

Artículo

# Aportes de Litio Volcánico y Salino al Salar de Atacama

Linda Godofredo<sup>1,\*</sup> y Fernanda Alvarez-amado<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Ciencias Planetarias y de la Tierra, Universidad de Rutgers, Piscataway, NJ 08504, EE. UU.

<sup>2</sup> Departamento de Ciencias de la Tierra, Universidad de Concepción, Casilla 160-C, Concepción 78349, Chile; fernandaalvarez@udec.cl

<sup>3</sup> Núcleo Milenio de Trazado de Metales por Subducción, FCFM, Universidad de Chile, Santiago 758-0150, Chile

\* Correspondencia: lvgodfre@eps.rutgers.edu

Recibido: 1 de enero de 2020; Aceptado: 17 de febrero de 2020; Publicado: 24 febrero 2020



**Resumen:** La salmuera rica en Li contenida dentro del cuerpo de halita del Salar de Atacama es poco común por dos razones: primero, tiene una concentración de Li excepcionalmente alta, incluso en comparación con otras cuencas cerradas en el triángulo de Li de América del Sur; y segundo, está muy extendido dentro del núcleo de halita y no está restringido a un área localizada. Este estudio se enfoca en la mitad sur del salar donde ocurre la producción de Li y establece comparaciones con su cuenca vecina del norte a través de la cual fluye el río Loa. Los datos de concentración e isótopos para el agua que ingresa a esta parte del salar se obtuvieron del flujo superficial así como de pozos ubicados dentro de los abanicos aluviales en su margen oriental. El litio varía entre 0.2 y 20 mg/L antes de llegar al salar donde pequeñas cantidades de salmuera y/o sales que precipitan pueden aumentar su concentración hasta 400 mg/L o más. El  $\delta^7\text{Li}$  del agua de entrada varía entre +4,9 % y +11,2 % y aumenta hasta +12,6 % dentro del margen salar, en consonancia con la salmuera salar según las mediciones informadas. Los isótopos de boro indican que es poco probable que los solutos se deriven de evaporitas sedimentarias o cementos minerales, a diferencia de lo que ocurre en la cuenca del Loa adyacente. El agua que fluye a través de un acuífero confinado lateralmente por un bloque de basamento y una línea de volcanes tiene un  $\delta$  notablemente mayor  $^7\text{Li}$  que otras aguas de entrada, alrededor de +9% y aumentando a +10,5%. Los valores de Li son en general más altos que los medidos en la cuenca adyacente de Loa, lo que indica que aquí las reacciones agua-roca para Li están más evolucionadas debido a tiempos de residencia más prolongados. Las concentraciones de litio aumentaron con el sodio y el cloruro, pero se demuestra que las evaporitas sedimentarias no son importantes a partir de  $\delta^{11}\text{B}$ . Esto se explica de dos maneras: las fugas de afluencia salina evaporada de cuencas de mayor elevación y las afluencias se derivan en parte o son modificadas por sistemas volcánicos activos. Los volcanes activos e inactivos más el cuerpo magmático masivo del Altiplano-Puna son importantes como fuentes de calor, lo que mejora las reacciones agua-roca. La gran diferencia topográfica entre la elevación media del Altiplano en el que se asientan estos volcanes y la superficie del salar permite que los fluidos hidrotermales, que de otro modo permanecerían muy por debajo de la superficie bajo el arco moderno, se eleven en el salar.

**Palabras clave:** isótopos de litio; isótopos de boro; vulcanismo; interacción agua-roca

## 1. Introducción

El Salar de Atacama es extraordinario porque Li se ha enriquecido enormemente en la salmuera intersticial de su núcleo de halita. Las concentraciones de Li superan los 1000 mg/L en casi todas partes, y en su sector sur, cerca del Cordón de Lila, llegan a 5000 mg/L [1]. Su concentración promedio de 1400 mg/L excede las concentraciones de Li de otros salares en la región por un factor de cuatro, con la posible excepción de Pastos Grandes en Bolivia, que promedia 1062 mg/L [2,3] aunque no se reporta su extensión espacial. Hipótesis de por qué Li se enriquece tanto en salmuera dentro de cuencas cerradas de la central

Los Andes incluyen rocas o arcillas indeterminadas ricas en Li, actividad hidrotermal, un clima árido y hundimiento tectónico. [2-8]. Estas hipótesis son propias de la zona en general, y no específicas del Salar de Atacama; por lo tanto, las razones por las que el Salar de Atacama se ha enriquecido excepcionalmente en Li requiere un conjunto específico de condiciones.

El Salar de Atacama ha sido ampliamente estudiado. Los datos sobre el flujo de entrada de agua superficial al núcleo de halita están fácilmente disponibles [9-12], pero para el flujo de entrada más profundo y los datos de salmuera salar, los datos son propietarios o sin identificación espacial [1]. La información isotópica puede proporcionar información sobre los procesos químicos más allá de la basada en las concentraciones químicas, pero los datos isotópicos son escasos. Los datos de isótopos de Li solo se han informado para el agua al final de un solo acuífero, que drena en el salar en su esquina sureste [1], por lo que no puede ser representativo de todo el sistema. Este estudio también se enfoca en una parte del salar, su mitad sur más amplia y el sistema de drenaje, porque esta parte del salar es donde ocurre la mayor parte de la extracción de la salmuera de Li. Además de los isótopos de Li, incluimos los sistemas de isótopos B y Sr estudiados en la vecina cuenca alta del Loa [13]. Los trazadores isotópicos de Li y B están fuertemente influenciados por procesos geoquímicos, como las temperaturas de meteorización y la formación de fases secundarias. La evaporación implica un fraccionamiento mínimo de isótopos de Li disuelto, en parte porque se elimina muy poco en los minerales de evaporita, incluida la halita. [5]. El boro, como el Li, se considera un elemento soluble, pero a diferencia del Li, se incorpora más fácilmente a los minerales de carbonato y borato de formación temprana durante la evaporación. El carbonato y muchos minerales de borato incorporan preferentemente B en coordinación tetraédrica, que está enriquecido en  $^{10}\text{B}$  [14-17]. Si estos minerales luego se disuelven, disminuyen el  $\delta$  del agua.  $^{11}\text{B}$ , suponiendo que el agua era isotópicamente similar al agua de la que precipitaron originalmente [13]. Los isótopos de Sr se incluyen para abordar el papel de la litología. Además, nuestra inclusión de datos de los pozos dentro del abanico aluvial tiene como objetivo ampliar nuestra comprensión de los flujos de solutos al Salar.

### 1.1. Antecedentes del Salar de Atacama

El Salar de Atacama, la salina más grande de Chile, se encuentra entre dos unidades morfoestructurales de primer orden, la Cordillera Occidental al este y la Cordillera de Domeyko al oeste. Interrumpe la vertiente occidental de los Andes que se encuentra a 200 km al este de la costa del Pacífico. El salar tiene una superficie de 3000 km<sup>2</sup> y estimaciones del rango de volumen de halita entre 1500 y 2200 km<sup>3</sup> [18-20]. Debajo del cuerpo de halita hay 600 m de arcilla con arena menor [20], formando una capa de muy baja permeabilidad. Las mejores estimaciones indican que la unidad de halita en el salar comenzó a acumularse en los últimos 10 millones de años [21]. Mientras se acumulaba la halita, el relieve entre el salar y la cresta andina aumentó  $2300 \pm 1050$  m [22]. Las ignimbritas fechadas dentro del cuerpo de halita indican que la cantidad de sal no ha aumentado uniformemente durante este tiempo [21]. Entre el Atana y Tuctuignimbritas caro-Patao (4,0 a 3,1 Ma), 400 m de sal acumulada, seguido de un hiato de unos 1-2 Myr, dependiendo de la ubicación dentro del salar. La acumulación de sal se reanudó, pero a tasas mucho más altas, especialmente durante la deposición de los 200 m superiores [21,23]. Estos cambios de acumulación son más o menos consistentes con la historia del paleoclima del área, con condiciones semiáridas a áridas que ocurrieron en el Mioceno tardío-Plioceno antes de cambiar a ser hiperárido. [24-27] cuando la deposición de sal fue más rápida. Los cambios coincidentes en el relieve, el clima y la acumulación de sal sugieren que pueden estar relacionados con el drenaje, ya sea en términos de tamaño de la cuenca de drenaje, flujos de agua y/o flujos de solutos si la concentración de solutos ha cambiado con el tiempo.

La cuenca de drenaje del salar se extiende más allá de su divisoria topográfica, hasta dónde se desconoce [28], pero probablemente incorpora varias cuencas topográficamente cerradas. Se ha propuesto la fuga de agua de los lagos dentro de estas cuencas a partir de restricciones geoquímicas [29]. La salinidad de esta agua puede elevarse por evaporación o disolución de ensamblajes mixtos de sal, por lo que esta agua ya podría estar enriquecida en elementos como Li y B antes de llegar al Salar de Atacama. Estos procesos sedimentarios podrían sobreimprimir cualquier aumento de Li y B que es característico del agua en los sistemas hidrotermales. [30].

Dentro del sistema de drenaje vecino del sistema superior del río Loa, se encontró que el impacto de la disolución de la salmuera y la evaporita en la geoquímica del agua subterránea era importante en el drenaje del agua.

áreas cubiertas de ignimbritas (“grupo Ignimbrita”), pero no en aguas que solo drenaron estratovolcanes a lo largo del río Loa (“grupo Loa”) [13]. Los datos de Li y Na/Li para el agua que ingresa a la parte sureste del salar informados por Munk et al. [1], traza en una línea cuyo  $\delta^7\text{Li}$  y Na/Li eran similares al “grupo Loa” pero no al grupo “Ignimbrita”, a pesar de que los flancos orientales del salar están cubiertos por gruesas y extensas ignimbritas del Mioceno-Plioceno. Si bien algunas de las ignimbritas se comparten entre cuencas, esta diferencia podría indicar la heterogeneidad geoquímica e isotópica de las ignimbritas o el sótano que oscurecen. Sin embargo, morfológicamente, las dos cuencas difieren. Para este estudio, tomamos muestras de agua subterránea que fluye hacia el núcleo de halita a través del abanico aluvial en el borde este del salar desde pozos y manantiales. El análisis de las firmas químicas e isotópicas se llevó a cabo para abordar el papel de la meteorización a temperatura cálida o fría, la fuga de salmuera o la disolución de sal en las composiciones del agua de entrada.

