

## LE CADRE GÉOCHIMIQUE DES BASSINS À ÉVAPORITES DES ANDES BOLIVIENNES

François RISACHER

Géologue O.R.S.T.O.M., Cajón Postal 8714, La Paz, Bolivie

*Le cadre général des bassins évaporitiques de l'Altiplano bolivien (salars) est décrit, tout d'abord en relation avec leur histoire Quaternaire récente, ensuite en fonction du chimisme des eaux de sources et des rivières qui se concentrent dans ces bassins.*

*Les eaux douces du Nord de l'Altiplano, en terrains sédimentaires, se concentrent normalement en fonction de leurs compositions chimiques propres. Elles produisent des saumures chloro-sulfatés sodiques. Les eaux douces du Sud de l'Altiplano, en terrains volcaniques acides, devraient donner en se concentrant à partir de leurs compositions initiales, des saumures carbonatées sodiques, ce qui n'est qu'exceptionnellement le cas. On obtient le plus souvent des saumures chloro-sulfatées sodiques. L'hypothèse de l'interaction eaux-sédiments est envisagée. Les néoformations argileuses à partir de matériel amorphe, abondant dans ces zones volcaniques, peuvent modifier l'évolution normale de ces eaux, de même que la redissolution du gypse, fréquent dans ces salars. Comme au début de leur histoire lacustre, ces bassins contenaient peu de sédiments, il est possible que le chimisme des salars du Sud de l'Altiplano ait changé au cours du Quaternaire.*

### RESUMEN

*El cuadro general de las cuencas evaporíticas del Altiplano boliviano está descrito primero de acuerdo con su historia Cuaternario reciente, después en relación con el quimismo de los manantiales y ríos que se concentran en esas cuencas.*

*Las aguas dulces del Norte del Altiplano, en zonas sedimentarias, se concentran normalmente de acuerdo con sus propias composiciones químicas. En esas aguas producen salmueras chloro-sulfatadas sodicas. Las aguas dulces del Sur del Altiplano, en zonas volcanicas acidas, deberian dar, concentrandose a partir de sus composiciones iniciales, salmueras carbonatadas sodicas, lo que se produce excepcionalmente. Generalmente, se obtienen salmueras chloro-sulfatadas sodicas. Se puede considerar la hipotesis de una interacción: agua-sedimentos. Las neoformaciones arcillosas, a partir de material amorfo, abundante en esas zonas volcanicas, puede modificar la evolución normal de esas aguas, así como la redisolución del yeso frecuente en esos salares. Tomando en cuenta que al principio de su historia lacustre esas cuencas contenian solo pocos sedimentos, es posible que el quimismo de los salares del Sur haya cambiado en el curso del Cuaternario.*

### THE GEOCHEMICAL FRAME OF EVAPORITIC BASINS IN THE BOLIVIAN ANDES

#### SUMMARY

*The general frame of Bolivian Altiplano evaporitic basins (salars) is described, first in relation to their late quaternary history, then as a function of the chemism of spring and river waters which are concentrated in these basins.*

*The fresh waters, in the sedimentary soils of the Northern Altiplano, are normally concentrated according to their proper chemical compositions. They produce sodic chloro-sulphated brines. In Southern Altiplano, the fresh waters in acid volcanic soils would logically produce, when concentrating from their initial compositions, sodic*

*carbonate brines, but it rarely happens. Sodid chloro-sulphated brines are most of the time obtained. The hypothesis of interaction between waters and sediments is considered. The argillaceous formations originating from amorphous material can modify the normal evolution of these waters, as well as gypsum redissolution which is quite frequent in these salars. As, in their early lacustrine history, these basins contained few sediments, the chemism of Southern Altiplano salars may have varied during Quaternary era.*

## ГЕОХИМИЧЕСКИЕ РАМКИ ЭВАПОРИТОВЫХ БАССЕЙНОВ В БОЛИВИЙСКИХ АНДАХ

### РЕЗЮМЕ

Описываются общие рамки эвапоритовых бассейнов боливийского Альтиплано (салары), сначала в связи с недавней четвертичной историей последних, затем соответственно с химизмом ключевых и речных вод, концентрирующихся в этих бассейнах.

Пресные воды северной части Альтиплано, в осадочных грунтах, нормально концентрируются в соответствии с свойственным каждой из них химическим составом. Они производят содовые хлоро-сульфатные рассолы. Пресные воды южной части Альтиплано, в вулканических кислых грунтах, должны бы были образовывать, концентрируя их начальный состав, содовые карбонатные рассолы, наличие которых в действительности оказывается исключением. Чаще всего, встречаются содовые хлоро-сульфатные рассолы. Рассматривается предположение о взаимодействии вод и отложений. Глинистые формации, происходящие от обильного в этих вулканических зонах аморфного материала, могут изменить нормальное развитие этих вод, а также вторичное растворение гипса, часто встречающееся в этих саларах. Поскольку в начале их озёрной истории, бассейны эти содержали мало отложений, возможно что химизм саларов южного Альтиплано изменился в течение четвертичного периода.

### CADRE GÉNÉRAL

Les formations évaporitiques récentes et actuelles (salars) sont concentrées sur l'Altiplano, grand bassin endoréique plio-quatenaire d'altitude élevée (3 700 à 4 500 m) compris entre les Cordillères occidentale et orientale des Andes (fig. 1).

L'altitude passe de 3 500 m au fond du lac Titicaca (plan d'eau à 3 810 m) à 3 650 m dans la zone d'Uyuni et de Coipasa et remonte à 4 600 m à l'extrême Sud. La géologie est celle d'un vaste bassin sédimentaire continental affecté d'un intense volcanisme récent. Au Nord des zones d'épandage, des terrasses et des glaciers, s'appuient sur des anticlinaux d'axe Nord-Sud de formations sédimentaires (grès, souvent gypsifères, quartzites, conglomérats à éléments volcaniques) et volcano-sédimentaires interstratifiées (cinérites). Le Sud est très fortement marqué par le volcanisme. Les laves sont de compositions acides (andésites-dacites-rhyodacites), (FERNANDEZ *et al.*, 1973 ; THORPE *et al.*, 1976). De vastes coulées ignimbritiques recouvrent souvent tout un versant. Le soufre est abondant dans ces volcans et est souvent exploité. Les reliefs qui relient les deux cordillères en une chaîne montagneuse unique, créent une quantité de petits bassins intravolcaniques, complètement indépendants du reste de l'Altiplano.

