



## DISTRIBUCIÓN DE LI EN FACIES CLÁSTICAS Y QUÍMICAS DEL SALAR DE OLAROS, PUNA NORTE, JUJUY

## LITHIUM IN EVAPORITES AND CLASTIC FRACTION OF THE SALAR DE OLAROS, NORTHERN PUNA, JUJUY

Borda, L.G.<sup>1</sup>; Franco, M.G.<sup>2</sup>; Córdoba, F.E.<sup>2</sup>; García, M.G.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra (CICTERRA), CONICET y Universidad Nacional de Córdoba, Argentina, <sup>2</sup>Instituto de Ecorregiones Andinas (INECOA, CONICET-UNJu), Instituto de Geología y Minería (IDGYM, UNJu), Universidad Nacional de Jujuy, S. S. de Jujuy, Argentina

[lauragabrielaborda@gmail.com](mailto:lauragabrielaborda@gmail.com)

### Resumen

Los procesos que controlan la retención de Litio en los sedimentos más modernos del salar de Olaroz, son aún desconocidos. Se propone identificar las fases portadoras de Li y los procesos que controlan su distribución entre la fase sólida y las salmueras en los sedimentos superficiales (~0.7 m) del salar de Olaroz. La composición química tanto de sedimentos como de muestras de agua se analizó mediante ICP-MS. La mineralogía de los sedimentos se determinó por DRX y SEM/EDS. Los resultados indican que el Li es aportado por la meteorización de las rocas aflorantes en los márgenes del salar, transportado hasta el depocentro por los tributarios y concentrado en las salmueras por evaporación. Una proporción menor queda adsorbida en las arcillas (esmectitas e illita) o asociada a las micas. La halita superficial también retiene concentraciones variables de Li en forma de inclusiones fluidas o como impurezas en su estructura cristalina.

**Palabras clave:** Adsorción, inclusiones fluidas, esmectita, micas, ulexita.

### Introducción

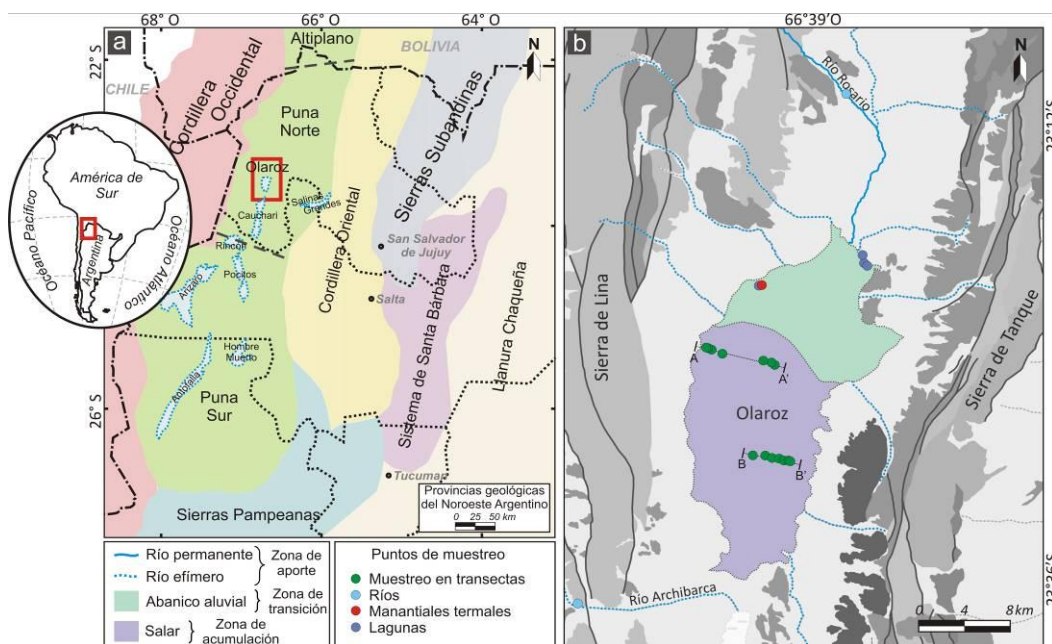
La creciente demanda mundial de Litio (Li) destinado a la fabricación de baterías para vehículos eléctricos híbridos y otros artículos electrónicos ha despertado un creciente interés sobre los principales reservorios de este elemento en nuestro país. Entre los grandes reservorios de Li existentes a escala global, se destacan los depósitos asociados a salmueras ubicados en el denominado "triángulo del Li", en la región de la Puna-Altiplano (Fig. 1 a), donde se concentra más del 60% de las reservas mundiales de este metal.