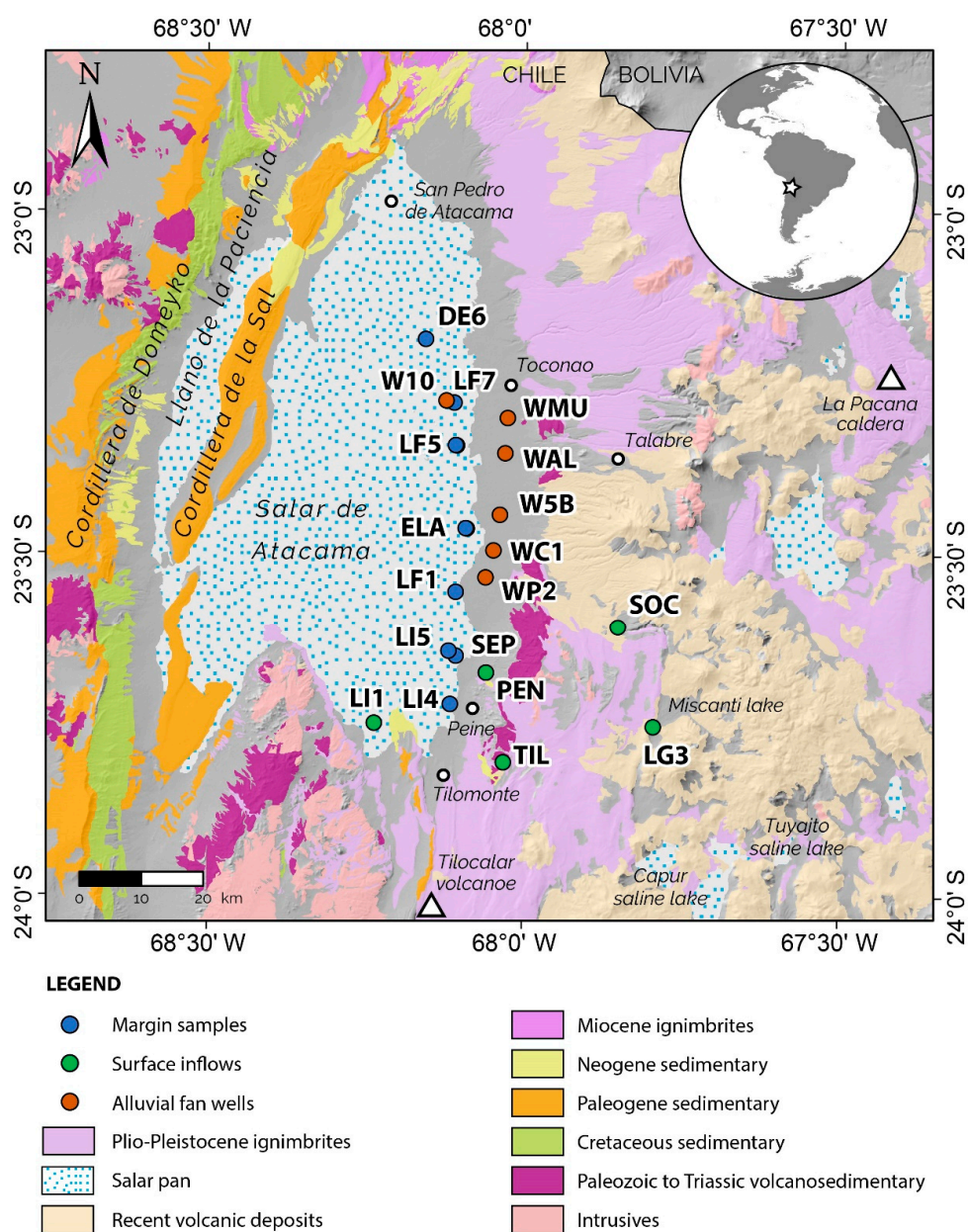
### 1.2. Descripción Hidrológica de la Cuenca del Salar de Atacama

La región alrededor del Salar de Atacama ha sido árida o hiperárida desde finales del Mioceno medio [31]. Los arroyos que desembocan en el salar se alimentan de agua subterránea y el agua subterránea entra directamente al salar. El ingreso de agua al salar es desde los Andes hacia el este y es despreciable desde el oeste [9]. La sal se precipita en el salar continuamente, desde aguas subterráneas salinas poco profundas durante los períodos secos y lagos salinos cuando estaban presentes durante los períodos húmedos [23]. La acumulación continua de sal ha registrado el movimiento de una falla ciega inversa con dirección N-NW en la parte sur del salar, que ha desarrollado un desplazamiento de 900 m en su lado este desde el Plioceno [21,23]. Las fallas que pueden estar vinculadas a esta Falla Salar se extienden más allá del límite del núcleo de halita hacia el Valle y Cordón de Tilocalar. on de Lila en el sur, y a lo largo de la Cordillera de la Sal, Llano de la Paciencia y Cordillera Domeyko en el norte [18,20]. Jordán et al. [21,32] planteó la hipótesis de que la Falla del Salar probablemente actuó como una barrera para el flujo de agua subterránea subhorizontal, ya sea debido a la permeabilidad contrastantemente baja de las rocas al oeste, o porque la halita en la zona de la falla impide el flujo horizontal y promueve el flujo vertical. mapas [1] muestran aumentos abruptos en las concentraciones de Li que ocurren inmediatamente al oeste de la Falla de Salar, especialmente entre la falla y la parte norte del Cordón de Lila. Un segundo conjunto de fallas inversas, el sistema de fallas de Peine, tiene un rumbo N-NE con menos desplazamiento a lo largo del lado este del salar [20,21]. Estas fallas también pueden influir en el flujo de agua subterránea en función de una serie de piscinas y drenaje superficial que se alinean con su posición en función de las líneas sísmicas [21].

La caldera de La Pacana, la fuente de la ignimbrita riolítica de Toconao (5–4 Ma) y la cogenética y voluminosa (>2000 km<sup>3</sup>) dacítica Atana ignimbrita (4 Ma) [33,34] se encuentra inmediatamente al este del salar. La caldera tiene ~60 km N–S y ~35 km E–W y cubre un rango N–S que se extiende desde el extremo norte del salar hasta el tercio sur del núcleo de halita. El vulcanismo continuó durante al menos 2 millones de años adicionales, produciendo domos de dacita e ignimbritas más jóvenes en la mitad sur de la depresión de la caldera. Al oeste y al sur del borde de la caldera hay centros volcánicos andesíticos jóvenes, incluido el volcán activo Lascar. La pendiente entre estos jóvenes volcanes y el salar está cubierta por ignimbritas y abanicos aluviales. Estos abanicos e ignimbritas, si están fracturados, actúan como acuíferos que se recargan en la cresta occidental de los Andes y posiblemente más al este. En la parte sureste del salar, donde el bloque peine prevolcánico expuesto separa el salar del arco volcánico, el flujo de agua subterránea se desvía de simple E a W a S a N. La falla Quebrada de Nacimiento, que limita el bloque Peine al este, también actúa como una barrera para el flujo, lo que hace que el agua se retenga en las lagunas de Miscanti y Miñiques. Grandes volúmenes de agua fluyen hacia la esquina SE del salar desde el sistema acuífero del sur Monturaqui-Negrillar-Tilopozo (MNT) a través del Valle de Tilocalar [1,35]. El agua ingresa al acuífero MNT desde el este, donde se postula que el agua subterránea poco profunda adquiere salinidad de los salares hacia el este, y luego fluye cerca del borde norte del Volcán Socompa, donde ingresa agua adicional al acuífero que ha sido modificado por la actividad hidrotermal [35]. Otras interacciones hidrotermales podrían ocurrir en las cercanías del cono de escoria de Tilocalar.

## 2. Muestras y Métodos

Las muestras se recolectaron utilizando bombas sumergibles in situ de seis pozos ubicados al este del margen salar (Figura 1, Mesa 1) o directamente de manantiales y arroyos. Todas las muestras se filtraron a  $<0.4\mu\text{m}$  en el campo y almacenado en botellas de polietileno limpiadas con ácido. Las muestras se acidificaron a  $\text{pH} < 2$  con ácido nítrico. La temperatura y el pH se midieron en el campo y la alcalinidad el mismo día por titulación ácida. Se midieron cationes metálicos traza adicionales en la Universidad de Rutgers, utilizando un Thermo iCAP-Q en la Universidad de Rutgers con un sistema de introducción de teflón y trazas de HF en el ácido portador para enjuagar B. Las concentraciones se determinaron usando mezclas estándar sintéticas y se verificó su precisión con estándares certificados y agua de mar. Por lo general, la precisión era mejor que el 5 % y la desviación estándar relativa generalmente era del 1 al 3 %.



**Figura 1.** Mapa de la cuenca del Salar de Atacama de Referencias [36–38], que muestra las principales unidades de roca y las ubicaciones de las muestras.

**Tabla 1.** Mediciones de campo, concentración y datos isotópicos de muestras de agua de la parte sur del Salar de Atacama.