Le climat est marqué par une saison humide et relativement chaude en été (novembre à avril) et par une saison sèche et froide en hiver (mars à octobre). Nous ne disposons pas de données météorologiques précises, mais nous pouvons faire quelques estimations à partir des valeurs connues de la région de La Paz, au Nord et de la Puna argentine, au Sud. Les précipitations varient de 600 mm/an au Nord (17° parallèle) à 100 mm au Sud (22° parallèle). Les températures minimales hivernales passent de -10 °C au Nord à -25 °C au Sud. L'évaporation annuelle peut être estimée, pour tout le bassin à 2 m/an.

Au Nord les précipitations relativement abondantes (600 mm/an) suffisent à alimenter les rivières et les lacs (Titicaca, Poopó). Dans les zones méridionales de nombreuses sources très douces alimentent les bassins intravolcaniques. Leur débit élevé, les faibles précipitations (100 mm/an) font plutôt penser à des nappes anciennes qui se déchargent (tout en étant partiellement réalimentées chaque année par les précipitations). Signalons également la présence, dans tout l'Altiplano de nombreuses sources thermales. Leur chimisme est en général voisin de celui des eaux douces superficielles.

Jusqu'à présent très peu d'études ont été réalisées sur ces salars. AHLFELD (1956, 1958, 1960) décrit quelques salars carbonatés sodiques, ainsi que la géologie générale de la zone.



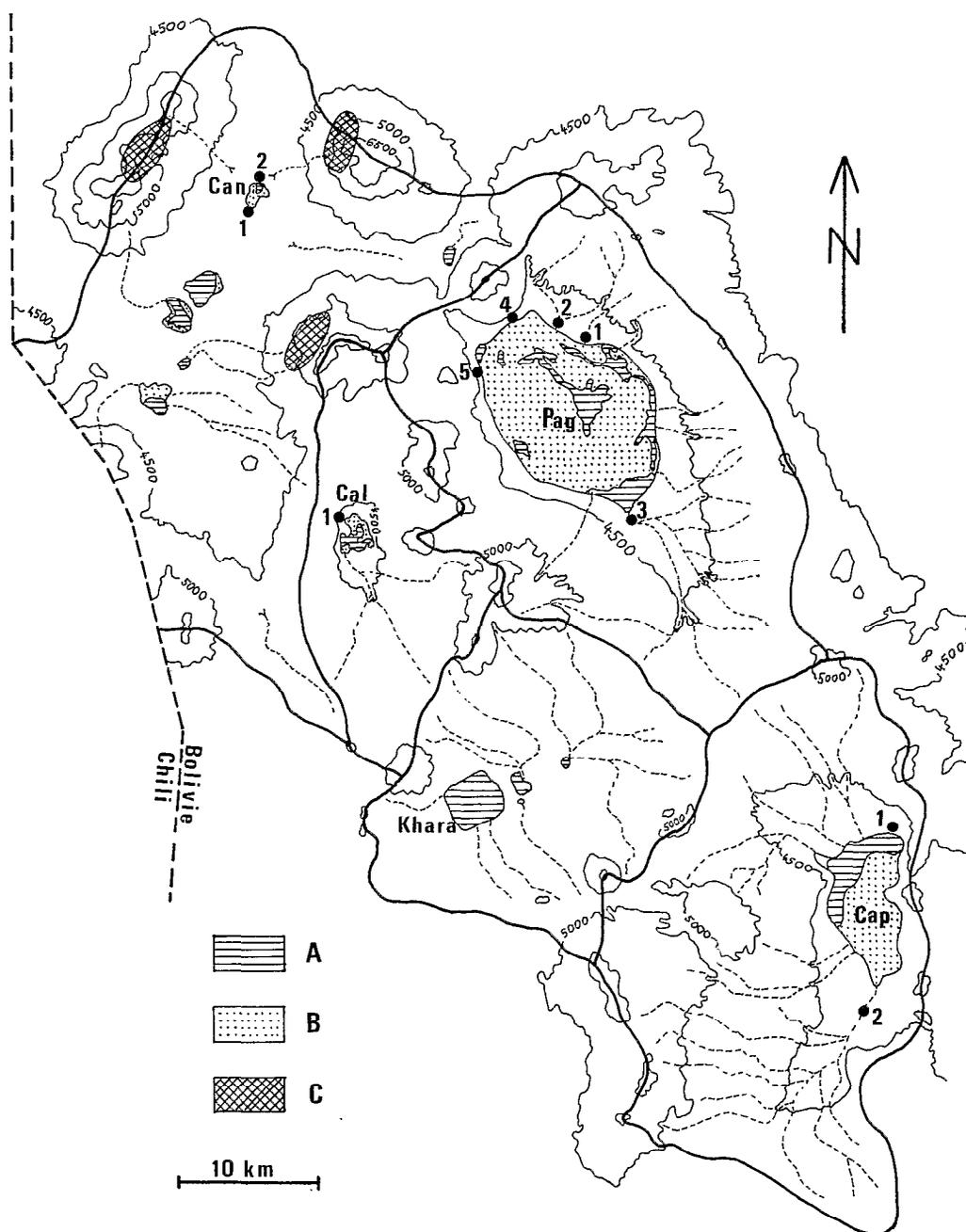


Fig. 2. — Cadre général et faciès de quelques salars du Sud Lipez. PAG = Pastos Grandes : Na - (Ca) - Cl - (SO<sub>4</sub>). CAP = Capina : Na - (Ca) - Cl - (SO<sub>4</sub>). CAN = Cañapa : Na - SO<sub>4</sub> - Cl. CAL = Cachi Laguna : Na - CO<sub>3</sub> - Cl ; Laguna Khara : Na - CO<sub>3</sub> - Cl. A = Zones en eau ; B = zones sèches inondables en saison des pluies ; C = zones d'accumulation de soufre. Les numéros en bordures des salars correspondent aux sources dont l'analyse est donnée dans le tableau 1.

