Distribución y Concentración de Litio en un Sistema Geotermal de Patagonia

***Esteban Villalba*[1]**

Centro de Estudios Integrales de la Dinámica Exógena (CEIDE), Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), Comisión de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), La Plata, ARGENTINA

María del Rosario Biangardi

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas 'Dr. Jorge Juan Ronco' (CINDECA), Universidad Nacional de La Plata (UNLP), Comisión de Investigaciones Científicas (CIC), La Plata, ARGENTINA

Silvina C. Carretero

Centro de Estudios Integrales de la Dinámica Exógena (CEIDE), Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), Comisión de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), La Plata, ARGENTINA

Franco Tassi

[c]Dipartimento di Scienze della Terra (DST), Università di Firenze (UNIFI), Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR), Instituto di Geoscienze e Georisorse (IGG), Firenze, Italia

PALABRAS CLAVES

Hidrogeoquímica / Dinámica del Li / Domuyo

RESUMEN

El litio (Li) es un elemento de interés económico debido a sus diversas utilidades, sin embargo, su presencia puede comprometer la calidad de fuentes de agua para abastecimiento. El objetivo del trabajo es evaluar la concentración y distribución del Li en aguas termales y en las sales que precipitan a partir de estas últimas en el Sistema Geotermal Domuyo. El área de estudio se ubica al norte de la provincia de Neuquén, y presenta variadas manifestaciones hidrotermales como expresión en superficie del sistema geotermal en subsuelo. Los arroyos presentes en el área de estudio descargan en ríos de mayor envergadura, los cuales constituyen un valioso recurso hídrico para las distintas comunidades rurales y pobladores como los residentes de la localidad de Varvarco. Para este estudio se tomaron muestras de aguas termales y de las sales precipitadas en sus alrededores, y se determinó el contenido de Li mediante ICP-MS e ICP-AES, respectivamente. Las concentraciones medias obtenidas fueron de 9,4 ppm en el agua termal, y 27,2 ppm en las sales. Estos valores rondan lo estipulado con respecto a

[1] evillalba@gsuite.fcnym.unlp.edu.ar

la distribución media en ambos tipos de muestras. En este sentido, el contenido de Li en el agua termal podría incrementar las concentraciones de este elemento en los cursos fluviales donde descarga, generando contaminación de origen natural o geogénica. Aunque elevadas concentraciones de Li pueden significar un potencial recurso económico, antagónicamente, la ingesta a través de agua de abastecimiento, resultaría perjudicial para la salud ya que se trata de un elemento altamente reactivo y corrosivo, el cual se lo ha asociado a diversas patologías médicas.

INTRODUCCIÓN

La importancia de reconocer posibles nuevas fuentes de litio (Li) en la actualidad radica fundamentalmente en que la demanda de este metal se ve cada vez más acrecentada, debido al avance de nuevas tecnologías a nivel global, y en la necesidad de generar productos electrónicos portables o vehículos híbridos que precisan almacenar energía mediante baterías iónicas (e. g. Zhou, Li y Cheng, 2002; Nazri y Pistoia, 2008). El Li tiene características interesantes aplicables al uso de celdas electroquímicas ya que es ligero y muy reactivo. Este metal suele encontrarse como recurso mineral ya sea en ambiente endógeno como en pegmatitas, o en exógeno como en salmueras de cuencas endorreicas o en fluidos hidrotermales, este último menos conocido (Kesler et al. 2012). El hecho que el Li se halle disuelto es debido a que es un elemento con carácter fluido-móvil con y su afinidad por la fase fluida, como consecuencia de su tendencia incompatible desde una óptica geoquímica (Brenan et al. 1998). El área de estudio ocupa el Sistema Geotermal Domuyo (SGD), el cual se encuentra en el extremo norte de la provincia de Neuquén (Fig. 1), y se caracteriza por presentar diversas manifestaciones termales. En los alrededores de estas últimas, tienen lugar importantes depósitos aterrazados de sales precipitadas a partir de los fluidos hidrotermales, los cuales podrían estar involucrados en los procesos de migración del Li. En el SGD existen pobladores rurales como así también se encuentra la Villa Aguas Calientes (Fig. 1), y sus cursos de agua drenan hacia el sur, donde a su vez se encuentran pequeñas localidades que utilizan su agua como fuente de abastecimiento. A pesar de que no existen límites de concentraciones de Li perjudiciales para la salud que declaren los principales organismos de salud, se han reconocido patologías generadas por su ingesta asociadas a los sistemas neurológico, gastrointestinal y cardiovascular (Domínguez Ortega et al. 2006). En este contexto, el objetivo principal de este trabajo es evaluar la distribución del Li en las aguas termales y en sus sales precipitadas del SGD.