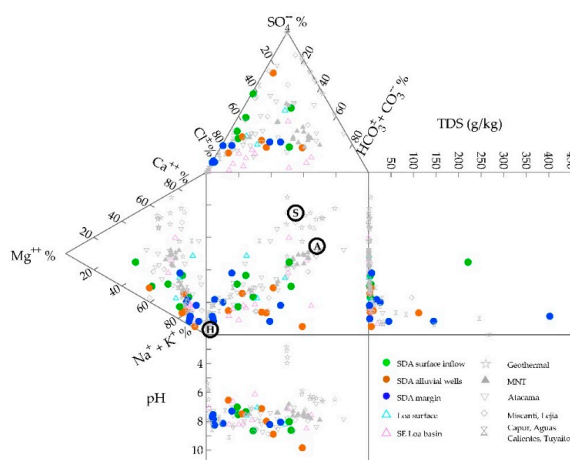
	TDS g/L (gramo/L)	pH	alca (mg/L)	cl (mg/L)	hermano (mg/L)	ASI QUE4 (mg/L)	California (mg/L)	k (mg/L)	magnesio (mg/L)	N / A (mg/L)	señor (mg/L)	s/señor/sseñor	li (mg/L)	d7li	B (mg/L)	d11B
<i>Muestras de margen</i>																
DE6	14.60	8.17	2.95	9500	2.54	3000	840	505	570	5200	21.6	0.71171	41.0	3.7	12.0	-9.2
LF7	0,66	8.08	5.07	224	0.19	148	38.3	23.5	11.6	227	0.5		10.1	5.5	10.6	-9.3
LF5	1.49	8.25	8.28	519	0,63	299	30,9	44,9	19.2	568	0.2	0.70866	1.6	6.9	31.2	-6.3
ELA	66.54	7.88	6.00	56000	7.7	6600	658	520	2400	31500	6.9	0.70787	428.0	5.6	30.1	-4.4
LF1	45.85	7.55	4.49	34884		3831	753	3326	1473	17820	7.6	0.70811	5.2	11.4	36.6	-6,8
SEP	9.32	8.29	3.05	6800	0.98	720	718	499	399	3700	12.5	0.70787	33.0	12.6	10.3	1.0
LI5	58.15	7.71	2.03	58710		5898	1843	4551	2373	29800	30.7	0.70794	251.6	11.5	81,9	-9,6
LI1	4.70	7.56	7.86	2491	1.09	1175	177	262	271	1830	2.7	0.70792	19.8	10.5	22.7	-3,5
<i>Afluencia superficial</i>																
HON	0.18	8.05	1.28	43	0.27	26	12	1	19	21	0.1	0.70864	0.3	6.5	4.0	2.7
LÁPIZ	2.40	7.36	2.46	1000	1.25	932	216	26	80	472	1.8	0.70767	1.3	9.2	5.9	6.1
hasta	3.02	7.04	2.75	1500	1.29	886	210	61	199	727	2.0	0.70750	2.2	8.8	7.0	6.8
LI4	3.61	7.32	5.21	2209	1.55	753	478	80.7	192	972	3.8	0.70792	3.0	6.8	11.5	6.4
SOC	0.77	8.64	4.23	128	0.29	314	19	10	44	103	0.3	0.70734	0.2	6.7	5.4	-0,1
LG3	7.57	8.68	1.95	2896	2.79	5024	673	368	303	3021	5.5	0.70715	2.6	10.6	51.8	4.0
<i>Pozos de abanico aluvial</i>																
W10	0.59	8.02	3.34	228	0.15	100	10	27	23	180	0.3	0.70872	1.4	8.5	16.0	
UMM	0,95	7.14	4.48	381	0.487	212	25	31	31	315	0.6	0.70925	2.2	4.9	12.0	-5.1
WAL	2.49	8.91	2.80	395	3	1600	76	27	220	508	0.4	0.70740	0.7	9.1	10.7	0.4
W5B	6.10	6.56	9.59	4000	1.39	921	201	146	249	2400	1.8	0.70790	14.0	11.2	4.0	-1,4
WC1	1.67	9.86	16.13	366	0,61	265	4	18	28	580			3.1	10.5	18.9	-2,5
WP2	1.33	7.51	2.75	668	0.38	346	82	23	46	351	1.5	0.70850	2.5	10.4	5.0	2.4

Los isótopos de estroncio se midieron después de la separación cromatográfica utilizando AGW50x8 con ácido clorhídrico. Las muestras se cargaron en un filamento Re con un activador Ta y se analizaron utilizando un espectrómetro de masas de ionización térmica (TIMS) VG Sector 54 en la Universidad de Cornell (Ithaca, NY, EE. UU.). El fraccionamiento se corrigió normalizando  $a_{86\text{Sr}}/a_{88\text{Sr}} = 0,1194$ . La medición de NBS 987 se incluyó en todos los análisis y promedió  $0,710245 \pm 0,000006$  ( $2, n_{\text{orte}}=40$ ). Los isótopos de litio se analizaron en la Universidad de Rutgers (Piscataway, NJ, EE. UU.) usando un ThermoScientific Neptune Plus MC-ICPMS luego de la separación usando dos columnas de intercambio catiónico (lecho de resina de 7 ml seguido de un lecho de resina de 0,2 ml) llenas con un AGW50x12 malla 200-400 y HCl 0,5 N como eluyente. 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. Se analizaron soluciones de litio de 20 ppb de concentración que, utilizando un cono skimmer Teledyne Cetac Aridus II y X-type Ni, arrojaron una señal superior a 18 V en  $\delta^7\text{Li}$  con un blanco de ácido de  $< 150$  mV. La alta sensibilidad del instrumento permite procesar muestras pequeñas a través de la cromatografía iónica, lo que permite que las calibraciones de la columna sean estables. Se utilizó el horquillado estándar-muestra-estándar (L-SVEC) y las señales coincidieron dentro del 5 %. Se incluyó una solución de IRMM-016 en cada lote de análisis, y el  $\delta$  a largo plazo  $\text{Li}$  promedio de eso y el agua de mar fueron  $0,1\% \pm 0,07$  ( $2, n_{\text{orte}}=25$ ) y  $+30,6\% \pm 0,12$  ( $2, n_{\text{orte}}=18$ ), respectivamente. La medición de los isótopos de boro siguió a la separación mediante una técnica de microsublimación [39]. Las muestras se analizaron por duplicado y diferían en menos del 0,5 %. Se incluyó una muestra de agua de mar en cada lote de sublimación. Medida de  $\delta^{11}\text{B}$  también se fabricó con Thermo Neptune Plus en la Universidad de Rutgers utilizando una cámara de pulverización microconcéntrica (ESI) de PFA y un 2 % de  $\text{HNO}_3$  y matriz HF al 0,1%. La intensidad de la señal para  $\delta^{11}\text{B}$  fue aproximadamente 350 mV para una solución de 30 ppb y el blanco de ácido fue  $< 2,5$  mV. Se utilizó NIST 951 a para el agrupamiento de muestra-estándar. Las soluciones de los estándares BAM AE120 y AE122, un blanco de ácido y la muestra de agua de mar se analizaron periódicamente a lo largo de cada análisis. Los estándares AE120 y AE122 produjeron  $-19,9\% \pm 0,08$  ( $2, n_{\text{orte}}=13$ ) y  $+39,5\% \pm 0,14$  ( $2, n_{\text{orte}}=13$ ), respectivamente, y agua de mar Sargazos  $+40,3\% \pm 0,14$  ( $n_{\text{orte}}=11$ ).

### 3. Resultados

#### 3.1. Caracterización elemental del agua

Los datos se reportan en la Tabla 1. Los sólidos disueltos totales (TDS) del agua de pozo en el margen aluvial es de 1 a 6,1 g/L, por lo que se puede caracterizar como ligeramente salobre. Esto es más alto que en el agua superficial, que oscila entre 0,2 y 3,6 g/L [11,12]. El agua tiene un pH casi neutro o es alcalina, pero los pozos son más alcalinos, con un pH que llega hasta 9,86 en WC1. Las principales composiciones de cationes y aniones del agua muestreada en la superficie alrededor de la cuenca salar se muestran en un diagrama de Durov (Figura 2).



**Figura 2.** Cifra de Durov que incluye datos del Salar de Atacama (este estudio), la cuenca de agua subterránea del Loa [13], el acuífero Monturaqui-Negrillar-Tilopozo [35], cuencas vecinas Capur, Tuyaito y Aguas Calientes 3 [11], además de importantes aguas termales regionales [40,41].



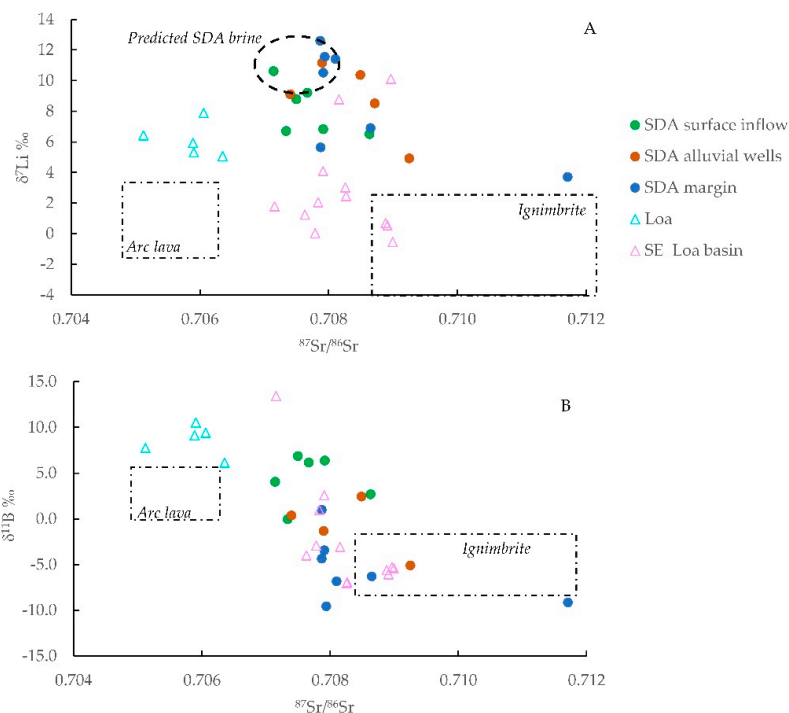
### 3.2. Composiciones de isótopos de estroncio