TABLEAU I

*Analyses de quelques eaux douces de l'Altiplano bolivien*

Salars	pH	Alcal.	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	B	SiO <sub>2</sub>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Ca <sup>++</sup>	Mg <sup>++</sup>
JAK 1.....	7.80	2.4	1.41	1.83	0.0	0.749	4.04	0.248	0,01	1.66	0.152
PAG 1.....	7.12	0.88	0.158	0.0573	0.030	0.770	0.287	0.042	0	0.224	0.132
PAG 2.....	8.51	0.92	0.293	0.099	0.040	0.486	0.709	0.065	0.015	0.170	0.115
PAG 3.....	8.00	0.61	0.110	0.125	0.029	0.486	0.287	0.042	0	0.170	0.121
PAG 4.....	7.82	0.61	1.67	0.075	0.030	0.319	2.03	0.11	0.075	0.0823	0.066
PAG 5.....	6.55	1.73	15.8	0.760	0.18	1.52	13.8	1.09	0.75	0.509	0.365
CAP 1.....	7.88	0.54	0.056	0.0552	0.052	0.631	0.183	0.076	0.015	0.110	0.081
CAP 2.....	8.28	2.05	0.75	0.215	0.12	0.937	1.61	0.266	0.029	0.459	0.267
CAN 1.....	7.18	1.39	6.42	0.940	0.09	1.14	4.61	0.412	0.145	1.08	0.675
CAN 2.....	6.50	1.70	7.63	1.30	0.10	1.05	6.30	0.522	0.188	1.50	0.741
CAL 1.....	7.53	2.08	0.104	0.120	0.030	1.60	1.67	0.286	0.043	0.157	0.111
COL 1.....	7.67	0.53	0.183	0.021	0.037	0.574	0.291	0.077	0	0.114	0.086
COL 2.....	7.53	0.775	0.237	0.117	0.046	0.493	0.761	0.072	0	0.102	0.074

en mM/kg (H<sub>2</sub>O) (Modalité)  
Alcalinité en meq (H<sup>+</sup>)/kg (H<sub>2</sub>O)

Localités : JAK : Jayu Khota.  
CAL : Cachi Laguna.

PAG : Pastos Grandes.  
COL : Collpa laguna.

CAP : Capiña.  
CAN : Cañapa.

## ESSAI D'INTERPRÉTATION DES FACIÈS GÉOCHIMIQUES

Nous allons tenter une première ébauche de corrélation entre le contexte géologique et la nature des sels qui se sont déposés ou qui se déposent actuellement. Nous nous baserons sur les travaux de GARRELS et MACKENZIE (1967) et de HARDIE et EUGSTER (1970) qui ont étudié l'évolution des eaux dans les bassins fermés. Nous allons surtout utiliser les méthodes décrites par ces deux derniers auteurs, en les appliquant aux premiers résultats obtenus sur les eaux de l'Altiplano.

Le tableau I donne les compositions chimiques des eaux douces entrant dans les salars étudiés. Le tableau II donne les compositions des saumures de ces mêmes salars. La figure 2 représente le contexte général des salars du Sud-Lipez que nous allons envisager (sauf Collpa-Laguna : fig. 1). La figure 3 est une représentation sur diagrammes triangulaires de la composition de toutes ces eaux.

*Dichotomie fondamentale créée par la précipitation de la calcite*

Le point fondamental de l'évolution du chimisme d'une eau qui se concentre par évaporation est la précipitation très précoce de la calcite. Si l'on néglige les oxydes de fer, et si l'on admet qu'aucune néogenèse argileuse n'intervient, c'est le premier minéral important qui précipite (nous verrons plus

loin le cas d'une précipitation calcite-argile). Son départ, au cours de la concentration est soumis à deux conditions :

- les ions calcium et carbonate quittent la solution dans le même rapport équimolaire ;
- le produit d'activité ionique  $aCa^{++} \cdot aCO_3^{=}$  doit rester constant dans la solution.

Pour maintenir ce produit constant au cours d'une concentration croissante de la solution,  $aCO_3^{=}$  doit décroître lorsque  $aCa^{++}$  augmente et inversement. On a donc deux trajets évolutifs divergents : l'un qui correspond à un enrichissement en  $Ca^{++}$  et un appauvrissement en  $CO_3^{=}$ , et l'autre qui rendra compte de l'évolution inverse. Le choix du trajet va dépendre du rapport initial entre les concentrations en calcium et en carbonate.

On doit tenir compte à la fois des carbonates ( $CO_3^{=}$ ) et des bicarbonates ( $HCO_3^{-}$ ) qui se transforment en carbonates au cours de la concentration. Les concentrations en carbonates doivent être toutes recalculées à la pression partielle  $PCO_2$  de l'atmosphère. En effet les eaux douces des sources ont des teneurs en  $CO_2$  très variables (presque toujours en excès par rapport au  $PCO_2$  atmosphérique). Cette teneur en  $CO_2$  contrôle la répartition carbonate-bicarbonate. Au contact avec l'atmosphère le  $CO_2$  quitte la solution ce qui a pour conséquence de déplacer l'équilibre  $CO_3^{=} - HCO_3^{-}$  dans le sens  $HCO_3^{-} \rightarrow CO_3^{=}$ . C'est cette nouvelle concentration



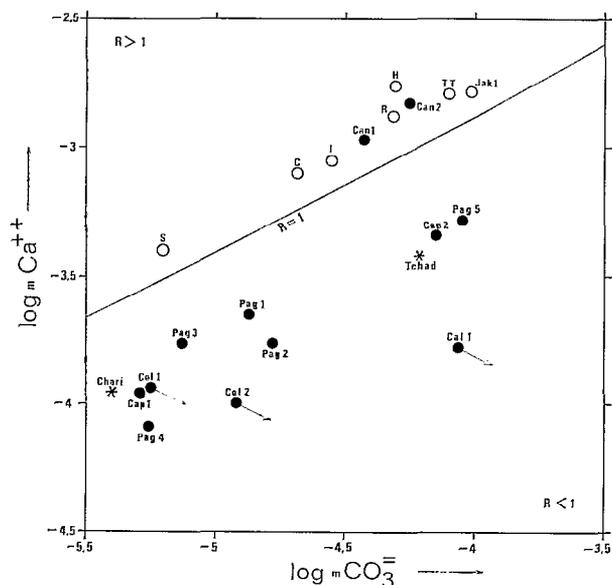


Fig. 4. — Concentrations en  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{CO}_3$  de quelques eaux douces de l'Altiplano (molalités). Les symboles pleins représentent des sources du Lipez (Altiplano Sud) : PAG = Pastos Grandes ; CAP = Capina ; CAN = Cañapa ; CAL = Cachi Laguna ; COL = Collpa Laguna. Les numéros renvoient à la figure 2 et au tableau I. Les symboles vides correspondent à des eaux douces du Nord de l'Altiplano. TT = Lac Titicaca ; tributaires du Lac Titicaca : S = Rio Suchez ; C = Rio Coata ; I = Rio Ilave ; R = Rio Ramis ; H = Rio Huanacane ; JAK = Jayu Kkota.

