

Listas de contenidos disponibles en [CienciaDirecta](#)

## geología química

revista Página de inicio: [www.elsevier.com/locate/chemgeo](http://www.elsevier.com/locate/chemgeo)

## Flujos y procesos hidrogeoquímicos que contribuyen a la formación de salmueras enriquecidas con litio en una cuenca continental hiperárida



Lee Ann Munk<sup>a,\*</sup>, David F. Boutt<sup>b</sup>, Scott A. Hynek<sup>c,1</sup>, Brendan J. Moran<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Ciencias Geológicas, 3101 Science Circle, Universidad de Alaska-Anchorage, Anchorage, AK, EE. UU.

<sup>b</sup>Departamento de Geociencias, Universidad de Massachusetts-Amherst, Amherst, MA, EE. UU.

<sup>c</sup>Universidad de Utah, Departamento de Geología y Geofísica, Salt Lake City, UT, EE. UU.

### INFORMACIÓN DEL ARTÍCULO

Editor: K. Johannesson

Palabras clave:

Litio

Salmueras

Salar de Atacama

Chile

hidrogeoquímica

solutos

fundentes

hiperárido

### RESUMEN

La acumulación de solutos entregados a través de aguas subterráneas poco profundas y aguas superficiales en cuencas cerradas áridas a hiperáridas, y los complejos procesos hidrogeoquímicos asociados con su transporte, son clave para descifrar los mecanismos responsables de la formación de salmueras y sales en estos ambientes. Se presenta una investigación rigurosa de los flujos hidrogeoquímicos y la formación de la salmuera enriquecida con Li en la cuenca hiperárida del Salar de Atacama, Chile. Los flujos de agua dentro de la cuenca del Salar de Atacama oscilan entre 0,003 m<sup>3</sup>/s hasta 1,50 m<sup>3</sup>/s con una mala correlación entre el caudal y el área de la cuenca de drenaje. Las aguas entrantes tienen importantes concentraciones elementales y de Li que están dentro del mismo orden de magnitud durante un período de varias décadas. Los flujos de los elementos inorgánicos y orgánicos de Li en el núcleo de halita y salmueras se deriva del sur y promedio  $\delta^{18}\text{O}$  partes sureste de las fuentes en la una  $\delta^{18}\text{O}$  de las aguas de entrada indican que hay  $\delta^{18}\text{O}$  variados en las bas de recarga corre spondinregiones de la subcuenca definida. El flujo de agua promedio ponderado  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de las aguas de entrada permite una definición más detallada de dónde se derivan los solutos en la cuenca hidrográfica regional. El flujo de agua pronosticado ponderado  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de las salmueras (0,70813) respecto a la media medida  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (0,70801), indica que puede haber fuentes no contabilizadas de agua y solutos en las salmueras de la cuenca. Escalas de tiempo de acumulación elemental para el volumen de halita y salmuera en el equilibrio del núcleo en marcos de tiempo de 0,5 Ma (Mg), 1,0 Ma (Ca), 1,9 Ma (Li) y 2,2 Ma (K) en comparación con 47 Ma (Na) y 53 Ma (Cl), evidencia adicional de que el Na y el Cl requieren fuentes adicionales que no se tienen en cuenta en las afluencias modernas a la cuenca hidrográfica topográfica. Las concentraciones de gas noble disuelto de las salmueras marginales y del núcleo especifican que las salmueras se formaron en un estado atmosférico equilibrado y desde entonces se han aislado debajo de la costra de sal. Se presenta un modelo basado en procesos para explicar las concentraciones extremadamente altas de Li en salmueras que incorpora el  $\delta^7\text{Firmas}$  de isótopos de Li de las aguas de la cuenca para descifrar aún más, en un primer orden, las contribuciones de procesos como la meteorización a baja temperatura y la formación de fases secundarias.

### 1. Introducción

Los flujos elementales entregados a través de las aguas subterráneas son las fuentes últimas de solutos que se transportan y acumulan como cuerpos de salmuera en los sistemas de evaporitas (Warren, 2016). En condiciones climáticas áridas a hiperáridas donde el agua subterránea se descarga cerca de la superficie terrestre acompañada por hundimiento de la cuenca y donde persisten las condiciones de saturación química, se pueden formar acumulaciones espesas de sales de evaporita y salmueras asociadas (Warren, 2016). Estos procesos ocurren en ambientes de depósito salar maduros e inmaduros (Houston et al., 2011) y dan como resultado salmueras que contienen cantidades variables de los principales cationes y aniones (Na, K, Mg, Ca, Cl, SO<sub>4</sub>, HCO<sub>3</sub> y compañía) que puede formar un

rango de sales iónicas una vez que alcanzan la saturación, pero también se pueden volver a disolver en función de la cantidad de agua que ingresa (Warren, 2010). Las influencias hidrotermales y/o geotérmicas en las aguas subterráneas también pueden alterar la composición de las aguas que ingresan a las cuencas (Lowenstein y Risacher, 2009). La composición de las rocas madre y la composición de la salmuera resultante dictan cómo evolucionará la salmuera una vez que experimente la evaporación y la precipitación mineral (Eugster, 1980). Estas salmueras también pueden contener concentraciones apreciables de Li, B, Ba, Sr, Br, I y F, y en el caso de que el Li esté concentrado en el orden de 100 s de mg/L estos depósitos pueden clasificarse como de potencial económico. viabilidad con respecto a la extracción de Li. El más notable de estos salares y salmueras es el Salar de Atacama, Chile y su salmuera rica en Li asociada que

\*Autor correspondiente.

Dirección de correo electrónico: [lamunk@alaska.edu](mailto:lamunk@alaska.edu) (LA Munk).

<sup>1</sup>Afiliación actual: Servicio Geológico de EE. UU., Centro de Ciencias del Agua de Utah, Salt Lake City, Utah, EE. UU.

<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.05.013>

Recibido el 19 de febrero de 2018; Recibido en forma revisada el 6 de mayo de 2018; Aceptado el 8 de mayo de 2018

Disponible en línea el 10 de mayo de 2018 0009-2541/ ©

2018 Publicado por Elsevier BV

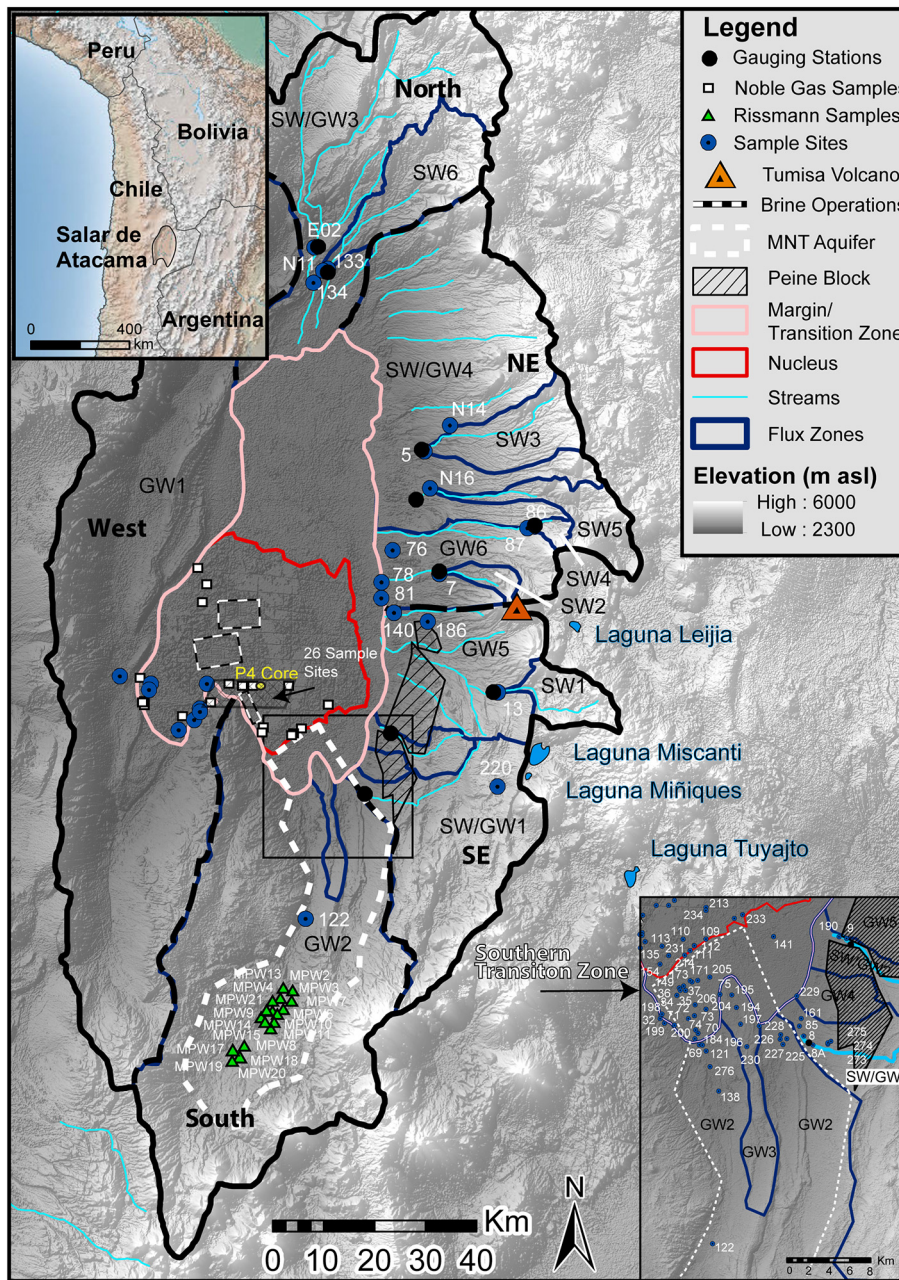


Figura 1. Mapa de elevación digital de la cuenca del Salar de Atacama, Chile, que ilustra la cuenca topográfica, las cinco regiones de la cuenca definidas en este estudio (oeste, norte, noreste, sureste y sur) y las cuencas de flujo de aguas superficiales y subterráneas (es decir, SW, GW) dentro de cada. También se muestran las ubicaciones de muestra. Se destacan el acuífero MNT, las instalaciones de producción de salmuera y otras características importantes.

contiene en promedio 1400 mg/L Li (Munk et al., 2016a) ref. dentro de).

El Salar de Atacama (SdA) es una cuenca cerrada activa gigante en el flanco occidental de la Meseta Andina Central (CAP) situada en el Trópico de Capricornio en el desierto hiperárido de Atacama (Figura 1) donde está ocurriendo la deposición activa de evaporita. La cuenca puede haber estado hidrográficamente cerrada durante toda la Era Cenozoica, desde ~66 Ma, pero comenzó a acumular el núcleo masivo de halita ~6–10 Ma coincidiendo con el levantamiento del CAP (Jordán et al., 2002a, 2002b, 2010). Además de acumular unos 1800 km<sup>3</sup> de halita en el núcleo durante este intervalo, se ha formado un voluminoso depósito de salmuera y ahora está alojado en acuíferos de halita y otras unidades geológicas que incluyen rocas volcánicas dentro del núcleo del salar. Esta salmuera contiene algunas de las concentraciones más altas conocidas de Li (hasta 7000 mg/L reportados históricamente) de cualquier salmuera continental (Ide y Kunasz, 1989; Munk et al., 2016a).

La generación del gran depósito de evaporitas y la economía Li-

la salmuera rica en el SdA no puede explicarse por la hidrología y el clima modernos. Recientemente, Corenthal et al. (2016) mostró que para sostener la acumulación de halita en la cuenca desde el Mioceno tardío hasta el presente, se requeriría que la descarga a largo plazo en la cuenca fuera del orden de 9 a 20 veces mayor que la moderna. Estos tipos de depósitos son distintivos a escala global y comprender su origen es un paso clave en el desarrollo de modelos basados en procesos para explicarlos. Se proyectan 16 Mt de reservas de Li en el mundo y 7,5 Mt de reservas de litio en Chile, la mayoría de las cuales se encuentran en el depósito de salmuera SdA Li (USGS, 2018). Aproximadamente 14.100 t (33%) del total mundial de 43.000 t (excluyendo la producción de EE. UU.) de Li se produjeron en Chile en 2017 (USGS, 2018).

Las salmueras continentales se han investigado más extensamente en los Andes centrales de Bolivia y el norte de Chile, como se informa en Risacher et al. (2003) y Risacher y Fritz (2009) y referencias en el mismo.

Cientos de análisis geoquímicos de salmueras de esta región son publicados por Moraga (1974), Rettig et al. (1980), Risacher y Fritz (1991), Risacher et al. (1999), y Risacher et al. (2003). El enfoque de este trabajo previo fue examinar el origen de las sales en los salares. Risacher y Fritz (2009) también proporcionó una clasificación general para estas salmueras (alcalinas, ricas en sulfato y ricas en calcio), y señaló que los salares alcalinos están ausentes en Chile debido a la presencia de rocas volcánicas con alto contenido de azufre. El origen de los solutos a los salares en los Andes Centrales ha sido abordado por las investigaciones de elementos principales, trazas e isotópicas de Alpers y Whitmore (1990), Spiro y Chong (1996), Carmon et al. (2000), Boschetti et al. (2007), y Rissman et al. (2015). El flujo de masa de soluto para los drenajes superficiales y algunos drenajes de aguas subterráneas en el Salar de Atacama se estimó mediante Alonso y Risacher (1996). Rissman et al. (2015) indicó que las aguas de los salares andinos de mayor elevación se arrastran en el agua subterránea regional del sistema acuífero del sur en la cuenca SdA, destacando la importancia de este proceso para el balance general de solutos. Sin embargo, ninguno de estos estudios incorpora concentraciones de soluto ponderadas según el flujo de agua riguroso o un enfoque de balance de masa regional, que es lo que hace que nuestra contribución sea única y novedosa. Utilizamos el conjunto de datos más sólido de concentraciones de solutos en aguas superficiales y subterráneas poco profundas para calcular el balance de masa de Li y los iones principales asociados y el comportamiento geoquímico de estos iones en esta configuración de cuenca continental evaporativa.

Este trabajo ha establecido un análisis riguroso y sólido de los flujos de agua y solutos en toda la cuenca e identifica los procesos hidrogeoquímicos responsables de la formación de la salmuera enriquecida con litio. El enfoque de este trabajo se basa en observaciones de campo, mediciones y cálculos de flujo de agua y concentraciones de Li, Na, K, Ca, Mg y Cl en aguas de entrada diluidas del sur, sureste, noreste, norte y oeste de la cuenca. así como salmueras de cuenca en el núcleo de halita, su margen y la zona de transición (Figura 1). La evaluación de los flujos de soluto respaldada adicionalmente por  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$  y  $\delta^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . Las firmas Sr de las aguas de entrada y la química de los gases nobles disueltos de las salmueras son seguidas por un enfoque de balance de masa elemental para comparar el flujo moderno total de solutos en la cuenca con las masas estimadas de estos elementos almacenados en el núcleo de halita (en salmuera y halita) del salar. Las desviaciones de las firmas geoquímicas observadas versus las predichas/calculadas indican que hay fuentes no identificadas de agua y/o solutos presentes en la salmuera y que se deben considerar sutilezas en el comportamiento geoquímico de los elementos principales y del Li. Finalmente, se abordan los procesos geoquímicos e hidrogeológicos primarios que operan para concentrar la salmuera y el Li a las concentraciones más altas observadas de cualquier depósito de Li-salmuera.

## 2. Marco geológico e hidrogeología de la cuenca del Salar de Atacama

El SdA coincide con una curva pronunciada en el arco volcánico andino moderno que retrocede 60 km al este de su tendencia regional norte-sur. La superficie salar tiene una superficie de 3000 km<sup>2</sup>, y una cuenca de drenaje flanqueada por todos los lados por un relieve sustancial; el arco volcánico andino domina la recarga al salar. La superficie del salar se encuentra a 2300 m sobre el nivel del mar y es ~2000 m más baja que el arco volcánico. La precipitación en la superficie salar es rara pero está documentada (Boutt et al., 2016), las tierras altas andinas adyacentes reciben más precipitación, pero aún son áridas a hiperáridas (Strecker et al., 2007). La evaporación a la altura del salar varía entre 0 y 2,8 mm/d dependiendo de las características de la superficie (Kampf et al., 2005); en relación con la precipitación media anual estimada de 39 mm (0,1 mm/d). El agua en la cuenca varía en la concentración de Li desde cerca de 0,05 a 5 mg/L para las aguas de entrada, 5 a 100 mg/L de Li en aguas subterráneas poco profundas en los flancos sur y este de la cuenca y en exceso de

5000 mg/L en salmuera (Munk et al., 2016a). Por lo tanto, las salmueras en la cuenca están hasta cinco órdenes de magnitud más concentradas que el agua cercana a la superficie que ingresa a la cuenca.

El salar se divide en dos zonas morfológicas distintas. En el norte, la vertiente oriental de la cuenca se caracteriza por un plegamiento monoclinal cubierto por gruesos depósitos de ignimbritas y abanicos aluviales (p. ej. Reutter et al., 2006; Jordán et al., 2010). Hacia el sur, el bloque Peine de baja permeabilidad, delimitado por el sistema de fallas Peine con tendencia norte-sur al oeste y la falla Quebrada de Nacimiento al este, separa el salar de los Andes (Ramírez y Gardeweg, 1982; Arón et al., 2008). Los abanicos aluviales que se forman alrededor del salar son importantes para el transporte de fluidos a las zonas marginales (Mather y Hartley, 2005), pero los grandes sistemas acuíferos no están bien definidos. El acuífero más notable por su tamaño es el sistema Monturaqui-Negrillar (MNT) en el sur. Las ignimbritas no soldadas a moderadamente soldadas en la cuenca tienen una alta capacidad de infiltración y permeabilidad, mientras que las ignimbritas soldadas pueden actuar como unidades de confinamiento (Lameli, 2011; Houston, 2009). Trabajos recientes y en curso sobre un conjunto de núcleos de sedimentos de la parte sur de la cuenca y el núcleo de halita indican una hidrostratigrafía compleja de arena y grava, ceniza e ignimbrita y evaporitas (Munk et al., 2014). El bloque de Peine de baja permeabilidad (Lameli, 2011) desvía el flujo de agua subterránea hacia el norte y el sur, mientras que se espera que la zona de plegamiento monoclinal sea más propicia para el flujo de agua subterránea regional basado en estratos lateralmente extensos que se sumergen hacia el salar (Jordán et al., 2002a, 2002b). El sistema de falla salar inversa (SFS) inverso, ciego, de ángulo alto, con tendencia norte-sur hacia el este, que atraviesa el salar, acomoda más de 1 km de desplazamiento de los estratos de relleno de la cuenca (Jordán et al., 2007; Lowenstein et al., 2003; Jordán et al., 2002b) sugieren que el SFS actúa como una barrera para el flujo de agua subterránea que hace que el flujo de agua subterránea a escala orogénica se descargue en el centro salar, pero esta idea aún no se ha probado. El flujo regional de agua subterránea desde la Cordillera de los Andes hacia abajo hasta la Pampa del Tamarugal al noroeste de SdA ha sido sugerido por Pérez-Fodich et al. (2014), en zonas al norte de la SdA (Magaritz et al., 1990; Montgomery et al., 2003) y desde el Altiplano-Puna al SdA (Jordán et al., 2002b). La evidencia de recarga moderna en los Andes altos centrales está muy extendida (Magaritz et al., 1990; Aravena, 1995; Houston, 2007) aunque las tasas y la extensión espacial están poco restringidas (Grosjean et al., 1995; Houston, 2009).

Nuestro trabajo ha establecido que el moderno (Boutt et al., en revisión) y agua paleo (Corenthal et al., 2016) el presupuesto de la cuenca está considerablemente desequilibrado, lo que sugiere que 1) el agua proviene de fuera de las divisiones topográficas y/o 2) se equilibra con la reducción transitoria del nivel freático (es decir, el almacenamiento). Estas cuestiones de equilibrio hidrológico son críticas para determinar el flujo de Li y otros solutos, incluidos Na, K, Ca, Mg y Cl en este sistema que se acumulan para formar el depósito gigante de evaporita y salmuera en la cuenca. Aquí investigamos un paso más allá 1) utilizando el balance de masa de los iones principales y Li para desarrollar aún más el modelo de acumulación de solutos en la cuenca y 2) analizando múltiples firmas geoquímicas e isotópicas para determinar las fuentes de agua y solutos y explicar la formación del depósito de salmuera.