Casi todas las muestras tienen relaciones de Sr entre 0,7075 y 0,7095, superpuestas con el grupo de ignimbritas de la cuenca del Alto Loa [13]. En general, la cuenca norte del salar tiene agua con mayor  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  que las cuencas del sur [1], con agua escurriendo a través de los abanicos aluviales orientales que tienen composiciones intermedias. De los pozos, WMU, ubicado entre las quebradas Aguas Blancas y Talabre, que se originan en el volcán Lascar, tiene el Sr más radiogénico. Su composición de 0.70925 es superior a los datos reportados para lava Lascar o ignimbrita (0.7056–0.7072; [42,43]) lo que sugiere la entrada de Sr desde una fuente más radiogénica. Una fuente potencial son las rocas del basamento, ya sea volcánicas del Permo-Triásico o unidades clásticas formadas más tarde, como la unidad El Bordo [33,44], y ejemplificado por una sola muestra, DE6, con un  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  composición de 0.71171. DE6 se recolectó al norte del núcleo de halita y coincidió con la falla de Peine. Menos agua radiogénica en los pozos más al sur es consistente con lo reportado. Valores de Sr para lavas e ignimbritas del Cordón Punta Negra, así como el Socompa y aguas subterráneas relacionadas (<0.7073 [35,42,43]). La salmuera en el salar, asumiendo que está registrada por minerales evaporíticos, tiene una composición de 0.7070 justo al norte del Cordón de Lila, alrededor de 0,7082 en el centro, a 0,7086 justo al norte del núcleo de halita [45] e indica que la entrada al núcleo salar de fuentes radiogénicas es más importante en la porción norte de la cuenca.

### 3.3. Isótopos ligeros, Li y B

$\delta^7\text{Li}$  varía entre +3,7% y +12,6% en arroyos y estanques, y entre +4,9% y +11,2% en manantiales y pozos. Comparado con muestras de la cuenca del Alto Loa [13], las muestras reportadas aquí tienen mayor  $\delta^7\text{Li}$  para un dado  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  composición (Figura 3A). Los manantiales de Peine y Tilomonte (PEN, TIL, LI1), pozos W5B, WP2 y WAL, así como la parcela de muestra de margen SEP y ELA cerca de dos arroyos que extraen agua de la meseta del Altiplano [13]. Agua que ingresa al salar a través del acuífero MNT, con base en  $\delta^7\text{Li}$  datos [1] y  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  datos [35] probablemente grafica cerca de  $\delta^7\text{Li}$ - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  tendencia definida por muestras cercanas a la línea de volcanes San Pedro-Linzor, y que formaron el grupo de muestras de Ignimbritas en la cuenca del Loa [13] (Figura 3A). La salmuera en el núcleo de halita sureste del Salar tiene un  $\delta^7\text{Li}$  composición entre +10 y +12% [1], que en combinación con los datos del isótopo Sr de las sales [45] le da el mayor  $\delta^7\text{Li}$  por su  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  composición. Este rango es similar a las muestras de margen cercanas, como SEP, pero las muestras de margen un poco más al norte, como SEL, tienen valores considerablemente más bajos.  $\delta^7\text{Li}$  a pesar de que sus  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  es similar.

$\delta^{11}\text{B}$  varía entre -5.2% a +2.5% en los pozos, y el  $\delta$  más bajo  $^{11}\text{B}$  se registró en WMU, que está cerca de la base del volcán activo Lascar, mientras que el más alto se registró en WP2. El rango en  $\delta^{11}\text{B}$  para los manantiales y arroyos, es -0.1 a +6.9%. Pozos, manantiales y arroyos yacen en el mismo  $\delta^{11}\text{B}$ - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  Tendencia Sr como las aguas subterráneas y superficiales de la cuenca de drenaje del Loa Superior (Figura 3B), donde las fuentes de solutos se atribuyeron a fuentes de ignimbrita y roca de lava [13]. Excepto por algunas muestras ubicadas cerca del núcleo de halita,  $\delta^{11}\text{B}$  Los valores de B no son tan bajos como los minerales de evaporita en el área, que pueden tener  $\delta^{11}\text{B}$  por debajo de -10% [13,46].



**Figura 3.** Diagramas que muestran la relación entre la litología, como se indica por  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  y (A) Li y (B) isótopos. Los campos de lava de arco e ignimbrita son de Referencias [7,13,47,48]. Los datos del agua en la vecina cuenca de drenaje superior del Loa provienen de [13], prácticamente lo mismo. Los campos de lava de arco e ignimbrita son de Referencias [7,13,47,48].

## 4. Discusión

### 4.1. Restricciones químicas en los flujos de soluto

Identificamos dos tendencias diferentes y tres miembros finales (H, A y S; Figura 2). Figura 2 también incluye agua hidrotermal regional [40,41] y agua salada de lagos de Capur y Tuyaito [11], lagos que potencialmente podrían filtrarse en las aguas subterráneas regionales [29,30,49]. Las dos tendencias de la Figura 2 comparten un miembro final (H), que tiene un alto contenido de Na y Cl, lo que indica la probabilidad de reciclaje de halita y es similar en composición a los lagos salinos y El Tatio. En la cuenca alta adyacente del Loa, el miembro final para el drenaje de agua en áreas dominadas por ignimbritas (IG, [13]) es casi coincidente con (H). Los otros dos endmembers tienen una mayor proporción de Mg y Ca, pero las tendencias se distinguen por la relativa proporción de  $(\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-})$  y entonces  $\text{Ca}^{2+}$  (A, para alcalinos y S, para miembros finales de sulfato). Estas las aguas, en las que aumenta el sulfato, drenan hacia la parte SE del salar pero fluyen hacia el este del valle de Tilocalar en las Lomas de Quilvar. Muestras del grupo de sitios geotérmicos Apacheta calentado con vapor en este extremo (S) [41]. La otra tendencia, que comprende un mayor número de muestras, está definida por un aumento de la alcalinidad. Estas aguas, que trazan más lejos hacia endmember (A), incluyen la Rio Talabre, la Rio Jauna y aguas subterráneas en el acuífero volcánico Negrillar [11,35]. Estos tres se caracterizan por su proximidad a volcanes jóvenes o activos: Lascar, los volcanes El Tatio y Cerro Pular-Socompa. Un manantial cercano al sitio geotérmico Torta de Tocorpuri, donde Tassi et al. [41] propuso que la piedra caliza es la fuente de gran parte del  $\text{CO}_2$ , tiene una alcalinidad más alta que el miembro final (A). A modo de comparación, las composiciones de agua de ambos miembros extremos en la parte superior de la vecina cuenca del Loa, que drenaron estratovolcanes o el Altiplano, se ubican cerca de (A) [13].

Los datos de los pozos estudiados aquí se encuentran en la tendencia (H)–(A) o están compensados hacia una mayor alcalinidad pero sin un aumento en Ca o Mg. WC1 tiene la composición de carbonato de sodio más extrema de los pozos y, según la ubicación, los pozos WMU y W10 pueden verse afectados por agua similar. El alto pH, la concentración de Na y la alcalinidad de WC1 indican un alto nivel de  $\text{CO}_2$  insumos e hidrólisis de silicatos ricos en Na. Se reportaron composiciones similares para el agua subterránea en Baja California, que había sufrido



flujo profundo pero rápido a través de rocas ígneas y metamórficas fracturadas [50]. Sin embargo, el alto TDS de WC1 sugiere un largo tiempo de residencia o tasas de meteorización más altas, posiblemente influenciadas por temperaturas elevadas. Una de las razones por las que WC1, así como WMU y W10 tienen composiciones que no son típicas de otras aguas de la cuenca es que representan aguas subterráneas más profundas, mientras que otras muestras reportadas hasta la fecha corresponden a ríos y manantiales. Si bien se alimentan de aguas subterráneas, es probable que se alimenten de aguas subterráneas muy poco profundas o de acuíferos elevados, comunes en estos sistemas volcánicos donde las ignimbritas soldadas o la lava proporcionan capas de confinamiento [51].