$$R = (m \text{Ca}^{++}) / (m \text{CO}_3^{=} + 10^{-9,91} \sqrt{m \text{CO}_3^{=}}).$$

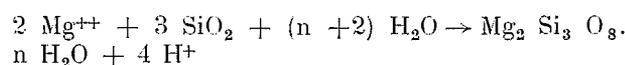
Le domaine  $R > 1$  correspond aux eaux qui évoluent vers des faciès chloro-sulfatés sodiques et le domaine  $R < 1$  à des eaux qui évoluent théoriquement vers des faciès carbonatés sodiques. Les flèches représentent l'évolution normale des eaux du domaine  $R < 1$  par suite de la précipitation de la calcite (noter que  $R = 1$  est une courbe et non une droite).

gypsifères, donc en calcium. Les salars qui se forment dans cette partie de l'Altiplano doivent donc être du type  $\text{Na} - (\text{Ca}) - \text{Cl} - \text{SO}_4$ . C'est bien ce que l'on observe à Jayu Kkota, sur la bordure du lac Poopó. Le bassin de Uyuni, essentiellement alimenté pendant les phases lacustres récentes à partir du Nord de l'Altiplano, et qui constitue le terme ultime du système Titicaca-Poopó-Uyuni est bien un salar chloruré sodique.

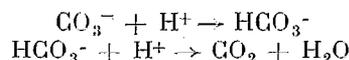
On note ensuite que mis à part le salar de Cañapa, toutes les eaux douces du Lipez que nous avons analysées sont dans le domaine  $R < 1$ . Ceci correspond bien à la composition acide des massifs volcaniques. Elles devraient donc donner des salars à faciès carbonatés sodiques. En fait ceux-ci ne représentent qu'une faible partie de l'ensemble. Sur une trentaine de lacs ou de salars on n'en connaît que 5

à faciès carbonaté sodique. Nous avons indiqué par une flèche les eaux qui évoluaient effectivement vers de tels faciès (Cachi Laguna et Collpa Laguna.) Les autres évoluent vers des faciès chloro-sulfatés sodiques :  $\text{Na} - (\text{Ca}) - \text{Cl} - \text{SO}_4$ .

On peut penser tout d'abord que cette inversion de l'évolution est due à la précipitation, également très précoce, de silicates magnésiens. HARDIE et EUGSTER (1970) ont mis en évidence l'influence de la précipitation de la sépiolite sur l'évolution des eaux. On pourrait envisager la néoformation d'un autre type d'argile (ce qui se produit souvent), le raisonnement que nous allons développer s'y appliquerait tout aussi bien. La précipitation de la sépiolite peut s'écrire :



On a production d'ions  $\text{H}^+$  qui peuvent neutraliser une partie des carbonates et des bicarbonates :



Il faut considérer dans ce cas non plus le rapport  $R$  précédent, mais le rapport :

$$R' = (m \text{Ca}^{++} + m \text{Mg}^{++}) / (m \text{CO}_3^{=} + K_0 \sqrt{m \text{CO}_3^{=}}).$$

On peut tracer un diagramme (fig. 5) :  $\log m \text{CO}_3^{=}$  ;  $\log (m \text{Ca}^{++} + m \text{Mg}^{++})$  qui est divisé en deux domaines :  $R' > 1$  et  $R' < 1$ . Mais nous ne pouvons utiliser ce diagramme qu'au début de la précipitation de la sépiolite. En effet du calcium peut déjà avoir quitté la solution à ce moment. Il faut donc normalement calculer la composition des eaux au cours de l'évaporation jusqu'au point initial de co-précipitation de la sépiolite et de la calcite et alors seulement figurer le point représentatif. S'il se trouve dans le domaine  $R' > 1$  l'eau évoluera vers des faciès du type  $\text{Na} - (\text{Ca}) - \text{Cl} - \text{SO}_4$ . S'il se trouve dans le domaine  $R' < 1$  l'eau évoluera vers des faciès du type  $\text{Na} - \text{CO}_3 - \text{Cl} - (\text{SO}_4)$ .

Ces calculs sont compliqués et peuvent exiger l'aide d'un ordinateur. Cependant dans notre cas, la connaissance de la composition chimique initiale de l'eau peut permettre de conclure facilement. En effet, si le point représentatif initial d'une eau dans le diagramme  $\log (m \text{Ca}^{++} + m \text{Mg}^{++})$  ;  $\log m \text{CO}_3^{=}$  se trouve en dessous de la courbe  $R' = 1$ , ce point ne pourra jamais, par simple évaporation ou précipitation de la calcite, traverser la courbe  $R' = 1$ . En effet, par évaporation sans précipitation le point se déplace parallèlement à la courbe  $R' = 1$ . Si la calcite précipite, ce point va s'éloigner de la courbe, puisque  $m \text{Ca}^{++}$  va décroître relativement à  $m \text{Mg}^{++}$ .

Il nous suffit donc de constater que les points représentatifs initiaux des eaux du Lipez (sauf

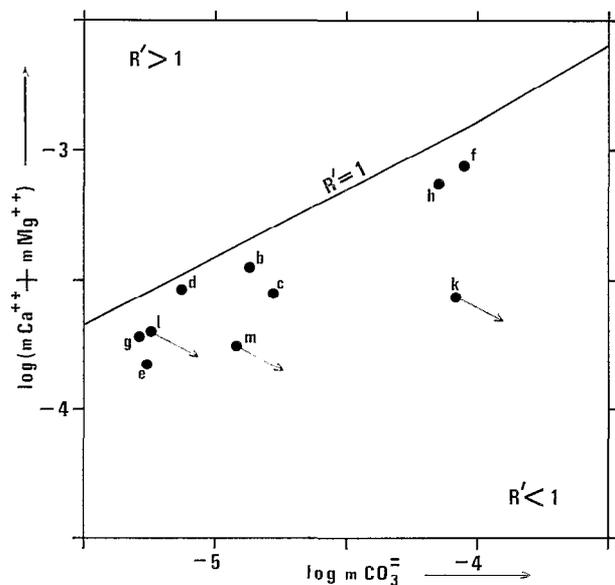


Fig. 5. — Concentrations initiales des eaux des sources du Lipez en  $\text{CO}_3^{=}$  et  $\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$  (molarités). Les lettres ont la même signification que sur la figure 3. b, c, d, e, f = PAG, 1, 2, 3, 4, 5; g, h = CAP, 1, 2; k = CAL, 1; l, m = COL, 1, 2.

$$R' = (m \text{Ca}^{++} + m \text{Mg}^{++}) / (m \text{CO}_3^{=} + 10^{-0,915} \sqrt{m \text{CO}_3^{=}}).$$

Le domaine  $R' > 1$  correspond à des eaux qui évoluent vers des faciès chloro-sulfatés sodiques et le domaine  $R' < 1$  correspond à des eaux qui évoluent théoriquement vers des faciès carbonatés sodiques. Les flèches représentent les eaux qui évoluent normalement selon leur composition chimique.