## 3. Métodos y análisis

### 3.1. Agua

Se recolectaron muestras de aguas superficiales y subterráneas poco profundas durante el período 2011-2016 y, en la mayoría de los casos, el muestreo se realizó estacionalmente en los mismos lugares. Sin embargo, no todos los mismos sitios fueron visitados durante cada evento de muestreo, por lo tanto, nuestro enfoque es utilizar promedios elementales representativos ponderados por los respectivos flujos de agua para cada contribución de la región de la cuenca. Tabla 2 enumera todos los eventos de muestreo y el mínimo, el máximo y los promedios para cada evento, incluido el número de sitios muestreados para cada región de la cuenca. Las ubicaciones de muestreo y las identificaciones que se utilizan en este estudio se muestran en Figura 1 y se proporcionan las fechas de muestreo y otra información relevante

tabla 1

Cinco zonas de cuencas hidrográficas para la cuenca SdA, áreas de contribución y flujos elementales y de agua calculados.

Zona de cuenca	flujo de agua (metros/s)	Área de contribución (km <sup>2</sup> )	li (g/s)	N/A (g/s)	k (g/s)	magnesio (g/s)	California (g/s)	cl (g/s)
MNT (GW2)	0.468	3,185	1.2	254.5	25,8	56.3	61.0	425.2
Tilocalar (GW3)	0.045	84	0.2	73.7	17.1	12.6	15.5	101.4
Afluencia Sur	0.513	3,269	1.5	328.2	42.8	68,9	76.5	526.6
Río Tulán (SW/GW1)	0.152	1,029	0.3	134.3	10.6	26,9	28.3	244.9
Un pozo (GW4)	0.108	50	0.2	89.3	7.7	22.6	15.2	139.9
Río Peine (SW/GW2)	0.221	130	0.1	105.0	6.0	31.4	57.5	182.8
Difusa sur Tumisa (GW5) Rio	0.554	754	0.5	119.9	5.9	17.1	62.3	144.6
Socaire (SW1)	0.17	169	0.0	17.5	2.6	8.6	9.5	18.5
Afluencia sureste	1.205	2,132	1.1	466.0	32.7	106.6	172.9	730.7
Río Camar (SW2)	0.003	56	0.0	0.9	0.1	0.4	0.4	0.8
Difusa norte Tumisa gw (GW6)	0.225	474	0.3	97.9	7.8	39.7	54.3	94.9
Río Honar (SW3)	0.061	298	0.0	2.1	0.3	0.7	0.9	2.9
Río Talabre (SW4)	0.006	32	0.0	0.3	0.0	0.2	0.2	0.3
Aguas Blancas (SW5)	0.15	246	0.2	47.6	4.3	4.0	13.4	43.0
Difuso noreste gw (SW/GW4)	0.891	1,815	0.1	28.8	2.0	4.7	13.7	27.1
Afluencia del noreste	1.336	2,921	0.6	177.5	14.5	49.7	82,9	169.1
Río San Pedro (SW/GW3)	1.5	1,681	0.6	727.8	22.1	47.0	182.2	982.4
Río Vilama (SW6)	0.218	420	0.6	88.7	8.0	12.7	24.3	139.8
Afluencia norte	1.718	2,101	1.2	816.5	30.0	59.7	206.4	1122.2
Oeste (GW1)	0.033	4,261	0.0	3.1	0.0	0.0	0.1	4.2
Afluencia Oeste	0.033	4,261	0.0	3.1	0.0	0.0	0.1	4.2
Total	4.81	14,684	4.4	1791.3	120.2	284.9	538.8	2552.8

## en Tablas 2 y 3.

Muestras de agua para elementos mayores y menores disueltos, aniones e isótopos estables de hidrógeno y oxígeno ( $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta\text{D}$ ) se recolectaron en cada ubicación. En sitios seleccionados también se recolectaron muestras de isótopos de Sr y Li y análisis de gases nobles disueltos. Las muestras de agua se filtraron a través de filtros de 0,45  $\mu\text{m}$  utilizando una jeringa de plástico de 60 ml y se almacenaron en botellas limpias de HDPE. Las muestras para los análisis isotópicos elementales y de Sr y Li se acidificaron con ácido nítrico ultrapuro. Se realizaron mediciones in situ de temperatura, conductancia específica y pH en cada lugar de muestreo en el momento de la recolección de la muestra.

La concentración de iones mayoritarios y elementos traza en las muestras de agua se analizó mediante espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente con celda de reacción para elementos mayoritarios y Li (ICP RC-MS, Agilent 7500c) y cromatógrafo de iones (Dionex ICS 5000+) para Cl y AS1 QUE4 aniones en la Universidad de Alaska Anchorage. Las aguas con TDS relativamente más altos se diluyeron volumétricamente antes del análisis. La cuantificación se realizó utilizando siete estándares de calibración externos que oscilan entre 0,1 y 100 ppb. La corrección de la deriva se logró mediante la adición en línea de 10 ppb de una mezcla estándar interna de cuatro elementos (Li, Y, Ce y Bi). Se utilizó una columna IonPac AS15 de 2  $\times$  250 mm para la separación de aniones utilizando KOH 38 mM como eluyente y supresor de reactivo cero ASRS 300. El volumen de inyección de la muestra fue de 10  $\mu\text{L}$  y la cuantificación se realizó utilizando cinco estándares de calibración externos que van desde 0 ppm a 10 ppm. Los patrones de verificación de calibración y los blancos se ejecutaron cada 10 análisis de aniones y elementos. El análisis de elementos se verificó con el estándar externo NIST SRM 1643d y el análisis de aniones se verificó con un estándar de aniones secundario (Anion II Std Dionex). Las muestras que superaron la calibración en un 120 % se diluyeron y volvieron a analizar.

Las muestras de agua se analizaron para  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  utilizando un analizador Picarro L-1102i WS-CRDS (Picarro, Sunnyvale, CA) en el laboratorio de isótopos estables ENRI de la Universidad de Alaska Anchorage. Se utilizaron patrones de referencia internacionales (OIEA, Viena, Austria) para calibrar el

instrumento a la escala VSMOW-VSLAP y estándares de trabajo

(USGS45:  $\delta^2\text{H} = -10,3\text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O} = -2,24\text{‰}$ ; USGS46:

$\delta^2\text{H} = -235,8\text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O} = -29,8\text{‰}$ ) se usaron con cada corrida analítica para corregir la deriva instrumental. Registros de media y desviación estándar a largo plazo de un estándar interno de QA/QC de laboratorio de agua purificada ( $\delta^2\text{H} = -149,80\text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O} = -19,68\text{‰}$ ) dan una precisión instrumental de 0,93‰ para  $\delta^2\text{H}$  y 0,08‰ para  $\delta^{18}\text{O}$

concentraciones de estroncio y  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . La relación Sr se midió en el Laboratorio de Geoquímica de Isótopos de Estroncio de la Universidad de Utah siguiendo los métodos descritos por Cheson et al. (2012). Durante el transcurso del análisis, las mediciones del estándar isotópico SRM 987 arrojaron un valor de  $0,710301 \pm 0,000007$  ( $\sigma$ ,  $n = 51$ ).

Todos los isótopos de litio se analizaron en la Universidad de Rutgers mediante MC-ICPMS después de la separación mediante dos columnas de intercambio catiónico (AGW50x12) de malla 200–400 (lecho de resina de 7 ml seguido de lecho de resina de 0,2 ml) utilizando HCl 0,5 N. Se incluyó una muestra de agua de mar con todos los lotes de muestra y se separó utilizando diferentes pares de columnas para garantizar que los rendimientos fueran cuantitativos. Las soluciones de litio se analizaron en soluciones de 20 ppb de concentración, que, utilizando un cono skimmer Teledyne Cetac Aridus II y Xtype Ni, produjo una señal superior a 5–8 V en  $^7\text{Li}$  con un blanco de ácido de  $< 150$  mV. Se utilizó el horquillado estándar-muestra-estándar (L-SVEC), haciendo coincidir las señales con una precisión del 5 %. Se incluyó una solución de IRMM-016 en cada lote de análisis, y el  $\delta$  a largo plazo de Li promedio de eso, y agua de mar, fueron  $0,1\text{‰} \pm 0,07$  ( $n = 25$ ) y  $30,6\text{‰} \pm 0,12$  ( $n = 18$ ) respectivamente.

Se tomaron muestras de gas noble disuelto de la halita y del núcleo marginal bombeando salmuera a través de un tubo de cobre y sellándolo con abrazaderas metálicas. Todas las muestras son de salmuera dentro de los 20 m de la superficie del salar, los niveles de agua en estos sitios oscilaron entre 1,6 y ~15 m por debajo de la superficie del salar. Durante enero de 2012, se muestrearon veintinueve sitios y en un sitio se tomaron tres muestras discretas de profundidad a través de los 10 m superiores de salmuera con una réplica para la muestra más alta (serie SDA28, Tabla 5). En septiembre de 2012, cinco sitios fueron

Tabla 2

Valores elementales e isotópicos promedio para cada una de las cinco zonas de la cuenca por evento de muestreo.

Zona de cuenca	Evento de muestreo	d18OVSMOW	δDvSMOW	li	N / A	k	magnesio	California	cl	ASi QUEs	#señor/aseñor
Sur		%	%	miligramos por litro	miligramos por litro	miligramos por litro	miligramos por litro	miligramos por litro	miligramos por litro	miligramos por litro	
	enero 2011										
min		-8.1	-63,7	3.0	526.0	52.5	90,9	165.4	579.5	419.3	0.70726
máximo		-8.0	-60,9	3.1	587.9	71.5	99,7	167.8	710.3	491.3	0.70802
media (n=3)		-8.1	-62,4	3.1	556.5	62.2	95.0	166.8	655.4	458.0	0.70764
	abril 2012										
min		-8.1	-65,7	1.2	340.5	32.5	75.7	144.2	402.7	380.8	-
máximo		-7.7	-63,2	4.4	582.0	71.2	95.2	163.6	915.2	471.2	-
media (n=3)		-7.9	-64,6	2.5	444.1	48.1	83,9	151.1	606.2	428.2	0.70750
	septiembre 2012										
min		-8.2	-66,0	1.3	350.6	29.8	70.2	135.6	393.3	405.5	-
máximo		-7.8	-62,0	3.6	906.0	96.4	91,9	180.2	720.0	517.6	-
media (n=3)		-8.0	-64,6	2.4	600.6	65.2	83.5	152.2	562.8	463.1	0.70860
	enero 2013										
min		-8.2	-62,6	1.2	312.0	27.9	64,9	90,9	197.6	87.5	-
máximo		-7.8	-60,9	3.9	547.0	70.7	84,7	168.1	868.9	569.8	-
media (n=7)		-8.0	-61,4	2.7	448.1	51.6	75,9	141.8	614.5	430.7	0.70803
	Mayo 2013										
min		-8.7	-60,3	1.1	298.2	26.4	64.8	127.7	237.9	187.1	-
máximo		-7.6	-54,0	4.4	553.4	67.8	86.6	183.4	789.6	471.0	-
media (n=3)		-7.9	-58,3	3.0	460.0	49.0	76.7	153.9	550.2	337.8	-
	Enero 2014										
min		-8.7	-60,3	2.0	505.5	42.2	81.1	73.1	842.9	495.4	-
máximo		-7.1	-48,3	4.3	725.5	65,9	117,9	221.8	1267.4	670.1	-
media (n=7)		-8.1	-56,4	2.6	621.7	54.5	101.6	166.5	1138.8	568.1	-
	agosto 2014										
min		-9.0	-63,7	1.1	329.1	30.1	120.2	71.0	319.7	99.0	-
máximo		-7.5	-52,2	3.4	846.5	83.6	231.5	132.6	1592.2	569.8	-
media (n=4)		-8.3	-60,0	2.3	684.5	44.8	174.5	106.0	1006.1	331.4	-
	marzo 2016										
min		-9.1	-62,3	1.1	248.4	36.7	91.5	64.7	348.3	297.3	-
máximo		-7.4	-50,3	4.0	796.3	91,9	229,2	112.8	1819.5	593.2	-
media (n=6)		-8.4	-58,5	1.9	492.8	63.0	158.1	87.7	1087.5	427.4	-
	Sureste										
	junio de 1993*										
min		-		0.2	101.4	11.8	60,9	47.4	88.6	219.5	-
máximo		-		1.1	763.3	64,9	314,5	130.0	1524.5	768.5	-
media (n=3)		-		0.6	444.5	35.2	216.7	85,9	833.1	559.1	-
	octubre de 2011										
min		-8.4	-60,2	0.1	85.2	9.3	39.4	52.1	121.8	320.5	0.70722
máximo		-8.3	-58,4	1.2	833.4	61.3	151.5	298.9	1433.8	806.5	0.70770
media (n=3)		-8.3	-59,3	0.6	442.7	31.5	89.8	212.8	795.2	623.8	0.70753
	enero 2012										
min		-8.7	-63,4	0.1	86.3	9.4	40.7	53.3	82.0	183.5	0.70716
máximo		-8.2	-59,7	1.5	944.7	69.7	172.1	344.3	1527.8	654.0	0.70779
media (n=4)		-8.4	-61,0	0.9	620.6	43.3	101.5	230.3	932.1	463.6	0.70758
	abril 2012										
min		-8.7	-64,9	0.0	111.8	10.2	32,0	67.3	102.2	204.7	-
máximo		-8.0	-62,4	1.8	1048.1	76.7	178.3	327.0	1867.5	768.8	-
media (n=5)		-8.4	-63,6	1.0	580.1	44,9	92,3	201.7	963.6	440.1	-
	septiembre 2012										
min		-8.4	-63,3	0.8	215.6	10.5	30.5	108.4	366.5	229.1	-
máximo		-7.6	-54,6	3.4	1075.0	82.2	143.4	274.9	1650.1	713.3	-
media (n=4)		-8.2	-60,5	2.4	800.1	60,9	89,9	174.7	1240.1	399.7	-
	enero 2013										
min		-8.7	-62,8	0.2	113.7	11.4	29.6	60.7	141.5	221.5	-
máximo		-7.9	-53,8	1.4	957.3	61,9	148.4	310.9	1732.7	819.5	-
media (n=7)		-8.2	-58,5	0.9	515.5	34.4	70.8	176.8	919.9	423.9	0.70781
	Mayo 2013										
min		-9.0	-64,2	0.8	203.2	10.0	29.2	60.8	87.4	186.7	-
máximo		-7.8	-55,8	1.5	904.9	74.7	162.5	334.8	1949.4	803.3	-
media (n=8)		-8.5	-59	1.0	560.8	39.7	89.6	193.8	981.6	407.1	-
	Enero 2014										
min		-9.2	-64,2	0.6	119.5	11.5	59.4	51.5	126.5	110	-
máximo		-7.9	-53,1	6.8	1001.9	66.8	281.3	326.5	1671.4	764.3	-
media (n=8)		-8.5	-59,5	2.3	757.8	45.4	157.2	143.3	1131.1	457.8	-
	marzo 2016										
min		-9.3	-63,2	0.2	98.4	12.8	61.6	47.5	101.3	275	-
máximo		-8.2	-53,2	1.8	1311.5	99.4	490.7	221.9	2607	1387.8	-
media (n=10)		-8.6	-59,7	1.2	690.3	73.0	249.8	123.9	1501.2	680.3	-

(Continúa en la siguiente página)

Tabla 2 (continuado)

Zona de cuenca	Evento de muestreo	d18OVSMOW	δDvSMOW	li	N / A	k	magnesio	California	cl	ASI QUES	87 señor/luseñor
Sur		‰	‰	miligramos por litro	miligramos por litro	miligramos por litro	miligramos por litro	miligramos por litro	miligramos por litro	miligramos por litro	miligramos por litro
<b>Noreste</b>											
	junio de 1993 <sub>*</sub>										
min		-	-	0.1	40,9	4.9	18.2	7.0	44.3	24.0	-
máximo		-	-	0.7	259.8	21.0	140.3	130.0	230.4	710.9	-
media(n=4)		-	-	0.4	150.4	13.0	79.3	68.5	137.4	367.5	-
	enero 2010 <sup>^</sup>										
min		-	-	1.6	317	28.8	26.52	89.4	286.7	221.0	-
máximo		-	-	0.07	32.3	2.28	5.24	15.4	30.4	44.0	-
media(n=2)		-6.3	-50,1	0.8	174.7	15.5	15.9	52.4	158.6	132.5	-
	septiembre 2011										
min		-8.1	-52,7	0.1	31.4	4.6	8.3	21.7	50.3	35.6	-
máximo		-7.4	-51,2	0.7	291.0	17.1	143.5	141.5	280.9	702.1	-
media(n=2)				0.4	161.2	10.8	75,9	81.6	165.6	368.9	0.70772
	enero 2012										
min		-9.8	-54,9	0.025	14.7	2.3	9	16.7	29.8	18.3	0.70772
máximo		-7.3	-52,2	1	308.3	28.1	177.7	207	354.2	1335	0.70790
media(n=6)		-8.4	-53,7	0.4	166.8	12.0	72,9	80.8	163.6	451.0	0.70797
	abril 2012										
min		-8.2	-61,1	0.8	365.1	38.6	200.2	227.2	370.6	1215.8	-
máximo		-7.4	-54,7	3.3	941.5	50,9	207.7	479.3	810.6	1667.1	-
media(n=2)		-7.8	-57,9	2.0	653.3	44.8	204.0	353.2	590.6	1441.4	-
	enero 2013										
min		-7.9	-54,1	0.1	30.1	4.2	7.5	19.6	45.8	51.2	-
máximo		-7	-51,3	1.1	341.9	36.3	174.7	214.7	382.9	1291.1	-
media(n=3)		-7.3	-52,3	0.7	221.6	19.1	106.1	125.7	239.7	696.9	-
	Mayo 2013										
min		-7.9	-53,3	0.1	29.1	4.0	6.0	16.3	33,9	41.0	-
máximo		-7.4	-50,5	1.3	353.1	38,9	176.9	229.1	368.4	1105.1	-
media(n=2)		-7.7	-51,9	0.7	191.1	21.4	91.4	122.7	201.2	573.0	-
	Enero 2014										
		-7.0	-47,9	0.1	35,0	4.8	17.4	6.7	50,6	34.2	-
	marzo 2016										
min		-8.4	-55,5	0.1	33.2	4.7	16.1	6.0	41.3	23.2	-
máximo		-7.9	-52,2	0.7	225.0	24,9	145.7	136.7	230.2	646.8	-
media(n=2)		-8.2	-53,9	0.4	129.1	14.8	80,9	71.4	135.8	335.0	-
<b>Norte</b>											
	junio de 1993 <sub>*</sub>										
min		-	-	0.3	361.0	14.7	29.4	102.0	547.0	282.0	-
máximo		-	-	2.5	396.0	37.5	58.3	108.0	547.0	356.0	-
media(n=2)		-	-	1.4	378.5	26.1	43,9	105.0	575.5	319.0	-
	enero 2010 <sup>^</sup>										
min		-7.1	-57,9	0.4	405.1	14.3	27,9	107.1	577.1	295	0.70756
máximo		-5.9	-52,1	2.3	432.5	33.7	49.3	108.8	713.4	323	0.70943
media(n=2)		-6.5	-55,0	1.4	418.8	24.0	38.6	108.0	645.3	309.0	0.70850
	enero 2012										
min		-7.8	-58,3	0.5	455.1	14.5	36.6	117.1	647.3	362.0	0.70750
máximo		-6.7	-50,9	3.2	627.0	38.6	67.7	155.2	799.8	424.8	0.70926
media(n=2)		-7.2	-54,6	1.8	541.1	26.6	52.1	136.2	723.6	393.4	0.70838
<b>Oeste</b>											
	enero 2012	-3.2	-49,6	79.7	99849.6	1018.0	848.1	3644.8	132593.3	16052.6	0.70682
	enero 2013	-2.9	-46,8	78.6	101215.0	1032.1	835.6	3458.6	159273.5	13944.3	-
	Enero 2014	-3.8	-49,8	80.3	101713.2	1025.8	827.3	3268.7	121126.2	13587.5	-
agua corriente global promedio <sup>#</sup>				0.003	6.3	2.3	4.1	15	7.8	3.7	
promedio SDA agua de entrada SDA				1.5	523.4	42.0	106.0	148.6	797.0	482.7	
factor de enriquecimiento de entrada				515	83	18	26	10	102	130	
promedio SdA salmuera (n = 65) <sub>**</sub>				1602	78484	19579	12786	4573	165761	25645	

\*Risacher et al., 1999.  
<sup>^</sup>Ortiz et al., 2014.  
<sup>#</sup> Faure (1998).  
<sup>\*\*</sup>Munk et al. (2016b).

remuestreado (Tabla 5). En total, se analizaron 29 muestras de 21 sitios diferentes en el Laboratorio de Gas Noble y Disuelto de la Universidad de Utah. Las muestras de gas se extrajeron de los tubos de cobre y se condensaron en un matraz de acero inoxidable antes de la entrada a la línea de espectrometría de masas. Una vez en

la línea de análisis, se utilizó un espectrómetro de masas cuadrupolo para medir Ne, Ar, Kr y Xe; mientras que los isótopos de He se analizaron utilizando un espectrómetro de masas de sector magnético donde el helio-4 (<sup>4</sup>He) se mide con una copa de Faraday y helio-3 de baja abundancia (<sup>3</sup>He) es detectado con un

Tabla 3

Ubicaciones de muestra, SC y rangos de pH para las aguas de entrada en las cinco zonas de la cuenca.

