósfera).

En la tabla N° 2 se encuentran varios ejemplos de cálculos de la constante de reacción de disolución y de precipitación. La entalpia de los sólidos o iones se encuentran en las tablas de los manuales de química.² Los valores del log de la constante varían según los autores cuando se miden por experimento, los valores de la tabla N°2 son de Harvie et al (1984).³ Es necesario precisar que los valores de la constante varían con la temperatura: (en la tabla N°2 la temperatura de referencia es de 25°C).

Las ecuaciones de disoluciones y de precipitaciones y las definiciones de la constante de masa al equilibrio son el alma de los programas de simulación del comportamiento de las salmueras. La constante de equilibrio de la reacción de precipitación permite definir el límite admisible de contenidos iónicos en la salmuera antes de que la sal examinada empiece a precipitar. Se dice que la salmuera ha logrado la saturación en el mineral que precipita.

II-3. Las actividades.

En soluciones diluidas las actividades ([]) de los reactivos y productos disueltos son iguales a sus molaridades (moles por kilogramos), pero cuando las concentraciones de iones disueltos suben, la actividad se dispara de los contenidos. Esto es debido a varios efectos: primero el contenido de la materia disuelta ya no es despreciable en frente del solvente (el agua); segundo las reacciones son menos eficientes debido al efecto de los otros iones en la solución, que no participan en la reacción. Para evaluar este efecto, se define el parámetro de la fuerza iónica (ecuación N°2) de una solución que sirve para el calculo del coeficiente de actividad de cada ion i (ecuación N°2).

2. Dean, A.J., 1990, *Manual de química Lange*, XIII edición, Mc Graw Hill, México. 4 vol.

3. Harvie, C.E.; Moller, N y Waere, J.E., 1984, The Prediction of Mineral waters: The Na-k-Mg-Ca-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₂-H₂O System to High Ionic Strengths at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, p723-751.

ción N°3). La fuerza iónica es un índice de la carga de la salmuera y el grado de interacción entre iones que explica la diferencia entre concentración y actividad iónica. :

$$F.I. = \frac{1}{2} \sum_{i=0}^{i=T} m_i \cdot Z_i^2 \quad \gamma_i = \frac{[i]}{m_i}$$

Ecuación N°2: Cálculo de la fuerza iónica y significado del coeficiente de actividad.

F.I. Siendo la fuerza iónica de la solución debida a los iones de T tipos.

m_i siendo la concentración del ion i.

Z_i siendo la carga del ion i.

Gama i siendo el coeficiente de actividad del ion i.

[i] la actividad del ion i.

$$\ln \gamma_i = - \frac{A \cdot Z_i^2 \cdot \sqrt{FI}}{1 + a_i^0 \cdot B \sqrt{FI}} + C_i \cdot FI$$

Ecuación N°3: Ejemplo de cálculo del coeficiente de actividad en una solución no diluida.

A, B, ai parámetros del ion i

Ci función de interacción.

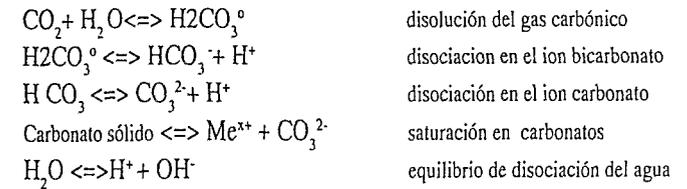
Las ecuaciones de estimación del coeficiente de actividad son semi-empíricas, y según la fuerza y el tipo de salmueras varían. El presente ejemplo es la ecuación de Debye Huckel modificado por Lietze y Stoughton (1962).⁴ Otro tipo de ecuaciones derivadas es utilizado para ambiente muy concentrados se trata de las ecuaciones de Pitzer (1973)⁵ que intentan tomar en cuenta la aparición de iones doble y triples.

II-3 .1. La repartición iónica.

En solución, los elementos principales medidos por el análisis de laboratorio se distribuyen en especies iónicas por el juego de reacciones. Por ejemplo, el carbono inorgánico se reparte entre los especies siguientes. CO₂, H₂CO₃^o, H₂CO₃^o, HCO₃²⁻. Las concentraciones relativas están determinadas por el juego de las reacciones siguientes que constituyen el sistema carbónico:

4. Lietze, M.H., Stoughton, R.W., 1962, The Calculation of Activity Coefficients from Osmotic Coefficient Data. J. Phys. Chem., 6, p 508-509.