Cañapa) se trouvent en dessous de la courbe  $R' = 1$  avant toute évolution, par évaporation (fig. 5). Elles ne peuvent donc pas, par précipitation de silicates magnésiens, changer le sens de leur évolution. Donc on ne peut pas expliquer le devenir de ces eaux par leur propre composition chimique initiale. Il faut donc envisager des apports extérieurs à ces eaux pour expliquer la modification de leur faciès chimique.

#### Hypothèse d'une interaction eau-sédiments

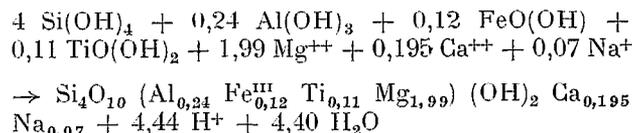
Nous arrivons là au domaine des hypothèses. Une observation de terrain nous semble pourtant essentielle. Les salars à faciès carbonatés sodiques, c'est-à-dire ceux qui évoluent normalement à partir de leurs eaux douces d'alimentation, se trouvent tous dans des zones élevées (4 500 m) sans sédiments lacustres de bordure et avec très peu de sédiments dans le salar lui-même. Ce sont en fait des lacs dont le fond argileux de faible épaisseur sert plus à imperméabiliser le bassin qu'à constituer un aquifère.

Par contre les salars chloro-sulfatés sodiques (Pastos Grandes, Capina, par exemple) sont constitués d'une très épaisse couche de sédiments argileux, argilo-sableux et salifères (sans doute plus de 100 m à Pastos Grandes) qui renferment la (ou les) nappe sub-affleurante. Même lorsque la période climatique est plus humide et que ces salars se transforment en lacs la majeure partie des eaux se trouvent dans les sédiments qui constituent donc un immense aquifère.

L'interaction des sédiments et des eaux semble donc être un facteur dominant dans les salars chloro-sulfatés sodiques et un facteur peu important dans les salars carbonatés sodiques. Or, lorsque les eaux des sources et des rivières pénètrent dans ces sédiments, sur les bordures plusieurs phénomènes importants peuvent se produire.

La dissolution du gypse, toujours abondant, provenant de l'assèchement d'un lac antérieur ou bien de l'évaporation capillaire d'une nappe plus profonde, peut entraîner une augmentation importante de la concentration en calcium et donc une inversion des valeurs du rapport  $R = (m \text{Ca}^{++}) / (m \text{CO}_3^{=} + K_0 \sqrt{m \text{CO}_3^{=}})$ .

La très grande quantité de matériel amorphe (verre volcanique) qui pénètre dans le salar libre, en se réorganisant en argiles, des ions  $\text{H}^+$  qui peuvent neutraliser les carbonates. Nous pouvons citer par exemple la réaction mise en évidence dans le lac Tchad par CARMOUZE (1976) :



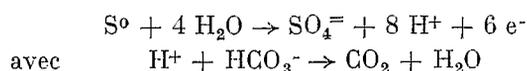
suivie de  $\text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Dans ce cas, le rapport  $R$  peut aussi s'inverser, mais sous l'effet, cette fois, de la diminution des teneurs en ions  $\text{CO}_3^{=}$ .

D'autres hypothèses pourront certainement être trouvées (activité organique notamment). Mais il apparaît de toutes façons, et ceci est le point important que les faciès chimiques des sels qui se déposent semblent liés à l'histoire sédimentologique des bassins. Le problème consiste alors à reconstituer l'état de ces bassins au début de leur histoire lacustre, quand ils contenaient encore peu de sédiments. Les eaux des sources n'ont probablement pas changé de composition chimique au cours du temps, mais l'importance du contact eaux-sédiments a forcément augmenté. Il est possible que les faciès des sels qui se déposaient au début du colmatage des bassins après leur individualisation aient été différents de ceux qu'on observe aujourd'hui. Pastos Grandes et Capina étaient peut-être alors des salars carbonatés sodiques.

### Cas de la présence du soufre dans les bassins versants

Il nous reste à envisager le cas du salar de Cañapa dont les deux sources principales sont dans le domaine  $R > 1$  de la figure 4. Ces eaux évoluent normalement vers un faciès Na - Cl -  $\text{SO}_4$ . Or on constate sur la figure 2 que les volcans du bassin versant sont très riches en soufre. Il est probable que l'oxydation du soufre en sulfate neutralise une partie des bicarbonates des eaux douces :



Cette action du soufre joue probablement dans d'autres salars, notamment à Empexa dont le versant sud du bassin est riche en soufre. Une des sources (thermale) les plus importantes du Sud du salar présente un pH de 1,5. C'est cependant un cas extrême.

### Deuxième dichotomie due à la précipitation du gypse

Nous n'avons envisagé jusqu'à présent que la première étape de l'évolution d'une eau au cours de l'évaporation. C'est l'étape fondamentale du départ de la calcite, ou de la coprécipitation de la calcite et d'une argile néoformée (sépionite par exemple).

Un autre point important, après le départ de la calcite, au cours de l'évolution par évaporation d'une eau non carbonatée sodique est la précipitation du

gypse. Selon les teneurs relatives en  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  on pourra aboutir à des saumures du type Na - Cl -  $\text{SO}_4$  (Uyuni, Great Salt Lake) ou Na - Ca - (Mg) - Cl (Mer Morte, NEEV et EMERY, 1967 ; Sebkhas du Sinaï, LEVY, 1977 ; Bristol Dry Lake, USA). On n'a pas, jusqu'à présent, découvert de faciès de ce dernier type en Bolivie, les sulfates étant trop abondants pour permettre une telle évolution.