Región	ejemplo de identificación	Tipo de agua	no. muestras	latitud	longitud	pH (bajo-alto)	SC (mS/cm) (bajo-alto)	
Sur	SDA69	GW	6	-23.80070	-68.23320	6.79-7.62	3,77 - 4,01	
	SDA69A	GW	1	-23.80070	-68.23320	7.21	3.60	
	SDA69B	GW	1	-23.80070	-68.23320	6.87	3.70	
	SDA121	GW	6	-23.80750	-68.22510	6.95-8.54	2.77-4.05	
	SDA122	GW	1	-24.01870	-68.21620	7.35	3.7	
	SDA138	GW	6	-23.85135	-68.20994	7.19-7.39	2.40-2.58	
	SDA138A	GW	1	-23.85135	-68.20994	6.84	2.4	
	SDA184	GW	4	-23.80085	-68.22940	7.03-7.77	4.03-4.92	
	SDA194	GW	3	-23.75964	-68.18930	7.16-8.03	8.47-29.14	
	SDA195	GW	2	-23.74578	-68.19494	7.22-7.45	7.41-9.25	
	SDA196	GW	2	-23.77962	-68.16188	7.10-7.25	3.46-3.59	
	SDA197	GW	1	-23.77773	-68.18429	8.22	6.56	
	SDA197A	GW	1	-23.77773	-68.18429	8.36	8.66	
	SDA225	GW	1	-23.79337	-68.12907	8.36	4.69	
	SDA226	GW	3	-23.79407	-68.13705	8.02-8.79	4.70-5.28	
	SDA227	GW	3	-23.79969	-68.13367	7.07-7.73	4.25-4.67	
	SDA228	GW	3	-23.78909	-68.13645	7.52-8.11	4.80-5.85	
	SDA276	GW	1	-23.82463	-68.22036	7.52	3.30	
	Sureste	ATA-13*		1	-23.79036	-68.10894	8.42	5.89
		ATA-12*		1	-23.68302	-68.05880	7.54	4.16
ATA-11*			1	-23.61553	-67.84903	8.72	1.13	
SDA8		SUDOESTE	10	-23.79036	-68.10894	7.49-8.78	5.86-6.84	
SDA8A		SUDOESTE	3	-23.79036	-68.10894	7.90-8.23	5.51-6.51	
SDA9		SUDOESTE	7	-23.68302	-68.05880	7.22-7.87	2.21-4.19	
SDA13		SUDOESTE	6	-23.61553	-67.84903	6.93-8.96	1.10-1.16	
SDA85		GW	7	-23.77957	-68.11418	7.52-9.74	5.50-6.31	
SDA140		GW	4	-23.47603	-68.04978	7.18-7.47	1.65-2.31	
SDA161		GW	6	-23.77112	-68.11209	7.65-9.33	5.60-6.30	
SDA186		GW	2	-23.49096	-67.98476	7.11-7.29	1.77-1.78	
SDA229		GW	2	-23.74641	-68.11766	8.19-8.74	5.46-5.67	
SDA273		SUDOESTE	1	-23.79910	-68.08025	7.88	6.34	
SDA274		SUDOESTE	1	-23.79763	-68.08014	8.01	5.42	
SDA275		SUDOESTE	1	-23.79591	-68.07660	8.11	10.34	
Noreste		ATA-6 <sub>a</sub>		1	-23.18886	-67.99274	7.77	0.38
	ATA-9 <sub>a</sub>		1	-23.32052	-67.78305	6.80	0,60	
	ATA-8 <sub>a</sub>		1	-23.32392	-67.79430	8.40	1.04	
	ATA-10 <sub>a</sub>		1	-23.40661	-67.96272	7.08	2.57	
	N16 <sub>b</sub>	SUDOESTE	1	-23.25477	-67.98139	NR	1.87	
	N14 <sub>b</sub>	SUDOESTE	1	-23.14261	-67.94470	NR	0.20	
	SDA5	SUDOESTE	6	-23.18886	-67.99274	6.38-8.44	0,31-0,50	
	SDA7	SUDOESTE	4	-23.40661	-67.96272	7.79-8.27	2.53-2.72	
	SDA76	GW	4	-23.36483	-68.05280	7.08-8.05	2,85-3,34	
	SDA78	GW	2	-23.42166	-68.07391	6.90-7.92	2.29-5.17	
	SDA86	SUDOESTE	1	-23.32052	-67.78305	7.21	0.29	
	SDA87	SUDOESTE	1	-23.32392	-67.79430	7.85	0.57	
	Norte	ATA-4 <sub>a</sub>		1	-22.89125	-68.20783	8.00	2.68
ATA-14 <sub>a</sub>			1	-22.86672	-68.18019	7.85	2.85	
E02 <sub>b</sub>		SUDOESTE	1	-22.8283	-68.20639	NR	NR	
N11 <sub>b</sub>		SUDOESTE	1	-22.87051	-68.18916	NR	NR	
SDA134		SUDOESTE	1	-22.89125	-68.20783	12.06	3.44	
SDA133		SUDOESTE	1	-22.86672	-68.18019	11.82	2.79	
Oeste								
	SDA108	GW	3	-23.5903	-68.57550	6.62-7.35	241-249	

NR = no informado.

<sup>a</sup>Risacher et al., 1999.<sup>b</sup>Ortiz et al., 2014.

multiplicador de electrones Los valores finales, informados como centímetros cúbicos por gramo a temperatura y presión estándar (ccSTP/g), tienen un error de medición del 2% al 5% excepto por el y el cual tiene errores de medición de aproximadamente el 1%.

### 3.2. Sólidos

Una investigación preliminar de núcleos de sedimentos que se extrajeron del núcleo de halita y de la zona de transición durante los últimos años muestra que muchos de los núcleos de sedimentos de la cuenca marginal contienen

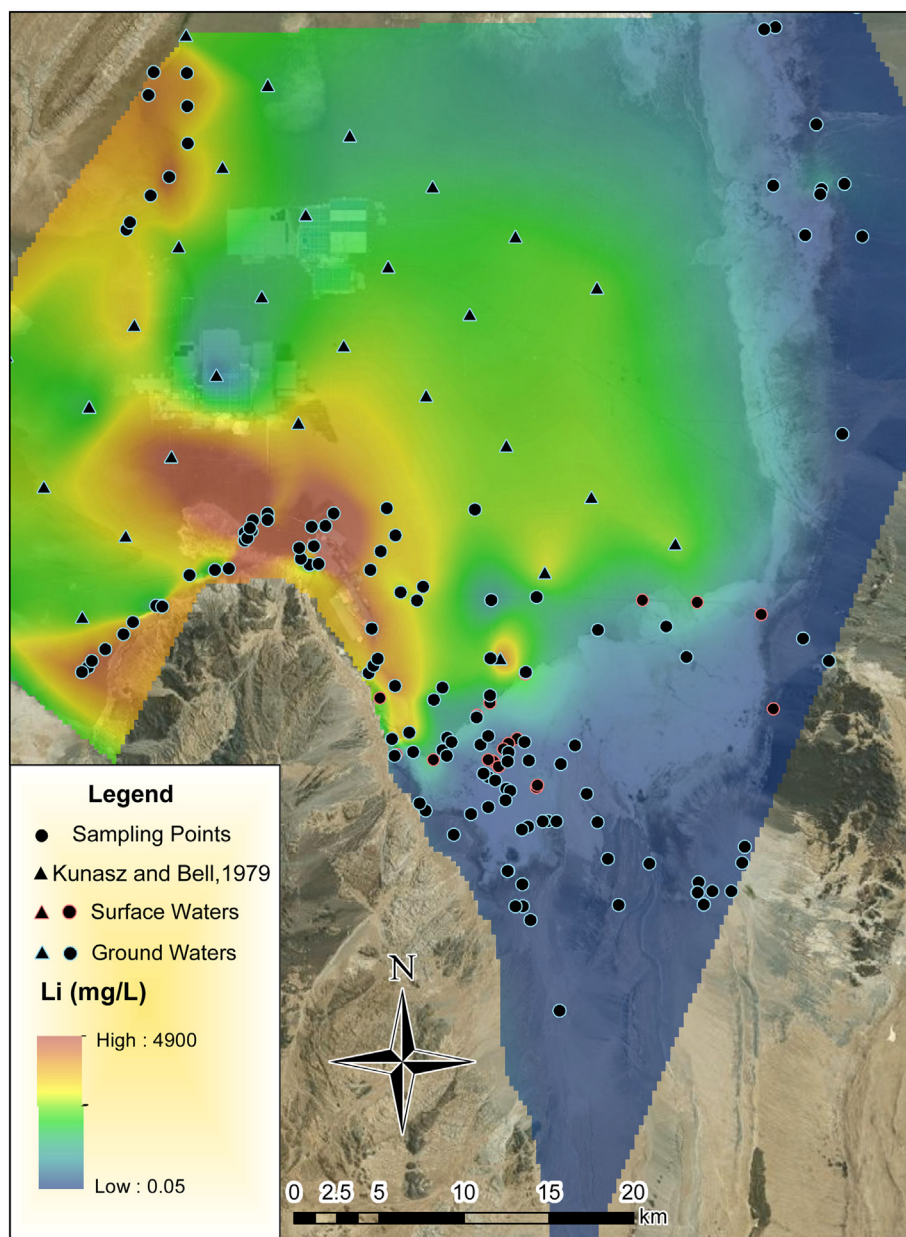


Figura 2. Mapa de distribución de concentración de litio para aguas superficiales, subterráneas y salmueras de nuestro trabajo (puntos de datos UAA) y concentraciones históricas de Li en salmuera de Kunasz y Bell (1979). Las aguas de baja concentración son de colores más fríos y las de mayor concentración son más cálidas. El mapa base es de Google Earth.

Secuencias evaporíticas de carbonato, yeso y halita con intercalación de arcilla y materiales clásticos (arena y grava) y ceniza e ignimbrita (Munk et al., 2014). También existen depósitos de lagunas y lagos poco profundos y se caracterizan por estromatolitos y diatomitas. Sin embargo, los núcleos de halita distales a los márgenes son relativamente homogéneos y están compuestos principalmente de halita con yeso menor. Uno de estos núcleos (P4, Figura 1.) utilizado en este análisis está compuesto de halita en sus 60 m de longitud. Este núcleo se elige para representar las cantidades relativas de Li y otros elementos principales que se encuentran dentro de la halita sólida en comparación con las concentraciones en la salmuera alojada en halita. Del núcleo P4 se tomaron submuestras de halita de intervalos de 10 m comenzando con 1 m de profundidad hasta 51 m de profundidad. La parte más baja del núcleo no fue muestreada ya que mostraba evidencia de disolución por la perforación. Cada una de estas submuestras se trituró en un mortero de ágata y se disolvieron completamente aproximadamente 2 g de cada una en 100 ml de agua desionizada de 18 MΩ. Se pipetearon alícuotas de cada uno en tubos de centrifuga de plástico de 15 ml y se llevaron a un volumen de 10 ml antes del análisis elemental de Li, K, Ca y Mg mediante ICP-MS en la Universidad de Alaska Anchorage utilizando los mismos métodos.

descrito arriba.

Se recolectaron muestras de sedimentos de abanicos aluviales para el análisis de su contenido de Li a granel y  $\delta^7\text{Li}$  firmas. Dos de estas muestras de ubicaciones representativas en la cuenca se tamizaron a granel en el campo y se retuvo la fracción < 2 mm. Esta fracción se trituró y pulverizó, y una fracción se disolvió casi por completo mediante un método de 4 ácidos (HF, seguido de  $\text{HNO}_3$  y  $\text{HClO}_4$  ácidos y la solución final llevada al volumen con una solución de aquaregia) en ACTlabs en Ancaster, Ontario, Canadá y analizada por un ICP-MS Agilent 75 con un límite de detección de 1 ppm Li y los estándares medidos tenían una precisión del 5 % o superior para Li. Los isótopos de Li se midieron en la Universidad de Rutgers mediante los mismos métodos descritos anteriormente para las muestras de agua siguiendo un procedimiento de digestión en el que se digirieron 50 mg de roca en polvo en viales savillex con HF,  $\text{HNO}_3$  y HCl. Las soluciones se secaron, se volvieron a disolver en HCl 0,5 N y se cargaron en las columnas para producir ~200 ng de Li. Los patrones de roca también se analizaron durante el tiempo de ejecución con los siguientes resultados: JB2 = +5,24 ± 0,7 (n = 8) y JG2 = 1,37 ± 0,7 (n = 14).



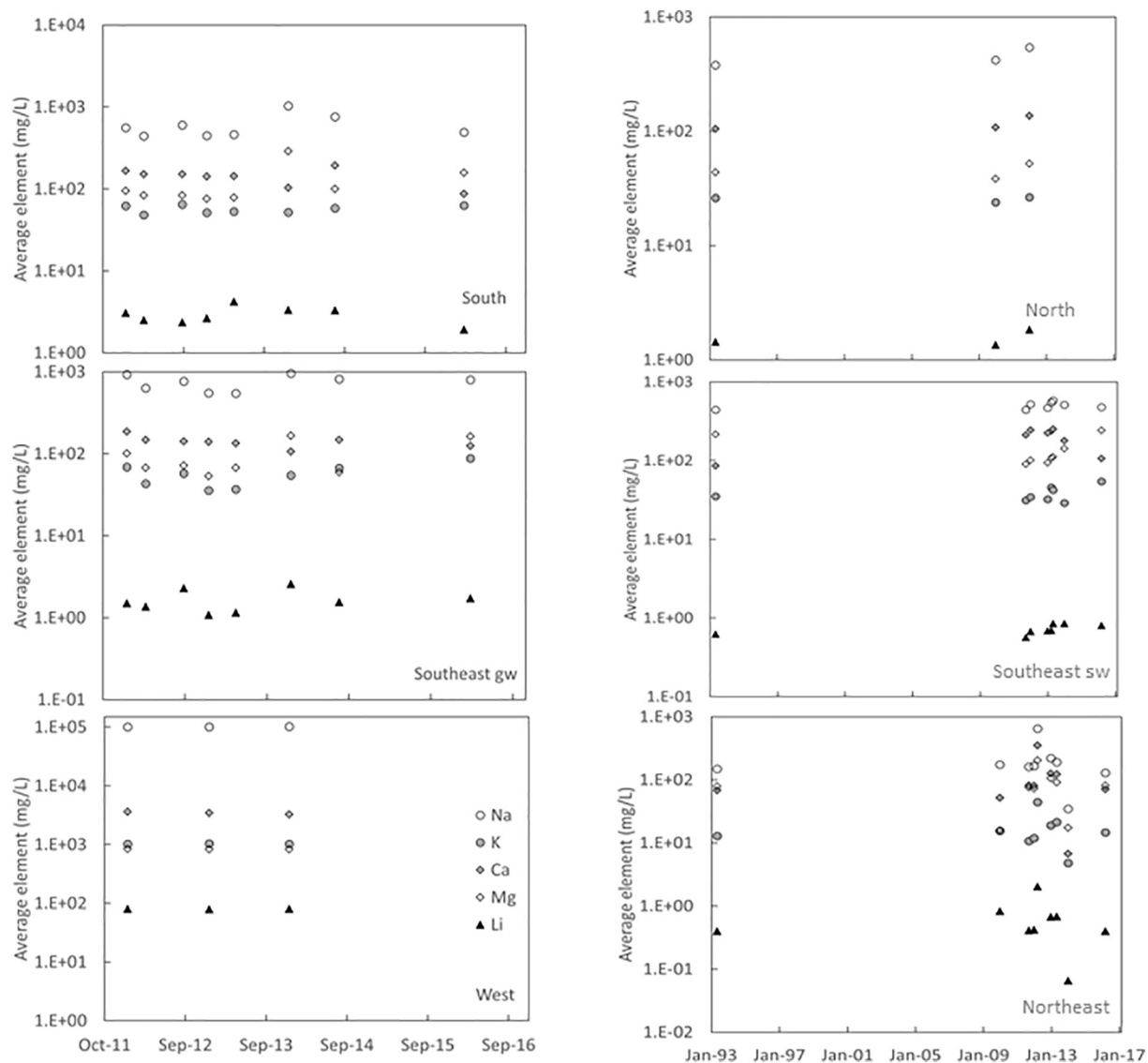


Fig. 3. Serie temporal de concentraciones promedio de elementos de cada una de las regiones de la cuenca (el sureste se divide en agua superficial y subterránea). Datos históricos de [Risacher et al. \(1999\)](#) es el punto de datos de 1993. En general, las concentraciones de Li, Na, K, Ca y Mg son constantes durante el período que se muestra. La región noreste indica la mayor variabilidad, pero eso es principalmente una función de la frecuencia de muestreo (consulte el texto para obtener una explicación más detallada).

### 3.3. Agua y flujos elementales

La cuenca topográfica de SdA se divide en cinco subcuencas/zonas (es decir, NE, SE, etc.; [Figura 1](#)) para las cuales la entrada de aguas subterráneas poco profundas y las entradas de aguas superficiales se derivaron de observaciones de campo ([Corenthal et al., 2016; Boutt et al., en revisión](#)). Los valores de entrada de agua superficial se midieron en estaciones de aforo mediante [Dirección General de Aguas \(2013\)](#). Se calcularon estimaciones de la entrada de agua subterránea para cada subcuenca utilizando las propiedades generales del acuífero, los gradientes hidrológicos y la Ley de Darcy (Tabla S4; [Boutt et al., en revisión](#)). Los valores de carga utilizados para estos cálculos son de [Boutt et al. \(bajo revisión\), Salas et al. \(2010\)](#) y [Ortiz et al. \(2014\)](#). Estas subcuencas se dividieron además en 16 zonas de flujo de aguas superficiales y subterráneas utilizadas para calcular el flujo másico al salar ([Figura 1](#)). Estas subzonas se definieron por el área de contribución estimada de agua subterránea y/o agua superficial a un sitio de muestra o grupo de sitios de muestra para los cuales hemos medido concentraciones elementales. Las zonas de flujo se anotan SW, GW y SW/GW para indicar el flujo de entrada predominante como agua superficial (SW), agua subterránea (GW) o que tienen proporciones sub-iguales de agua superficial y subterránea (SW/GW). Debido a la probabilidad de que parte del volumen del flujo fluvial provenga de aguas subterráneas y, por lo tanto, se cuente dos veces,

estos valores representan una estimación conservadora del balance hidrológico.