Este trabajo se centra en la subcuenca del salar de Olaroz (altitud 3950 m s.n.m, Fig. 1 a y b), el cual forma parte de la cuenca Olaroz-Cauchari (Jujuy). El Salar de Olaroz y Cauchari ocupan una cuenca endorreica, dividida en su parte media por el abanico aluvial del río Archibarca. La subcuenca del salar de Olaroz está conformada por cursos fluviales de régimen temporario, a excepción del Río Rosario que posee un régimen permanente (Fig. 1 b), en ningún caso estos cursos llegan hasta el salar. En particular, el Río Rosario genera en el sector norte un extenso abanico aluvial (Fig. 1 b), donde se desarrollan una serie de lagunas temporales. En dicho abanico también se encuentran manantiales de agua termal, con temperaturas medias de 22°C y que afloran en superficie formando cubetas someras sobre sedimentos finos. El depocentro evaporítico del salar de Olaroz, se caracteriza por la alternancia de facies clásticas y químicas.

Considerando el movimiento del agua y de los sedimentos, se dividió el área de estudio en tres sectores: 1) zona de aporte, que abarca las subcuencas de los cursos de agua que desembocan en el salar; 2) zona de transición, que corresponde al área ocupada por el abanico aluvial del río Rosario y 3) zona de acumulación, que corresponde al núcleo salino (Fig. 1 b).

Los salares de Olaroz y Cauchari se encuentran actualmente en explotación, las reservas estimadas de Li en estos sistemas salinos han sido calculadas en base a la concentración de este elemento en las salmueras. Sin embargo, una parte importante del Li puede quedar retenida en los sedimentos, asociada a fases clásticas o evaporíticas. En consecuencia, el objetivo de este trabajo es identificar las principales fases portadoras de Li en los sedimentos modernos del salar (~70 cm

de profundidad) así como los procesos que controlan su distribución entre las salmueras y los sedimentos.



**Figura 1.** Ubicación del área de estudio **a)** Provincias geológicas del Noroeste Argentino **b)** Ubicación de los puntos de muestreo de aguas, rocas y sedimentos distribuidos en las zonas de aporte, transición y acumulación. A-A': transecta norte y B-B': transecta centro.

## Materiales y métodos

Se tomaron muestras de lecho de los principales tributarios del salar, así como de las rocas y sedimentos aflorantes en las cabeceras de estos ríos. En la zona de transición se tomaron muestras de sedimentos de fondo de lagunas y manantiales termales ubicados en el norte del núcleo salino. En la zona de acumulación se muestrearon facies clásticas y evaporíticas en calicatas de aproximadamente 60-70 cm de profundidad distribuidas a lo largo de dos transectas ubicadas en el centro (B-B') y norte del salar (A-A', Fig.1 b). Además de sedimentos, se tomaron muestras de salmueras someras desde las mencionadas calicatas, de aguas salobres a salinas desde los dos principales arroyos que drenan hacia el salar (Rosario y Archibarca), así como de las lagunas y del sistema termal que se encuentran al norte del complejo salino.

La composición química de los sedimentos, rocas y sales se determinó mediante ICP-MS previa digestión ácida de las muestras clásticas, mientras que las sales se disolvieron en agua MilliQ en una proporción 1:50. La concentración de cationes mayoritarios y trazas en muestras de aguas y salmueras se determinó mediante ICP-MS, mientras que los aniones se determinaron por cromatografía iónica. El contenido de materia orgánica (expresada como carbono orgánico total, COT) se determinó por gravimetría. Brevemente, ~0,5 g de sedimento molido y seco se calcinaron en mufla a 550°C durante cuatro horas. El valor de COT corresponde a la diferencia entre los pesos de las muestras antes y después del calentamiento.

