LA INDUSTRIA DE LAS SALES ALCALINAS EN EL LAGO SEARLES, CAL., E. U. A.

Por H. E. WITHINGTON (*)

Sr. Presidente, Señoras y Señores:

En esta plática trataré de dar a ustedes una ligera descripción de la fisiografía del Lago Searles y explicar el origen y manera de cómo se depositaron las sales que forman el yacimiento del Lago Searles. En seguida estudiaremos, desde el punto de vista de la regla de las fases, el orden en que estas sales se han depositado y después lo que pasaría si la salmuera que actualmente existe en el yacimiento, se extrajera de allí y se siguieran evaporando.

El mapa N° 1 muestra los rasgos salientes de la región que rodea al Lago Searles: límites de los condados, línea divisoria entre los Estados de California y Nevada, el Lago Owens, el Valle de la Muerte, el Lago Searles; que tiene su contorno aproximadamente circular con una superficie de 11 a 12 millas cuadradas, el depósito salino tiene un espesor de 70 a 75 pies del cual se calcula que el 40 a 50% de su volumen está ocupado por salmuera; por lo tanto más bien que lago es un yacimiento de sales alcalinas. El clima de la región es desértico, sólo en las cimas de las montañas se encuentra vegetación ar-

(*) Esta conferencia fue ofrecida a los miembros de la Sociedad Geológica Mexicana por una galantería de su autor, a solicitud hecha por el Sr. Ing. Teodoro Flores, Director Interino del Instituto de Geología de la Universidad. La versión castellana fue hecha por nuestro consocio Sr. Ing. Herminio Larios, a quien estimamos tan valiosa colaboración.

borescente. Las temperaturas llegan a 55° C en el verano y la precipitación varía entre las 5 y 8 pulgadas anuales.

Origen de los Yacimientos.

Estudiando los yacimientos salinos del Lago Searles lo primero que se ocurre es preguntar: ¿de dónde proviene esta enorme cantidad y por qué se ha depositado precisamente en este lugar desierto?

Para contestar a tal pregunta tenemos que recurrir a los geólogos. Según ellos no hay evidencia de que la sal de estos yacimientos sea de origen marino, como acontece con los muy conocidos de Stassfurt en Alemania; los datos que tenemos sobre la composición química de los depósitos de Searles indican que su origen es completamente de origen terrestre y no marino, como los de Alemania. Por estudios hechos por los geólogos se ha llegado a la siguiente conclusión:

Durante la época glacial la parte norte y noroeste de la cuenca del Lago Searles estuvo cubierta por los hielos; parece que hubo dos períodos de glaciación, en esta región, con un intermedio de temperatura menos baja y con poca precipitación; la lluvia puede haber sido más abundante en esta región durante la época glacial, pero todo indica que desde esta época hasta la presente el clima ha sido desértico o por lo menos semi-desértico.

En las épocas del deshielo se ponían en libertad grandes cantidades de agua las cuales disolvían las sales solubles contenidas en las rocas de la región y las que se formaban por el intemperismo y estas aguas se depositaban en las partes más bajas del terreno que era, más o menos el lugar donde actualmente se encuentra el Lago Searles.

No hay señales de que alguna vez, el lago se haya desbordado y que sus aguas tuvieran acceso directo al mar sino que el agua de este lago se disipaba totalmente por evaporación, debido a las condiciones desérticas de la región.

Curso seguido por las aguas

En general, la fisiografía de la región en donde está enclavado el Lago Owens, ha cambiado poco desde la época glacial; por lo tanto, es fácil seguir el curso que han tomado las aguas desde las montañas hasta depositarse en la parte más baja de la cuenca que es el Lago Searles.

(Aquí tenemos a la montaña Whitney como a 16 millas al noreste del Lago Owens).

Las aguas de los deshielos, que probablemente eran más abundantes en el lado poniente de la cuenca, se acumularon al Lago Owens; la altura a que llegó este lago fué a unos 3760 pies sobre el nivel del mar, como puede verse por la antigua línea de costa, que aun es perfectamente visible. Esta línea ha cambiado un poco debido al afallamiento después de la época glacial, pero estos movimientos son de poca consideración, para modificar sensiblemente el número dado anteriormente. El antiguo partecagua del lago está en la Presa Haiwee, de donde parte actualmente el acueducto para la Ciudad de los Angeles, el vertedor de esta presa está a la altura de 3764 pies, la altura del fondo del lago es aproximadamente 3550 pies.