La entrada total a través de las zonas de flujo de agua superficial está determinada por la descarga medida promedio de todas las aguas superficiales dentro de esa zona. Por ejemplo, el flujo de entrada en la zona SW1 es la descarga promedio medida en su estación de medición cerca del sitio de muestreo SDA13 ([Figura 1](#)), multiplicando este valor por las concentraciones elementales promedio estacionales medidas en el sitio de muestreo SDA13 nos da un flujo de masa total de esa zona. La entrada total de las zonas de flujo de aguas subterráneas se calcula distribuyendo la entrada total estimada de aguas subterráneas difusas en cada subcuenca (es decir, NE, SE) proporcionalmente por el área superficial de cada zona o la longitud de su perímetro en el margen salar. Se supone que la descarga difusa total de agua subterránea de toda la subcuenca SE al salar se descarga a lo largo de la interfaz en el margen del salar. Al medir esta longitud de la sección transversal en cada zona, podemos distribuir proporcionalmente el flujo difuso de agua subterránea total. Los flujos de las zonas SW/GW son la suma de los flujos de aguas subterráneas y superficiales en esa zona. Por ejemplo, La entrada de la zona SW/GW2 se determinó multiplicando la relación de su longitud a lo largo del salar con la longitud total de la subcuenca SE a lo largo del salar por la entrada total de agua subterránea difusa de la subcuenca SE. Este valor se suma a la entrada de agua superficial dentro de esa zona para el total

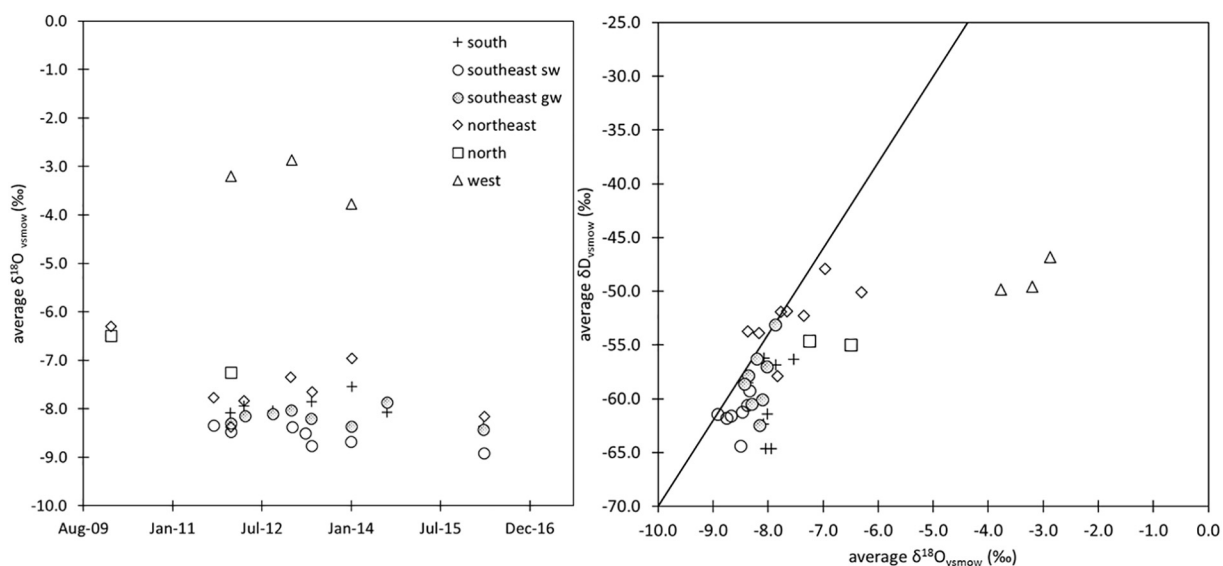


Figura 4. a-b.El promedio  $\delta^{18}O_{vs\text{mow}}(\text{‰})$  en aguas (a) y  $\delta$  promedio  $^{18}O_{vs\text{mow}}(\text{‰})$  contra  $\delta D_{vs\text{mow}}(\text{‰})$  en aguas (b) con el GMWL mostrado.

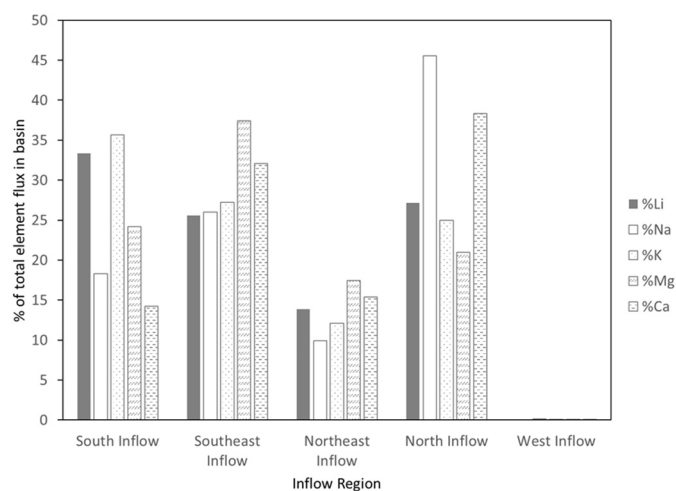


Figura 5. Porcentajes de flujos elementales para cada región de entrada que ilustran las contribuciones relativas de Li, Na, K, Mg y Ca. La mayoría de los flujos de Li y K provienen de la región de entrada del sur, mientras que el Na y el Ca provienen principalmente del norte y el Mg es más alto en el sureste. El noreste representa cantidades menores de estos elementos y el oeste aporta menos del 1% de todos los flujos elementales.

entrada representada por la zona SW/GW2. El flujo difuso de agua subterránea en la subcuenca NE se distribuyó proporcionalmente entre las dos zonas de flujo de agua subterránea dentro de ella por las cantidades relativas de extensión del área superficial. Los flujos elementales en las subcuencas GW y GW/SW se calculan asignando una concentración promedio de los sitios de muestreo inclusivos tomados durante el período del estudio y multiplicándolo por el flujo de agua respectivo (Tablas 1 y 2).

#### 4. Resultados y discusión

##### 4.1. Flujos de aguas superficiales y subterráneas

La descarga moderna total de las entradas promedio de aguas superficiales y subterráneas a SdA se estima en 4,81 m<sup>3</sup>/s, inferior a la descarga estimada basada en la evapotranspiración del suelo de la cuenca (~5,6 a 22,5 m<sup>3</sup>/s). tabla 1 presenta los flujos de agua y los flujos elementales calculados para las 16 zonas de flujo contribuyente que abarcan áreas de 32 km<sup>2</sup> a 4200 kilómetros<sup>2</sup>. Los flujos de estas zonas van desde tan solo 0,003 m<sup>3</sup>/s (SW2 – Río Camar) hasta 1,50 m<sup>3</sup>/s (SW/GW3 – Río

San Pedro). Cuatro (SW/GW3, SW/GW4, GW2, GW5) de las 16 zonas de flujo proporcionan el 71 % de la descarga a la cuenca. Escalar la descarga al área de la cuenca se ajusta mejor mediante una ley de potencia descrita como Descarga = 0.0023\*Área<sup>0.6759</sup>, con una R<sup>2</sup> de 0.382. Es probable que la falta de una fuerte correlación entre el área de contribución y la descarga se deba al papel de la recarga de agua subterránea enfocada en las porciones de mayor elevación de las cuencas. Por ejemplo, la región de San Pedro proporciona el 31% de la descarga total mientras comprende el 11% del área de la cuenca. La eliminación de GW1, la descarga difusa de agua subterránea del lado oeste de SdA, provoca la R<sup>2</sup> aumentar a 0,65 destacando la contribución extremadamente pequeña del flujo de entrada (< 1% - 0,033 m<sup>3</sup>/s) de esta porción grande (~29% del área de contribución) y árida de la cuenca. Estas estadísticas resaltan la importancia de distribuir los flujos de solutos a subzonas específicas dentro de la cuenca.

##### 4.2. Distribución de litio en aguas de cuenca

Se asignaron tres tipos principales de agua en la cuenca en función de la conductancia específica (SC) medida en aguas superficiales y poco profundas. (<30 m) aguas subterráneas y salmueras, que incluyen aguas de entrada (0,1–5 mS/cm), aguas de zona de transición (5–150 mS/cm) y salmueras (> 150 mS/cm). Las aguas de entrada se utilizan en este estudio para calcular los flujos elementales a la cuenca. El SC y otros parámetros de campo se enumeran en Tabla 3. Figura 2 es un mapa de distribución de concentración de Li que ilustra la gama completa de aguas superficiales y subterráneas poco profundas en la cuenca. En general, las aguas de bajo contenido de Li son las aguas de entrada de las regiones gradiente arriba del norte, este y sur, las aguas de concentración intermedia de Li se ubican en una zona de transición a lo largo del margen del núcleo de halita donde se encuentran las evaporitas mezcladas o intercaladas con arcillas y otros materiales detríticos. dominante y puntuado por depósitos de cenizas y/o ignimbritas. Este ambiente marginal se caracteriza por el ciclo de la sal (precipitación y disolución) en función de las fluctuaciones dinámicas en la descarga y evapotranspiración de aguas superficiales y/o subterráneas poco profundas. Algunas de las aguas de la zona de transición son aguas superficiales que se canalizan, en pequeñas lagunas, o piscinas abiertas que sufren una evapotranspiración adicional porque están directamente expuestas a la atmósfera. Las aguas de Li más altas (> 1000 mg/L) son salmueras de alta conductividad que se muestrearon principalmente del sistema acuífero poco profundo del núcleo de halita (< 30 m), el margen del núcleo y la zona de transición.

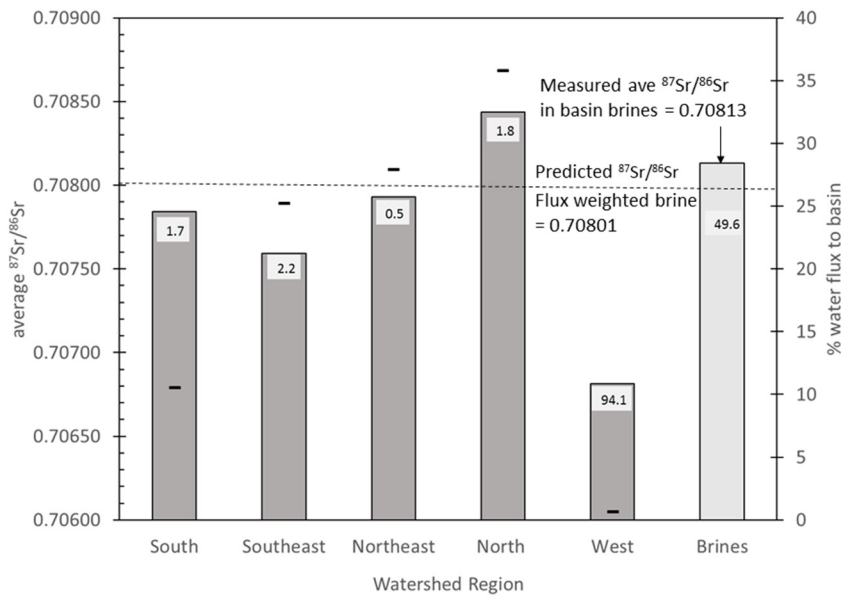


Figura 6. Promedio medido y flujo de agua ponderado  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  para cada región de entrada de la cuenca y las salmueras del núcleo de halita del sur. El flujo de agua porcentual relativo también se muestra como puntos de datos discontinuos para cada región. Concentraciones promedio de Sr mostradas en cada barra regional y para las salmueras. La salmuera ponderada por flujos  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  basado en las firmas de entrada relativas y el flujo de agua asociado está cerca del promedio medido  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de las salmueras, lo que indica que las regiones de las fuentes de agua de entrada son razonablemente representativas de las salmueras muestreadas en el núcleo de halita, pero que todavía puede haber algunas fuentes de agua en las salmueras del núcleo que no se han contabilizado.

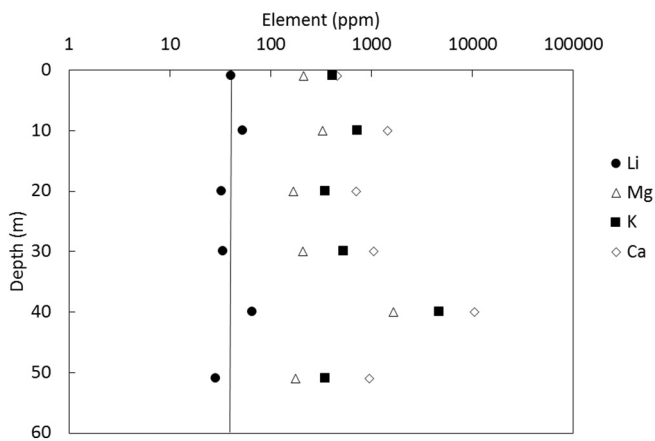


Figura 7. Núcleo P4 (la ubicación se muestra en Figura 1) concentraciones de elementos principales en función de la profundidad, lo que indica una concentración promedio de Li de aproximadamente 40 ppm en los 50 metros del núcleo predominantemente de halita. Otros elementos importantes varían sistemáticamente con la profundidad.

4.3. Composición elemental e isotópica a lo largo del tiempo

Las concentraciones media, mínima y máxima de los elementos principales,  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta\text{D}$  para el agua, así como el promedio  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  se determinaron las firmas Sr para cada región (Tabla 2). Los promedios se utilizan en los cálculos de flujo de solutos para asignar un valor único razonable a cada región dado el extenso conjunto de datos estacionales y de varios años.

Se investigan los cambios estacionales en las concentraciones elementales promedio durante el período de seis años del estudio para establecer cualquier variación en la composición química de las aguas de entrada que pueda afectar los promedios utilizados para calcular los flujos elementales (Fig. 3). En general, las concentraciones de Li, Na, K, Ca y Mg en cada una de las cinco regiones de entrada son constantes (dentro del mismo orden de magnitud) a lo largo del tiempo. En el caso del río San Pedro en la región norte, así como en la región de aguas superficiales del sureste, también incluimos un evento de muestreo de junio de 1993 (Risacher et al., 1999) cuyos resultados son consistentes con el muestreo más reciente en ambas regiones más de dos décadas después. Además, en los promedios elementales para las regiones norte y noreste se incluye un sitio de muestra de enero de 2010 de Ortíz et al. (2014). Sin  $\delta^{18}\text{O}$  Los valores de O o  $\delta\text{D}$  para el agua se informaron en Risacher et al. (1999) pero Ortíz et al. (2014) informó  $\delta^{18}\text{O}$  para algunos eventos de muestreo y un sitio fue relevante para nuestro trabajo y está incluido en nuestro análisis. Estos resultados

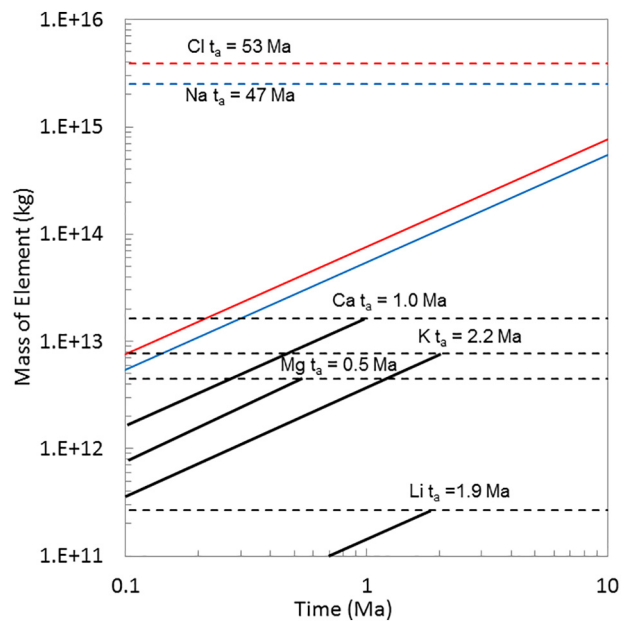


Figura 8. Acumulación de masa y balance de elementos principales y Li en función del tiempo con base en las masas calculadas de cada uno en las salmueras del núcleo y el material del acuífero de halita.

Establecer la consistencia de las principales concentraciones de cationes en las aguas de entrada a la cuenca durante al menos el período de este estudio e incluso durante las últimas dos décadas para algunos sitios, lo que sugiere que las concentraciones elementales promedio que usamos para caracterizar los flujos de aguas superficiales y subterráneas poco profundas a la cuenca son representativa de, como mínimo, el entorno moderno. La región de entrada del noreste parece tener la mayor variabilidad en las concentraciones elementales, pero esto se refleja principalmente en dos de los eventos de muestreo. El evento de muestreo de abril de 2012 se basó en dos sitios de aguas subterráneas poco profundas y uno (SDA78) está ubicado a lo largo del margen entre los abanicos aluviales y la zona de transición en el lado este de la cuenca y tuvo un valor de SC cercano a nuestro límite superior (5,0) mS/cm para la clasificación de agua de entrada de 5. 168 y, por lo tanto, las concentraciones elementales están en el extremo superior de nuestro conjunto de datos de agua de entrada. Por otro lado, el evento de muestreo de enero de 2014 se basa únicamente en el agua superficial en el sitio SDA5, que se encuentra en el extremo inferior de las aguas SC para esta región de entrada con un valor de 0,305–0,490 mS/cm. Aunque todos

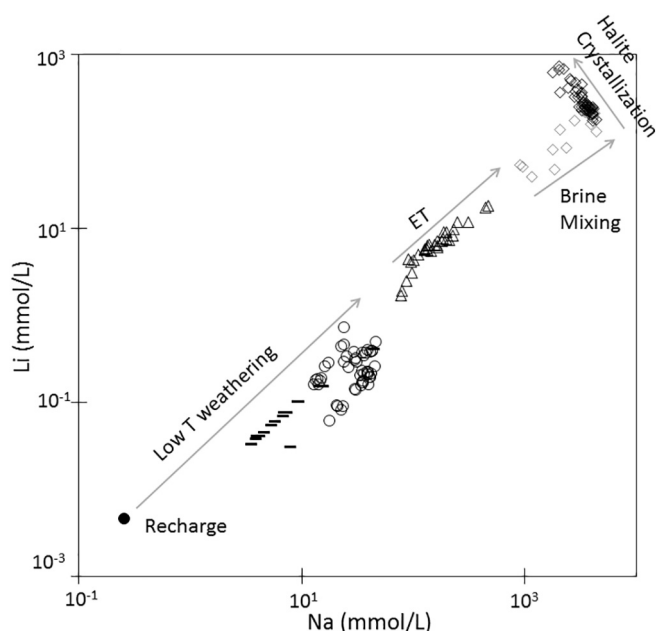


Figura 9. Evolución geoquímica de aguas de aporte a salmueras para la cuenca del Salar de Atacama. Las aguas de recarga se consideran precipitaciones en la cuenca (círculo sólido), las aguas infiltradas en el subsuelo poco profundo o los flujos superficiales indican una T baja, acuífero MNT (Rissmann et al., 2015), círculos abiertos de este estudio), seguida de la concentración de evapotranspiración en las zonas de transición de descarga de agua subterránea (triángulos abiertos), mezcla de salmuera en las zonas de transición fuera del núcleo de halita (diamantes grises abiertos) y finalmente cristalización de halita (eliminación de Na) lleva la concentración de Li a los valores más altos en las salmueras de núcleo de halita (diamantes negros abiertos).

estas ubicaciones de muestreo se encuentran dentro de la región de entrada estos ejemplos ejemplifican aún más por qué se justifica el uso de promedios elementales para determinar los flujos elementales para cada región con el fin de amortiguar las aguas SC de gama baja y alta, así como el hecho de que existe variabilidad en la cantidad de sitios muestreados durante cada evento.