La composición mineralógica de los niveles evaporíticos y clásticos se determinó mediante DRX y SEM/EDS en muestras previamente liofilizadas y molidas. Las determinaciones por DRX se realizaron en muestras no orientadas en el rango de 5 a 65° 2θ, mientras que la identificación de arcillas se realizó en muestras orientadas, secadas al aire, glicoladas y calcinadas en el rango de 4 a 30° 2θ. La identificación de fases minerales menos cristalinas o presentes en concentraciones inferiores al 1% se realizó mediante SEM/EDS.

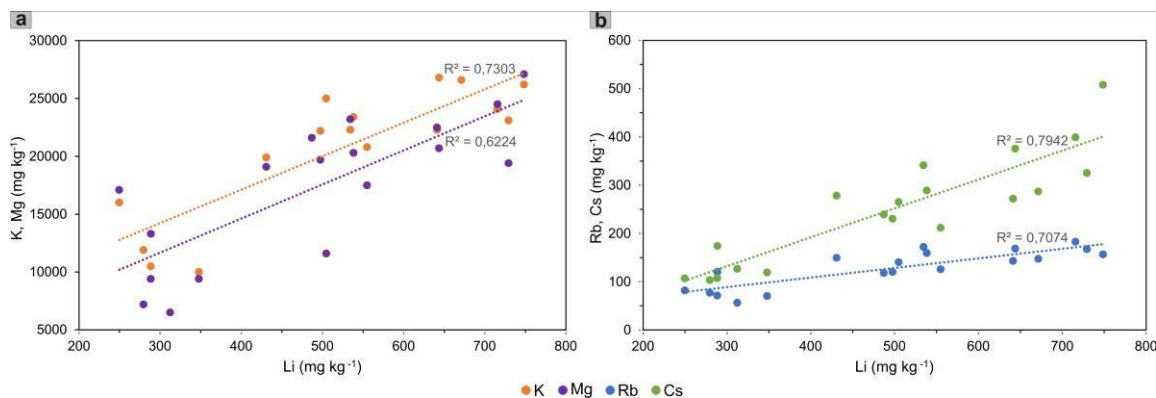
## Resultados

La concentración de Li en los sedimentos de lecho de los principales tributarios (zona de aporte), varía entre 44 y 67 mg kg<sup>-1</sup>, encontrándose las máximas concentraciones en los sedimentos del Río

Rosario. En las cabeceras de este río, se encuentran extensos afloramientos de ignimbritas (ignimbrita Toro) con contenidos de Li variables entre 60 y 140 mg kg<sup>-1</sup>. En las rocas y sedimentos que afloran en el margen occidental del núcleo salino se determinaron concentraciones de Li de ~40 mg kg<sup>-1</sup> en metasedimentitas ordovícicas, ~25 mg kg<sup>-1</sup> en la Fm Trincheras y entre ~30 a 80 mg kg<sup>-1</sup> en los niveles de la Fm Sijes. En los niveles de cenizas volcánicas de las Formaciones Sijes y Pastos Chicos, la concentración de Li varía entre 30 y 75 mg kg<sup>-1</sup>. En la zona de transición, se determinaron concentraciones de Li entre 130 y 680 mg kg<sup>-1</sup> en los sedimentos arcillosos de las lagunas someras, mientras que en los sedimentos asociados con los manantiales termales las concentraciones varían entre 180 y 400 mg kg<sup>-1</sup>.

Los sedimentos acumulados en el primer metro del núcleo salino consisten en una sucesión de capas limo-arenosas con cantidades variables de arcilla y halita. Además, se encuentran lentes irregulares de boratos, principalmente ulexíticos, los cuales ocurren en estructuras tipo “papas” y “barras”. En las matrices clásticas se encuentran cristales de yeso asociados con cuarzo, plagioclasas, feldespatos alcalinos, micas, calcita y dolomita, así como también con arcillas del tipo illita, caolinita/clorita y esmectita. Estas arcillas se encuentran presentes en todos los niveles clásticos analizados, aunque la presencia de esmectita es más evidente en los sedimentos del norte del salar.