#### 4.2. Enfoques isotópicos

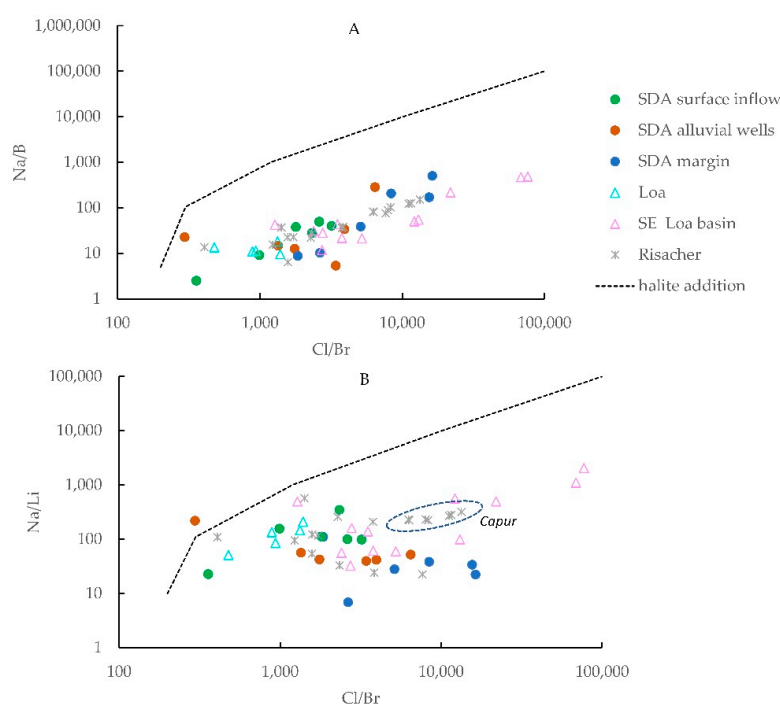
Las composiciones isotópicas de Li y B del agua se ven afectadas por la formación e interacción con minerales secundarios, y el fraccionamiento depende de la temperatura. La mineralogía de las rocas anfitrionas en la composición de isótopos es pequeña en comparación. El litio se une a través de O y está en coordinación tetraédrica u octaédrica, en agua y minerales, y  $\delta^7\text{Li}$  se ve favorecido en sitios con números de coordinación más bajos. Cuando los minerales secundarios se equilibran con el agua, independientemente del tipo, si hay sitios octaédricos para que los ocupe el Li, una mayor proporción de ellos están ocupados por  $^6\text{Li}$ . Esto deja el agua enriquecida en  $^7\text{Li}$  [52]. La trama de  $\delta^7\text{Li}$  contra  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (Figura 3A), que incluye los campos de ignimbrita y lava [7,13,47,48], muestra que el papel de la litología de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  no tiene en cuenta la variación en  $^7\text{Li}$ . El boro en el agua también se enriquece en el isótopo pesado, pero el mecanismo es diferente al del Li. Sin embargo, al igual que Li, el papel de la litología es menor a menos que se trate de piedra caliza marina, que tiene un alto  $\delta^{11}\text{B}$  en comparación con los silicatos [13]. El boro existe como  $\text{B}(\text{OH})_3$  y  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  en agua según pH con una separación de isótopos de alrededor del 20% a temperaturas típicas de la superficie terrestre [15, dieciséis]. Porque  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ , que está enriquecido en  $^{10}\text{B}$ , es la especie B preferida incorporada en las arcillas, el agua se convierte en enriquecido en  $\delta^{11}\text{B}$  [14]. Si bien los isótopos de boro reflejan la meteorización de silicatos y la formación de arcilla, existe una fuerte dependencia del pH. La separación isotópica entre los dos isótopos de B no cambia, pero la separación de isótopos entre agua a granel y  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  aumenta a medida que disminuye el pH. La partición baja coeficiente de  $\text{B}(\text{OH})_3$  en minerales hace que B se comporte de manera más conservadora a un pH bajo y la formación de minerales secundarios produce solo pequeños aumentos en el  $\delta$  del agua  $^{11}\text{B}$ . Por ejemplo, hay una mayor expresión de isótopos para la absorción de B en fases secundarias que ocurre a pH 8.5 que a pH 7.5 porque el  $K_{\text{d}}$  a pH 8,5 es 33 en comparación con 5, aunque la separación de isótopos en equilibrio entre agua a granel y  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  a pH 8.5 es menor [53]. Con base en estos factores que influyen en el agua  $^7\text{Li}$  y  $\delta^{11}\text{B}$ , nos ocupamos de los flujos de soluto en el Salar de Atacama.

#### 4.3. Afluencia salina al Salar de Atacama

Una explicación del extraordinario enriquecimiento de Li en la salmuera del Salar de Atacama es el agua que se ha enriquecido antes de llegar al núcleo de halita. Es posible que la precipitación de sales en cuencas topográficamente cerradas pero hidrológicamente abiertas deje Li en salmuera que drena en el agua subterránea regional [29]. Además de capturar salmuera de cuencas vecinas o agua meteórica que disuelve evaporitas, las reacciones agua-roca con agua diluida o agua subterránea salina extraen continuamente Li.

Las relaciones altas de Cl/Br, así como las altas concentraciones de Cl y Na, se utilizan a menudo para demostrar la presencia de halita disuelta [54]. Altas relaciones Cl/Br y bajo  $\delta^{11}\text{B}$  se utilizaron para demostrar el papel de la disolución del mineral de evaporita en la influencia de la geoquímica del agua que drena las áreas cubiertas de ignimbrita de la vecina cuenca alta del Loa [13]. Para evaluar la disolución de halita, estudiamos las relaciones Na/B y Na/Li en comparación con Cl/Br (Figura 4); Las concentraciones de B y Li se normalizan a Na para abordar posibles cambios debido al enriquecimiento por evaporación. En términos de B, los aumentos correspondientes en Na/B y Cl/Br (Figura 4A) son consistentes con la disolución de halita. En comparación con la cuenca superior del Loa, las relaciones Na/Li no cambian o disminuyen ligeramente (Figura 4B) a medida que aumenta Cl/Br. Además, dos muestras cerca de Toconao (HON y LF7) tienen Na/Li notablemente bajo. Si las proporciones crecientes de Cl/Br indican que la halita es una fuente de Cl y, por lo tanto, de Na, el Li y la halita provienen del área de la fuente, pero el Li no se origina en sí mismo de la halita, o la halita en sí misma está extremadamente enriquecida en Li, posiblemente debido a Li-ricas inclusiones ya que Li no encaja en la red de halita. Los coeficientes de distribución normalizados de sodio

de Li en halita son alrededor de 0,05 a 0,005 [5], por lo que si Cl/Br y Li solo aumentan debido a la disolución de la halita, la salmuera de la que precipitó esa halita debe haber tenido una concentración de Li muy alta.



**Figura 4.** Diagramas que muestran la relación entre Na/B y Cl/Br **(A)** y Na/Li y Cl/Br **(B)**. La línea punteada indica el efecto que tiene la disolución evaporada, principalmente la halita, en las composiciones del agua. El efecto sobre B se muestra en **(A)** y **(B)**.

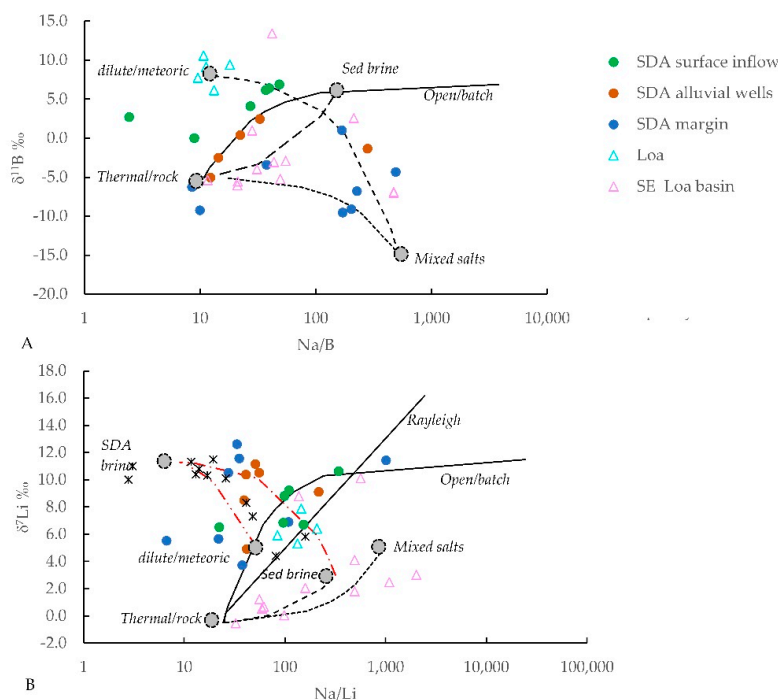
Los isótopos de boro en la cuenca de drenaje del Alto Loa no se ajustaban a los modelos de fraccionamiento de isótopos abiertos o de Rayleigh [13] por dos razones. Primero, los minerales de evaporita, en los que B a menudo se presenta como  $B(OH)_4^-$ , se enriquecen en  $^{10}B$  y su disolución imparte un  $\delta$  negativo  $^{11}B$  firma relativa al agua original [13,17], por lo que la mezcla era más importante. En segundo lugar, el pH no era tan alto como para que las arcillas absorbieran B en comparación con la cantidad liberada por los silicatos. A diferencia de la parte sur cubierta de ignimbrita de la cuenca de drenaje del Loa superior, no hay indicación de  $\delta^{11}B$  que cantidades sustanciales de minerales de evaporita se disuelven excepto dentro del margen del salar y en WMU. Esto es consistente con la idea de que las sales enterradas formadas dentro de los antiguos lagos salados se habrían agotado durante mucho tiempo dentro de las cuencas acuíferas, ya que no hay salares de tamaño suficiente donde las evaporitas podrían persistir para influir en el agua subterránea moderna [35,49]. En cuencas como Capur o Tuyaito también es notoria la ausencia de grandes acumulaciones de sal [51]. Las sales sedimentarias ricas en Li como fuente de Li se pueden descontar usando  $\delta^{11}B$ .

#### 4.4. Fuentes de meteorización de rocas: Perspectivas de $\delta^{7}Li$ y $\delta^{11}B$

Modelos que describen mezcla, sistema abierto y fraccionamiento de Rayleigh, usados para describir isótopos estables en ríos que drenan sistemas volcánicos, incluyendo agua en la cuenca alta del Loa [13], se aplican aquí. Las mismas ecuaciones se utilizan para abordar Li y B; el ejemplo dado es para Li [55]. El fraccionamiento en sistema abierto sigue a  $\delta^{7}Li_w = d^{7}Li_i - (1 - f) \cdot \Delta^{7}Li_{cw}$  y fraccionamiento de Rayleigh  $\delta^{7}Li_w = d^{7}Li_i - \Delta^{7}Li_{cw} \cdot \ln(f)$ , donde  $d^{7}Li_w$  es la composición isotópica del agua en evolución,  $d^{7}Li_i$  su composición inicial de isótopos,  $\Delta^{7}Li_{cw}$  la separación de isótopos entre arcilla y  $f$  la fracción de Li que queda en solución. Li se normalizó a Na, y se supuso que Na era conservativo.

Alrededor del Salar de Atacama, el pH se vuelve lo suficientemente alto en algunos de los pozos para permitir que sea evidente el fraccionamiento durante la formación del mineral secundario. Los pozos WAL y WC1 tienen un pH de alrededor de 9 o superior, lo que sugiere un factor de fraccionamiento entre el agua y la arcilla de alrededor de 0,988 [14]. Aplicando fraccionamiento de sistema abierto utilizando este factor de fraccionamiento y una composición inicial de agua de WMU, que es

también como El Tatio [13], produce una curva alrededor de la cual se trazan estas dos muestras (Figura 5A). WP2 también se traza cerca de esta línea, aunque su pH es casi neutro, pero su composición de isótopos B podría haberse establecido antes cuando el pH era alto. El agua de manantial en Peine y Tilomonte (PEN, TIL) tiene mayor  $\delta^{11}\text{B}$  que la línea que describe la evolución del modelo por lotes de las aguas subterráneas pero que tienen composiciones consistentes con un factor de fraccionamiento de 0,985 y adsorción a un pH más bajo. Actualmente se desconoce la causa del enriquecimiento en el Socaire (SOC), el Honor (HON), la muestra de margen LF7 así como en los arroyos Loa.