En la época de la última creciente del lago éste tenía unos 200 pies de profundidad y un área de 240 millas cuadradas aproximadamente. En 1913 su profundidad y su extensión era de 100 millas cuadradas. Actualmente el lago está prácticamente seco, debido a que toda el agua de su cuenca se envía a la ciudad de los Angeles. (Véase mapa topográfico N° 2).

Valle de Indian Wells

Las aguas que salen del Lago Owens descienden unos 1000 pies en una distancia de cerca 30 millas para llegar a Indian Wells donde se extienden en una capa relativamente delgada. El punto más bajo de esta laguna se encuentra a unos 30 pies abajo de su salida para el Lago Searles. Este vaso obra como asentador donde casi la totalidad de sólidos en suspensión se

asientan, lo que explica el hecho de que las sales del Lago Searles, casi no contienen ni limo ni arcilla. Cuando esta laguna se seca sólo deposita muy pocas sales.

Lago Searles

Las aguas del Valle de Indian Wells fluyeron sobre la depresión en donde se encuentra el Lago Searles y lo llenaron hasta derramarse sobre el Lago Panamint, a la cota de 2264 pies según se ve por la antigua línea de costa; ésta línea se encuentra a 640 pies sobre el actual nivel del lago.

Cuando los lagos Indian Wells y Searles estaban a su máxima altura ocupaban un área aproximada de 385 millas, cuadradas.

Valle de Panamint

Las aguas de Searles llenaron el Panamint alcanzando una altura a la cota de 1977 pies, para luego derramarse sobre el Valle de la Muerte, en este estado el lago alcanzó un área de 220 millas cuadradas teniendo 60 millas de largo por unas 10 de ancho. (Dimensiones muy parecidas a las del Lago de Chapala en Jalisco y Michoacán).

Valle de la Muerte

Este fué el lago donde las aguas alcanzaron su nivel más bajo y donde probablemente se evaporaron en su totalidad, aunque no estoy muy seguro de la opinión que los geólogos tienen a este respecto. Hay un trabajo de Sanborn dirigido a Ryan fechado en 1914 y que obra en los archivos de la A. P. & C. C. que describe los registros de tres pozos perforados en el Valle de la Muerte hasta la profundidad poco mayor de 1000 pies, que muestra capas alternadas de sedimentos finos y sales con muy poca thenardita y yeso. (Se llegó al fondo primitivo del lago).

Precipitación de las Sales

Para que se precipiten gran cantidad de sales a una cuenca se requieren varias condiciones:

1º.—Para que se forme un depósito de consideración por la concentración de aguas tan diluídas como las que se encuentran en los ríos, hay que evaporar un volumen inmenso de esta agua, y que no haya pérdidas ni por derrame ni por percolación. La evaporación total del agua contenida una o dos veces en toda la cuenca del Lago Searles, no obstante el volumen de agua que éste representa, no podría dar sino una ínfima parte de las sales que allí se encuentran.

2º.—La evaporación del agua debe tener lugar en un lago relativamente profundo y por lo tanto de poca extensión superficial comparada con su volumen para que se produzca un depósito de sales solubles medianamente puras, porque de otra manera se depositan capas alternadas de sales y sedimentos terrígenos o sales que contienen limo y arena. Especialmente en el caso del potasio, esto debe acontecer, por si hay mucha arcilla y es absorbida por ésta y no encontrándose en las sales depositadas..

Estas condiciones parece que no son muy comunes en las cuencas de las regiones desérticas, la del Lago Searles es excepcional a este respecto. Puede existir un gran yacimiento de sales debajo de las arenas del valle de Panamint, con tal que haya habido condiciones favorables por mucho tiempo; pero esto sólo se puede demostrar por sondeos.