5. Pitzer, K.S., 1979, *Theory: Ion Interaction Aproch.* In "Activity coefficients in Electrolyte Solutions", 1, Pytkowicz, R.M., Ed., CRC Press, p 157-208.



La disociación depende de las concentraciones relativas, de los coeficientes de actividades, de las constantes de equilibrio y de las condiciones externas, (presión de gas carbónico y de la presencia o no de un carbonato sólido en el ambiente).

II-4 -Organigrama de un programa de simulación de concentración de una salmuera.

Los programas tienen como entrada los resultados de análisis de laboratorio por elementos. Distribuyen cada elemento por las especies de iones, calculan una fuerza iónica estimada, estiman las actividades de cada ion, y regresan a la distribución hasta que no haya diferencia entre los resultados de cada iteración. Dan como resultado las actividades de cada ion en solución y los índices de saturación en frente de la lista de minerales que se puedan formar con los elementos presentes en la solución.

Para los efectos de la concentración, calculan paso a paso el incremento de concentración de cada ion, luego hacen el cálculo de la repartición iónica y de las actividades de cada especie de ion, si se logra una saturación quitan la cantidad de iones necesarios al sistema para que no rebase la saturación.

II-5 Cinemática de reacciones.

Se sabe muy poco sobre la cinemática de reacciones de precipitaciones y disoluciones de las sales porque generalmente son muy rápidas. Se sospecha que las velocidades tienen una relación estrecha con la desviación de la salmuera al equilibrio. Los marcos teóricos existen para un cristal de sal que se disuelve en agua destilada a pesar de que los autores no concuerdan sobre las teorías que describen la naturaleza de las primeras capas del agua contra el cristal. Es hasta ahora imposible prever las velocidades relativas de disolución de dos sales en la misma agua destilada. Sin

embargo, (Sigg et al, 1992)⁶ se sabe que las velocidades del proceso que da la saturación influye mucho sobre el tamaño y la forma de los cristales (figura N°3) y se logra en el caso de la calcita la modelización de los efectos de la nucleación.

II.6 La energía necesitada para evaporar las salmueras.

Evaporar el agua, con el propósito de concentrar salmueras gasta mucha energía. Hay una relación entre el contenido de sales disueltas en el agua y la energía que se debe gastar. De hecho, los altos contenidos en sales dificultan la vaporización del agua. Por ejemplo, Se observó en Francia (Ballivian O., Risacher F., 1976)⁷ que los niveles de agua en los tanques de evaporación de salmueras marinas bajan de un 60% de la evaporación en agua dulce. Durante un experimento en tanques, se observó (Liot C., 1992)⁸ que una salmuera enseñaba un déficit de 70% de evaporación en frente a la de un tanque de agua dulce antes de la formación de una costra de sal a la superficie del agua. Se sabe que la actividad del agua baja mucho con la fuerza iónica de las soluciones. Por ejemplo una reducción de volumen de 98.8% de una salmuera marina tiene como efecto de rebajar la actividad iónica del agua hasta 0.44 (Guedari, 1980)⁹. Eso quiere decir que se necesita un aire con menos de 44% de humedad para secar la salmuera. La velocidad de evaporación es proporcional a la diferencia entre la actividad del agua y la humedad de la atmósfera al momento. El flujo puede llegar a invertirse si la humedad atmosférica supera la actividad del agua dentro la salmuera. Un examen rápido de las humedades medianas en México enseña que prevalece a la escala anual humedades superiores a 50%, y grandes variaciones diarias son posibles.

II-7. Conclusión- La noción de secuencia Geoquímica.

En el transcurso de la concentración de una agua cargada con varios elementos disueltos se producen varias sales, que empiezan a precipitar cuando el producto

6. Sigg, L., Stumm, W., Behra, P., 1992, *Chimie des milieux aquatiques*, Masson, Paris, 391 p.

7. Ballivian, O., Risacher, F., 1976. *Los salares del altiplano boliviano*. Orstom, Paris, 230 p.

8. Liot, C., 1991, "Etude des contraintes de production de salines continentales dans la reserve de la biosphere de mapimi (Nord Mexique)", *Memoire de fin d'étude ISTOM*, Paris, 71p +an.