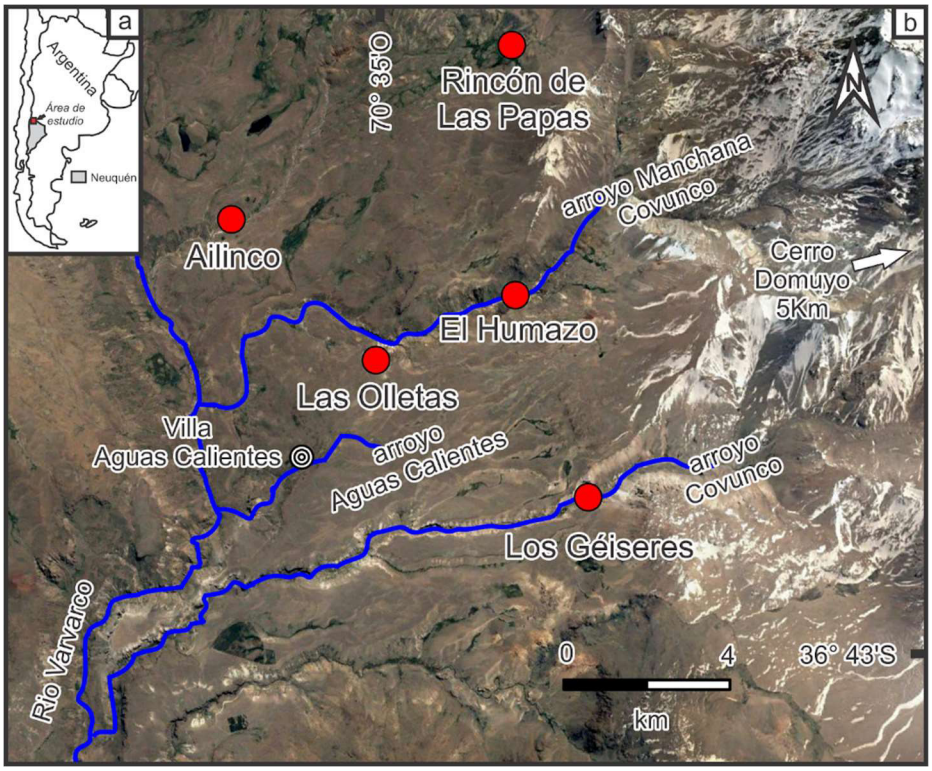

Figura 1. Mapa regional de ubicación del área de estudio (a). Localización de los sitios de muestreo de descargas de agua termal y los travertinos en sus inmediaciones en círculos rojos (b). Imagen satelital de la figura b fue provista por *Google Earth Pro*.

METODOLOGÍA

Inicialmente se llevó a cabo un análisis bibliográfico y de imágenes satelitales (Google Earth Pro y Bing Maps), lo cual permitió identificar las principales manifestaciones geotermales en el área de estudio. Posteriormente se planificaron y ejecutaron relevamientos de campo durante los meses de marzo y noviembre del año 2018. Las campañas consistieron en la recolección de muestras de agua termal que emergen en superficie y de sus sales precipitadas, cuyos depósitos conforman terrazas de travertinos. Se recolectaron muestras de cinco zonas de descargas termales: Rincón de Las Papas (RP), Ailinco (Ai), El Humazo (EH), Las Olletas (LO) y Los Géiseres (LG) (Fig. 1). Las muestras de agua se colectaron en botellas de polietilieno estériles. Para la determinación de Li, las muestras fueron acidificadas (pH<2) con ácido nítrico ultrapuro al 1% y posteriormente analizadas mediante espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), utilizando un equipo Perkin Elmer, Nexlon 300X, en el laboratorio de Geoquímica del Centro de Investigaciones Geológicas de La Plata. Las determinaciones fueron realizadas siguiendo métodos estandarizados (APHA, 1998). Las sales precipitadas, por su parte, fueron secadas y reducidas a fragmentos y luego a polvo en una trituradora de mandíbulas y molino de mortero, respectivamente. Las muestras pulverizadas fueron embaladas en contenedores plásticos inertes y enviadas al laboratorio de ALS Global en Canadá, para su análisis también mediante ICP-MS tras digestión ácida

multietapa (HNO_3-$HClO_4$-HF), de acuerdo a los protocolos estándar del laboratorio para elementos trazas.