Temperatura

No tenemos datos seguros sobre la temperatura reinante en épocas pasadas, pero es muy probable que en promedio no haya variado sensiblemente de la que tenemos en las condiciones actuales, y la precipitación de las sales tuvo lugar a una temperatura casi uniforme. Actualmente la temperatura de la salmuera cerca del centro del depósito salino es de 22.5°C, aun-

que no hemos procurado tener registros muy cuidadosos y extensos, esta temperatura varía muy poco de invierno a verano.

Precipitación de las Sales.

Según los datos geológicos que tenemos, las sales de Searles se concentraron y precipitaron de la manera siguiente:

Las aguas del Lago Owens se derramaban sobre Indian Wells donde depositaban la mayor parte de los sedimentos terrígenos y solamente pasaban las aguas claras. Durante la época de los deshielos no debe haber habido mucha concentración, puesto que las aguas que llegaban a Searles se derramaban a cuencas inferiores. Después vino un período muy largo durante el cual la evaporación era suficiente para disponer de toda el agua en los vasos de Searles, Salt Wells e Indian Wells; este período se cuenta por millares de años.

En los alrededores del Lago Searles se distinguen varias terrazas, lo que indica que el nivel del lago se mantenía por algún tiempo a una altura casi constante. Por último el Lago Owens dejó de derramarse y la concentración final se verificó en la parte más baja del Lago Searles, donde actualmente está localizado el depósito.

Epoca en que se verificó este Depósito.

Según una estimación de Hoyt S. Gale, el agua del Lago Owens dejó de desbordarse hará unos 4000 años, llegándose a esta cifra de la siguiente manera: Por el volumen de las sales contenidas actualmente en Searles y conociendo su composición se determina la cantidad de cloruro de sodio que existe, como se conoce igualmente el volumen y contenido en esta sal de las aguas que anualmente entran a este lago es fácil calcular el tiempo necesario para su acumulación. Por supuesto, como Gale asienta, la cifra resultante es sólo aproximada, porque tanto el volumen de las aguas como su contenido en cloruro de sodio puede haber variado considerablemente con el

tiempo. Sin embargo, esta cifra concuerda con estimaciones por puros métodos geológicos.

Antes de pasar a explicar, desde el punto de vista de la regla de las fases, el orden en que las sales solubles se han depositado en el Lago Searles, me parece conveniente, sobre todo para los que no estén familiarizados con las soluciones complejas de sales, señalar algunos de los principios generales que determinan la composición final de las sales y de las aguas madres en contacto con las mismas.

Desde luego es evidente que si en una solución se encuentran dos iones que pueden formar una sal relativamente poco soluble, ambos iones no pueden concentrarse al mismo tiempo, uno de ellos debe precipitarse como sal insoluble. Esta es una de las causas por la cual los depósitos alemanes de potasa son tan diferentes al de Searles. Las sales de Stassfurt provienen de aguas marinas, en donde la concentración del calcio y del magnesio es relativamente grande con respecto a la del carbónico. Con un exceso de magnesio la concentración del radical carbónico nunca puede ser alta y por lo tanto al evaporarse esta solución nos dará carbonatos solubles. En las aguas que formaron los depósitos de Searles la concentración del carbónico era muy superior a la de los iones y magnesio, y por lo tanto, no se encuentran sales solubles de estos elementos.

Debajo de la capa de sales solubles se encuentra un gran depósito de las sales poco solubles que tienen por lo menos 540 pies de espesor como lo demostró un pozo perforado por John A. Searles, de quien el lago tomó su nombre.

(Algunos de los minerales que se encuentran en los pozos profundos se muestran en el plano marcado con los Nos. 3, 4, y 5.

Sales Dobles

No hay que olvidar el papel tan importante que estos compuestos juegan en la precipitación de las sales. Una manera de tratar estas sales es considerar que los elementos que componen una sal doble se precipitan mutuamente. Viéndolas de esta manera y teniendo en cuenta la ley de la acción de las

masas, es evidente que no podemos tener una solución muy concentrada con respecto a ambos de los constituyentes de esta sal. Para ilustrar este punto consideraremos que si dos sales A y B se unen para formar una sal doble AB, si AB es estable la solución no puede estar saturada con respecto a A y B al mismo tiempo, según la ley de las masas, mientras mayor sea la concentración de A tanto menor será la de B, siempre que todos los otros elementos permanezcan constantes. Si una solución de las sales A y B se evapora a temperatura constante la solución llegará a un punto en que estará saturada con respecto a la sal AB y una de las sales A o B, pero no con respecto a ambas. La sal simple con respecto a la cual la solución se ha saturado, es generalmente, aquella que originalmente se encontraba en exceso, que se entiende sobre la cantidad necesaria para formar la sal doble.