9. Gueddari, M., 1980, "Geochemie des sels et des saumures du chott El Jerid (Sud Tunisie)". These de Doctorat de 3^e Cycle de l'Univ. de Toulouse, Toulouse, 120 p.

iónico de sus actividades alcanza la constante de equilibrio de la reacción de precipitación. Generalmente, durante la concentración de salmueras, una vez que se ha empezado a precipitar un mineral, la solución queda saturada en frente de este mineral hasta los estados últimos de la concentración. La secuencia geoquímica se define pues como el orden de precipitación de los minerales y caracteriza una familia de salmueras con rasgos comunes.

La combinación de los ecuaciones de precipitaciones delimitan la selectividad de las salmueras (tabla 3) es decir la mezcla de sales que pueden existir en el producto final de la concentración. Por ejemplo, una solución que está precipitando thermonatrita excluye que tenga una alta actividad en Ca^{2+} , entonces, a pesar de estar saturada en calcita, no va a precipitar mucho de este mineral. Si está saturada en calcita a su vez su contenido en sulfato tiene que ser muy grande en frente al de carbonatos para que rebase la condición para precipitar yeso. Sin embargo, no necesita tanto sulfato para empezar a precipitar mirabilita (siendo saturada la solución en thermonatrita).

Las saturaciones en calcita y yeso constituyen una barrera geoquímica muy eficiente y explica que es muy difícil que domine el ion Ca^{2+} en salmueras carbonatadas y sulfatadas. A lo contrario, la saturación de Cloruro de sodio, puede existir aunque, en concentraciones menores los iones para saturar la solución en carbonatos de sodio y sulfatos de sodio.

III- Las fuentes de sal en México.

Las fuentes de sales comestibles, en México son cuatro y dependen de procesos geológicos.

III-1.1 La sal marina

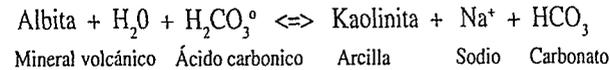
La principal fuente de sal son los océanos actuales, dan una secuencia geoquímica donde el cloruro de sodio domina (figura N°3).

III-1.2 La sal de la hidrólisis.

Dentro de las tierras, en el eje neo-volcánico existen fuentes donde dominan los

carbonatos de sodio. Se trata esencialmente de cuencas cerradas donde se acumulan los productos de la hidrólisis de rocas volcánicas relativamente ácidas, tobas y andesitas.

La hidrólisis se puede describir así en el caso de un mineral común en rocas volcánicas ácidas.



En las cuencas cerradas el movimiento de agua en el paisaje hace que se acumulen los iones carbonatos y sodio en los acuíferos y suelos de las partes bajas

III.1.3 La sal de los mares antiguos.

Dentro de las tierras en la meseta central, en los sedimentos marinos del fin del cretáceo y del inicio del terciario, se nota la desaparición de un mar por la orogénesis. Este mar dejó sedimentos cargados de cloruro de sodio y yeso. En cuencas cerradas, el movimiento del agua lleva las sales en el punto bajo del paisaje donde se acumulan en los acuíferos y en los suelos.

III.1.4 La sal termal.

Subiendo por efecto de su calentamiento desde capas profundas, las aguas termales pueden tener una alta carga de elementos disueltos susceptibles de precipitarse como sales. El origen de las altas cargas se deben, a la fuerte presión en dióxido de carbono y a las altas temperaturas que facilitan la hidrólisis. A veces se le atribuye también a la presencia de sedimentos marinos en profundidad.

IV- Los diferentes yacimientos de sal de consumo humano en México.

Los yacimientos de sal de consumo son de cuatro tipos principales, existen las salmueras, (agua de mar, agua de acuíferos continentales, agua termal), los suelos salinos de lagunas (sean lagunas costeras, o continentales).

IV-1 Las salmueras.

III-1.1 Evaporación de agua de mar

Los océanos contienen las mas grandes reservas potenciales de sal, con concentraciones,¹⁰ de 0.550 mol.kg⁻¹ de iones cloruros y 0.475 mol.kg⁻¹ de sodio que no varían mucho de un lugar a otro (excepto en mares cerrados). Dada la importancia de las costas de México, es normal que el yacimiento marino sea el más aprovechado en el país. Sin embargo, la reducción de volumen que se debe aplicar para obtener la sal es bastante importante ya que se debe evaporar 92% del agua para empezar a precipitar la sal de cloruro de sodio como indica la tabla N°4.