RESULTADOS

Descripción área geotermal y descargas de agua

Las descargas termales seleccionadas para este estudio comprenden a algunas de las más representativas de todo el sistema geotermal ya que consisten en diferentes estilos efusivos en superficie que responden a distintos tipos de manifestaciones hidrotermales. Las descargas termales de baja efusividad se encuentran representadas por piletas burbujeantes de baja y muy baja temperatura como en los sitios Rincón de Las Papas y Ailinco (hasta 35 °C, Villalba et al. en este volumen) (Fig. 2a y c). Las descargas de efusividad intermedia se evidencian por la presencia de piletas con grandes borbotones y fumarolas de vapor de agua a elevadas temperaturas, como ocurre en Las Olletas (hasta 92 °C, Villalba et al. en este volumen), donde el caudal de agua descargada es de mayor magnitud y los precipitados hidrotermales en sus alrededores (por donde circulan las aguas termales) poseen mayor potencia, (Fig. 2e). Por último, los sitios de gran efusividad corresponden a El Humazo y Los Géiseres las cuales se expresan mediante piletas burbujeantes, suelos vaporizantes, géiseres y fumarolas (Fig. 2d y f).

Por su parte, los precipitados hidrotermales mayormente son consecuencia de los cambios físico-químicos que ocurren cuando la solución geotermal sale a la superficie y provoca la precipitación de los solutos transportados. Dichos precipitados tomarían características vinculadas al sitio de muestreo, relacionado posiblemente al tipo de manifestación geotermal y grado de efusividad.

Asimismo, en el sector de Ailinco, los precipitados están presentes en muy poca cantidad y por lo observado sólo en forma de paleoterrazas (o terrazas inactivas), ya que las manifestaciones geotermales son prácticamente irreconocibles (Fig. 2c). Por su parte, en Rincón de Las Papas se destaca la presencia de grandes cantidades de precipitados con estructuras granulares deleznables y de coloraciones naranjas a rojizas con tonalidades ocres (Fig. 2b). Por último, en los sitios de El Humazo, Las Olletas y Los Géiseres la morfología de las terrazas son bien definidas y presentan importantes espesores que alcanzan fácilmente la decena de metros (Fig. 2d, e y f).

Figura 2. Fotografías de campo de las descargas termales y precipitados carbonáticos muestreados. Las imágenes corresponden a los sitios Rincón de Las Papas (a y b), Ailinco (c), El Humazo (d), Las Olletas (e) y Los Géiseres (f).

Resultados analíticos

Las diferencias de concentraciones de Li halladas entre las muestras de agua termal y los precipitados hidrotermales fueron significativamente contrastantes, ya que en el agua las concentraciones determinadas fueron de 2 a 4 órdenes de magnitud menores con respecto a los precipitados (Tabla I). Para el caso de las aguas termales, las concentraciones máximas y mínimas de Li obtenidas fueron de 12,4 ppm (RP) y 3,3 ppm (Ai). En tanto que en los precipitados hidrotermales se encontraron contenidos de 35,8 ppm (RP) y 9,5 ppm (LG).

Tabla I. Concentraciones en ppm de litio en aguas termales (a. t.) y en precipitados hidrotermales (p. h.), determinadas para los distintos sitios de muestreo. RP: Rincón de Las Papas, Ai: Ailinco, EH: El Humazo, LO: Las Olletas, LG: Los Géiseres.