Tanto en el caso de las sales dobles bastante solubles, como en el de sales poco solubles, la relación de los iones contenidos en el agua original es la que determina el orden de cristalización y no la concentración absoluta.

En el caso de un depósito natural de sales solubles el problema es mucho más complejo que el ejemplo sencillo que acabo de mencionar, pero los principios son generales, y creo que esto ayudará a comprender el trabajo del Dr. Gale, recordando que cuando existe una sal doble en equilibrio la concentración de las sales componentes varía inversamente con respecto a cada una de ellas. Para ilustrar la importancia de las sales dobles en el caso del Lago Searles, señalaré unos cuantos casos concretos.

Los componentes principales del Searles son: carbonatos, sulfatos, cloruros de sodio y potasio. Como sales dobles hay sulfato de sodio y potasio y carbonato y sulfato de sodio. La salmuera está casi saturada con respecto a sulfato de sodio. Por lo que se ha dicho sobre las sales dobles se ve que una solución saturada con sulfato de sodio no puede estar saturada con sulfato de potasio porque hay una sal doble de potasio y sodio, ni tampoco puede estar saturada con carbonato de sodio porque hay una sal doble de sodio que es carbonato y sulfato. La concentración de los iones carbónico y potasio están limitados por la concentración del sulfúrico, siempre que todas las

otras cosas permanezcan constantes. En el punto final de cristalización, lo inverso es cierto, es decir: que la concentración del sulfato está dada por la del potasio y carbonato.

Punto final de Cristalización.

Solamente discutire otro punto en la cristalización de las sales y que es el punto final de cristalización. Por definición se llama así al momento en que una solución que se está evaporando, la composición de las sales que cristalizan es igual a la de las que quedan en las aguas madres. Desde este punto en adelante ni la composición ni la concentración de las aguas madres cambiará aunque se evapore a completa sequedad, siempre que la temperatura se mantenga constante. A este punto se llega *muy raras veces en los depósitos naturales por la sencilla razón de que antes de llegar a este punto no hay concentración porque el nivel de la salmuera desciende abajo del nivel de las sales precipitadas, condiciones que hacen la evaporación sumamente lenta y sólo se evapora el agua nueva que viene naturalmente del exterior, esto es, precisamente lo que pasa en Searles.* No obstante que este yacimiento ha existido en las condiciones actuales, por lo menos por mil años, la salmuera está aún muy lejos de llegar a su punto final, y probablemente nunca lo alcanzará. La única manera en que este punto se podría alcanzar, sería que se produjera una falla en *el fondo del lago y que el agua madre drenara sobre el Panamint, y allí terminara la concentración.* Tal fenómeno puede haber sucedido en los depósitos alemanes de potasa, puesto que no hay evidencia de que las aguas madres se hayan evaporado totalmente.

El conocimiento que tenemos sobre el punto final en las aguas de Searles, es tan solo de laboratorio, y no tomado del mismo lago. La West End Chemical Company tiene algunos datos sobre la evaporación de las salmueras de Searles, en condiciones naturales, pero estos no los conocemos.

(La evaporación del agua dulce en Trona es aproximadamente de 6 pulgadas al año y la lluvia de 5, según informe de Chas Lee de 1917).

Generalidades sobre la Regla de las Fases

Seguramente que muchos de ustedes conocen la regla de las fases aplicada a sistemas sencillos; sin embargo, para aquellos que no la conozcan me voy a permitir definir algunos de los términos que emplearé en mi plática.