Una rápida aproximación sin tener en cuenta la bajada del coeficiente de actividad de los iones daría como factor de concentración necesitada para saturar la salmuera en thenardita: $[\text{Na}^+]^2 \cdot \text{fc}^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \cdot \text{fc} = 10^{-0.288}$ es decir $[0.475]^2 \cdot \text{fc}^3 \cdot [0.029] = 10^{-0.288}$, entonces : $\text{fc} = \sqrt[3]{(10^{-0.288} / (0.475 \times 0.475 \times 0.029))}$, $\text{fc} = 4.29$ o un volumen restante de 23.3% lo que es bien distinto de los 6.92 % calculados por el programa pero que se explica por la precipitación de yeso.

Si se hace la misma aproximación para el cloruro de sodio: $[\text{Na}^+] \cdot \text{fc} \cdot [\text{Cl}^-] \cdot \text{fc} = 10^{1.57}$ es decir $[0.475] \cdot \text{fc}^2 \cdot [0.029] = 10^{-0.288}$, entonces: $\text{fc} = \sqrt{(10^{1.57} / (0.475 \times 0.55))}$, $\text{fc} = 5.22$ o un volumen restante de 19.1% lo que sobrestima mucho la saturación.

Estos cálculos sencillos ilustran el efecto de las interacciones iónicas que es fuerte ya que si se toman en cuenta las interacciones se necesita una concentración 3 veces mas fuerte para que precipite el mineral.

La secuencia indica que se debe concentrar el agua hasta que quede un porcentaje de 7% dentro de un estanque distinto si se quiere apartar el yeso del cloruro de sodio, así se precipita 0.12 moles.kg⁻¹ de sulfatos afuera del precipitado final (7% del sulfato total). Si se desea una sal pura se debe operar un lavado con soluciones saturadas en cloruro de sodio como se hace en las salinas de Guerrero Negro¹¹.

10. Garrels, R. M. et Thompson, 1962, A chemical model for the sea water at 25°C and one atmosphere total pressure.

11. Aguilar, F.L., Soto Mora, C. 1993, Las salinas de Guerrero Negro en Baja California sur, México, *Revista de geografía*, vol V, N° 6, agosto 1993, Instituto de Geografía, UNAM, México. pp 54-63.

III-2.1 Agua de acuíferos.

Existen varios lugares donde las aguas subterráneas tienen un alto contenido en sales, eso se debe a varios efectos. El efecto esencial es que las rocas de la cuenca tienen un alto contenido en cloruros y sodio o están en condición de tener una hidrólisis de rocas volcánicas fuerte. Si domina el cloruro de sodio, nos encontramos en el caso del agua de mar, excepto que las concentraciones pueden ser bastante más elevadas. Por ejemplo, en Carrillo, Chihuahua, se bombea (Brouste L., 1992)¹² una agua que tiene los elementos que figuran en la tabla N°5.

El cálculo por el programa Wateq F. de las actividades da: $[Na^+] = 6.250$, $[Cl^-] = 4.122$. El producto de los dos actividades es de 25.76 es decir inferior a la constante de equilibrio ($10^{1.57}$). La salmuera no está saturada en cloruro de sodio. Si se calcula aproximadamente el factor de concentración necesario para lograr la saturación como lo hicimos en el capítulo III.1.1.:

$[Na^+ \cdot fc] \cdot [Cl^- \cdot fc] = 10^{1.57}$ es decir $[6.25] \cdot fc^2 \cdot [4.122] = 10^{1.57}$, entonces: $fc = \sqrt{10^{1.57} / (6.25 \times 4.122)}$, $fc = 1.22$, que multiplicamos por tres como en III.1.o.. Da $Fc = 2.44$ es decir un volumen restante de 41% cuando empieza la saturación. De hecho de manera experimental (Liot, C., 1992) se observa la precipitación con un volumen restante de 50% sobre el fondo del tanque, pero sospechando que la saturación se produce más temprano. En cuanto al yeso, el programa Wateq F. calcula las actividades siguientes $[Ca^{2+}] = 0.005$, $[SO_4^{2-}] = 0.008$, el producto es de 0.00004, superior entonces a la constante de precipitación del yeso (0.000026) la solución está saturada en yeso. En cuanto a la ternadita, el producto $[Na^+]^2 \cdot [SO_4^{2-}]$ está igual a 0.31, es decir inferior a la constante de reacción de disolución que es de ($10^{-0.288} = 0.51$). En conclusión, se puede prever la secuencia siguiente, Yeso (1), Halite (1.22).