	RP		Ai		EH		LO		LG	
Tipo	a. t.	p. h.	a. t.	p. h.	a. t.	p. h.	a. t.	p. h.	a. t.	p. h.
Li	12,4	35,8	3,3	31,5	10,6	27,4	8,3	32	12,2	9,5

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Durante las etapas tardías de la cristalización magmática, principalmente de características ácidas como ocurre en el SGD (Llambías et al. 1978; Brousse y Pesce, 1982), se produce la acumulación de Li en la fase fluida. Esto es debido a que, al igual que ocurre con otros iones pequeños o de grandes dimensiones, el Li no puede incorporarse al retículo cristalino de los minerales dado que no se ajusta en los sitios estructurales por su comportamiento como incompatible (Brooks, 2020). En este sentido, el sistema hidrotermal del Domuyo, al tener una importante fuente externa de agua proveniente de deshielo (Villalba et al. 2020), constituye un factor clave para la migración del Li en solución, cuyo proceso se ve favorecido en gran medida por las propiedades intrínsecas del Li y la presencia de cuerpos magmáticos en profundidad (Tassi et al. 2016).

Por otra parte, en los precipitados hidrotermales extraídos del SGD se hallaron contenidos de Li similares al medio estimado para la corteza continental superior, el cual es de unos 35 ppm (Tang et al. 2007). Estas concentraciones en los precipitados, cuya génesis es exógena, es aportado exclusivamente por el agua termal que los origina. La circulación en profundidad de esta última, hace que la misma se enriquezca en elementos como el Li para que luego de transportados a la superficie sean absorbidos y/o co-precipitados junto a los minerales carbonáticos de los precipitados hidrotermales (e. g. Füger et al., 2019; Wang et al., 2021). A pesar de que el Li no suele involucrarse como constituyente estructural de la fase sólida mineral, los precipitados conformarían una matriz en la que el Li puede incorporarse a los carbonatos. Esto explicaría las significativas cantidades que contienen de este elemento, a pesar de que su formación requiere un muy escaso tiempo geológico dado que no se incorpora a la red cristalina mineral como ocurre en un ambiente endógeno. Es por esto que las concentraciones determinadas en estas muestras son comparables con las reportadas como medias de la corteza continental. El agua termal recolectada del SGD, por su parte, presenta elevadas concentraciones de Li que son comparables con otros ambientes similares como la zona volcánica del Taupo (Nueva Zelanda), con 4,5 a 19,9 ppm de Li (Millot, Hegan y Négrel, 2012), y Omer-Gecek (Turquía) con ~3,5 ppm (Can et al. 2021). Estos valores encontrados en el SGD estarían favorecidos por la importante presencia de rocas ácidas con dominio de elementos incompatibles, y probablemente por presentar una posible

reactivación del sistema magmático (e. g. Astort, et al. 2019, Godoy et al. 2019), lo que conllevaría a la mayor movilización de elementos en solución.

Por otro lado, es importante conocer la dinámica de este elemento en el SGD, no sólo en las aguas termales, sino también en los cursos de aguas superficiales o en los mallines presentes, en donde el contenido de Li podría verse incrementado en fuentes de agua de abastecimiento. Esto último es de relevancia dado que el Li presenta características similares al sodio y al potasio y es metabolizado fácilmente luego de su ingesta, pero presenta toxicidad que puede afectar, entre los más conocidos, a los sistemas nervioso central, neuromuscular, renal, cardiovascular y gastrointestinal (Aral y Vecchio-Sadus, 2008). No se conoce límite de referencia de este elemento con respecto a la potabilidad del agua, por lo que el monitoreo hidrológico y determinación de contenido en sitios con potencial de contener Li y, junto con su investigación clínica, sería trascendental para quienes eventualmente estén expuestos al consumo involuntario de Li.

REFERENCIAS

American Public Health Association (APHA). (1998). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Water Works Association, Water Environment Federation.

Aral, H., y Vecchio-Sadus, A. (2008). Toxicity of lithium to humans and the environment—a literature review. Ecotoxicology and environmental safety, 70(3), 349-356.

Astort, A., Walter, T. R., Ruiz, F., Sagripanti, L., Nacif, A., Acosta, G., y Folguera, A. (2019). Unrest at Domuyo volcano, Argentina, detected by geophysical and geodetic data and morphometric analysis. Remote Sensing, 11(18), 2175.

Brenan J. M., Neroda C. C., Lundstrom H. F., Shaw F. J., Ryerson F. J., Phinney D. L. (1998). "Behaviour of boron, beryllium and lithium during melting and crystallization: constraints from mineral-melt partitioning experiments". Geochimica et Cosmochimica Acta, 62(12), 2129–2141.

Brooks, K. (2020). Lithium minerals. Geology Today, 36(5), 192-197.