Consideremos un grupo de sustancias químicas en contacto, a tal grupo tomado en conjunto es lo que se designa como un **sistema**. A cada una de las sustancias físicamente homogéneas se le llama **fase**. Todas las fases tienen límites superficiales bien definidos y puede separarse completamente del resto del sistema por medios mecánicos. Para definir un sistema cualquiera, tenemos necesidad de mencionar las sustancias químicas que en conjunto forman el sistema y a cada una de ellas se les llama **componentes**, en cuya elección debemos ser muy cuidadosos para que sea el menor número posible de sustancias químicas con que se pueden formar las fases del sistema. La forma o estado en que se encuentren estas sustancias depende de las condiciones del medio ambiente, estas condiciones pueden variar produciendo el cambio correspondiente en la sustancia. Por lo tanto, para estudiar una sustancia, debemos tener en cuenta los cambios producidos en las variaciones del medio. En cualquier sistema se puede considerar que solo hay tres factores variables en el medio ambiente, que son: temperatura, presión y concentración de las componentes. A fin de poder definir la naturaleza del equilibrio que existe en el sistema en cualquier tiempo, es necesario estipular los valores de una o varias de estas condiciones. El número de condiciones que arbitrariamente fijamos para definir completamente el sistema es a lo que se llama el grado de libertad o variantes del sistema, se le puede llamar simplemente **libertades**.

La regla de las fases es la expresión de las relaciones fundamentales que existen entre el número de componentes, el de fases y el de libertades de cualquier sistema en equilibrio. Dice: que el número de fases más el de libertades es siempre igual al de componentes más dos, lo que se demuestra por consideraciones termodinámicas. Esta regla se puede despejar algebraicamente por la siguiente expresión:

$$F + L = C - 2$$

Para algunos esto parece que es una generalización muy poco importante en comparación con otras leyes de la naturaleza. Sin embargo, esta ley es la que ha gobernado la formación de la corteza terrestre, no sólo en la separación y orden de los minerales que constituyen las rocas ígneas, la diferenciación de estas rocas, sino también en la formación de los productos de desintegración de estas y la formación de las rocas sedimentarias, y luego en los cambios que sufren las rocas una vez formadas para dar las rocas metamórficas y metasomáticas.

En ella encontramos un guía muy valioso en cualquier estudio de separación de sales por cristalización fraccionada. En este caso es necesario investigar las condiciones de equilibrio y las relaciones entre las fases del sistema que se estudia. Una vez obtenidos estos datos, con ellos construimos una gráfica o diagramas podemos elegir el o los cambios en las condiciones podemos predecir qué cambios se verificarán en el sistema si se varían las condiciones del medio ambiente. Por ejemplo: con uno de estos diagramas sabemos qué sal o sales se precipitarán en una solución de concentración determinada si esta se evapora o se enfría una cantidad determinada, y esto no sólo cualitativamente sino cuantitativamente. Por el estudio de estos diagramas podemos elegir el o los cuales en las condiciones del sistema, para que nos separe una fase determinada, y nos indica si esto es posible o no. Puesto que las fases son separables mecánicamente, esto nos da la clave de la obtención de un producto al estado de pureza y sólo queda el estudio de la manera de resolver las dificultades mecánicas que se presentan.

Aplicación de la Regla de las Fases

La aplicación de la regla a un sistema multicomponente, es en realidad una combinación de problemas que se resuelven por los métodos de la química, de la física y de la geometría descriptiva, porque la representación gráfica de un sistema complejo requiere diagramas en tres dimensiones. Sin embargo, no es mi intención el demostrar a ustedes, no los innumerables

cuadros numéricos ni tampoco los complicados diagramas que hemos obtenido de estos datos. Solamente me propongo dar una ligera descripción de las condiciones de equilibrio en los sistemas más importantes, y hacer ver la magnitud de uno de los muchos problemas que hemos tenido necesidad de afrontar en la industrialización de las salmueras del Lago Searles.

La aplicación clásica de la regla de las fases a un sistema complejo de sales fué hecho por primera vez por Vant Hoff y sus colaboradores en el estudio de los depósitos de Stassfurt en Alemania. Estos trabajos se hicieron, principalmente entre los años de 1895 a 1910, que consistieron en una cuidadosa y completa investigación de las sales que se precipitan del agua de mar cuando ésta se evapora. Es muy difícil comprender cómo este enorme trabajo pudo llevarse a cabo por químicos que desconocían las reglas de las fases, pues no tenían guía para interpretar los resultados obtenidos de una mezcla aparentemente caótica al evaporar soluciones tan complejas como es el agua de mar. Antes de que Vant Hoff emprendiera estas investigaciones los resultados obtenidos eran muy medianos, porque no tenían los principios de físico-química, que ahora tenemos para guiarnos en la experimentación.