III-3.1 Aguas termales.

Existen aguas termales en Hierve el Agua, Oaxaca (Hewitt et al, 1987)¹³, de las que sospechan haber sido explotadas como yacimiento de sales, para explicar un complejo de sistemas de canales. Se indican las concentraciones que figuran en la tabla 6.

12. Brouste, L., 1993, "Etude Géochimique et isotopique des aquifères de la réserve de la biosphère de Mapimí, Chihuahua", Mémoire de DEA de l'Univ. de Paris XI, Paris, 145 p.

13. Hewitt, W.P., Winter, M.C., Peterson, D.A., 1987, "Salt Production at Hierve el Agua, Oaxaca", *Amer. Antiquity*, 52(4), pp 799-816.

Se observa que las concentraciones son muy bajas en comparación del agua de mar, por ejemplo el contenido en sodio es 6.7 veces menos importante, y el de cloruro es 8.6 veces menos importante. Una estimación rápida, enseña que se debe evaporar con un factor de concentración de 95 para lograr la precipitación de Halita

III-2 Los suelos salinos.

La mayoría de los suelos salinos que sirven de yacimiento de sales provienen de la subida por evaporación de aguas de acuífero. Una capa freática de poca profundidad, sube por capilaridad en los primeros horizontes del suelo. La fuente principal es el acuífero, que debe tener algo de salinidad sin que sea necesariamente muy fuerte. La ventaja es que las sales se concentran por efectos naturales y que se recoge un producto bastante concentrado. La desventaja es que la explotación se hace generalmente de manera temporal, por la necesidad de esperar que el suelo se seque y que la evaporación sea suficiente. Cabe decir que se trata generalmente de suelos planos de playa, puntos bajos del paisaje y la proximidad del nivel freático, o las aguas superficiales hacen que en temporada de lluvia resulten frecuentemente inundados estos lugares. De la dinámica del nivel acuífero van a depender las cantidades de sal que se puedan recoger en cada sitio el mismo año. De hecho, si no está mantenido el nivel por aportes constantes, a medida que se realiza la evaporación el nivel baja y la cantidad de sales en cada cosecha es cada vez menor. El ideal pues es de tener, por alguna razón, el nivel mantenido cerca de la superficie. Si el trabajo de concentración es menor, ya que se efectúa por la primera vez de manera natural, lo difícil de este tipo de yacimiento es depurar la sal de la tierra de superficie. Se hace filtrando con agua, las tierras cosechadas. Se obtiene una salmuera con una alta carga de sales, limpia de tierra, para que se pueda concentrar otra vez por evaporación solar o por calentamiento.

A la orilla del océano, en terrenos permeables, el agua de mar tiende a invadir el suelo, a profundidades que dependen de los aportes de agua dulce río arriba. Si estos aportes son pocos o temporales se salinizan las aguas de la capa freática superficial. Este fenómeno es ayudado por bombeos, niveles topográficos muy cerca del mar, y sedimentos marinos dejados por antiguos niveles marinos. La eva-

poración sobre estos suelos produce costras de sal de origen marino y la secuencia geoquímica es parecida. Estos lugares constituyen un yacimiento de tipo laguna costeras como en Coyohuacan.

En las lagunas continentales dentro el eje neo-volcánico, como en Sayula o en Texcoco, se trata de acuíferos salados donde predominan los carbonatos de sodio que por evaporación acumulan sales en superficie. Sin embargo, se producen varios fenómenos que pueden influir sobre la calidad de la sal que se recolecta a la superficie del suelo. Por ejemplo, en los suelos de la laguna de Texcoco existe una clasificación de los tequesquites¹⁴ que presentan diferencias de contenidos químicos. los datos químicos se presentan en la tabla 7. El proceso siguiente es utilizado (por Bolivian y Risacher, 1976)¹⁵ para explicar diferencias de contenidos en suelo. Si el agua se concentra a medida que sube por capilaridad, en el perfil del suelo se van acumulando las sales por grado de solubilidad de abajo (solubilidades bajas) hasta arriba (solubilidades altas). Es decir que la secuencia geoquímica en lugar de encontrarse distribuida en el tiempo, es distribuida en el perfil del suelo. En el caso de Texcoco podemos suponer la secuencia geoquímica siguiente, Sulfato de sodio, Carbonato de sodio, Cloruro de sodio. El polvillo puede provenir de los primeros pasos de la secuencia, o es la superficie de un suelo donde la solución empieza a concentrarse, o se trata de capas más profundas saladas debidas a una evaporación pasada que han sido expuestas a la superficie por erosión. Eso puede explicar los altos contenidos en Sulfato de sodio, y la importancia de los insolubles. Para el equilibrio entre carbonatos y cloruros, dentro de a otras tres especies de tequesquites varias explicaciones pueden ser dadas, primero se puede suponer lo mismo que anteriormente para el Sulfato de sodio es decir estados distintos de la secuencia geoquímica.