En la zona de acumulación, las concentraciones de Li son aproximadamente de un orden de magnitud mayores a las medidas en los sedimentos y rocas de la zona de aporte. En las facies clásticas acumuladas debajo de la costra salina, las concentraciones de Li fluctúan entre 250 y 748 mg kg<sup>-1</sup>, con un promedio de 498 mg kg<sup>-1</sup>. En estos niveles se observa una correlación positiva entre las concentraciones de Li y los contenidos de K y Mg (Fig. 2 a), y elementos traza como Rb y Cs (Fig 2 b). Asimismo, se ha encontrado una fuerte correlación positiva entre la concentración de Li y la de Carbono Orgánico Total (COT) en los niveles ricos en MO (niveles oscuros) de la zona de acumulación (r<sup>2</sup>=0,985). La correlación positiva entre el Li, K (Rb, Cs) y Mg sugiere un origen común para estos elementos, probablemente biotita o arcillas del tipo illita o esmectita, identificadas en los niveles clásticos mediante DRX y SEM/EDS. Esta correlación se explicaría por la capacidad que tiene el Li<sup>+</sup> de sustituir al Mg<sup>2+</sup> (ambos iones con radios muy similares) en sitios octaédricos de las biotitas (e.g., Trompeter et al., 1999). Además, el ion Li suele incluirse como una impureza en los sitios octaédricos de la illita (Calvet y Prost, 1971) y tiene alta afinidad por los sitios de adsorción en las arcillas (Williams y Herving, 2002). Todos estos procesos explicarían la acumulación de este elemento en las facies clásticas del núcleo salino.



**Figura 2.** Diagramas de dispersión de la fracción clástica de los sedimentos de la zona de acumulación a) Li vs K y Li vs Mg b) Li vs Rb y Li vs Cs.

En cuanto a las facies evaporíticas, las costras superficiales se caracterizan por ser altamente porosas, formadas por capas de sales separadas por delgados niveles clásticos de coloración rojiza. Las costras formadas en el centro del salar están compuestas principalmente por halita, en menor proporción silvita y yeso. Hacia los bordes del salar, donde se observan las eflorescencias salinas, dominan las facies de sulfatos y carbonatos. Las concentraciones de Li en las costras salinas varían entre 55 y 577 mg kg<sup>-1</sup>, con un valor promedio de 240 mg kg<sup>-1</sup>. En general, las mayores concentraciones corresponden a eflorescencias muestreadas en los bordes del núcleo salino. Las fases portadoras de Li en estas sales son aún desconocidas. Dado que la incorporación de Li en la estructura cristalina de la halita está limitada por razones de radio iónico (Shannon, 1976), es de suponer que el Li medido en las costras salinas de Olaroz no estaría presente como una impureza en este mineral. Algunos trabajos previos sugieren que el Li se encontraría en forma de inclusiones fluidas en la halita (Hofstra et al., 2013), aunque otros autores han demostrado una ligera capacidad

de algunos haluros de incorporar Li como constituyente estructural (Godfrey et al., 2013). Además de halita, se han encontrado altas concentraciones de Li (entre 253 y 531 mg kg<sup>-1</sup>) en ulexitas diseminadas en los sedimentos de la zona de acumulación, con estructuras de “papas” asociadas a matas microbianas en la zona de surgencia de aguas termales. En estos boratos se observa además una fuerte correlación negativa entre Li y B (Fig. 3 a) asociada con una correlación positiva entre el Li y el Fe (Fig. 3 b), lo cual estaría sugiriendo que las altas concentraciones de Li encontradas en las ulexitas se debería a la adsorción de este elemento en pátinas de óxidos de Fe formadas sobre los boratos, más que a su incorporación en la estructura cristalina de estos minerales.