En Tabla 2. El enriquecimiento relativo de cada elemento se calcula dividiendo la concentración elemental promedio de todas las aguas de entrada al SdA por las concentraciones promedio de agua de la corriente global. El litio se enriquece por un factor de 515, Na por 83, Mg por 26, K por 18, Ca por 10 y SO<sub>4</sub> por 130 y Cl por 102. Esta es una observación importante ya que indica que las aguas de entrada de esta cuenca ya están enriquecidas en estos elementos antes de que ingresen al sistema cerrado donde procesos hidrogeoquímicos adicionales alteran sus concentraciones en los fluidos.

Figura 4a-b ilustra el promedio δ<sub>18</sub>O de las aguas de entrada en función del tiempo (a) y el δ medio<sub>18</sub>O vs. δD de aguas para los mismos sitios (b) de cada una de las cinco regiones. Estos datos indican un patrón consistente durante el período del estudio con solo un pequeño < 1–2% rango, similar a las concentraciones elementales consistentes en las regiones de entrada. Sin embargo, el δ<sub>18</sub>O y δD de las aguas también indican que hay diversos tipos de agua de entrada que se originan en diferentes fuentes en las zonas de recarga. Por ejemplo, es evidente que las aguas de entrada del norte y noreste parecen tener un δ más enriquecido<sub>18</sub>O firma O y δD en comparación con las aguas de entrada en el sureste y el sur. Además, las aguas superficiales del sureste generalmente se agotan en comparación con las aguas subterráneas poco profundas del sureste con cierta superposición en las firmas. Esto es probablemente indicativo de fuentes de recarga diferentes y/o mixtas en estas áreas. Es probable que las aguas en la zona oeste sean muy antiguas, ya que casi no hay recarga en esta región y las aguas subterráneas muestreadas tienen un TDS alto, probablemente representativo de una recarga mixta y salmuera antigua, lo que da como resultado un δ relativamente enriquecido<sub>18</sub>O firma.

#### 4.4. Flujos elementales regionales y fuentes de agua.

Los flujos elementales regionales de Li, Na, K, Ca y Mg se calcularon como porcentajes (Figura 5) para definir las contribuciones relativas de

Tabla 4  
Litio y δ<sup>7</sup>Li para posibles rocas fuente de Li y lixiviados asociados.

Muestra	li (ppm)	d7li (‰)	liyo/li <sup>r</sup> *100	diferencial d7li (‰)	fuentes
Volcán Lascar, Salar de Atacama, Chile (erupción de 1993)					
roca LAS-S	N/A	N/A			Risacher y Alonso, 2001
lixiviación LAS-S	0,078 (480 minutos)	N/A			
roca LAS-W	N/A	N/A			Godfrey et al., 2013
lixiviación LAS-W	0,22 (480 minutos)	N/A			
roca LAS-V	N/A	N/A			Dakota del Norte
lixiviación LAS-V	0,24 (600 minutos)	N/A			
roca LAS-S	22.7	+ 3.1	1.32		
lixiviación LAS-S	0.3	+ 2.0	7.59	5.60	
roca LAS-W	15.8	+ 7.6			
lixiviación LAS-W	1.2				
Salar de Hombre Muerto, Argentina					
roca HM	24.56	+ 7.2	2.85	5.40	
lixiviación SHM	0.7	+ 12,6			
Valle de Clayton, Nevada, EE. UU.					
Jochens y Munk, 2011 y este estudio					
Roca CV2R	21.4	- 5.19	0.05	7.31	
lixiviación CV2R	0.01	+ 2.12			
ventilador 10DW21	4.5	- 1,90	0.33		
lixiviación 10DW21	0.015	N/A			
ventilador 10DW22	14	- 1,99	0.36	7.63	
lixiviación 10DW22	0.05	+ 5,64			

liyo/li<sup>r</sup>\* 100 es equivalente a la concentración de Li en el lixiviado dividida por la concentración en la roca multiplicada por 100. dif. d7li (‰) es el absoluto% diferencia entre la roca y el lixiviado.

Tabla 5  
Gases nobles disueltos en salmueras marginales y núcleos de SdA.

ejemplo de identificación	tipo de salmuera	fecha de la muestra	CAROLINA DEL SUR	R/Ra*	É14	Noreste	Arkansas	kr	Xe
			(mS/cm)		(ccSTP/g)	(ccSTP/g)	(ccSTP/g)	(ccSTP/g)	(ccSTP/g)
SDA14W	núcleo	1/7/12	237	1.04	8E-09	2E-08	3E-05	6E-09	7E-10
SDA19W	núcleo	1/7/12	222	0.98	7E-09	3E-08	3E-05	5E-09	7E-10
SDA28W	núcleo	6/1/12	233	1.12	8E-09	3E-08	3E-05	7E-09	9E-10
SDA28W-s	núcleo	1/7/12	233	1.08	8E-09	3E-08	3E-05	5E-09	8E-10
SDA28W-m	núcleo	1/7/12	234	1.15	8E-09	3E-08	3E-05	5E-09	8E-10
SDA28-d	núcleo	1/7/12	231	1.10	9E-09	3E-08	3E-05	6E-09	8E-10
SDA29	núcleo	1/7/12	232	0.79	2E-08	1E-08	2E-05	5E-09	6E-10
SDA29	núcleo	25/09/12	231	0.82	3E-08	2E-08	2E-05	6E-09	7E-10
SDA30	núcleo	1/7/12	235	1.27	6E-09	1E-08	2E-05	5E-09	7E-10
SDA30	núcleo	25/09/12	221	1.17	8E-09	2E-08	3E-05	7E-09	8E-10
SDA94	núcleo	1/7/12	236	1.27	7E-09	2E-08	3E-05	6E-09	9E-10
SDA97	núcleo	1/8/12	242	0.85	1E-08	3E-08	3E-05	4E-09	7E-10
SDA98	núcleo	1/8/12	249	0.98	7E-09	2E-08	3E-05	5E-09	7E-10
SDA99	núcleo	1/8/12	221	0.13	8E-08	2E-08	2E-05	4E-09	5E-10
SDA99	núcleo	28/09/12	221	0.13	7E-08	2E-08	2E-05	5E-09	7E-10
SDA102	núcleo	9/1/12	246	1.01	3E-09	7E-09	9E-06	2E-09	3E-10
SDA105	núcleo	9/1/12	233	0.98	1E-08	3E-08	3E-05	6E-09	7E-10
SDA107	núcleo	9/1/12	238	0.89	9E-09	2E-08	3E-05	6E-09	8E-10
SDA108	núcleo	12/01/12	241	0.21	6E-07	1E-08	1E-05	2E-09	4E-10
SDA108	núcleo	27/09/12	243	0.18	7E-07	2E-08	1E-05	3E-09	3E-10
SDA109	marginal	10/01/12	241	1.15	8E-09	3E-08	4E-05	8E-09	1E-09
SDA111	marginal	10/01/12	243	1.04	9E-09	3E-08	4E-05	9E-09	1E-09
SDA112	marginal	10/01/12	241	1.06	8E-09	3E-08	4E-05	9E-09	1E-09
SDA116	núcleo	11/01/12	237	0.03	1E-06	3E-08	3E-05	4E-09	6E-10
SDA117	núcleo	11/01/12	240	0.02	2E-06	2E-08	2E-05	3E-09	4E-10
SDA117	núcleo	27/09/12	236	0.02	2E-06	2E-08	3E-05	7E-09	8E-10
SDA118	núcleo	11/01/12	240	0.02	1E-06	2E-08	3E-05	5E-09	8E-10
SDA119	núcleo	11/01/12	231	0.97	1E-08	3E-08	3E-05	5E-09	7E-10
SDA120	núcleo	11/01/12	237	0.80	9E-09	2E-08	2E-05	5E-09	8E-10

\* $\frac{É14}{Ra}$  La relación de gas disuelto en salmuera reportada en relación con la atmósfera usando un  $\frac{É14}{Ra}$  Relación de 1,38E-06 (Ra). La ubicación de las salmueras de núcleo es información de propiedad exclusiva. Las ubicaciones de las tres salmueras marginales están disponibles en [Tabla 6](#).

cada una de las cinco regiones de la cuenca. El flujo de litio es más alto en la región de entrada del sur, que aporta alrededor del 33 % del Li total a la cuenca. Le sigue la región norte que aporta el 27%, el sureste el 25% y el noreste el 14%. La región oeste aporta < 1 % de todos los flujos de elementos principalmente debido al muy bajo flujo de agua, específicamente 0,06 % de Li proviene de la región de entrada oeste. De acuerdo con las cifras del flujo de agua, más de la mitad del flujo de Li a la cuenca proviene del sur y sureste (un total combinado del 60 %). El flujo másico de sodio es más alto en la región norte con un 47 %, seguido por el sureste y el sur con un 20,5 % y un 19,3 % respectivamente y un 39,8 % combinados, el noreste con un 13,2 % y la región oeste aporta la menor cantidad con un 0,19 %.

El flujo másico de potasio es 38,5% desde el sur, seguido de 26,3% desde la región norte, 20,5% desde el sureste, 10,2% desde el noreste y 0,03% desde el oeste. Las contribuciones combinadas del sur y sureste son del 58,7%. El flujo másico de calcio es 39,1% desde la región de entrada norte, 27,7% desde el sureste, 15,8% desde el noreste, 14,8% desde el sur y 0,02% desde el oeste. En este caso, las regiones norte y sur están aportando aproximadamente la misma cantidad de Ca a la cuenca y el total combinado del sur y el sureste es 42,4 %. Los flujos másicos de magnesio son los más similares en las cuatro principales regiones contribuyentes en comparación con cualquier otro soluto. El veintiocho por ciento proviene del sur, seguido del 26,6% del sureste, el 24,3% del norte, el 20,2% del noreste y el más bajo del oeste con 0,01%. Un total combinado de 54. 6% de las regiones sur y sureste. En resumen, las regiones sur y sureste, cuando se combinan, son responsables de contribuir con la mayoría de Li (60 %), K (58,7 %), Mg (54,6 %) y Ca (54,6 %), mientras que las regiones norte y sureste juntas aportan la mayor parte. del Na (67,5%).

Para investigar más a fondo las contribuciones relativas de los solutos ponderados por flujo de agua a la cuenca,  $\frac{87Sr}{86Sr}$  se evaluó Sr en aguas superficiales y subterráneas someras ponderadas por los flujos de agua relativos. En un primer orden  $\frac{87Sr}{86Sr}$  Las firmas Sr de las aguas de entrada y las salmueras del núcleo de halita pueden indicar si las fuentes de agua representadas en el análisis son una estimación razonable del agua y los solutos que ingresan y se acumulan en la cuenca al menos en la parte poco profunda (< 30 m) del acuífero del núcleo de halita donde tenemos acceso a muestras de salmuera. La media  $\frac{87Sr}{86Sr}$  Las firmas Sr de las aguas de entrada a la cuenca SdA van desde las aguas menos radiogénicas del oeste con 0,70682 hasta las aguas más radiogénicas del norte con 0,70844, y el promedio  $\frac{87Sr}{86Sr}$  de salmueras muestreadas en el núcleo de halita es 0.70813 (n = 25) ([Figura 6](#)). [Rissman et al. \(2015\)](#) indicar un promedio  $\frac{87Sr}{86Sr}$  para aguas de entrada de mayor altura (más alto en la zona de recarga) del acuífero principal (MNT) en el sur que es 0.70740. Este valor es más bajo que nuestro promedio del sur (0.70784) y sureste (0.70759) para aguas superficiales y subterráneas poco profundas, pero más cercano a lo que medimos para el sureste, lo que indica que hay otras fuentes de agua que contribuyen en el sur. [Ortiz et al. \(2014\)](#) reportes  $\frac{87Sr}{86Sr}$  Los valores de Sr para algunas aguas de entrada (subterráneas y superficiales) así como aguas de lagunas para la región noreste de la cuenca y similares a nuestro estudio sus valores son más radiogénicos, aunque su valor promedio es un poco más alto (más cercano a 0.709) mientras que el nuestro es más cerca de 0.708.

El flujo de agua calculado ponderado  $\frac{87Sr}{86Sr}$  de las salmueras basado en los insumos regionales promedio se estima en 0.70801 en comparación con el promedio medido  $\frac{87Sr}{86Sr}$  en salmueras de 0.70813. Esto indica que el flujo promedio ponderado es levemente menos radiogénico que lo que se midió en las salmueras y que, aunque hay una coincidencia cercana, es probable que todavía haya algunas fuentes de agua y solutos no contabilizadas en las salmueras de la cuenca que no han sido capturadas.

Tabla 6  
Litio y  $\delta^7\text{Li}$  para las aguas de la cuenca SdA.

ejemplo de identificación	tipo de agua	latitud	longitud	Li (mg/L)	$\delta^7\text{Li}$ (‰)
SDA13	afluencia	-23.61553	-67.84903	0.1	5.3
SDA9*	afluencia	-23.68302	-68.05880	0.6	9.4
SDA138*	afluencia	-23.85135	-68.20994	1.2	4.4
SDA85*	afluencia	-23.77957	-68.11418	1.8	5.8
SDA121	afluencia	-23.80750	-68.22510	3.0	7.3
SDA69	afluencia	-23.80070	-68.23320	3.1	6.8
SDA71	afluencia	-23.75595	-68.25669	7.1	7.0
SDA74	afluencia	-23.76355	-68.22979	8.7	7.4
SDA32	afluencia	-23.75073	-68.28339	10.8	9.3
SDA72	transición	-23.75268	-68.24754	13.2	8.3
SDA75	transición	-23.73188	-68.20920	16.7	10.4
SDA34	transición	-23.73493	-68.25166	23.4	8.9
SDA70	transición	-23.78997	-68.22953	33.2	9.2
SDA73	transición	-23.74944	-68.23846	43.5	8.5
SDA37*	laguna	-23.73302	-68.24202	82.7	10.1
SDA141*	laguna	-23.68019	-68.14596	319.0	10.9
SDA35*	laguna	-23.73065	-68.24490	353.9	10.9
SDA36*	laguna	-23.72984	-68.24763	533.9	11.6
SDA118	salmuera marginal	-23.66200	-68.52610	442.0	10.4
SDA111	salmuera marginal	-23.69565	-68.24459	593.1	11.8
SDA135	salmuera marginal	-23.69990	-68.30479	683.5	10.7
SDA112	salmuera marginal	-23.69857	-68.24658	721.1	10.9
SDA109	salmuera marginal	-23.68743	-68.22783	895.1	10.5
SDA113	salmuera marginal	-23.69480	-68.27170	1090.4	10.1
SDA110	salmuera marginal	-23.68054	-68.24639	1205.9	9.6
SDA94	salmuera de núcleo	-	-	1177.5	10.5
SDA15	salmuera de núcleo	-	-	1464.7	11.5
SDA28	salmuera de núcleo	-	-	1537.1	10.3
SDA30	salmuera de núcleo	-	-	1689.8	11.4
SDA21	salmuera de núcleo	-	-	1714.3	10.8
SDA29	salmuera de núcleo	-	-	1715.7	11.8
SDA128	salmuera de núcleo	-	-	1717.8	10.4
SDA39	salmuera de núcleo	-	-	1866.9	10.2
SDA22	salmuera de núcleo	-	-	1967.6	11.3
SDA115	salmuera de núcleo	-	-	2363.9	12.6
SDA114	salmuera de núcleo	-	-	2488.6	11.4
SDA20	salmuera de núcleo	-	-	4626.0	11.0
SDA19	salmuera de núcleo	-	-	5092.2	10.0

Muestras de la campaña de muestreo de enero de 2012 excepto las indicadas \*de la campaña de muestreo de abril de 2012. La ubicación de las salmueras de núcleo es información de propiedad exclusiva.

#### 4.5. Balance de masa de soluto

Como se documentó anteriormente por [Corenthal et al. \(2016\)](#) la descarga mínima de agua a largo plazo requerida para sostener la acumulación de halita con un balance de agua equilibrado para SdA es similar al tiempo estimado de 6 a 10 Ma para la acumulación de halita en función de las limitaciones geológicas ([Jordán et al., 2002a, 2002b, 2010](#)). Tal escenario produce flujos de agua modernos a la cuenca que son de 9 a 20 veces mayores que la recarga moderna dentro de la cuenca hidrográfica topográfica y, por lo tanto, depende del flujo de agua subterránea regional de la meseta andina central adyacente (cf. [Corenthal et al., 2016](#)). Esto sugiere que se requieren fuentes adicionales de agua y soluto para explicar la espesa acumulación de sales. Aquí exploramos más a fondo esta hipótesis ampliando el número de elementos investigados, utilizando los flujos de soluto modernos observados y comparándolos con datos recientemente informados sobre la composición elemental de la salmuera y de la halita de un núcleo de sedimento extraído del núcleo de la halita.

[Figura 7](#) ilustra la concentración de Li, K, Ca y Mg en función de la profundidad en el núcleo de halita P4 que se extrajo del núcleo de halita ([Figura 1](#)). Este análisis es importante para calibrar la cantidad de Li contenida en el núcleo de halita porque la masa de Li en la halita más la masa de Li en las salmueras es la mejor estimación del Li total acumulado en la cuenca. El análisis de halita de este núcleo indica que hay un promedio de ~40 ppm de Li dentro de los cristales de halita en el núcleo de halita. El litio y los demás elementos analizados varían sistemáticamente con la profundidad. Una vez que las salmueras alcanzan la saturación de halita (que es el caso de las salmueras de núcleo de halita poco profundas), cualquier otro ion restante en la solución que

no están formando sólidos pueden quedar atrapados como inclusiones fluidas o ser forzados a la fase de salmuera. El proceso de cristalización de halita parece jugar un papel importante en la concentración final de Li y otros elementos en las salmueras ([Figura 9](#)) y, en última instancia, la formación del depósito de mineral de salmuera de Li.

[Figura 8](#) ilustra el tiempo proyectado que llevaría acumular la masa de Li, K, Na, Ca, Mg y Cl en la salmuera del núcleo de halita y en el acuífero de halita/evaporita con base en los flujos modernos de agua y soluto utilizados en este estudio y el volumen estimado de sales y salmuera en la cubeta de [Corenthal et al. \(2016\)](#). La masa de elementos en la halita se determina a partir del análisis del núcleo de halita P4 de 60 m y la masa de elementos contenidos en la salmuera se deriva de un conjunto de 65 muestras de salmuera ([Tabla 2](#)) de las salmueras en la cuenca. Aquí nos basamos en la hipótesis original probada en [Corenthal et al. \(2016\)](#) donde el tiempo de acumulación se fijó en la estimación máxima de 10 Ma utilizando un enfoque en el que hemos refinado aún más los flujos de agua y elementos y dejamos que el régimen de entrada moderno dicte el tiempo para acumular cada elemento.

El litio, K, Ca y Mg parecen equilibrarse en escalas de tiempo más cortas de 0,5 Ma (Mg), 1,0 Ma (Ca), 1,9 Ma (Li) y 2,2 Ma (K) en comparación con 47 Ma (Na) y 53 Ma (Cl). Esta diferencia probablemente se explica a través de la composición inicial de las aguas de entrada, la adición de solutos a través de la meteorización, el reciclaje de sales secundarias de lagos de gran altura y/o salares más antiguos, y el comportamiento geoquímico y las propiedades de estos elementos a lo largo de las trayectorias de flujo. [Tabla 3](#) muestra las concentraciones de agua de entrada promedio para estos elementos y sus factores de enriquecimiento relativos en las aguas de entrada de la cuenca SdA en comparación con el agua corriente global promedio. Estas concentraciones sugieren que hay concentraciones particularmente elevadas de Na y Cl ya contenidas en las aguas de entrada a la cuenca. Por ejemplo, [Grosjean \(1994\)](#) mostró que la Laguna Lejía (un lago de gran altura en el Altiplano, [Figura 1](#)) no está acumulando halita a pesar de las rápidas tasas de rotación que indican pérdidas de solutos en el agua subterránea, particularmente los solutos más conservadores como Cl y Na. Sin embargo, otro lago de gran altura en el Altiplano (Laguna Tuyajto, [Figura 1](#)) está precipitando activamente halita y se considera que es una cuenca cerrada ([Herrera et al., 2016](#)). [Rissman et al. \(2015\)](#) han demostrado que es posible que existan fuentes de solutos en las partes sur y sureste de la cuenca SdA que se originan de la meteorización de depósitos evaporíticos más antiguos, por lo que este podría ser un mecanismo importante responsable de las concentraciones elevadas de Na y Cl dado que el NaCl es altamente soluble y por lo tanto fácilmente movilizable.