**Figura 5.** Diagramas que muestran la relación entre  $\delta^{11}\text{B}$  y  $\text{Na/B}$  (A), y  $\delta^7\text{Li}$  y  $\text{Na/Li}$  (B). Las líneas continuas representan el fraccionamiento de isótopos siguiendo los modelos de Rayleigh o por lotes (abiertos) para la partición entre la solución y los minerales secundarios. Las líneas discontinuas representan la mezcla entre diferentes depósitos de miembros finales (círculos grises rellenos).

Los isótopos de litio, a diferencia de los B, no se ven afectados por la disolución del mineral de evaporita porque el Li no se incorpora a las evaporitas. El fraccionamiento abierto y cerrado en el sistema Loa superior se modelaron utilizando un  $\delta$  inicial  $\delta^7\text{Li}$  del agua, al igual que la roca y el agua hidrotermal de El Tatio. Usando una separación de isótopos entre el agua y la arcilla, un  $\Delta\delta^7\text{Li}_{\text{clwde}} -3.5\%$  produjo  $\delta^7\text{Li}$  valores de Li y relaciones Li/Na cercanos al agua superficial medida. Este valor es bajo para describir Li en sitios octaédricos, pero razonable para adsorción superficial o absorción por caolinita [56,57]. Lo mismo  $\Delta\delta^7\text{Li}_{\text{clwde}}$  el valor se aplicó al agua subterránea después del fraccionamiento de sistema abierto, lo que explica la importancia de la liberación de Li de las rocas y no solo los procesos de eliminación durante la formación de arcilla (Figura 5B).

Las muestras de la sección sureste del Salar de Atacama no concuerdan con el grupo de muestras de ignimbritas de la cuenca alta del Loa, a pesar de que el área también está cubierta por ignimbritas (Figura 1). El agua subterránea que emana de los manantiales de Peine y Tilomonte (PEN, TIL) tiene composiciones más evolucionadas en términos de isótopos de Li que el agua superficial cercana, como Socaire (SOC) o agua salina en Capur o Tuyaito, pero no está tan evolucionada isotópicamente como la salmuera en la parte sureste del salar. Dado que la disolución de la roca amortigua el aumento de  $\delta^7\text{Li}$  en la dirección del flujo de agua subterránea [58], el alto  $\delta^7\text{Li}$  del agua subterránea en PEN y TIL en relación con el arroyo Socaire (SOC) cercano sugiere un largo tiempo de residencia del agua en el acuífero o el agua había estado en la superficie antes de ingresar al acuífero, por ejemplo, en un lago. Para el mayor  $\delta^7\text{Li}$  que ocurra en el salar es consistente con que sea el final de las rutas de flujo regionales. El alto  $\delta^7\text{Li}$  del lago Miscanti (LG3) sugiere que este lago también representa el final de su cuenca y no pierde agua. En comparación, el agua salina en el topográficamente

las cuencas cerradas Capur y Tuyaito no tienen un  $\delta$  tan alto [46], y es probable que sean lugares donde se produce la infiltración en el sistema regional de aguas subterráneas.

Cambios en el  $\delta^{7}\text{Li}$  La entrada de Li-Na/Li en el extremo norte del valle de Tilocalar se explicó por la fracción de isótopos de Li y la eliminación de minerales secundarios durante el enriquecimiento por evaporación [1]. La salmuera en el núcleo del salar está extremadamente enriquecida en Li en relación con el Na, e incluso una pequeña fracción de esta salmuera cambiará significativamente la composición del agua con la que puede mezclarse. En consecuencia, cualquier muestra ubicada cerca del salar podría tener su contenido de Li afectado por la salmuera del núcleo. La mayoría de los pozos de agua dulce en los abanicos aluviales se encuentran cerca de una línea de mezcla entre la salmuera salar y las entradas de agua dulce, especialmente las que se encuentran más al sur. Dada la profundidad de estos pozos (90 a 180 m), la extensión de la mezcla impulsada por la densidad parece extenderse lateralmente de 5 a 10 km al este del límite de la superficie del núcleo de halita [59]. Aunque los manantiales PEN y TIL también se encuentran en esta línea de mezcla, la salmuera del núcleo no puede influir en ellos ya que se asientan sobre el salar. Sin embargo, si  $\Delta^{7}\text{Li}_{\text{low}}$  se incrementa a  $-12\%$  ( $= 0.988$ ), el fraccionamiento de sistema abierto da cuenta de la composición de los manantiales de PEN y TIL, así como del agua de pozo en WMU y WAL, y parte del agua en la cuenca del Loa, como V. Barro y los arroyos Silala [13]. Este factor de fraccionamiento es consistente con una temperatura de  $80^\circ\text{C}$  [57], razonable para aguas subterráneas profundas en esta área volcánicamente activa. Sin embargo, el aumento de Li con Cl para muestras en una elevación más alta que el salar requiere alguna explicación, al igual que el Na/Li muy bajo de la corriente de Honor y la muestra cercana de LF7. Esto se aborda a continuación.

#### 4.5. Un origen volcánico de Li

Los cambios en Cl/Br y Na/Li (y Cl/Br-Li) indican que hay una fuente rica en Li y Cl, pobre en Br y B que no puede ser la salmuera del salar porque afecta el agua por encima del salar. Además, esta fuente afecta a diferentes partes del salar, la zona cercana al valle de Tilocalar y alrededor de Toconao, donde se muestreó el agua más diluida.

Aumento de Li con Cl/Br [48] sugieren que es transportado con agua rica en Cl- hacia el Salar de Atacama, pero  $\delta^{11}\text{B}$  indica que no es con agua que adquirió salinidad a partir de la halita sedimentaria. Esto difiere de la situación en la vecina cuenca alta del Loa donde  $\delta^{7}\text{Li}$  y  $\delta^{11}\text{B}$  eran consistentes con el drenaje de un sistema que había contenido salmuera y sal. La formación de las múltiples y grandes calderas de la región que ocurrieron durante el estallido de ignimbritas del Mioceno-Plioceno, cuando el clima era seco, proporciona una pista. Cualquier secuencia de salmuera o evaporita que se formara en uno de los lagos de la caldera durante sus etapas activas, incluida La Pacana, sería rica en Li. El vulcanismo puede explicar el enriquecimiento general de Li en el agua salada de la región, pero ¿da cuenta de las cualidades excepcionales del Salar de Atacama?

Los estudios magnetotéluricos indican que se producen zonas de baja resistividad eléctrica unos pocos kilómetros por debajo de los edificios volcánicos, incluidos los volcanes de los Andes centrales [60,61]. Los modelos indican que estas zonas representan una lente de salmuera de la que precipita un casquete de halita. La profundidad de la zona de baja resistividad indicativa de fluidos salinos y actividad hidrotermal bajo Lascar y Salar de Aguas Calientes es de alrededor de 1 km. Una capa conductora más profunda (hasta 6 km) al sur de Lascar es indicativa de fluidos o de una cámara de magma [60]. La profundidad de la capa conductora superior es similar a la diferencia topográfica entre la meseta de ignimbritas en la que se asientan los volcanes de la Cordillera occidental y la superficie del salar moderno, lo que significa que la capa conductora superior está cerca en elevación de la superficie del salar. Las cámaras de magma poco profundas y el cuerpo magmático masivo del Altiplano-Puna se enfrían por radiación, pero también por convección de agua subterránea. Postulamos que el agua subterránea cerca del Salar de Atacama está involucrada en las reacciones hidrotermales de la roca y se acerca a donde las fases de vapor ricas en Li, B y Br se separan de una salmuera volcánica [62] o incluso un casquete volcánico de halita puede disolverse en él. La pendiente oriental empinada y la posición única del Salar de Atacama en relación con la cresta de los Andes permite que esta agua subterránea se mezcle con aguas subterráneas poco profundas dominadas por meteóricas. Los bajos Na/Li y Na/B en WMU, HON y LF7 indican la posibilidad de pequeñas trazas de un vapor volcánico, probablemente de Lascar, alcanzando niveles someros en la corteza, aunque el  $\delta^{7}\text{Li}$  es bajo en comparación con las mediciones de basalto de los fluidos magmáticos que recubren las placas en subducción [52]. Sin embargo, la reacción con las rocas de la pared, que ocurre si se ignimbrica o

el sótano tiene  $\delta$  bajo  $\delta_{Li}$  [7], podría reducir este valor más alto de losa. Cuanto mayor Na/Li y menor  $\delta_{Li}$  de muestras en el área de Tilocalar sugieren una fuente que se volvió más salina por la salmuera superficial que interactuaba con un sistema hidrotermal asociado con el volcán históricamente activo Socompa o con el cono de Tilocalar.