En el caso de los depósitos de Stassfurt, que es la evaporación del agua de mar tenemos un sistema principal compuesto de cloruros y sulfatos de sodio, potasio y magnesio y agua:

Este es un sistema de cinco componentes, de la misma manera que $\text{Na} - \text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ es un sistema de dos. (Fot. 1).

El diagrama N° 6 muestra proporciones molares de potasio, magnesio y sulfato en solución saturada con respecto a cloruro de sodio, y otra sal a la temperatura de 25°C. Las proporciones se leen por las perpendiculares bajadas a los tres ejes, o lados del triángulo. Para simplificar no se han puesto las cantidades de cloruro de sodio y agua correspondientes, aunque fácilmente se pueden representar abatiendo los lados del prisma triangular sobre el plano de la montea.

La composición del agua de mar cae dentro del campo de la astracanita ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), pero por supuesto, muy

abajo de su punto de saturación. Si el agua de mar se evapora isotérmicamente a 25°C , se precipitan primero el Fe_2O_3 y carbonato y sulfato de calcio, seguido por una cantidad considerable de cloruro de sodio, hasta llegar finalmente a la saturación con astracanita en el punto A. La cristalización prosigue rápidamente dejando el campo de la astracanita, cruzando por una esquina el de la epsomita, hasta encontrar el límite de la kainita ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) entonces se precipitará kainita y epsomita, después kainita con $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y por último la kainita y la kieserita. Después se pasa de la kainita a la carnalita ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) para llegar al punto final de cristalización que está marcado en el diagrama con B, donde la solución llega a estar saturada con respecto a $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Despreciando la concentración de las impurezas, de este punto en adelante la composición de las aguas madres ya no variará hasta que la última gota de agua se haya evaporado. Pero en Stassfuhr se han presentado cambios locales en las capas superiores de yacimiento, por la influencia de las aguas superficiales. Pues en ellas encontramos sales como la glaserita ($\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$) y la silvita (KCl).

En el caso del Lago Searles tenemos un sistema principal compuesto de siete componentes:

Este complejo se ha estudiado por medio de sistemas más sencillos que han sido:

8 sistemas de seis componentes.			
25	"	" cinco	"
39	"	" cuatro	"
32	"	" tres	"
12	"	" dos	"

haciendo un total de sistemas estudiados de 116 en los cuales el agua es siempre uno de los componentes. Entre estos no se incluyen sistemas que contengan exceso de álcalis o de ácidos, sólo se han tratado las sales neutras incluyendo los carbonatos y metaboratos alcalinos.

La composición de las salmueras de Searles está aún muy lejos de su punto final de cristalización de este sistema de siete componentes; antes de llegar a este punto se separan fosfatos, lo que hace en realidad un sistema de ocho componentes con tres grados de libertades.

Al hacer la industrialización de las salmueras del lago con el principal objeto de obtener potasa y borax, se ha encontrado que otros componentes que sólo se encuentran en huellas se concentran en las aguas madres en tal forma que llegan a tomar parte de los equilibrios, y por lo tanto tenemos que tomar en cuenta por lo menos cuatro componentes más que son: AsO_4 , S, Br y Li, que hacen un conjunto de doce componentes. Con esto se pueden ustedes dar cuenta del número de sistemas más sencillos que se pueden presentar y de las complicaciones del caso.

La investigación completa de un sistema tan complicado y a varias temperaturas, requeriría la vida de varios investigadores. Afortunadamente con el estudio de algunos de los sistemas más sencillos y con el parcial de los más complejos, se puede llegar al conocimiento de las condiciones de equilibrio dentro de las temperaturas y concentraciones en que hay que operar en los trabajos industriales.

Ahora vamos a estudiar un sistema de cinco componentes a la temperatura de 20°C , y que son cloruros, sulfatos y carbonatos de sodio y potasio con agua como disolvente. (Fot. N° 7).