Además, si comparamos las  $\delta^7\text{Li}$  valores de Sr de lagos de gran altura, incluidos Laguna Lejía (0,70760, este estudio), Laguna Tuyajto (0,70815, este estudio), Laguna Miniques (0,70714, de [Boschetti et al., 2007](#), [Figura 1](#)) a las salmueras promedio en la SdA (0.70813) se evidencia que las  $\delta^7\text{Li}$  firma Sr de las salmueras es más parecida a la de la Laguna Tuyajto (también se encuentra una de las concentraciones más altas de Li en este lago), sin embargo, esto no excluye el potencial de otras fuentes de agua a lo largo de las rutas de flujo desde el Altiplano hasta el SdA. Por ejemplo, las concentraciones de Li de Laguna Lejía, Laguna Tuyajto y Laguna Miniques son 56,4 mg/L, 297,4 mg/L y 1,5 mg/L respectivamente, sin embargo, las contribuciones relativas de estas fuentes potenciales al flujo general de Li no se conocen actualmente. conocido. Es necesaria una mayor investigación de las posibles conexiones entre los lagos de gran altura y el agua y los solutos que llegan a la cuenca SdA para desentrañar las contribuciones relativas de estos cuerpos de agua. Sin embargo,

En términos del comportamiento conservativo relativo de los elementos principales y su relación con los procesos geoquímicos que ocurren en las zonas de descarga (zona de transición), existe un patrón reconocible y consistente tal que el Ca y el Mg parecen ser removidos en las fases de carbonato, sulfato y cloruro. en las zonas marginales del núcleo de halita. Estas sales secundarias han sido observadas en el campo por nuestro equipo y también están documentadas por [Ide y Kunasz \(1989\)](#) y [McCartney \(2001\)](#). Litio

Tabla 7  
Concentraciones de litio y Na para aguas en SdA.

ejemplo de identificación	tipo de agua	Fecha de muestra	latitud	longitud	Li (mmol/L)	Na (mmol/L)
SDA190	lluvia	17/05/2013	- 23.68183	- 68.06730	0.01	0.2
SDA220	lluvia	17/01/2014	- 23.78762	- 67.85493	0.002	0.3
MPW-11	entrada gw	NR	- 24.21278	- 68.29170	0.04	3.9
MPW-8	entrada gw	NR	- 24.20645	- 68.29397	0.04	4.2
MPW-5	entrada gw	NR	- 24.18829	- 68.27898	0.03	3.6
MPW-21	entrada gw	NR	- 24.19761	- 68.29397	0.04	4.0
MPW-4	entrada gw	NR	- 24.18876	- 68.29674	0.05	4.7
MPW-10	entrada gw	NR	- 24.21299	- 68.30123	0.1	7.5
MPW-2	entrada gw	NR	- 24.17918	- 68.29828	0.1	6.9
MPW-3	entrada gw	NR	- 24.17922	- 68.28419	0.1	5.8
MPW-7	entrada gw	NR	- 24.19667	- 68.28403	0.1	7.1
MPW-13	entrada gw	NR	- 24.22264	- 68.29111	0.1	5.4
MPW-14	entrada gw	NR	- 24.22637	- 68.29959	0.0	8.0
MPW-15	entrada gw	NR	- 24.23220	- 68.30257	0.1	9.4
MPW-9	entrada gw	NR	- 24.22584	- 68.33104	0.4	45.2
MPW-18	entrada gw	NR	- 24.26108	- 68.36017	0.2	15.9
MPW-17	entrada gw	NR	- 24.26137	- 68.37140	0.1	9.4
MPW-19	entrada gw	NR	- 24.27467	- 68.37629	0.1	9.3
MPW-20	entrada gw	NR	- 24.27082	- 68.36547	0.2	14.7
SDA122	entrada gw	11/01/2012	- 24.01870	- 68.21620	0.4	24.2
SDA138A	entrada gw	12/01/2013	- 23.85135	- 68.20994	0.2	14.1
SDA138	entrada gw	4/2/2012	- 23.85135	- 68.20994	0.2	14.8
SDA138		29/09/2012			0.2	15.3
SDA138		12/01/2013			0.2	13.6
SDA138		16/05/2013			0.2	13.0
SDA138		9/1/2014			0.2	14.3
SDA121	entrada gw	11/01/2012	- 23.80750	- 68.22510	0.4	22.9
SDA121		4/2/2012			0.3	17.8
SDA121		12/01/2013			0.3	16.4
SDA121		9/1/2014			0.3	25.7
SDA8A	interruptor de entrada	12/01/2012	- 23.80001	- 68.09796	0.2	41.1
SDA8	interruptor de entrada	1/10/2011	- 23.79036	- 68.10894	0.2	36.3
SDA8		4/8/2012			0.2	42.7
SDA8		25/09/2012			0.4	39.6
SDA8		13/01/2013			0.2	35.8
SDA8		14/05/2013			0.2	35.5
SDA8		18/05/2013			0.2	39.3
SDA8		9/1/2014			0.2	40.3
SDA85	entrada gw	14/01/2012	- 23.77957	- 68.11418	0.2	40.1
SDA85		4/8/2012			0.3	45.6
SDA85		25/09/2012			0.4	43.5
SDA85		12/01/2013			0.2	41.6
SDA85		14/05/2013			0.2	37.1
SDA85		9/1/2014			0.4	42.3
SDA161	entrada gw	29/09/2012	- 23.77112	- 68.11209	0.5	46.8
SDA161		12/01/2013			0.2	39.4
SDA161		13/01/2013			0.2	33.9
SDA161		14/05/2013			0.2	39.4
SDA161		14/01/2014			0.4	43.6
SDA161		18/08/2014			0.2	35.3
SDA225	entrada gw	19/01/2014	- 23.79337	- 68.12907	0.3	36.8
SDA226	entrada gw	19/01/2014	- 23.79407	- 68.13705	0.4	35.3
SDA226		18/08/2014			0.3	31.6
SDA227	entrada gw	19/01/2014	- 23.79969	- 68.13367	0.4	29.9
SDA227		18/08/2014			0.3	24.2
SDA228	entrada gw	19/01/2014	- 23.78909	- 68.13645	0.3	30.9
SDA228		18/08/2014			0.3	30.4
SDA229	entrada gw	19/01/2014	- 23.74641	- 68.11766	0.4	38.4
SDA230	entrada gw	14/01/2014	- 23.80002	- 68.17868	0.2	26.6
SDA9	interruptor de entrada	1/10/2011	- 23.68302	- 68.05880	0.1	17.9
SDA9		12/01/2012			0.1	23.0
SDA9		4/8/2012			0.1	23.8
SDA9		21/01/2013			0.1	20.7
SDA9		19/05/2013			0.1	21.3
SDA2	entrada gw	30/09/2011	- 23.67112	- 68.08096	0.1	30.3
SDA2		12/01/2012			0.1	31.3
SDA2		4/8/2012			0.2	34.7
SDA200A	entrada de transición gw	16/08/2014	- 23.78372	- 68.23718	0.7	24.1
SDA72	entrada de transición gw	12/01/2012	- 23.75268	- 68.24754	1.9	79.0
SDA72		27/09/2012			2.5	86.7
SDA72		13/01/2013			1.7	78.4
SDA72		15/05/2013			3.0	97.5
SDA149	entrada de transición gw	4/5/2012	- 23.73115	- 68.24692	7.6	198.0
SDA149		28/09/2012			4.1	96.1

(Continúa en la siguiente página)

Tabla 7 (continuado)

ejemplo de identificación	tipo de agua	Fecha de muestra	latitud	longitud	Li (mmol/L)	Na (mmol/L)
SDA149		13/01/2013			5.4	145.7
SDA149		11/08/2014			6.0	130.5
SDA37	entrada laguna gw	3/10/2011	- 23.73302	- 68.24202	7.3	209.4
SDA37		4/5/2012			11.9	311.8
SDA37		28/09/2012			7.7	185.4
SDA37		13/01/2013			7.1	182.0
SDA37		15/05/2013			4.4	90.8
SDA37		11/01/2014			7.2	163.4
SDA37		11/08/2014			9.2	189.6
SDA172	entrada laguna gw	2/10/2012	- 23.72181	- 68.23693	4.3	101.8
SDA172		12/08/2014			4.9	110.9
SDA171	entrada laguna gw	2/10/2012	- 23.71958	- 68.23218	5.6	126.9
SDA171		13/01/2013			17.2	444.8
SDA171		15/05/2013			11.9	250.8
SDA171		11/01/2014			18.0	470.2
SDA171		12/08/2014			9.0	197.7
SDA171A	entrada laguna gw	13/01/2013	- 23.71969	- 68.23171	6.4	165.0
SDA173	entrada laguna gw	2/10/2012	- 23.72447	- 68.23954	5.6	134.7
SDA173		13/01/2013			8.2	226.8
SDA173		15/05/2013			6.5	139.0
SDA173		11/01/2014			9.7	231.3
SDA173		12/08/2014			6.3	134.5
SDA172	entrada laguna gw	13/01/2013	- 23.72181	- 68.23693	6.0	164.5
SDA172		15/05/2013			5.8	126.5
SDA172		11/01/2014			6.5	157.0
SDA154	salmuera de transición	15/01/2013	- 23.70837	- 68.27513	85.4	2374.1
SDA213	salmuera de transición	14/01/2014	- 23.65091	- 68.22198	159.6	3949.9
SDA213		16/08/2014			53.6	911.4
SDA214	salmuera de transición	15/01/2014	- 23.70918	- 68.25363	130.5	4418.5
SDA214		16/08/2014			47.7	1856.8
SDA234	salmuera de transición	18/08/2014	- 23.65252	- 68.24592	50.7	969.1
SDA233	salmuera de transición	18/08/2014	- 23.66684	- 68.18966	39.1	1160.2
SDA231	salmuera de transición	18/08/2014	- 23.70074	- 68.27639	81.7	1799.2
SDA198	salmuera de transición	10/01/2014	- 23.74925	- 68.28450	135.4	2078.2
SDA199	salmuera de transición	14/01/2014	- 23.75446	- 68.28071	221.7	3462.5
SDA200	salmuera de transición	14/01/2014	- 23.78372	- 68.23718	214.5	3543.9
SDA204	salmuera de transición	11/01/2014	- 23.75003	- 68.22728	212.8	4243.3
SDA205	salmuera de transición	11/01/2014	- 23.72118	- 68.22843	175.0	2828.2
SDA206	salmuera de transición	12/01/2014	- 23.74363	- 68.23806	212.1	3727.1
SDA119	salmuera de núcleo	11/01/2012	-	-	369.5	3254.5
SDA120	salmuera de núcleo	11/01/2012	-	-	321.5	3049.5
SDA123	salmuera de núcleo	13/01/2012	-	-	324.7	2799.5
SDA124	salmuera de núcleo	13/01/2012	-	-	379.6	2841.5
SDA125	salmuera de núcleo	13/01/2012	-	-	276.8	3557.5
SDA126	salmuera de núcleo	13/01/2012	-	-	266.5	3648.4
SDA127	salmuera de núcleo	13/01/2012	-	-	415.0	2470.6
SDA128	salmuera de núcleo	13/01/2012	-	-	247.5	3254.3
SDA129	salmuera de núcleo	13/01/2012	-	-	626.5	1795.2
SDA137	salmuera de núcleo	11/01/2012	-	-	331.3	3256.3
SDA14	salmuera de núcleo	2/10/2011	-	-	188.6	4089.2
SDA14		7/1/2012			205.7	4113.2
SDA15	salmuera de núcleo	2/10/2011	-	-	211.0	4103.4
SDA15		11/01/2012			237.7	3993.3
SDA16	salmuera de núcleo	2/10/2011	-	-	248.4	4078.7
SDA16		11/01/2012			249.3	3690.1
SDA17	salmuera de núcleo	2/10/2011	-	-	233.1	3935.9
SDA17		11/01/2012			237.7	4152.2
SDA18	salmuera de núcleo	2/10/2011	-	-	259.4	3587.0
SDA19	salmuera de núcleo	2/10/2011	-	-	683.9	2240.3
SDA19		7/1/2012			733.6	2054.5
SDA203	salmuera de núcleo	10/01/2014	-	-	224.7	3259.0
SDA20	salmuera de núcleo	2/10/2011	-	-	666.5	2050.1
SDA21	salmuera de núcleo	2/10/2011	-	-	228.8	3596.7
SDA21		11/01/2012			247.0	3488.5
SDA22	salmuera de núcleo	2/10/2011	-	-	278.4	3323.3
SDA22		11/01/2012			283.5	3358.5
SDA23	salmuera de núcleo	2/10/2011	-	-	246.7	3442.8
SDA23		11/01/2012			271.4	3352.7
SDA24	salmuera de núcleo	2/10/2011	-	-	322.1	3282.7
SDA24		11/01/2012			357.8	3205.8
SDA25	salmuera de núcleo	2/10/2011	-	-	207.4	3926.7
SDA25		11/01/2012			232.4	3721.9
SDA26	salmuera de núcleo	2/10/2011	-	-	212.6	4115.6
SDA26		11/01/2012			242.9	3959.6
SDA27	salmuera de núcleo	2/10/2011	-	-	177.8	4364.2

(Continúa en la siguiente página)



Tabla 7 (continuado)

ejemplo de identificación	tipo de agua	Fecha de muestra	latitud	longitud	Li (mmol/L)	Na (mmol/L)
SDA27		11/01/2012			173.6	4063.8
SDA28	salmuera de núcleo	3/10/2011	-	-	242.4	3795.5
SDA28		06/01/2012			221.5	3790.7
SDA28		25/09/2012			249.6	3057.0
SDA28		14/01/2013			254.6	3791.2
SDA28		10/01/2014			232.0	3437.5
SDA28d	salmuera de núcleo	7/1/2012			251.6	3864.1
SDA28m	salmuera de núcleo	7/1/2012			259.8	3729.4
SDA28s	salmuera de núcleo	7/1/2012			249.1	3521.4
SDA95	salmuera de núcleo	7/1/2012	-	-	524.6	2560.5
SDA96	salmuera de núcleo	8/1/2012	-	-	502.4	2583.8
SDA97	salmuera de núcleo	8/1/2012	-	-	459.0	3290.8
SDA98	salmuera de núcleo	8/1/2012	-	-	402.4	2988.3
SDA99	salmuera de núcleo	8/1/2012	-	-	476.3	2836.7
SDA99		28/09/2012			365.3	2084.9

NR = no informado. Datos (MPW) de [Rissman et al. \(2015\)](#) incluido para aguas en el acuífero MNT al sur. La ubicación de las salmueras de núcleo es información de propiedad exclusiva.

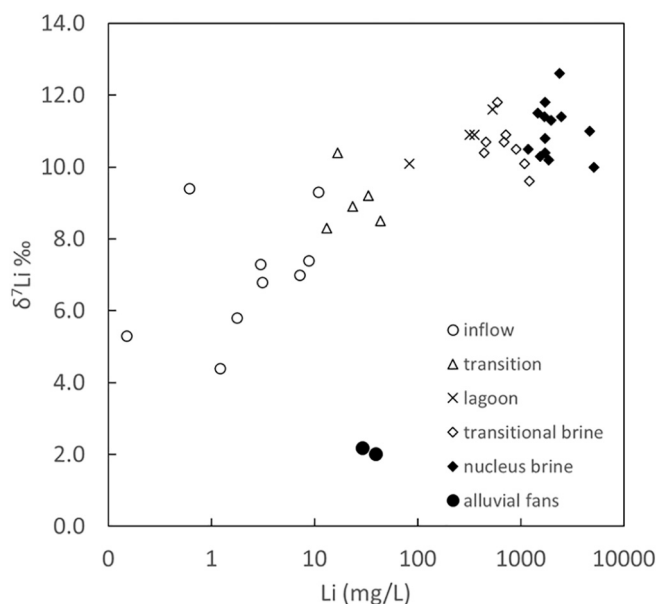


Figura 10. Concentración de litio y  $\delta^7\text{Li}$  para tipos de agua principales y dos abanicos aluviales en la cuenca del Salar de Atacama. La lixiviación del material del abanico aluvial resulta en el fraccionamiento de los isótopos de Li, enriqueciendo las aguas resultantes en  $^7\text{Li}$ . Parece ocurrir un fraccionamiento adicional en la zona de transición, enriqueciendo aún más esas aguas en  $^7\text{Li}$ .

no se han identificado sales secundarias y sales secundarias portadoras de K como la jarosita ([McCartney, 2001](#)) y sylvite son raros. Aunque el modelado geoquímico riguroso de las fases observadas y la química del agua están más allá del alcance del presente estudio, esta tendencia general de remoción de Ca y Mg y, en menor medida, de Li y K puede invocarse junto con la composición de las aguas de entrada para explicar la observación general de primer orden de que estos solutos parecen equilibrarse en el núcleo de halita y la salmuera a diferentes tasas de acumulación.

#### 4.6. Procesos hidrogeoquímicos que contribuyen a la formación de salmuera de litio

Figura 9 ilustra la evolución geoquímica de las aguas de entrada a las salmueras en la cuenca en términos de los elementos conservativos Li y Na (Tabla 7). Debido al comportamiento altamente conservador del Li (y de manera similar para el Na) en este entorno, puede usarse para rastrear la evolución de las aguas de entrada más diluidas a las salmueras altamente concentradas. El rango de concentraciones de Li y Na define el flujo de entrada y las aguas de la zona de transición a lo largo de trayectorias de concentración creciente seguidas por la tendencia de

disminución de Na con un aumento de Li en las salmueras. Las aguas de recarga (precipitación) y de entrada (aguas superficiales y subterráneas poco profundas) se enriquecen en Li (y Na) a través de procesos de meteorización a baja temperatura que probablemente incluyen meteorización de silicatos, pero también contribuciones de depósitos de sal más antiguos, seguidos de una mayor concentración por evapotranspiración que ocurre gradiente abajo y en particular, donde el nivel freático se cruza con la superficie y se expresa como lagunas poco profundas. El agua de las lagunas se evapora y forma salmueras de transición que se ubican a poca profundidad en la zona de transición del salar. Estas salmueras pueden mezclarse con algunas de las salmueras de núcleo de halita marginales, como es evidente donde las salmueras de transición y de núcleo se superponen en su composición de Na y Li.

El litio se ha utilizado con éxito como marcador de procesos de meteorización a baja y alta temperatura (por ejemplo, [Eh et al., 1998](#); [Millot et al., 2010](#); [Tomascak et al., 2016](#) y refs dentro) y los isótopos de Li se han utilizado para comprender los procesos en un espectro de entornos marinos, de agua dulce y terrestres ([Burton y Vigier, 2011](#)), salmueras de yacimientos petrolíferos ([Chan et al., 2002](#)), salmueras continentales ([Bottomley et al., 1999 y 2003](#)) y salmueras de Li en salares ([Munk et al., 2011](#); [Godfrey et al., 2013](#)). Ahora se sabe que el fraccionamiento de isótopos de litio es una herramienta útil en los estudios de entornos de meteorización como la cuenca del lago Mono ([Tomascak et al., 2003](#)), tasas de meteorización de silicatos de rocas volcánicas de diferentes edades en Islandia basadas en valores de agua corriente ([Vigier et al., 2009](#)), dependencia de la temperatura del fraccionamiento de isótopos de litio en arcillas ([Vigier et al., 2006](#); [Vigier et al., 2008](#)), meteorización a baja y alta temperatura de islas volcánicas ([Rad et al., 2013](#)) y más recientemente para comprender las fuentes potenciales de Li en la playa de Clayton Valley, NV, EE. UU. ([Munk et al., 2011](#); [Araoka et al., 2014](#)).