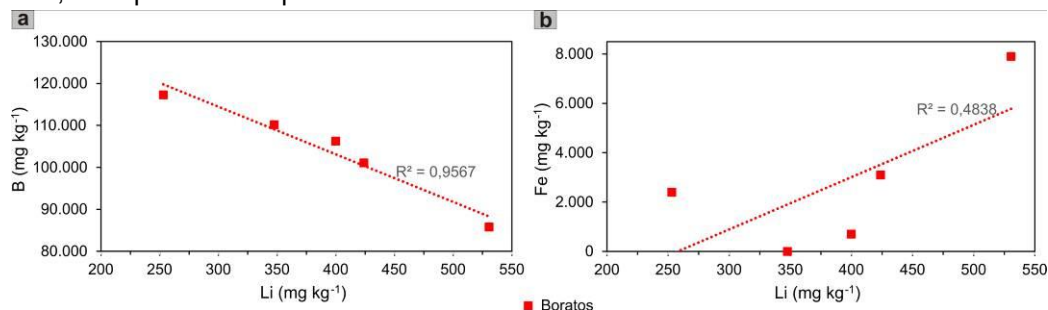


Figura 3. Diagramas de dispersión en boratos a) Li vs B; b) Li vs Fe.

El radio iónico pequeño del Li dificulta su incorporación en las estructuras cristalinas de muchos minerales (sobre todo evaporíticos) y por lo tanto tiende a permanecer asociado con la fase acuosa. Esto explica las elevadas concentraciones de este elemento determinadas en las salmueras someras del salar de Olaroz, que varían entre 260 y 900 mg L<sup>-1</sup>, encontrándose las máximas concentraciones en el sector norte del núcleo salino. Estas elevadas concentraciones serían el resultado de la fuerte evaporación de las aguas aportadas por los principales tributarios (con concentraciones de Li entre 1 y 12 mg L<sup>-1</sup>), y en menor proporción por aguas termales (con concentraciones de Li de hasta 40 mg L<sup>-1</sup>).

## Conclusiones

La explotación de Li en el salar de Olaroz se realiza a partir del bombeo de salmueras con concentraciones superiores a los 600 mg L<sup>-1</sup>. Sin embargo, una proporción importante de este elemento queda retenida tanto en las facies clásicas como evaporíticas de los sedimentos más modernos acumulados en el núcleo salino. En esos sedimentos, el Li aportado por la meteorización de las rocas aflorantes en las cabeceras de los principales tributarios queda parcialmente retenido por adsorción en la superficie de arcillas de tipo esmectita e illita, y en menor proporción en las facies químicas, principalmente ulexita dispersa en los sedimentos del núcleo salino. Las costras salinas más superficiales, constituidas principalmente por halita, también retienen concentraciones variables de Li, posiblemente en forma de inclusiones fluidas o en menor medida como impurezas en su estructura cristalina.

## Bibliografía

- Calvet R. y Prost R.** 1971. Cation migration into empty octahedral sites and surface properties of clays. *Clays Clay Minerals* 19, 175–186.
- Godfrey LV, Chan L-H, Alonso RN, Lowenstein TK, McDonough WF, Houston J, Li J, Bobst A, Jordan TE,** 2013. The role of climate in the accumulation of lithium-rich brine in the Central Andes. *Appl Geochem*, 38, 92-102.
- Hofstra AH, Todorov TI, Mercer CN, Adams DT, Marsh EE,** 2013. Silicate melt inclusion evidence for extreme pre-eruptive enrichment and post-eruptive depletion of lithium in silicic volcanic rocks of the Western United States: Implications for the origin of lithium-rich brines. *Economic Geology*, 108, 1691-1701.
- Shannon, D.** 1976. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta crystallographica. Section A*, 32: 751-767.
- Trompeter, W.J., Reyes, A.G., Vickridge, I.C., Markwitz, A.,** 1999. Lithium and boron distributions in geological samples. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B—Beam Interactions with Materials and Atoms* 158 (1–4), 568–574
- Williams, L. B. and Hervig, R. L.** 2002. Exploring intracrystalline boron isotope variations in mixed-layer illite/smectite. *American Mineralogist*, 87, 1564-1570.