Sistema $\text{Na} - \text{K} - \text{SO}_4 - \text{CO}_3 - \text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$.

La composición de las salmueras de Searles está representada por el punto B, que está en equilibrio con hanksita ($9\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{KCl}$), glaserita, halita y además con bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) y trona ($\text{NaHCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) sobre los cuales se hablará más adelante. Vemos que la thenardita (Na_2SO_4) no es una de las fases sólidas de esta salmuera con la composición que tiene por ahora; pero no cabe duda que en algún tiempo esta fué una fase sólida que se disolvió incongruentemente cuando la solución cambió de composición (definir lo que significa incongruente) y esta sal puede encontrarse en los depósitos del lago donde por medio de algunas sales o de arcilla ha sido preservada de contacto directo con la sal-

mnera actual, pues este mineral ha sido descrito por varios mineralogistas entre las sales de Searles.

El mineral hanksita es notable porque tiene una velocidad de cristalización extremadamente lenta. Aun en presencia de la fase sólida, soluciones supersaturadas con respecto a esta sal requieren semanas y aun meses para llegar a un estado de equilibrio. Por lo tanto en los trabajos rápidos de evaporación de las salmueras, una vez que han sido extraídas de su lecho natural, no se presentará como fase sólida y podemos no tenerla en cuenta, y suponer el punto A como monovariante en equilibrio con halita, thenardita, glaserita, burkeita ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$). Si se continúa la evaporación isoterma se precipitarán glaserita y halita, hasta llegar al punto C, en este punto la solución alcanza saturación con respecto a burkeita; estas sales continúan separándose simultáneamente, o en el lenguaje de la regla de las fases, paragenéticamente, hasta llegar a saturación con respecto a heptahidrato ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), después deja de producirse burkeita, hasta llegar al punto E, punto final, en donde la solución está saturada con halita, glaserita, heptahidrato y silvita (KCl). Es de notarse que con todo este proceso no hay separación de potasio de sodio puesto que la sal doble, glaserita está presente en todo el trayecto del paso de cristalización; y nos indica que a la temperatura ordinaria no es posible separar el potasio de las salmueras de Searles.

Ahora vamos a pasar a algo más complicado para ver qué es lo que pasa con el bórax (Diagrama) Fot. 8.

Aquí tenemos un prisma triangular que representa una parte del sistema de seis componentes.

$\text{Na} - \text{H} - \text{CO}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{PO}_4 - \text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ a 20°C ., en él sólo están contenidos los puntos saturados con respecto a cloruro de sodio, en los tres vértices superiores del prisma tenemos tres sales alcalinas neutras: carbonato de sodio, metaborato de sodio u ortofosfato trisódico.

($\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaBO}_2 - \text{Na}_3\text{PO}_4$) mientras que en el triángulo inferior tenemos tres sales ácidas que son: bicarbonato de sodio, tetraborato de sodio o bórax y fosfato disódico.

($\text{NaHCO}_3 - \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{Na}_2\text{HPO}_4$) cada cara del prisma representa un par recíproco de sales de manera que todo el prisma es tres pares recíprocos de sales en solución saturada de cloru-

ro de sodio. La composición de las salmueras de Searles está representada por el punto B y por lo tanto está saturada con respecto a bórax y sesquicarbonato de sodio o trona ($\text{NaHCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) está muy cerca de estar saturada con bicarbonato y contiene una pequeña cantidad de fosfato. Si esta solución se evapora isotérmicamente la composición del agua madre seguirá la línea BC y cristalizarán halita, bórax y trona. En el punto C la solución llega a saturación con una sal doble que es boro-fosfato de sodio.

($\text{NaBO}_2 \cdot \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$), sal muy poco soluble y por lo tanto presente en muy pequeña cantidad a todo lo largo de la línea CD; al llegar al punto D aparece otra sal doble, la teeplita ($\text{NaBO}_2 \cdot \text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y por último el punto final se alcanza en donde tendremos: halita, trona heptahidrato, boro-fosfato y teeplita, a los que hay que añadir los anteriores que son: glaserita y sylvita, que son las sales sólidas que se encontrarán en el punto final de la evaporación isoterma a 20°C . Lo cual ha sido confirmado por experimentos directos.