On évolue donc vers des faciès : Na - (Ca) - Cl - ( $\text{SO}_4$ ) qui se distinguent entre eux par l'abondance relative du calcium (voir tabl. II). Il n'existe que peu de salars présentant le terme ultime sulfaté sodique : Na -  $\text{SO}_4$  - Cl (Cañapa, Hodionda Norte, salar de la Laguna). La mirabilite ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ) et la thénardite ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) sont les sels principaux qui se déposent. Cependant l'interprétation de ce chimisme par l'évolution ultime des saumures ne semble pas tout à fait satisfaisante. Tout d'abord, on peut constater avec les analyses des sources de Cañapa (tabl. I et fig. 3) que leur teneur relative en sulfates est du même ordre de grandeur que celles des autres sources du Lipez (elle est même nettement inférieure à celle de Jayu Kkota, salar du type Na - (Ca) - Cl - ( $\text{SO}_4$ ), sans mirabilite). Une observation de terrain va ici encore nous permettre d'envisager une hypothèse. Les sulfates de sodium se déposent presque toujours par évaporation capillaire de la nappe au-dessus de niveaux très réduits. A Cañapa la saumure centrale a un pH de 7,5 et un potentiel redox (mesuré sur place) compris entre -300 et -400 m V. Donc tous les sulfates sont réduits en

TABLEAU II

Compositions de quelques saumures de Salar de l'Altiplano bolivien

	Densité	pH	Alcalinité	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	B	SiO <sub>2</sub>	NA <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Ca <sup>++</sup>	Mg <sup>++</sup>	Principaux minéraux déposés
Jayu Kkota.....	1,126	7,14	2,08	3450	35,3	1,30	0,295	3290	19,3	5,0	85,6	103	G-H-(M)
Uyuni Sud.....	1,208	6,87	8,83	6080	63,9	37,0	0,434	5360	258	66,7	31,2	347	H
Pastos Grandes...	1,158	7,14	10,4	4620	20,2	36,4	0,291	5510	238	270	75,0	150	G-U-H
Capiña.....	1,020	8,60	12,5	492	2,02	26,1	1,23	373	37,7	28,1	20,1	10,8	G-U-H
Cañapa.....	1,148	7,50	12,9	3860	203	62,9	0,482	3260	333	112	16,3	75,0	(G)-M-TH-H
Caehi laguna.....	1,044	10,60	840	345	8,38	20,4	1,52	929	191	26,1	0,26	0,017	N-TN
Collpa laguna.....	1,037	10,80	565	189	4,96	9,12	2,51	748	32,4	0,09	0,18	0,013	N-TN

 Alcalinité en meq (H<sup>+</sup>)/Kg (H<sub>2</sub>O)

 Autres valeurs en mM/kg (H<sub>2</sub>O) (Molalités)

#### Minéraux déposés :

Le symbole entre parenthèses indique un dépôt très faible.

G : gypse :  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$   
 U : ulexite :  $\text{NaCa B}_2\text{O}_6 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$   
 H : halite : NaCl  
 M : mirabilite :  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$   
 TH : thénardite :  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   
 N : natron :  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$   
 TN : hermonatrite :  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

sulfures :  $H_2S + HS^-$  (voir GARRELS et CHRIST, 1965). L'oxydation des sulfures en sulfates au cours de l'ascension capillaire semble être le moteur de la précipitation de la mirabilite. Celle-ci est également favorisée par les très basses températures ( $-20^\circ$  à  $-30^\circ C$ ) qui diminuent considérablement la solubilité de ce minéral.

De toutes façons, ce chimisme  $Na-SO_4-Cl$  semble plutôt lié à l'histoire sédimentologique du bassin. On s'attendra donc à rencontrer des sulfates de sodium dans des zones à fortes accumulations de matières organiques, donc dans des zones basses, dans des fonds de bassins. C'est bien le cas de Cañapa, point le plus bas de toute la région (4 100 m). A Uyuni, point le plus bas de l'Altiplano central (3 650 m) l'énorme épaisseur de halite compacte déposée par sédimentation chimique empêche toute évaporation à partir d'un possible niveau réduit situé à 10 ou 12 m de profondeur.

*Présence de bore et de lithium dans les zones volcaniques du Sud*

Enfin, pour être complet, signalons une autre différence importante entre le chimisme des eaux du Nord sédimentaire et du Sud volcanique. Elle tient dans la forte teneur en bore et en lithium des eaux des zones volcaniques. Le principal borate qui se forme est l'ulexite ( $Na Ca B_5 O_9 \cdot 8 H_2O$ ) (principales boratières à Rio Grande, Capina, Challviri, Laguani et Pastos Grandes). Il se dépose exclusivement par évaporation capillaire de la nappe au même niveau que les zones de dépôt du gypse, ce qui semble indiquer des solubilités voisines. Comme le bore et le lithium proviennent des zones volcaniques du Lipez, au Sud du Salar de Uyuni, il faut donc s'attendre à rencontrer de fortes teneurs en ces deux éléments au Sud du salar de Uyuni. En effet, le plus grand gisement de borates de Bolivie se trouve au

Sud du salar, à l'embouchure du Rio Grande de Lipez qui draine une grande partie du Lipez. C'est également là que l'on rencontre les plus fortes concentrations en lithium (4 g/l).

CONCLUSION

Deux facteurs contrôlent la nature des sels qui se déposent au fond d'un bassin évaporitique :

- la lithologie du bassin versant (sédimentaire, volcanique avec ou sans soufre) définit la composition chimique des eaux d'alimentation (acquisition des solutés) ;
- la nature des sédiments du bassin contrôle le devenir de ces eaux. Des sédiments imperméables, ou peu abondants entraîneront un contact réduit entre les eaux et les sédiments. L'évolution des solutions résulte alors de leur propre composition initiale (évolution « normale »).

Des sédiments abondants dans lesquels pénètrent les eaux d'alimentation entraîneront une forte interaction eaux-sédiments. L'évolution de ces solutions n'est plus alors dictée seulement par leur composition initiale. Les réactions avec les sédiments peuvent complètement inverser l'évolution « normale » de ces eaux.

Si l'on considère ces bassins au début de leur histoire lacustre, lorsqu'ils avaient peu de sédiments, et que donc le contact eaux-sédiments était faible, il est possible que les sels qui se déposaient alors aient été différents de ceux que l'on observe aujourd'hui. Des faciès carbonatés sodiques sont peut-être passés progressivement, au cours de l'accumulation des sédiments, à des faciès chlorurés sodiques.