Con el fin de investigar más a fondo los procesos hidrogeoquímicos que influyen en la formación de salmuera, el  $\delta^7\text{Se}$  comparan las concentraciones de Li y Li para los principales tipos de agua en la cuenca y dos abanicos aluviales (fracción < 2 mm) (Figura 10). Las aguas de entrada oscilan entre 4,4 y 9,4‰ y tienen las concentraciones más bajas de Li, las aguas de transición que experimentan evapotranspiración y precipitación/disolución de sal oscilan entre 8,3 y 10,4‰ con concentraciones intermedias de Li, las aguas de la laguna oscilan entre 10,1 y 11,6‰, las salmueras de transición oscilan entre 9,6 y 11,8‰ y las salmueras de núcleo de halita oscilan entre 10,2 y 12,6‰ en las concentraciones más altas de Li (1000s ppm). Estos  $\delta^7\text{Li}$  y las concentraciones de Li son consistentes con las reportadas en [Tomascak et al. \(2016\)](#) y [Godofredo et al. \(2013\)](#) para otras aguas andinas. El patrón general de aumento de Li y  $\delta^7\text{Li}$  de las aguas de entrada a las salmueras es una función de la evapoconcentración que eleva la concentración de Li y da como resultado la formación de fases minerales secundarias en el margen salar de transición.

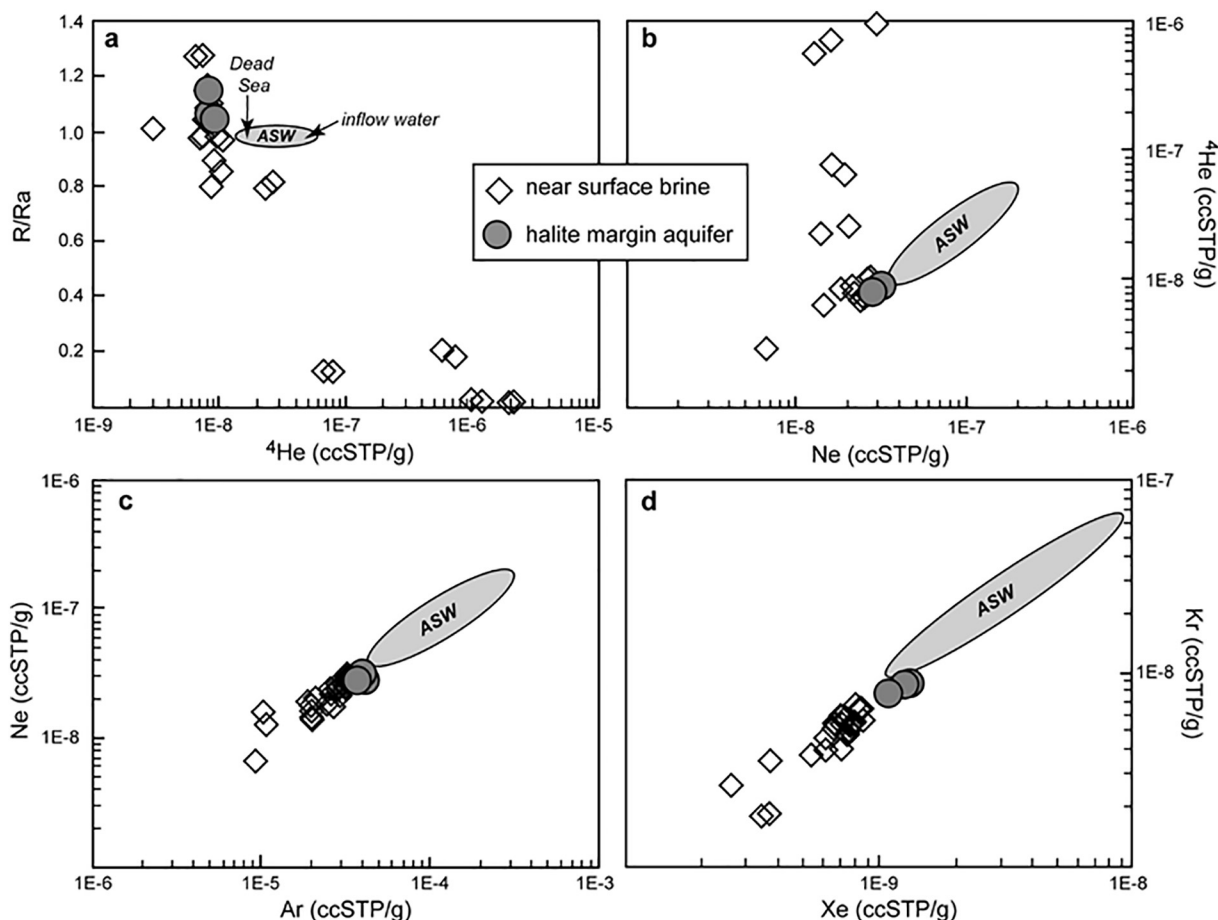


Figura 11. Concentraciones de gases nobles disueltos en salmueras cercanas a la superficie, en comparación con el rango de valores que se esperaría en agua saturada de aire (ASW) del agua de entrada SdA (5 mS/cm) y salmueras del Mar Muerto (cf. Weiss y Precio, 1989) con salinidades similares a las salmueras SdA. Un subconjunto de salmueras del acuífero de margen de halita (cf. Boutt et al., 2016) se destaca por tener una firma de equilibrio atmosférico reciente. El subconjunto del acuífero de margen de halita consta de las muestras SDA109, SDA111 y SDA112, las ubicaciones se indican en Tabla 6.

y núcleo de halita. Es evidente que estas fases secundarias secuestran  $\delta\text{Li}$  lo que resulta en un aumento en el  $\delta\text{Li}$  del agua fraccionada a medida que aumenta la concentración de Li. También hay dos muestras de agua de entrada que tienen un  $\delta$  enriquecido en  $\text{Li}$  (~9‰) lo que podría reflejar las diferencias en geología dentro de la cuenca de meteorización. Se sabe que el litio se concentra en la capa octaédrica de arcillas con concentraciones recientes de Li en solución, temperatura y tiempo (Decarreau et al., 2012). Los isótopos de Li se fraccionan durante la formación de arcilla y otros minerales secundarios donde el Li se incorpora preferentemente a la estructura cristalina (p. ej. Tomascak, 2004; Vigier et al., 2006; Millot et al., 2010), pero puede haber otros minerales secundarios como sales que también secuestran  $\text{Li}$  (Godfrey et al., 2013).

Figura 10 también muestra que dos muestras de abanico aluvial (fracciones < 2 mm) recolectadas de la cuenca tienen un  $\delta\text{Li}$  de alrededor de 2‰ y contienen 29 y 30 ppm de Li. Existen escasos datos tanto sobre las cantidades de Li liberadas durante la meteorización (estudios de campo y de laboratorio) como sobre el fraccionamiento de isótopos de Li durante la lixiviación de rocas generadoras de Li con alto contenido de sílice (Risacher y Alonso, 2001; Godfrey et al., 2013; Jochens y Munk, 2011, ver Tabla 4). Sin embargo, lo que se ha observado en estos estudios experimentales es que a partir de rocas (ignimbrita/ceniza y abanicos aluviales < 2 mm) que contienen del orden de < 1–20 ppm de Li, existe una fracción lixiviable de Li del orden de 0,01 a 1,2 mg/L (Tabla 4). El fraccionamiento de isótopos de litio durante estos mismos experimentos de lixiviación indica un enriquecimiento en las soluciones de lixiviado resultantes entre 5,40 y 7,63‰  $\delta\text{Li}$ . Por lo tanto, el material del abanico aluvial meteorizado de la cuenca SdA con un  $\delta\text{Li}$  de ~2‰ en comparación con el agua de entrada promedio de  $\delta\text{Li}$  ~ 7 es una diferencia de 5‰ que está dentro de los resultados experimentales de Godfrey

et al. (2013) y Jochens y Munk (2011). El posterior enriquecimiento de las salmueras en  $\text{Li}$  puede explicarse por la eliminación de  $\text{Li}$  durante la formación de sales secundarias. Se justifica más investigación sobre la utilidad de la sistemática de isótopos de Li en estos entornos, así como más trabajo para determinar las rocas fuente de Li.

Los resultados de gases nobles disueltos se presentan en Tabla 5. Proporciones de isótopos de helio ( $\delta\text{He}/4$  Las proporciones de  $\text{He} = \text{R}$ ) se informan en relación con la atmósfera ( $\text{Ra} = 1.384\text{E}-6$ ) de modo que  $\text{R}/\text{Ra}$  del agua saturada de aire (ASW) arroja un valor de ~0.98 debido a la solubilidad ligeramente mayor de  $\text{He}$  relativo a  $\text{Ar}$  (Weiss, 1970). Las concentraciones de equilibrio de gases disueltos en agua hipersalina son poco conocidas, pero varias líneas de evidencia nos llevan a interpretar la firma de salmuera SdA como en gran parte de naturaleza atmosférica (Figura 11). Principalmente, los gases de origen atmosférico tienen concentraciones mucho más bajas de lo esperado para el agua de entrada más dulce y similares a las mediciones que se han hecho de la salmuera del Mar Muerto (también en la saturación de halita) (Figura 11a). Nuestros datos también tienen pendientes contiguas a la envolvente ASW, lo que indica que el equilibrio atmosférico de las salmueras es el control probable de su concentración de gas disuelto. Salmueras muestreadas del acuífero del margen de halita, que han demostrado estar en excelente comunicación con la atmósfera moderna (cf. Boutt et al., 2016), parcela más cercana a las salmueras del Mar Muerto. Muchas muestras también tienen concentraciones de helio y proporciones de isótopos similares a las esperadas para ASW, pero dos conjuntos de muestras muestran evidencia clara de fuentes no atmosféricas de  $\text{He}$  (Figura 11a-b). Hay algunas muestras que tienen altas concentraciones de  $\text{He}$  y bajas  $\delta\text{He}/4$  Proporciones de helio, consistentes con un largo tiempo de residencia en el agua subterránea y la producción de helio en la corteza (es decir, mayor  $\delta\text{He}/4$ ). Otros tienen concentraciones de  $\text{He}$  similares a las que se esperan del aire.

saturación de salmuera, pero tienen  $R/Ra = 1.0-1.27$  indicativas de un origen, ya sea de origen magmático (derivado del manto) o cosmogénico. Con la excepción del helio, todas las concentraciones de gases nobles disueltos son indicativas de salmueras en equilibrio o subsaturadas con respecto a la composición atmosférica (Figura 11b-d).

La firma de gas noble atmosférico dominante de las salmueras en el núcleo de halita confirma un origen cercano a la superficie. Debido al amplio rango de solubilidad del gas en el agua en función de la salinidad, es posible identificar agua dulce que desde entonces ha adquirido solutos pero no ha perdido su señal de gas de agua dulce. Las salmueras SdA carecen de pruebas sólidas de este efecto de "salado". Sin embargo, tres muestras se destacan por tener concentraciones de gas generalmente más altas, estas muestras se distinguen más fácilmente por las concentraciones de gases nobles pesados (Figura 11d, el acuífero de margen de halita). Estas muestras son de pozos y piscinas abiertas a lo largo del margen del núcleo de halita donde se han identificado pulsos de aguas pluviales por variaciones en el nivel del agua y se han confirmado con Li bajo y altas concentraciones de H (Boutt et al., 2016).

Hay evidencia mínima de manto derivado de He (entradas magmáticas). Aunque hay 11 muestras con valores  $R/Ra > 1$ , estos también podrían interpretarse como resultado de la producción cosmogénica de  $^3H$  (y en última instancia,  $^3He$ ) a través de la captura de neutrones por  $^6Li$ . Este  $^6Li(n, \alpha)^3He$  La reacción de He también puede ser el resultado de neutrones radiogénicos relacionados con la descomposición de U y Th y las reacciones  $\alpha, n$  resultantes en elementos ligeros (Andrews y Kay, 1982). En ambos casos, los neutrones producen  $^3He$  del isótopo abundante  $^6Li$  vía  $^3H$  decae. Así, el producto intermedio  $^3H$  también se puede observar en las salmueras. Hay alguna evidencia de  $^3H$  en el acuífero de salmuera del núcleo superior; aunque se suponía que este tritio y los clorofluorocarbonos asociados eran el resultado de la comunicación entre la salmuera y la atmósfera moderna a través del intercambio de gases y la precipitación. (Boutt et al., 2016, Información de soporte).

Las concentraciones elevadas de He soportan la acumulación y retención de gases dentro del acuífero de salmuera del núcleo de halita. Esto es consistente con las observaciones de Kampf et al. (2005) que el intercambio de gases (en forma de flujo de vapor de agua) del núcleo de halita es esencialmente inexistente. El hecho de que las muestras con las concentraciones más altas de He también tengan los valores más bajos de  $R/Ra$  (cf. Figura 10a) indica la producción de decaimiento radiactivo en materiales acuíferos. Tal acumulación suele utilizarse para identificar aguas subterráneas regionales antiguas (p. ej., Gardner et al., 2011; Gardner y Heilweil, 2014), y las tasas de producción de He pueden relacionarse con las concentraciones de U y Th en los sólidos del acuífero (Salomón, 2000). Sabemos poco sobre el contenido de U y Th de los materiales del acuífero de salmuera del núcleo, principalmente halita, clásticos y depósitos volcánicos. Si asumimos que los contenidos de U y Th son relativamente bajos, las concentraciones en algunas de las salmueras son indicativas de agua muy vieja que ha estado confinada durante mucho tiempo. No intentaremos calcular las edades a partir de  $^{40}Ar/^{39}Ar$  concentró dadas las restricciones muy flexibles del sistema, pero sugiere que son parsimoniosos con otras pruebas y enfoques que asumen la génesis de la salmuera en el orden de Myr (Munk et al., 2016a; Corenthal et al., 2016).

Las restricciones generales sobre la génesis de la salmuera en el núcleo de halita se pueden derivar de los datos de gases nobles disueltos. Es evidente que la génesis de la salmuera es en gran medida un proceso cercano a la superficie por el cual la salmuera está en excelente comunicación con la atmósfera en algún momento antes de quedar confinada debajo de una corteza de halita relativamente impermeable. Tras el confinamiento, la acumulación de  $^4He$  da en algunas zonas de la salmuera. Juntas, estas observaciones indican un origen paleo cercano a la superficie para la salmuera del núcleo. Aunque las contribuciones derivadas del manto (magmáticas) de  $^3He$  no puede ser descartado de manera convincente y justifica una mayor investigación.

## 5. Conclusiones

Los resultados de este riguroso balance de masa de agua y solutos para la cuenca hiperárida SdA indican que la cantidad de agua y solutos que ingresan a la cuenca dependen de la región de la subcuenca y que las áreas contribuyentes varían en función de las características de la cuenca.

La evidencia de múltiples indicadores elementales e isotópicos respalda la noción de que existen diferentes fuentes de agua con composiciones variables dentro de la cuenca del SdA. Las fluctuaciones estacionales en la concentración de soluto son muy pequeñas, lo que indica que, al menos durante las últimas décadas, las composiciones del agua de entrada son constantes. Isótopos estables en agua ( $\delta^{18}O$ ,  $\delta D$ ) indican fuentes de agua constantes a lo largo del tiempo, pero también que la composición isotópica de las aguas provenientes de las regiones de entrada del norte y noreste a la cuenca son más ricas que las aguas provenientes del sur y sureste, lo que proporciona evidencia de múltiples fuentes de agua. Las firmas Sr de las cinco regiones de entrada brindan evidencia más sólida de las regiones de origen relativas de solutos a la cuenca SdA. Los promedios ponderados del flujo de agua predicen muy de cerca el promedio medido de  $^{87}Sr/^{86}Sr$  composición de las salmueras SdA, pero no son una combinación perfecta, lo que indica que puede haber algunas fuentes no contabilizadas de solutos y agua para las salmueras. No todos los solutos se equilibran en masa dentro del mismo período de tiempo, lo que enfatiza aún más la necesidad de invocar fuentes fuera de la cuenca, pero también los impactos del comportamiento geoquímico de los elementos derivados de fuentes de mayor elevación (lagos) y a lo largo de las rutas de flujo hacia el salar. Los procesos geoquímicos que pueden explicar la evolución de las aguas de entrada a la formación de salmuera en la cuenca incluyen la meteorización de baja T, la evapotranspiración, la formación de salmueras en la zona de transición y, en última instancia, la cristalización de halita para llevar la concentración de Li a los niveles más altos. La composición isotópica de litio de las posibles rocas fuente de Li y las aguas en la cuenca revelan además que los procesos responsables de concentrar Li en algunas de las concentraciones más altas de cualquier fluido conocido en el planeta incluyen la formación de fases minerales secundarias. Y finalmente, las firmas de gas noble disuelto de las salmueras apuntan a un sistema donde las salmueras se formaron cerca de la superficie y desde entonces han sido aisladas de la atmósfera a través del almacenamiento en los acuíferos de SdA.

## Agradecimientos

Los autores desean agradecer a Albemarle Corporation (Rockwood Lítico Limitada) por el apoyo continuo de esta investigación para ayudar a comprender mejor la formación de salmueras de Li. En particular se agradece a Héctor Maya por su visión y respaldo a nuestro trabajo. Un agradecimiento especial al Dr. Diego Fernández y al Laboratorio de Geoquímica de Isótopos de Estroncio de la Universidad de Utah por realizar los análisis de isótopos de estroncio. Se agradece a la Dra. Linda Godfrey por su trabajo en la medición de las composiciones isotópicas de litio. La asistencia de la Dra. Birgit Hagedorn con la preparación de muestras de salmuera y el trabajo analítico fue invaluable para el proyecto. También agradecemos a Matt Rogers y Annie Brownlee del Laboratorio de Isótopos Estables de Anchorage de la Universidad de Alaska por los análisis de las aguas. Se agradece a Alan Rigby del Laboratorio de Gases Nobles y Disueltos de la Universidad de Utah por su asistencia en los análisis de campo y de muestras. Otros, incluidos los estudiantes de pregrado y posgrado de la UAA, Hillary Jochens, Kayla Weller y Haley Huff, y la estudiante de posgrado de UMASS-Amherst, Lilly Corenthal, por su ayuda con el trabajo de campo y la recolección de muestras. Dos revisores anónimos también ayudaron a mejorar la calidad de este artículo.

## Fondos

El financiamiento para este trabajo fue proporcionado principalmente por Sociedad Lítico Chileno/Rockwood Lítico Limitada (ahora Albemarle Corporation) en forma de una subvención de investigación a la Universidad de Alaska Anchorage y la investigación sobre los núcleos de sedimentos fue apoyada por la National Science Foundation (subvención número EAR1443226).