Por lo anterior se ve que las salmueras del lago están saturadas congruentemente con halita, trona y glaserita e incongruentemente con hanskita y bórax, es decir, que estas últimas sales no son estables en contacto con la salmuera.

En el caso del Lago Owens, el sistema principal puede considerarse como compuesto de cinco elementos que son:

En este diagrama están representadas las proporciones molares de carbonato, bicarbonato y sulfato en solución saturada de cloruro de sodio a 20°C . Cuando la salmuera de este lago que llegó a saturación en el año de 1921 tenía ya composición representada por el punto A. Pero sólo se precipita trona y únicamente esta sal se deposita en el fondo del lago, luego llega al punto B en donde alcanza saturación con respecto a cloruro, y entonces la indicatriz se mueve hacia C, en este estado sólo se precipitan los cloruros y carbonatos de sodio, después se llega en el punto C a la saturación con respecto a burkeita, y el punto final se alcanza en D con la precipitación de natron ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) o decahidrato. Hasta donde yo sé no se ha

encontrado burkeita en el lago, pero no cabe duda que debe existir.

Del estudio de las relaciones de las fases, a varias temperaturas, en la forma que se han presentado los pocos ejemplos que he mostrado hemos podido establecer un procedimiento en grande escala industrial, en el que por evaporación y por cristalización fraccionada estamos produciendo aproximadamente 600 toneladas de cloruro de potasio, 150 de bórax, 200 toneladas de carbonato de sodio, 250 toneladas de sulfato de sodio y cantidades de bromo y sales de litio.

Aquí vemos la planta de la American Potash & Chemical Corporation Foto. N° 10, en la pequeña ciudad de Trona, Cal., ciudad que tiene, en pequeña escala todos los adelantos modernos: agua potable, drenaje, habitaciones cómodas para los empleados, campos de recreo y deportes, hospital, escuela, etc. *Todo esto es obra de la industria, pues antes en este lugar sólo existía el desierto y un campo blanco de sal a veces con un poco de agua en la superficie, otras completamente seco; pero el agua era sumamente salada y por lo tanto no potable. Por esto se vé como con el estudio y trabajos de investigación se llega a hacer productiva una región, que a primera vista parecería imposible.*

SEARLES LAKE SOLID PHASES.

(Water soluble salts, only.)

Main Crystal Body	{	Halite	————	NaCl
		Tincal	————	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
		Trona	————	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
		Glaserite	————	$\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$
		Hanksite	————	$9\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{KCl}$
		Sulfohalite	————	$2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaCl} \cdot \text{NaF}$
Isolated strata in surrounding mud.	{	Thenardite	————	Na_2SO_4
		Burkeite	————	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$
		————	————	NaHCO_3

(Also numerous, rare, insoluble minerals.)

FIGURE 3.

SLIGHTLY SOLUBLE MINERALS; SEARLES LAKE.

ANHYDRITE	Ca SO_4
GYPSUM	$\text{Ca SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
GLAUBERITE	$\text{Ca SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$
PIRSSONITE	$\text{Ca CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
GAY-LUSSITE	$\text{Ca CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
NORTHUPITE	$\text{Mg CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaCl}$
TYCHITE	$2\text{Mg CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$
SULFOHALITE	$2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaCl} \cdot \text{NaF}$
SEARLESITE	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

FIGURE 4.

SEARLES LAKE BRINE

Typical Analysis

				Percent.
Total	K	Calculated to	KCl	4.70
Remaining	Cl	"	NaCl	16.35
Total	CO ₂	"	Na ₂ CO ₃	4.70
"	SO ₃	"	Na ₂ SO ₄	6.96
"	B ₂ O ₃	"	Na ₂ B ₄ O ₇	1.50
"	P ₂ O ₅	"	Na ₃ PO ₄	.16
"	F	"	NaF	.01
Other minor constituents				.30
Sp.Gr.	1.30;	Total salts	(approx.)	34.68
pH	9.48;	Water		65.32

FIGURE 5.

FIGURE 6.

FIGURE 7.

FIGURE 8.

FIGURA 9.

FIGURA 10