Otra explicación sería, la variación de la solubilidad del mineral carbonatado que precipite en función de la temperatura. En el capítulo II.1, se habló de la variación de la solubilidad de los carbonatos de sodio y del cloruro de sodio con la temperatura (figura N°2). Esto se debe a las condiciones de existencia del natron, del trona y de la thermonatrita según la temperatura y la presión de CO₂ (figura N°4).

14. Lazano, G.R., 1946, *Estudio tecnológico de la industria de la sal en México*, UNAM, Instituto de Geología, México.

15. Op. cit.

Es fácil suponer que según la temporada del año, la temperatura y la presión de CO₂, varían a la superficie del suelo de manera suficiente para cruzar los límites minerales entre natron y trona, produciendo cambios en las saturaciones y afectando los porcentajes de carbonatos en frente a los del cloruro.

VI Conclusiones.

Las leyes naturales que condicionan la química de las soluciones constituyen un aspecto importante para el estudio de las posibilidades tecnológicas que se pueden emplear para la producción de sal actual o pasada. Las interacciones entre el ambiente y las técnicas de producción son múltiples. Si es evaporación solar, las condiciones atmosféricas afectan de manera directa la eficiencia de la reducción de volumen de la salmuera en función de la actividad del agua. Varios minerales aparecen en el transcurso de la concentración, y definen la secuencia geoquímica. Para obtener mayor pureza, las técnicas juegan con esta secuencia que es preciso conocer.

	Sodio (Na)	Potasio (K)	Calcio (Ca)	Magnesio (Mg)
Cloruros (Cl)	La "Sal" (halita)	Sylvita	Antartocita	Chloromagnesita, Bischofita
Sulfatos (SO ₄)	Thernadita, Mirabilita	Arcanite	Yeso, Anhidrita	Kisserita, Hexahidrita, Epsomita
Carbonatos y Bicarbonatos (CO ₃) (HCO ₃)	Natron Thermonatrita Trona, Nahcolita	K ₂ CO ₃	Calcita, Aragonita	Magnesita, Nesquehonita

Tabla 1 : Sales no compuestos de los aniones y cationes los mas frecuente en las aguas naturales. (En negritas, los sales comunes en la naturaleza, en encuadrados útiles para alimentación).

REACCIÓN DE DISOLUCIÓN O PRECIPITACIÓN	ΔG Reactivos kJ.mole	ΔG Productos kJ.mole-1	ΔG Reacción kJ.mole-1	logKo - ΔG 5.7066	logKo Fuentes Biblio.
NaCl \Leftrightarrow Na ⁺ + Cl ⁻	-384.3	-393.3	-9.0	1.58	1.57
Thermonatrita \Leftrightarrow 2Na ⁺ + CO ₃ ²⁻ + H ₂ O	-1286.3	-1289.2	-2.9	0.51	0.482
Natron \Leftrightarrow 2Na ⁺ + CO ₃ ²⁻ + 10H ₂ O	-3430.5	-3423.8	6.7	-1.17	-0.825
Thenardita \Leftrightarrow 2Na ⁺ + SO ₄ ²⁻	-1271.1	-1268.7	2.4	-0.42	-0.288
Mirabilita \Leftrightarrow 2Na ⁺ + SO ₄ ²⁻ + 10H ₂ O	-3649.8	-3640.5	9.3	-1.63	-1.228
Yeso \Leftrightarrow Ca ²⁺ + SO ₄ ²⁻ + 2H ₂ O	-1797.2	1772.5	24.7	-4.33	-4.58
Calcita \Leftrightarrow Ca ²⁺ + CO ₃ ²⁻	-1128.8	-1081.4	47.7	-8.36	-8.406

Tabla 2: Reacción de disolución o precipitación de algunas sales, con los cálculos de energía libre de Gibbs. Para los reactivos (sales), los productos (iones) y la reacción (Dean John A., 1985). Los valores del log de la constante al equilibrio calculada se comparan con las fuentes Bibliográficas (Harvie et Al, 1984).