De acuerdo con los modelos de flujo de cuenca establecidos [63], el hueco topográfico en el que se asienta el salar concentra el flujo de aguas subterráneas profundas e intermedias hacia él, transportando Li. A medida que la diferencia de elevación en el lado este del salar aumentó después del pico del estallido de ignimbrita, el aumento en la acumulación de sal indica una redistribución de sal y salmuera al salar. Un origen parcialmente magmático de Li no es diferente a los modelos ya propuestos basados en inclusiones fundidas [64, sesenta y cinco]. En las ignimbritas de La Pacana, las concentraciones de Li reportadas en las inclusiones fundidas superan, aunque raramente, las 1000 ppm, aunque señalamos que muchas ignimbritas son dacíticas, no riolíticas [66]. Estas inclusiones fundidas están menos enriquecidas que las de los sistemas intracontinentales estudiados en América del Norte. [64, sesenta y cinco]. Para el Salar de Atacama, no se requiere la erupción de productos volcánicos y su subsiguiente meteorización para llevar el Li volcánico a la superficie; la topografía sí lo hace. Una segunda posibilidad, aunque actualmente no respaldada por las observaciones en el norte de Chile, es que haya arcillas con un enriquecimiento muy alto de Li dentro de estas calderas cercanas. La diagénesis que involucra agua enriquecida por fluidos magmáticos de una manera que creó las arcillas ricas en Li del sistema McDermitt es un escenario ([67], este volumen). Los minerales de li-illita se encuentran en los sedimentos del lago Guayatayoc playa ubicado en la cordillera oriental de los Andes, y aunque se considera detrítico [6], podría ser similar a la arcilla descrita en el depósito de Thacker Pass de la caldera McDermitt [67]. El paso del agua subterránea a través de estas arcillas enterradas lixivía y transporta a Li al salar.

## 5. Conclusiones

El agua subterránea que llega al salar tiene firmas químicas distintas y espacialmente variadas debido a estructuras y topografía complejas. Bajo  $\delta_{Li}$  Los valores de Li en el agua que drena el área con volcanes activos o inactivos son consistentes con las reacciones agua-roca que ocurren a temperaturas algo elevadas debido a un alto gradiente geotérmico o sistemas hidrotermales asociados. En otros acuíferos, como los de las Lomas de Quilvar, el agua tiene un  $\delta$  alto  $\delta_{Li}$ , que puede explicarse por un mayor tiempo de residencia en el subsuelo. Una fracción del agua de los acuíferos de Lomas de Quilvar se filtró por los fondos de los lagos dentro de las cuencas topográficamente cerradas del Altiplano. Esta agua no lleva una firma de isótopo B de disolución de mineral de evaporita y respalda modelos anteriores de que la salinidad se deriva del agua evaporada y no de la disolución de sales enterradas. el  $\delta$  más alto  $\delta_{Li}$  Las composiciones de Li ocurren en la salmuera del Salar de Atacama, el final del flujo de agua subterránea.

Hay dos razones probables por las que las concentraciones de Li de la salmuera del Salar de Atacama son tan altas incluso en comparación con otras cuencas cerradas dentro del triángulo de Li de los Andes centrales: Primero, la meteorización de silicatos en condiciones de temperaturas regionalmente elevadas ayuda a la lixiviación efectiva de Li de las extensas ignimbritas y otras rocas volcánicas aunque las rocas en sí no están excepcionalmente enriquecidas en Li; y segundo, la proximidad a volcanes activos y un enorme cuerpo magmático, cuyo enfriamiento impulsa la convección de aguas subterráneas a gran escala, combinado con el hecho de que más de 1000 m de elevación adyacente al salar permite que los fluidos, que normalmente permanecerían en profundidad, lleguen la superficie donde luego se evaporan en el salar.

**Contribuciones de autor:** Conceptualización, LG; software LG; recursos, f.A.-A.; redacción: borrador original, LG y F.A.-A. Todos los autores han leído y aceptado la versión publicada del manuscrito.

**Fondos:** Esta investigación fue financiada por las subvenciones NSF ATM-9631291, ATM-9709786, FONDECYT grant 11160325 y MSI a través de la subvención Millennium Nucleus for Metal Tracing Along Subduction.

**Expresiones de gratitud:** Nos gustaría agradecer a Teresa Jordan por las invaluable conversaciones sobre la estructura de la cuenca del Salar de Atacama. LVG desea agradecer la ayuda y el apoyo de SQM para este trabajo.

**Conflictos de interés:** Los autores declaran no tener conflicto de intereses.

## Referencias

1. Munk, LA; Boutt, DF; Hyneck, S.; Moran, B. Flujos y procesos hidrogeoquímicos que contribuyen a la formación de salmueras enriquecidas con litio en una cuenca continental hiperárida. *química Geol.* **2018**, *493*, 37–57. [Referencia cruzada]
2. Munk, LA; Hynek, SA; Bradley, D.; Boutt, DF; Labay, K.; Jochens, H. Salmueras de litio: una perspectiva global. *Rev. Econ. Geol.* **2016**, *18*, 339–365.
3. Lopez Steinmetz, RL; Salvi, S.; Garcuina, mg; Peralta Arnold, Y.; Bmiziat, D.; Franco, G.; Constantitni, O.; Cordoba, F.; Caffé, PJ Levantamiento a escala de la Meseta de la Puna Norte de depósitos tipo salmuera de Li en los Andes del noroeste de Argentina. *J. Geoquímica. Explorar* **2018**, *190*, 26–38. [Referencia cruzada]
4. Ido, YF; Kunasz, IA 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. *Ciencias de la Tierra Ser.* **1989**, *11*, 165–172.
5. Godofredo, LV; Chan, LH; Alonso, RN; Lowenstein, TK; McDonough, WF; Houston, J.; Li, J.; Bobst, A.; Jordan, TE El papel del clima en la acumulación de salmuera rica en litio en los Andes centrales. *aplicación geoquímica* **2013**, *38*, 92–102. [Referencia cruzada]
6. Lopez Steinmetz, RL Salmueras con contenido de litio y boro en los Andes centrales: exploración de hidrofacies en la meseta oriental de la Puna entre 23°y 23°30'S. *Minero. Depósitos* **2017**, *52*, 35–50.
7. Meixner, A.; Sarchí, C.; Ludassen, F.; Becchio, R.; Café Pj Lindsay, J.; Rosner, M.; Kasemann, SA Concentraciones de litio y firmas isotópicas de rocas del basamento paleozoico y rocas volcánicas del Cenozoico del arco andino central y del arco posterior. *Minero. Depósitos* **2019**, 1–14. [Referencia cruzada]
8. García, MG; Borda, LG; Godofredo, LV; Lopez Steinmetz, RL; Losada-Calderon, A. Caracterización del ciclo del litio en el Salar De Olaroz, Andes Centrales, utilizando un enfoque geoquímico e isotópico. *química Geol.* **2019**, *531*, 119340. [Referencia cruzada]
9. DGA-CORFO-ONU-CCC. *Investigación de Recursos Hidráulicos en el Norte Grande*; CHI-535; CORFO: Santiago, Cihle, 1977; 55p.
10. Moraga, BA Estudio geológico del Salar de Atacama, Provincia de Antofagasta. *Inst. inversión Geol. Bol.* **1974**, *29*, 56.
11. Risacher, F.; Alonso, H.; Salazar, c. *geoquímica de aguas en cuencas cerradas, I, II, III Regiones, Chile*; Informe Técnico SIT n 51; Ministerio de Obras PtuBlicas, Direccion General de Aguas: Santiago, Chile; Disponible en línea: [http://horizon.documentation.ird.fr/exl-doc/pleins\\_textes/pleins\\_textes\\_7/divers2/010019475.pdf](http://horizon.documentation.ird.fr/exl-doc/pleins_textes/pleins_textes_7/divers2/010019475.pdf) (consultado el 24 de febrero de 2020).
12. Boschetti, T.; Cortecchi, G.; Barbieri, M.; Mussi, M. Datos geoquímicos nuevos y pasados sobre aguas dulces a saladas del Salar de Atacama y el Altiplano Andino, norte de Chile. *Geofluidos* **2007**, *7*, 33–50. [Referencia cruzada]
13. Godofredo, LV; Herrera, C.; Gamboa, C.; Mathur, R. Evolución química e isotópica de las aguas subterráneas a través del arco andino activo del norte de Chile. *química Geol.* **2019**, *518*, 32–44. [Referencia cruzada]
14. Palmer, MR; Spivack, A.; Edmond, JM Controles de temperatura y pH sobre el fraccionamiento isotópico durante la adsorción de boro en arcilla marina. *Geochim. Cosmoquim. acta* **1987**, *51*, 2319–2323. [Referencia cruzada]
15. Oi, T.; Nomura, M.; Musashi, M.; Osaka, T.; Okamoto, M.; Kakahana, H. Composición isotópica de boro de algunos minerales de boro. *Geochim. Cosmoquim. acta* **1989**, *53*, 3189–3195. [Referencia cruzada]
16. Oi, T.; Kato, J.; Osaka, T.; Kakahana, H. Fraccionamiento de isótopos de boro que acompaña a la formación de minerales de boro a partir de soluciones acuosas de ácido bórico e hidróxido de sodio a 25-C. *geoquímica* **1991**, *25*, 377–385. [Referencia cruzada]
17. Palmer, MR; Helvacı, C. La geoquímica del isótopo de boro de los depósitos de borato del Neógeno en el oeste de Turquía. *Geochim. Cosmoquim. acta* **1997**, *61*, 3161–3169. [Referencia cruzada]
18. Muñoz, N.; Carguero, GR; Jordan, TE Interacciones entre basamento y cubierta durante la evolución de la Cuenca del Salar de Atacama, norte de Chile. *Revista Geologica de Chile* **2002**, *29*, 55–80. [Referencia cruzada]
19. Pananont, P.; Mpodozis, C.; Blanco, N.; Jordán, TE; Brown, LD Evolución Tectónica de la Cuenca Noroccidental del Salar de Atacama, Norte de Chile. *Tectónica* **2004**. [Referencia cruzada]
20. Jordán, TE; Mpodozis, C.; Muñoz, N.; Blanco, N.; Pananont, P.; Gardeweg, M. Estratigrafía y estructura del subsuelo cenozoico de la cuenca del Salar de Atacama, norte de Chile. *JS Am. Ciencias de la Tierra* **2007**, *23*, 122–146. [Referencia cruzada]
21. Jordán, TE; Muñoz, N.; Hein, M.; Lowenstein, T.; Godofredo, L.; Yu, J. Fallamiento activo y plegamiento sin expresión topográfica en una cuenca evaporítica, Chile. *Toro GSA.* **2002**, *114*, 1406–1421. [Referencia cruzada]