*Manuscrit reçu au Service des Publications de l'O.R.S.T.O.M.  
le 5 mai 1978.*

## BIBLIOGRAPHIE

- AHLFELD (F.), 1956. — Sodasen in Lipez (Bolivia). *Neues Jb. Mineral., Mh.*, 1956, 617, 128-136, Stuttgart.
- AHLFELD (F.), 1958. — Investigaciones geológicas en la provincia Sud Lipez (Bolivia). *Cuaderno de Minerología y Geología*. Universidad Nacional de Tucuman (Argentina) : 149-162.
- AHLFELD (F.) et BRANISA (L.), 1960. — Geología de Bolivia. *Inst Bol. Petrol.*
- BOULANGÉ (B.), RODRIGO (L. A.) et VARGAS (C.), 1978. — Morphologie, formation et aspects sédimentologiques du lac Poopó (Bolivia). *Cah. O.R.S.T.O.M., sér. Géol.*, vol. X, n° 1 : 69-78.
- CARMOUZE (J. P.), 1976. — La régulation hydrochimique du lac Tchad. Thèse Paris VI. *Trav. et doc. O.R.S.T.O.M.*, n° 58, 418 p.
- CARMOUZE (J. P.), ARZE (C.), QUINTANILLE (J.) et MIRANDA (Y.), 1978. — Circulación superficial de materia (agua, sales disueltas) en el sistema lacustre del Altiplano. Las regulaciones hidroquímicas de los lagos Titicaca y Poopó. *Cah. O.R.S.T.O.M., sér. Géol.*, vol. X, n° 1 : 49-68.
- EUGSTER (H. P.), 1970. — Chemistry and origin of the brines of lake Magadi, Kenya. *Mineral. Soc. Amer. Spec. Paper.*, 3 : 215-235.
- FERNANDEZ (A.), HORMANN (P. K.), KUSSMAUL (S.), MEAVE (J.), PICHLER (H.) and SUBIETA (T.), 1973. — First petrologic data on young volcanic rocks of SW-Bolivia. *Tschermarks Min. Petr. Mitt.* 19 : 149-172.
- GARRELS (R. M.) and CHRIST (C. L.), 1965. — Solutions, Minerals and Equilibria. *Harper and Row, New York*, 450 p.
- GARRELS (R. M.) and MACKENZIE (F. T.), 1967. — Origin of the chemical composition of some springs and lakes. In : *Equilibrium Concepts in Natural Water Systems*. American Chemical Society, Washington D.C. : 222-242.
- HARDIE (L. A.), 1968. — The origin of the recent non-marine evaporite deposit of Saline Valley, Inyo County, California. *Geoch. et Cosmochim. Acta*, 32 : 1279-1301.
- HARDIE (L. A.) and EUGSTER (H. P.), 1970. — The evolution of closed-basin brines. *Mineral. Soc. Amer. Spec. Paper*, 3 : 273-290.
- JONES (B. F.), EUGSTER (H. P.) and RETTIG (S. L.), 1977. — Hydrochemistry of the lake Magadi Basin; Kenya. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 41 : 53-72.
- LEVY (Y.), 1977. — The origin and evolution of Brine in coastal sabkhas, Northern Sinai. *Journal of Sedimentary Petrology*, vol. 47, n° 1 : 451-462.
- MAGLIONE (G.), 1974. — Géochimie des évaporites et silicates néoformés en milieu continental confiné. *Thèse Univ. Paris VI, O.R.S.T.O.M.*, Paris, 331 p. multigr.
- NEEV (D.) and EMERY (K. O.), 1967. — The Dead Sea. Depositional processes and environments of evaporites. *Israel Geol. Survey Bull.* 41, 147 p.
- ROCHE (M. A.), 1973. — Traçage naturel salin et isotopique des eaux du système hydrologique du lac Tchad. *Thèse Univ. Paris VI*, 385 p.
- SERVANT (M.) et FONTES (J. Ch.), 1978. — Les lacs Quaternaires des hauts plateaux des Andes boliviennes. Premières interprétations paléoclimatiques. *Cah. O.R.S.T.O.M., sér. Géol.*, vol. X, n° 1 : 9-23.
- SERVANT-VILDARY (S.), 1978. — Diatomées et paléosalinité des lacs quaternaires des Andes boliviennes. *Cah. O.R.S.T.O.M., sér. Géol.*, vol. X, n° 1 : 25-35.
- THORPE (R. S.), POTTS (P. J.) and FRANCIS (P. X.), 1976. — Rare Earth data in petrogenesis of andesite from the North Chilean Andes. *Contrib. Mineral. Petrol.* 54 : 65-78.

## ANNEXE

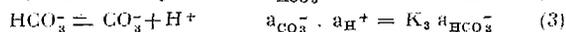
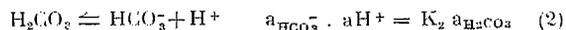
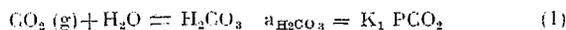
Nous ne faisons que reprendre les méthodes de calculs de GARRELS et CHRIST (1965) et de HARDIE et EUGSTER (1971).

Rappelons que l'activité  $a_i$  d'un ion est liée à sa concentration  $m_i$  (molalité = mM/kg H<sub>2</sub>O) par le coefficient d'activité  $\gamma_i$  :  $a_i = \gamma_i m_i$ . Les coefficients  $\gamma_i$  se calculent à partir de la force ionique de la solution :  $I = \frac{1}{2} \sum m_i Z_i^2$  ( $Z_i$  = valence de l'ion  $i$ ) par la formule de Debye-Hueckel :

$$-\log \gamma_i = \frac{A Z_i^2 \sqrt{I}}{B + r_i B \sqrt{I}}$$

( $r_i$  : rayon ionique de l'ion hydraté  $i$  ; A et B sont des constantes qui dépendent de T ; valeurs numériques dans GARRELS et CHRIST, 1965).