Brousse, R., y Pesce, A. H. (1982). Cerro Domo: Un volcán Cuartario con posibilidades geotermicas. Provincia del Neuquén. Actas 5th Congreso Latinoamericano de Geología. Buenos Aires. Servicio Geológico Nacional, Subsecretaria de Minería (Vol. 4, pp. 197-208).

Can, M. F., Başaran, C., Yildiz, A., y Demirkapi, M. (2021). Lithium extraction from geothermal waters; a case study of Ömer-Gecek (Afyonkarahisar) geothermal area. Turkish Journal of Earth Sciences, 30(SI-2), 1208-1220.

Füger, A., Konrad, F., Leis, A., Dietzel, M., y Mavromatis, V. (2019). Effect of growth rate and pH on lithium incorporation in calcite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 248, 14-24.

Godoy, L. B., Nacif, S., Lupari, M., García, H. P., Correa-Otto, S., Melchor, I., Pechuan, S. N., Ariza, J. P., Gimenez, M. E. y Caselli, A. T. (2021). Geophysical evidence of first stages of inflation in Domuyo volcanic center in northwestern Neuquén province, Argentina. Journal of South American Earth Sciences, 107, 102694.

Kesler, S. E., Gruber, P. W., Medina, P. A., Keoleian, G. A., Everson, M. P., Wallington, T. J. (2012). Global lithium resources: Relative importance of pegmatite, brine and other deposits. Ore Geology Reviews, 48, 55-69.

Lagos Vivanco, B. D. (2019). Caracterización geoquímica de las aguas geotermales de El Tatio: implicancias en el origen del litio, región de Antofagasta, Chile. Tesis de Licenciatura, Universidad de Concepción, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento Ciencias de la Tierra.

Llambías, E. J., Danderfer, J. C., Palacios, M., y Brogioni, N. (1978). "Las rocas ígneas Cenozoicas del Volcán Domuyo y áreas adyacentes". Congreso Geológico Argentino (Vol. 7).

Millot, R., Hegan, A., Négrel, P. (2012). "Geothermal waters from the Taupo volcanic zone, New Zealand: Li, B and Sr isotopes characterization". Applied Geochemistry, 27(3), 677-688.

Nazri, G. A., Pistoia, G. (2008). Lithium batteries: science and technology. Science and Business Media. (Springer Eds.).

Tang, Y. J., Zhang, H. F., Ying, J. F. (2007). Review of the lithium isotope system as a geochemical tracer. International Geology Review, 49(4), 374-388.

Tassi, F., Liccioli, C., Agusto, M., Chiodini, G., Vaselli, O., Calabrese, S., Pecoraino, G., Tempesti, C., Fiebig, J., Caliro, S. y Caselli, A. (2016). "The hydrothermal system of the Domuyo volcanic complex (Argentina): A conceptual model based on new geochemical and isotopic evidences". Journal of Volcanology and Geothermal Research, 328, 198-209.

Pesce, A. H. (1983). "Evaluación geotérmica del área del cerro Domuyo (Neuquén): SEGEMAR" (Servicio Geológico Minero Argentino) Argentina Open-File Report. Serie contribuciones técnicas, Geotermia, 1, 46.

Villalba, E., Borzi, G. E., Santucci, L., Tanjal, C. V. (2019). Hidroquímica y uso de geotermómetros en fluidos hidrotermales del Campo Geotermal Domuyo. Consejo Profesional de Ingeniería Mecánica, Electricista, Seguridad, Higiene, Medio Ambiente y Actividades afines.

Villalba, E. Carretero, S. C., Lajoinie, M. F. (2021). “Variación hidroquímica estacional en fluidos hidrotermales, mallines y cursos fluviales en el Sistema Domuyo”. International Center for Earth Science.

Villalba, E., Tanjal, C., Borzi, G., Páez, G., y Carol, E. (2020). Geogenic arsenic contamination of wet-meadows associated with a geothermal system in an arid region and its relevance for drinking water. Science of The Total Environment, 720, 137571.

Von Strandmann, P. A. P., Kasemann, S. A., Wimpenny, J. B. (2020). Lithium and lithium isotopes in Earth’s surface cycles. Elements: An International Magazine of Mineralogy, Geochemistry, and Petrology, 16(4), 253-258.

Zhou, G., Li, F., Cheng, H. M. (2014). Progress in flexible lithium batteries and future prospects. Energy and Environmental Science, 7(4), 1307-13