	NaCl	Thermo.	Natron	Therndadita	Mirabilita	Yeso	Calcita
NaCl	xxxxxxx	Cl=21*√CO3	Cl=96*√CO3	Cl=52*√SO4	Cl=152*√SO4	libre	libre
Thermo.	Cl=21*√CO3	xxxxxxx		CO3=5.9*SO4	CO3=51*SO4	libre	Na=27800*√Ca
Natron	Cl=96*√CO3		xxxxxxx	CO3=0.29*SO4	CO3=2.5*SO4	libre	Na=6173*√Ca
Therndadita	Cl=52*√SO4	CO3=5.9*SO4	CO3=0.29*SO4	xxxxxxx		Na=140*√SO4	libre
Mirabilita	Cl=152*√SO4	CO3=51*SO4	CO3=2.5*SO4		xxxxxxx	Na=47*√Ca	libre
Yeso	libre	libre	libre	Na=140*√Ca	Na=47*√Ca	xxxxxxx	CO3=0.0001*SO4
Calcita	libre	Na=27800*√Ca	Na=6173*√Ca	libre	libre	CO3=0.0001*SO4	xxxxxxx

Tabla 3: Condiciones sobre las actividades para la saturación en dos minerales. Por ejemplo la saturación simultánea en natron y calcita define la condición $[Na^+] = 27800 \cdot \sqrt{[Ca^{2+}]}$

Factor de concentración (fc) (Volumen inicial sobre volumen)	Volumen restante de agua (porcentaje del volumen inicial)	Cristal precipitado (secuencia geoquímica)	Numero de moles final fc=85	Peso % con fc=85
2.7	37.0%	momtmorillomita . Mg	2.5.10 ³	0.001
2.75	36.4%	Yeso	10.3	6.14
14.1	7.09%	Halita	442	88.74
14.45	6.92%	Thenardita	7.3	3.59
33.88	2.95%	Sylvita	5.9	1.53
85	1.17%	Kaínita	0	0

Tabla 4: Secuencia de evaporación del agua de mar (Gueddari, 1980).

	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SiO ₂
Mol.l ⁻¹	0.0055	0.018	3.304	0.0004	0.0101	5.250	0.0028	0.00008

Tabla 5: Análisis del agua de acuífero de las salinas de Carrillo, Chihuahua. (Brouste L., 1993).

	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SiO ₂
mMol.l ⁻¹	6.11	1.76	70.0	5.39	0.6	64.31	27.11	0.00008

Tabla 6: Análisis del agua de Hierve el Agua, Oaxaca (Hewwit et al, 1987).

moles.100g-1	Insoluble	Na ⁺	K ⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	CO ₃ ²⁻	Total
Espumilla	4.4%	1.501 57.7%	0.00512 0.19%	0.01778 0.68 %	0.293 11.21%	0.7969 30.5%	2.613 100%
Cascarrilla	22.35%	0.491 34.8%	0.0556 3.94%	0.05572 3.95%	0.6054 42.9%	0.2020 14.3%	1.410 100%
Confitillo	43.8%	0.887 56.4%	0.00476 0.30%	0.01261 0.80%	0.2309 14.6%	0.4357 27.73	1.571 100%
Polvillo	72.14%	0.208 53.6%	0.00686 1.77%	(0.0858) (22.1%)	0.0450 11.6%	0.0420 10.8%	100%

Tabla 7: Calidad química de los tequesquites de la laguna de Texcoco (in LOZANO G.R.,1946) modificados.

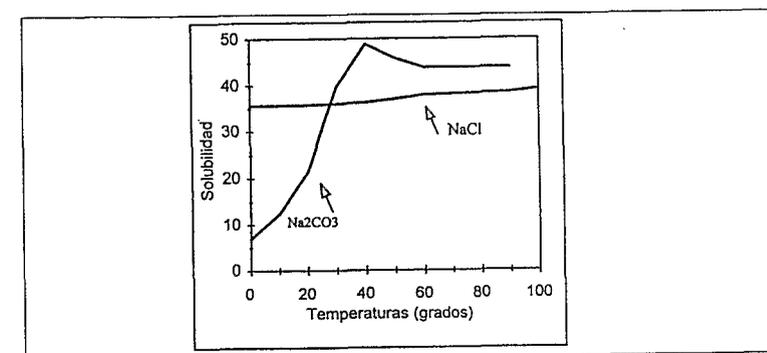


Figura 1: Solubilidad (en % del agua) del cloruro de sodio y del carbonato de sodio a varias temperaturas (Dean J.A., 1990).