## Referencias

- Alonso, H., Risacher, F., 1996. Geoquímica del Salar de Atacama, parte 1: origen de los componentes y balanza salino. *geol andino*. 23 (2), 113–122. <http://dx.doi.org/10.5027/andgeoV23n2-a01>.
- Alpers, CN, Whitmore, DO, 1990. Hidrogeoquímica e isótopos estables del suelo y aguas superficiales de dos cuencas cerradas adyacentes, desierto de Atacama, norte de Chile. *aplicación geoquímica* 5 (5–6), 719–734. [http://dx.doi.org/10.1016/0883-2927\(90](http://dx.doi.org/10.1016/0883-2927(90)

- 90067-F.
- Andrews, JN, Kay, RLF, 1982. Producción natural de tritio en rocas permeables. *Naturaleza* 298, 361–363.
- Araoka, D., Kawahata, H., Takagi, T., Watanabe, Y., Nishimura, K., Nishio, Y., 2014. Sistemática isotópica de litio y estroncio en playas de Nevada, EE. UU.: restricciones sobre el origen del litio. *Mineral. Depósito* 49, 371–379.
- Aravena, R., 1995. Hidrología isotópica y geoquímica de las aguas subterráneas del norte de Chile. En: *Toro. Inst. Padre Estudios Andinos*. vol. 24 (febrero). págs. 495–503.
- Aron, F., González, G., Veloso, E., Cembrano, J., 2008. Arquitectura y estilo de deformación neógena presiva en el borde este-sureste de la cuenca del Salar de Atacama (22°30'–24°15'S): un escenario estructural para el arco volcánico activo de los Andes Centrales. En: 7° Simposio Internacional sobre Geodinámica Andina (ISAG 2008, Niza), págs. 52–55.
- Boschetti, T., Cortecchi, G., Barbieri, M., Mussi, M., 2007. Datos geoquímicos nuevos y pasados en aguas dulces a saladas del Salar de Atacama y Altiplano Andino, norte de Chile. *Geofluidos* 7 (1), 33–50.
- Bottomley, DJ, Katz, A., Chan, LH, Starinsky, A., Douglas, M., Clark, ID, Raven, KG, 1999. El origen y evolución de las salmueras Canadian Shield: ¿evaporación o congelación del agua de mar? Nuevo isótopo de litio y evidencia geoquímica del cratón Slave. *química Geol.* 155, 295–320.
- Bottomley, DJ, Chan, LH, Katz, A., Starinsky, A., Clark, ID, 2003. Isótopo de litio geoquímica y origen de las salmueras de escudo canadiense. *Agua subterránea* 41, 847–856.
- Boutt, DF, Hynek, SA, Munk, LA, Coenthall, LG, 2016. Recarga rápida de agua dulce al acuífero de salmuera alojado en halita del Salar de Atacama, Chile. *Hidrol. Proceso*. 30 (25), 4720–4740. <http://dx.doi.org/10.1002/hyp.10994>.
- Boutt, DF, Coenthall, LG, Hynek, SA, Munk, LA, 2018. Desequilibrio extremo en el Balance hidrológico moderno de cuencas hidrográficas topográficas a lo largo de la vertiente occidental de los Andes (21–26°S). *Hidrol. Proceso* (en revisión).
- Burton, KW, Vigier, N., 2011. Isótopos de litio como trazadores en entornos marinos y terrestres. *ambientes En: Baskaran, M. (Ed.), Manual de Geoquímica de Isótopos Ambientales*. vol. 1 y 2. págs. 41–59.
- Carmona, V., Pueyo, JJ, Taberner, C., Chong, G., Thirlwall, M., 2000. Entradas de solutos en el Salar de Atacama (N. Chile). *J. Geoquímica. Explorar*, vol. 69–70, 449–452. [http://dx.doi.org/10.1016/S0375-6742\(00\)00128-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0375-6742(00)00128-X).
- Chan, LH, Starinsky, A., Katz, A., 2002. El comportamiento del litio y sus isótopos en salmueras de yacimientos petrolíferos: evidencia del campo Heletz-Kokhav, Israel. *Geochim. Cosmoquim. Acta* 66, 615–623.
- Chesson, LA, Tipple, BJ, Mackey, GN, Hynek, SA, Fernández, DP, Ehleringer, JR, 2012. Isótopos de estroncio en agua del grifo de los Estados Unidos colindantes. *Ecosfera*(3), 67. <http://dx.doi.org/10.1890/ES12-00122.1>.
- Coenthall, LG, Boutt, DF, Hynek, SA, Munk, LA, 2016. Flujo de agua subterránea regional y acumulación de un depósito masivo de evaporitas en el margen del Altiplano chileno. *Geofísico. Res. Letón*. 43 (15), 8017–8025. <http://dx.doi.org/10.1002/2016GL070076>.
- Decarreau, A., Vigier, N., Palkova, H., Petit, S., Vieillard, P., Fontaine, C., 2012. Partición de litio entre esmectita y solución: un enfoque experimental. *Geochim. Cosmoquim. Acta* 85, 314–325.
- Dirección General de Aguas, 2013. Análisis de la Oferta Hídrica del Salar de Atacama, Santiago, Chile.
- Eugster, HP, 1980. Geoquímica de depósitos lacustres evaporíticos. *año Rev. Tierra Planeta. ciencia* 8 (1), 35–63. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev.ea.08.050180.000343>.
- Faure, G., 1998. Principios y Aplicaciones de la Geoquímica, 2ª ed.. Prentice Hall, Nueva Jersey, págs. 1–600.
- Gardner, PG, Heilweil, VM, 2014. Un enfoque de seguimiento múltiple para comprender la re-El flujo regional de agua subterránea en el Valle de la Serpiente es del este de la Gran Cuenca, EE.UU. *aplicación geoquímica* 45, 33–49.
- Gardner, P., Harrington, GA, Solomon, DK, Cook, PG, 2011. Uso de terrigena para identificar y cuantificar la descarga regional de aguas subterráneas a los arroyos. *Res. de agua*. Rec. 47, W06523.
- Godfrey, LV, Chan, LH, Alonso, RN, Lowenstein, TK, McDonough, WF, Houston, J., Li, J., Bobst, A., Jordan, TE, 2013. El papel del clima en la acumulación de salmuera rica en litio en los Andes centrales. *aplicación geoquímica* 38, 92–102.
- Grosjean, M., 1994. Paleohidrología de la Laguna Lejía (Altiplano norte de Chile) y Implicaciones climáticas para tiempos glaciares tardíos. *Paleogeogr. paleoclimatol. Paleoeocliol.* 109 (1), 89–100. [http://dx.doi.org/10.1016/0031-0182\(94\)90119-8](http://dx.doi.org/10.1016/0031-0182(94)90119-8). Grosjean, M., Geyh, MA, Messerli, B., Schotterer, U., 1995. Tardío-glacial y temprano Sedimentos lacustres del Holoceno, formación de aguas subterráneas y clima en el Altiplano de Atacama 22–24°S. *Paleolimnol.* 14 (3), 241–252. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00682426>.
- Herrera, C., Custodio, E., Chong, G., Lambán, LJ, Riquelme, R., Wilke, H., Jódar, J., Urrutia, J., Urqueta, H., Sarmiento, A., et al., 2016. Flujo de agua subterránea en una cuenca cerrada con un lago salino poco profundo en un área volcánica: Laguna Tuyajto, Altiplano de los Andes del norte de Chile. *ciencia Entorno Total*. 541, 303–318.
- Houston, J., 2007. Recarga de aguas subterráneas en la cuenca de Turi, norte de Chile: una evaluación basada en técnicas de balance de masa de tritio y cloruro. *J. Hydrol.* 334 (3–4), 534–544. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2006.10.030>.
- Houston, J., 2009. Un modelo de recarga para acuíferos andinos áridos de gran altitud. *Hidrol. Proceso*. 23 (16), 2383–2393. <http://dx.doi.org/10.1002/hyp.7350>.
- Houston, John, Butcher, A., Ehren, P., Evans, K., Godfrey, L., 2011. La evaluación de prospectos de salmuera y el requisito de modificaciones a los estándares de archivo. *economía Geol.* 2011, 1125–1239. <http://dx.doi.org/10.2113/econgeo.106.7.1225>. (Nov.). Huh, Y., Chan, LH, Zhang, L., Edmond, JM, 1998. El litio y sus isótopos en las principales ríos del mundo: implicaciones para la meteorización y el balance oceánico. *Geochim. Cosmoquim. Acta* 62, 2039–2051.
- Ide, YF, Kunasz, IA, 1989. Origen del Litio en el Salar de Atacama, Norte de Chile. *Geología de los Andes y su relación con los recursos minerales y de hidrocarburos:* Houston, Texas, Circum-Pacific Council for Energy and Mineral Resources, Earth Science Series. vol. 11, págs. 165–172.
- Jochens, H., Munk, LA, 2011. Meteorización experimental de rocas generadoras que contienen litio Clayton Valley, Nevada, Estados Unidos. En: *Sociedad de Geología Aplicada a Yacimientos Minerales, Reunión 2011, Antofagasta, Chile*.
- Jordan, TE, Muñoz, N., Hein, M., Lowenstein, T., Godfrey, L., Yu, J., 2002a. Activo fallamiento y plegamiento sin expresión topográfica en una cuenca evaporítica, Chile. *Toro. Geol. Soc. Soy.* 114 (11), 1406–1421. [http://dx.doi.org/10.1130/0016-7606\(2002\)114<1406:AFAFWT>2.0.CO;2](http://dx.doi.org/10.1130/0016-7606(2002)114<1406:AFAFWT>2.0.CO;2).
- Jordan, TE, Godfrey, LV, Muñoz, N., Alonso, RN, Lowenstein, TK, Hoke, GD, Peranginangin, N., Isacks, BL, Cathles, L., 2002b. Circulación de agua subterránea a escala orogénica en los Andes Centrales: evidencia y consecuencias. En: 5° Simposio Internacional ISAG de Geodinámica Andina. Institut de Recherche Pour le Développement y Université Paul Sabatier, págs. 331–334.
- Jordan, TE, Mpodozis, C., Muñoz, N., Blanco, N., Pananont, P., Gardeweg, M., 2007. Estratigrafía y estructura del subsuelo cenozoico de la cuenca del Salar de Atacama, norte de Chile. *JS Am. Ciencias de la Tierra* 23 (2–3), 122–146. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jsames.2006.09.024>.
- Jordan, TE, Nester, PL, Blanco, N., Hoke, GD, Dávila, F., Tomlinson, AJ, 2010. Uplift de la meseta Altiplano-Puna: una mirada desde el oeste. *Tectónica* 29 (5). <http://dx.doi.org/10.1029/2010TC002661>.
- Kampf, SK, Tyler, SW, Ortiz, CA, Muñoz, JF, Adkins, PL, 2005. Evaporación y Balance energético de la superficie terrestre en el Salar de Atacama, Norte de Chile. *J. Hydrol.* 310 (1–4), 236–252. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2005.01.005>. Kunasz, IA, Bell, RR, 1979. Salar de Atacama Exploración Geoquímica: Arcilla Exploración.
- Lameli, CH, 2011. INFORME FINAL ESTUDIO HIDROGEOLOGICO PROYECTO "Planta de Sulfato de Cobre Pentahidratado". págs. 0–33.
- Lowenstein, TK, Risacher, F., 2009. Evolución de la salmuera en cuenca cerrada y la influencia de Ca-Aguas de entrada de Cl: Valle de la Muerte y lago seco de Bristol California, Cuenca Qaidam, China y Salar de Atacama, Chile. *agua geoquímica* 15 (1–2), 71–94. <http://dx.doi.org/10.1007/s10498-008-9046-z>.
- Lowenstein, TK, Hein, MC, Bobst, AL, Jordan, TE, Ku, T.-L., Luo, S., 2003. Una as-Evaluación de la completitud estratigráfica en sedimentos lacustres de cuenca cerrada sensibles al clima: Salar de Atacama, Chile. *J. Sedimento. Res.* 73 (1), 91–104. <http://dx.doi.org/10.1306/061002730091>.
- Magaritz, M., Aravena, R., Peña, H., Suzuki, O., Grilli, A., 1990. Fuente de agua subterránea en los desiertos del norte de Chile: evidencia de circulación profunda de agua subterránea desde los Andes. *Agua subterránea* 28 (4), 513–517. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1745-6584.1990.tb01706.x>.
- Mather, AE, Hartley, A., 2005. Eventos de flujo en un abanico aluvial hiperárido: Quebrada Tambores, Salar de Atacama, norte de Chile. *Geol. Soc. Lond., espec. publ.* 251 (1), 9–24. <http://dx.doi.org/10.1144/GSL.SP.2005.251.01.02>.
- McCartney, J., 2001. Interacciones Hidráulicas y Hidroquímicas en el Tilopozo Zona de Aguas Subterráneas, Salar de Atacama, II Región Chile. Universidad de Technol, Sidney, Sidney, Australia.
- Millot, R., Vigier, N., Gaillardet, J., 2010. Comportamiento del litio y sus isótopos durante meteorización en la cuenca Mackenzie, Canadá. *Geochim. Cosmoquim. Acta* 74, 3897–3912.
- Montgomery, EL, Rosko, MJ, Castro, SO, Keller, BR, Bevacqua, PS, 2003. Interbasin subdesbordamiento entre cuencas cerradas del altiplano en Chile. *Agua subterránea* 41 (4), 523–531. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1745-6584.2003.tb02386.x>.
- Moraga, BA, 1974. Estudio geológico del Salar de Atacama, Provincia de Antofagasta. vol. 29 *Inst. inversión Geol. Bol.* (56 págs.).
- Munk, LA, Jennings, M., Bradley, D., Hynek, S., Godfrey, L., Jochens, H., 2011. Geoquímica de salmueras ricas en litio en Clayton Valley, Nevada, EE. UU. En: XI Reunión Bienal SGA 2011, Antofagasta, Chile, pp. 211–213.
- Munk, LA, Boutt, DF, Coenthall, L., Huff, HA, Hynek, SA, 2014. Paleambiental registros de núcleos de sedimentos recién recuperados en el margen sureste del Salar de Atacama, Chile. En: *Resumen PP23C-1408 Presentado en la reunión de otoño de 2014, AGU, San Francisco, California*, 15 al 19 de diciembre.
- Munk, LA, Hynek, SA, Bradley, D., Boutt, DF, Labay, K., Jochens, H., 2016a. Litio salmueras: una perspectiva global. *Rev. Econ. Geol.* 18, 339–365.
- Munk, LA, Boutt, DF, Hynek, SA, 2016b. Fuentes de Calcio y Litio al Salar de Atacama, Chile, Rockwood Lithium, Informe interno.
- Ortiz, C., Aravena, R., Briones, E., Suárez, F., Tore, C., Muñoz, JF, 2014. Fuentes de agua superficial para el ecosistema de Soncor, cuenca del Salar de Atacama, norte de Chile. *Hidrol. ciencia J.* 59 (2), 336–350. <http://dx.doi.org/10.1080/02626667.2013.829231>. Pérez-Fodich, A., Reich, M., Álvarez, F., Snyder, GT, Schoenberg, R., Vargas, G., Muramatsu, Y., Fehn, U., 2014. El cambio climático y el levantamiento tectónico desencadenaron la formación de depósitos gigantes de nitrato en el desierto de Atacama. *Geología* 42 (3), 251–254. <http://dx.doi.org/10.1130/G34969.1>.
- Rad, S., Rive, K., Vittecoq, B., Cerdan, O., Allegre, CJ, 2013. Meteorización química y tasas de erosión en las Antillas Menores: una visión general en Guadalupe, Martinica y Dominica. *JS Am. Ciencias de la Tierra* 45, 331–344.
- Ramírez, C., Gardeweg, M., 1982. Hoja Toconao, Región de Antofagasta. *Carta Geológica de Chile. Servicio Nacional de Geología y Minería de Chile.* 54 (pág. 122).
- Rettig, SL, Jones, BF, Risacher, F., 1980. Evolución geoquímica de salmueras en el Salar de Uyuni, Bolivia. *química Geol.* 30 (1–2), 57–79. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2541\(80\)90116-3](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2541(80)90116-3).
- Reutter, KJ, Charrier, R., Gotze, HJ, Schurr, B., Wigger, P., Scheuber, E., ... Belmonte-Pool, A., 2006. La cuenca del Salar de Atacama: un bloque hundido en el borde occidental de la meseta altiplánica-puna. *Orogenia de subducción activa, Andes*, págs. 303–325. [http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-48684-8\\_14](http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-48684-8_14).
- Risacher, F., Alonso, H., 2001. Geoquímica de lixivados de cenizas del Lascar 1993 erupción, norte de Chile. Implicación para el reciclaje de evaporitas antiguas. *J. Volcán.*

- Geotermia. Res. 109, 319–337.
- Risacher, F., Fritz, B., 1991. Geoquímica de los salares bolivianos, Lipez, Altiplano sur: Origen de los solutos y evolución de la salmuera. *Geochim. Cosmoquim. Acta* 55 (3), 687–705. [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90334-2](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(91)90334-2).
- Risacher, F., Fritz, B., 2009. Origen de las sales y evolución de las salmueras de Bolivia y Chile salares agua geoquímica 15 (1–2), 123–157. <http://dx.doi.org/10.1007/s10498-008-9056-x>.
- Risacher, F., Alonso, H., Salazar, C., 1999. Geoquímica de aguas en cuencas cerradas: I, II y III Regiones–Chile. 1. Ministerio de Obras Públicas, págs. 209.
- Risacher, F., Alonso, H., Salazar, C., 2003. El origen de las salmueras y sales en los salares chilenos: una revisión hidroquímica. *Ciencias de la Tierra Rev.* 63 (3), 249–293. [http://dx.doi.org/10.1016/S0012-8252\(03\)00037-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0012-8252(03)00037-0).
- Rissmann, C., Leybourne, M., Benn, C., Christenson, B., 2015. El origen de los solutos dentro las aguas subterráneas de un acuífero altoandino. *química Geol.* 396, 164–181. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.11.029>.
- Salas, J., Guimerà, J., Cornellà, O., Aravena, R., Guzmán, E., Tore, C., Von Igel, W., Moreno, R., 2010. Hidrogeología del sistema lagunar del margen este del Salar de Atacama (Chile). *Bol. Geol. mín.* 121 (4), 357–372.
- Salomón, DK, 2000. El en aguas subterráneas. En: Cook, P., Herczeg, AL (Eds.), *Trazadores Ambientales en Hidrología Subsuperficial*. Kluwer Acad., Norwell, Mass, págs. 425–439.
- Spiro, B., Chong, G., 1996. Origen del Sulfato en el Salar de Atacama y la Cordillera de la Sal, Resultados iniciales de un estudio isotópico.
- Strecker, MR, Alonso, RN, Bookhagen, B., Carrapa, B., Hilley, GE, Sobel, ER, Trauth, MH, 2007. Tectónica y clima de los Andes Centro Sur. año Rev. *Planeta Tierra. ciencia* 35 (1), 747–787. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev.earth.35.031306.140158>.
- Tomascak, PB, 2004. Desarrollos en la comprensión y aplicaciones del litio isótopos en la Tierra y las ciencias planetarias. *Rev. Mineral. geoquímica* 55, 153–195.
- Tomascak, PB, Hemming, NG, Hemming, SR, 2003. La composición isotópica del litio de las aguas de la Cuenca Mono, California. *Geochim. Cosmoquim. Acta* 67, 601–611.
- Tomascak, PB, Magna, T., Dohmen, R., 2016. *Avances en isótopos de litio Geoquímica*. Springer, Alemania (195 págs.).
- Servicio Geológico de EE. UU., 2018. Resúmenes de productos básicos minerales 2018: Servicio Geológico de EE. UU. págs. 200. <http://dx.doi.org/10.3133/70194932>.
- Vigier, N., Decarreau, A., Millot, R., Cariñena, J., Petit, S., France-Lanord, C., 2006. Cuantificación del fraccionamiento isotópico de litio durante la formación de arcilla a varias temperaturas. *Geochim. Cosmoquim. Acta* 70 (18, Suplemento), A673. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2006.06.1258>.
- Vigier, N., Decarreau, A., Millot, R., Cariñena, J., Petit, S., France-Lanord, C., 2008. Cuantificación del fraccionamiento de isótopos de Li durante la formación de esmectitas e implicaciones para el ciclo de Li. *Geochim. Cosmoquim. Acta* 72, 780–792.
- Vigier, N., Gislason, SR, Burton, KW, Millot, R., Mokadem, F., 2009. La relación entre la composición de isótopos de litio fluviales y las tasas de meteorización de silicatos en Islandia. *Planeta Tierra. ciencia Letón.* 287, 434–441.
- Warren, JK, 2010. Evaporitas a través del tiempo: controles tectónicos, climáticos y eustáticos en depósitos marinos y no marinos. *Ciencias de la Tierra Rev.* 2010, 217–268. <http://dx.doi.org/10.1016/j.earscirev.2009.11.004> (Feb.).
- Warren, JK, 2016. Evaporitas. En: *Compendio geológico*, 2ª ed. Springer Berlin Heidelberg, págs. 1–1035. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-13512-0>.
- Weiss, RF, 1970. Efecto del isótopo de helio en solución en agua y agua de mar. *ciencia* 168, 247–248.
- Weiss, RF, Price, BA, 1989. Solubilidades de gas del Mar Muerto. *Planeta Tierra. ciencia Letón.* 92, 7–10.