Le point important est de recalculer la répartition des espèces carbonatées à une même pression partielle de CO<sub>2</sub>. Nous considérons  $a_{H_2O} = 1$  et  $a_{CO_2} = P_{CO_2}$ . Nous avons les équilibres :



Nous en tirons :

$$a_{HCO_3^-} = \frac{K_1 K_2 P_{CO_2}}{a_{H^+}} \quad m_{HCO_3^-} = \frac{K_1 K_2 P_{CO_2}}{\gamma_{HCO_3^-} \cdot a_{H^+}} \quad (4)$$

$$a_{CO_3^{2-}} = \frac{K_1 K_2 K_3 P_{CO_2}}{(a_{H^+})^2} \quad m_{CO_3^{2-}} = \frac{K_1 K_2 K_3 P_{CO_2}}{\gamma_{CO_3^{2-}} \cdot (a_{H^+})^2} \quad (5)$$

$$m_{OH^-} = \frac{K_e}{\gamma_{OH^-} \cdot a_{H^+}}$$

L'alcalinité de la solution peut s'écrire :

$$A = 2 m CO_3^{2-} + m HCO_3^- + m OH^- - m H^+$$

D'où, en négligeant  $a_{H^+}$ , ( $10^{-7}$  à  $10^{-8}$  M/kg) :

$$A = \frac{2 K_1 K_2 K_3 P_{CO_2}}{\gamma_{CO_3^{2-}} \cdot (a_{H^+})^2} + \frac{K_1 K_2 P_{CO_2}}{\gamma_{HCO_3^-} \cdot a_{H^+}} + \frac{K_e}{\gamma_{OH^-} \cdot a_{H^+}} \quad (6)$$

Ceci est une équation du deuxième degré en  $a_{H^+}$ . A est donné par l'analyse chimique ;  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$ ,  $P_{CO_2}$  sont des constantes ; les  $\gamma_i$  peuvent être calculés par la formule de Debye-Hueckel. Une fois  $a_{H^+}$  déterminé, on calcule  $m_{CO_3^{2-}}$  et  $m_{HCO_3^-}$  à partir des équations (4) et (5).

En faisant un raisonnement mathématique rigoureux on constate que l'on ne connaît pas la force ionique I puisque nous cherchons à déterminer les nouvelles valeurs de  $m_{CO_3^{2-}}$  et  $m_{HCO_3^-}$ , desquelles dépend I. Nous ne connaissons donc pas  $\gamma_{CO_3^{2-}}$ ,  $\gamma_{HCO_3^-}$ ,  $\gamma_{OH^-}$ . HARDIE et EUGSTER proposent une méthode par itération, commode à mettre en œuvre sur ordinateur. Ils calculent les  $\gamma_i$  à partir des données initiales ; ils résolvent ensuite l'équation (6) ; ils obtiennent les  $m_i$  ; ils recalculent à partir de ces valeurs la nouvelle force ionique ; et ils recommencent le cycle jusqu'à ce que  $a_{H^+}$  reste constant.

Cependant nous avons vérifié que, pour nos eaux, la force ionique varie très peu d'une boucle à l'autre. On peut prendre la première solution de l'équation (6). Les modifications apportées par les boucles suivantes sont négligeables. Pour

les constantes, nous avons pris  $P_{CO_2} = 10^{-3.65}$  (à partir des premiers résultats de mesures sur place, par barbotage d'un volume connu d'air dans une solution titrée de Ba(OH)<sub>2</sub>), et à T = 10 °C :

$$K_1 = 10^{-1.34}, K_2 = 10^{-6.45}, K_3 = 10^{-10.42}, \text{ et } K_e = 10^{-14.5}$$

Tous ces calculs nous donnent la valeur de  $m_{CO_3^{2-}}$  à  $P_{CO_2} = 10^{-3.65}$  que nous reportons sur les diagrammes des figures 4 et 5.

L'équation d'électroneutralité de la solution s'écrit :

$$2m Ca^{++} + 2m Mg^{++} + m Na^+ + m K^+ + m H^+ = 2m CO_3^{2-} + m HCO_3^- + 2m SO_4^{2-} + m Cl^- + m OH^-$$

On en tire, en négligeant  $m H^+$  et  $m OH^-$  ( $10^{-6}$  à  $10^{-8}$  M/kg) :

$$m Ca^{++} = m CO_3^{2-} + \frac{1}{2} m HCO_3^- + \Delta$$

$$\text{avec } \Delta = \frac{1}{2} (2 m SO_4^{2-} + m Cl^- - 2 m Mg^{++} - m Na^+ - m K^+)$$

Si l'on considère, en première approximation, la solution idéale ( $\gamma_i = 1$ ) la résolution du système d'équation (1), (2) et (3) nous donne :

$$m_{HCO_3^-} = \sqrt{\frac{K_1 K_2}{K_3} P_{CO_2}} \times \sqrt{m_{CO_3^{2-}}}$$

Nous avons donc :  $m_{Ca^{++}} = m_{CO_3^{2-}} + K_0 \sqrt{m_{CO_3^{2-}} + \Delta}$  (7) avec

$$K_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{K_1 K_2}{K_3} P_{CO_2}} = 10^{-3.91} \text{ et}$$

$$R = (m Ca^{++}) / (m_{CO_3^{2-}} + K_0 \sqrt{m_{CO_3^{2-}}}) = 1 + \Delta / (m_{CO_3^{2-}} + K_0 \sqrt{m_{CO_3^{2-}}})$$

Lorsque la calcite précipite nous avons (solution idéale) :

$$m_{Ca^{++}} \cdot m_{CO_3^{2-}} = K_1 (10^{-8.34} \text{ à } 25 \text{ °C}),$$

c'est-à-dire :

$$(m_{CO_3^{2-}} + K_0 \sqrt{m_{CO_3^{2-}} + \Delta}) (m_{CO_3^{2-}}) = K_1$$

Si  $\Delta > 0$ , donc si  $R < 1$ , lorsque la solution se concentre, le terme  $m_{CO_3^{2-}} + K_0 \sqrt{m_{CO_3^{2-}} + \Delta}$  va augmenter continuellement. Donc à saturation  $m_{CO_3^{2-}}$  va décroître pendant que la calcite précipite.

Si  $\Delta < 0$ , donc si  $R > 1$  le terme  $m_{CO_3^{2-}} + K_0 \sqrt{m_{CO_3^{2-}} + \Delta}$  va décroître continuellement, donc à saturation  $m_{CO_3^{2-}}$  va croître pendant que la calcite précipite.

Lorsqu'une eau se concentre sans rien précipiter le point représentatif (Fig. 4) se déplace parallèlement à la courbe  $R = 1$ . Dès que la calcite précipite le point s'écarte de cette courbe.

En ce qui concerne la coprécipitation de la calcite et de la sépiolite, le raisonnement est similaire. On remplace simplement l'équation (7) par :

$$m Ca^{++} + m Mg^{++} = m_{CO_3^{2-}} + K_0 \sqrt{m_{CO_3^{2-}} + \Delta'}$$

$m_{Ca^{++}}$  représente la concentration en  $Ca^{++}$  au début de la précipitation de la sépiolite. Cependant nous avons considéré la concentration initiale en  $Ca^{++}$  de la solution pour des raisons que nous expliquons dans le texte.