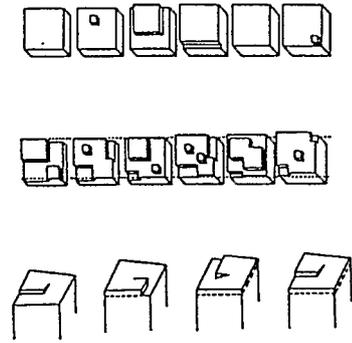


Figura 2: Crecimiento de cristales según el grado de saturación de la salmuera (Sigg et Al, 1992). Arriba saturación débil, medio saturación alta, Abajo saturación mediano.

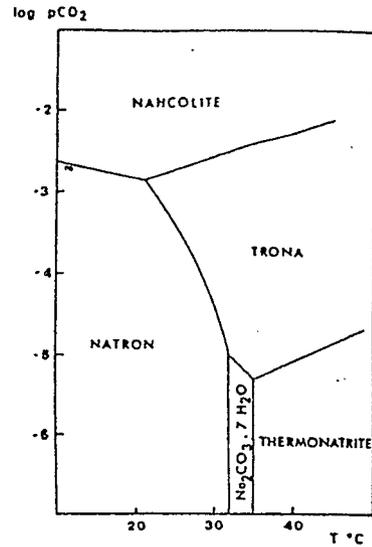


Figura 4: Diagrama de estabilidad de minerales de carbonato de sodio. (Eugster, 1966).

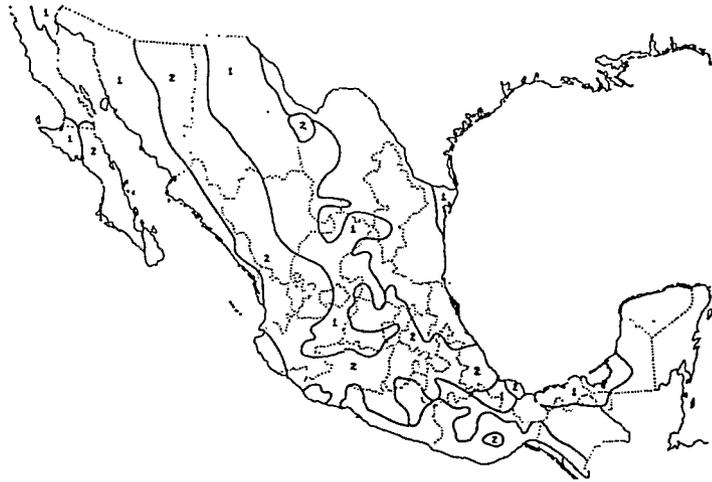


Figura 3: Provincias geológicas de México con fuentes de sales, 1) sal marina terciario, 2) sal de la hidrólisis de material volcánico.

LIC. FERNANDO MORENO PEÑA
RECTOR DE LA UNIVERSIDAD DE COLIMA

LIC. RAFAEL TOVAR Y DE TERESA
PRESIDENTE DEL CONSEJO NACIONAL PARA LA
CULTURA Y LAS ARTES

JUAN CARLOS REYES G.
COORDINADOR

LIC. JUAN DIEGO SUÁREZ DÁVILA
COORDINADOR GENERAL DE EXTENSIÓN
UNIVERSITARIA

MTRO. JOSÉ ITURRIAGA DE LA FUENTE
DIRECTOR GENERAL DE CULTURAS POPULARES

LA SAL EN MÉXICO

PROYECTOS ESPECIALES DE RECTORÍA.
COORDINACIÓN GENERAL DEL PRIMER COLOQUIO NACIONAL SOBRE LA SAL EN MÉXICO Y
DE LA EDICIÓN DE ESTA MEMORIA/LIC. LUIS IGNACIO VILLAGARCÍA-JUAN CARLOS REYES G.



UNIVERSIDAD DE COLIMA



Consejo Nacional
para la
Cultura y las Artes

DIRECCIÓN GENERAL DE CULTURAS POPULARES