22. Jordán, TE; Nester, PL; Blanco, N.; Hoke, GD; Davila, F.; Tomlinson, AJ Levantamiento de la Meseta Altiplano-Puna: Una vista desde el oeste. *Tectónica* **2010**, *29*, TC5007. [[Referencia cruzada](#)]
23. Lowenstein, TK; Hein, MC; Bobst, AL; Jordán, TE; Ku, TL; Luo, S. Una evaluación de la integridad estratigráfica en sedimentos lacustres de cuenca cerrada sensibles al clima: Salar de Atacama, Chile. *J. Sedimento. Res.* **2003**, *73*, 91–104. [[Referencia cruzada](#)]
24. Saez, A.; Cabrera, L.; Garcmis, m.; Bogaard, P.; Jensen, A.; Gimeno, D. El registro estratigráfico de la hiperaridez cambiante en el Desierto de Atacama durante los últimos 10 Ma. *Planeta Tierra. ciencia Letón.* **2012**, *355*, 32–38. [[Referencia cruzada](#)]
25. Jordán, T.; Kirk-Lawlor, NE; Blanco, PN; Rech, JA; Cosentino, NJ Modificaciones del paisaje en respuesta a la aparición repetida de estados paleoclima hiperáridos desde 14 Ma, desierto de Atacama, Chile. *Geol. Soc. Soy. Toro.* **2014**, *126*, 1016–1046. [[Referencia cruzada](#)]
26. Evanstar, LA; Hartley, AJ; Archert, SG; Neilson, JE Controles climáticos y halocinéticos sobre la sedimentación aluvial-lacustre durante la deformación compresional, antearco andino, norte de Chile. *Cuenca Res.* **2015**, 1–24. [[Referencia cruzada](#)]
27. de Húmedo, CB; Godofredo, L.; de Wet, AP Sedimentología e isótopos estables de una caliza lacustre a palustre depositada en un ambiente árido, factores climáticos y tectónicos: Formación Opache del Mioceno-Plioceno, Desierto de Atacama, Chile. *Paleogeogr. Paleoclim. Paleocólico.* **2015**, *426*, 46–67. [[Referencia cruzada](#)]
28. Corenthal, LG; Boutt, DF; Hynek, SA; Munk, LA Flujo de agua subterránea regional y acumulación de un depósito masivo de evaporita en el margen del Altiplano chileno. *Geofísico. Res. Letón.* **2016**, *43*, 8017–8025. [[Referencia cruzada](#)]
29. Risacher, F.; Alonso, H.; Salazar, C. El origen de las salmueras y sales en los salares chilenos: Una revisión hidroquímica. *Ciencias de la Tierra Rvdo.* **2003**, *63*, 249–293. [[Referencia cruzada](#)]
30. Risacher, F.; Fritz, B.; Hauser, A. Origen de componentes en aguas termales chilenas. *JS Am. Ciencias de la Tierra* **2011**, *31*, 153–170. [[Referencia cruzada](#)]
31. Rech, JA; Currie, BS; Michalski, G.; Cowan, AM Neógeno cambio climático y levantamiento en el desierto de Atacama, Chile. *Geología* **2006**, *34*, 761–764. [[Referencia cruzada](#)]
32. Jordán, TE; Godofredo, LV; Muñoz, N.; Alonso, RN; Lowenstein, TL; Hoke, G.; Peranginangin, N.; sacos, BL; Cathles, L. Circulación de agua subterránea a escala orogénica en los Andes centrales: evidencia y consecuencias. En Actas del 5° ISAG (Simposio Internacional sobre Geodinámica Andina), Toulouse, Francia, 16–18 de septiembre de 2002; Institut de Recherche pour le Dmidesarrollo, Université Paul Sabatier: Toulouse, Francia, 2002; págs. 331–334.
33. Gardeweg, M.; RAMirez, CF La caldera de La Pacana y la ignimbrita de Atana: un gran complejo de flujo de ceniza y caldera resurgente en los Andes del norte de Chile. *Toro. volcán.* **1987**, *49*, 547–566. [[Referencia cruzada](#)]
34. Lindsay, JM; de Silva, S.; Trumbull, R.; Emmermann, R.; Wemmer, K.; Caldera La Pacana, N. Chile: Una reevaluación de la estratigrafía y vulcanología de una de las calderas resurgentes más grandes del mundo. *J. Volcán. Geotermia. Res.* **2001**, *106*, 145–173. [[Referencia cruzada](#)]
35. Rissmann, C.; Leybourne, M.; Benn, C.; Christenson, B. El origen de los solutos en las aguas subterráneas de un acuífero altoandino. *química Geol.* **2015**, *396*, 164–181. [[Referencia cruzada](#)]
36. Marinovic, N.; Lahsen, A. *Hoja Calama: Registroon de Antofagasta, escala 1:250.000, Santiago, Carta Geologica de Chile, Serie Geologiun basica 58*; Instituto de Investigaciones Geológicasogicas: Santiago, Chile, 1984; pags. 140.
37. carneroirez, C.; Gardeweg, M. *Geólogoia de la hoja Toconao: Region de Antofagasta, escala 1:250.000, Santiago, Carta Geologica de Chile, Serie Geologiun basica 54*; Instituto de Investigaciones Geológicasogicas: Santiago, Chile, 1982; pags. 122.
38. Becerra, J.; henriquez, S.; Arriagada, C. Geólogoiun delarea Salar de Atacama, regiónon de Antofagasta, Escala 1:100.000, Santiago, Carta Geologica de Chile, Serie Geologiun basica 166. *serv. nacional Geol. Minero.* **2014**, *1*, 46.
39. Wang, BS; Tú, CF; Huang, KF; Wu, SF; Aggarwal, SK; Chung, CH; Lin, PY Separación directa de boro de matrices ricas en Na y Ca por sublimación para medición de isótopos estables por MC-ICP-MS. *Talanta* **2010**, *82*, 1378–1384. [[Referencia cruzada](#)]
40. Cortecchi, G.; Boschetti, T.; Mussi, M.; Herrera Lameli, C.; Mucchino, C.; Barbieri, M. Nuevos datos químicos e isotópicos originales sobre aguas del campo geotérmico El Tatio, norte de Chile. *geoquímica* **2005**, *39*, 547–571. [[Referencia cruzada](#)]
41. Tassi, F.; Aguilera, F.; Darrah, T.; Vaselli, O.; Capaccioni, B.; Poreda, RJ; Delgado Huertas, A. Geoquímica de fluidos de sistemas hidrotermales en Arica–Parinacota, Tarapacay regiones de Antofagasta (norte de Chile). *J. Volcán. Geotermia. Res.* **2010**, *192*, 1–15. [[Referencia cruzada](#)]

42. Harmon, RS; Barreiro, BA; Moorbath, S.; Hoefs, J.; Francisco, PW; Thorpe, RS; DmiRuelle, B.; Mc Hugh, J.; Viglino, JA Relaciones regionales de isótopos O, Sr y Pb en lavas calcoalcalinas del Cenozoico tardío de la Cordillera de los Andes. *J. Geol. Soc.* **1984**, *141*, 803–822. [[Referencia cruzada](#)]
43. DmiRuelle, B.; Figueroa, O.; Moorbath, S. Basaltos del Altiplano chileno, Andes centro-sur. En Proceedings of the Third ISAG, St Malo, Francia, 17–19 de septiembre de 1996; págs. 559–562.
44. Mpodozis, C.; Arriagada, C.; Basso, M.; Roperch, P.; Cobbold, P.; Reich, M. Estratigrafía del Mesozoico Tardío al Paleógeno de la Cuenca del Salar de Atacama, Antofagasta, norte de Chile: Implicaciones para la evolución tectónica de los Andes centrales. *tectonofísica* **2005**, *399*, 125–154. [[Referencia cruzada](#)]
45. Carmona, V.; Pueyo, JJ; Taberner, C.; Chong, G.; Thirlwall, M. Aportes de solutos en el Salar de Atacama (N. Chile). *J. Geoquímica. Explorar* **2000**, *69–70*, 449–452. [[Referencia cruzada](#)]
46. Lagos, LV Hidrogeoquímica de Fuentes Termales en Ambientes Salinos Relacionados con Salares en Los Andes del Norte de Chile. Trabajo Fin de Máster, Universidad de Chile, Santiago, Chile, 2017.
47. Rosner, M.; Erzinger, J.; Franz, G.; Trumbull, R. Firmas de isótopos de boro derivados de losas en rocas volcánicas de arco de los Andes centrales y evidencia de fraccionamiento de isótopos de boro durante la deshidratación progresiva de losas. *geoquímica Geofísica. geosistema* **2003**, *4*, 1–25. [[Referencia cruzada](#)]
48. Kay, SM; Coira, BL; Coste y fletemi, PJ; Chen, C.-H. Diversidad química regional, fuentes de la corteza y el manto y evolución de las ignimbritas de la meseta de la Puna andina central. *J. Volcán. Geotermia. Res.* **2010**, *198*, 81–111. [[Referencia cruzada](#)]
49. Risacher, F.; Fritz, B. Origen de las sales y evolución de las salmueras de los salares bolivianos y chilenos. *agua geoquímica* **2009**, *15*, 123–157. [[Referencia cruzada](#)]
50. Ouyssse, S.; Wehncke, EV; Carrillo Rivera, JJ Investigando los sistemas regionales de flujo de agua subterránea en la región del desierto central de Baja California. *En t. J. Hydrol.* **2018**, *2*, 00057. [[Referencia cruzada](#)]
51. Herrera, C.; Custodio, E.; Chong, G.; Corderoan, LJ; Riquelme, R.; Wilke, H.; joDar, J.; Urrutia, J.; Urqueta, H.; Sarmiento, A.; et al. 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* **2016**, *541*, 303–318. [[Referencia cruzada](#)] [[PubMed](#)]
52. Penniston-Dorland, S.; Liu, X.-M.; Rudnick, RL Geoquímica de isótopos de litio. *Rev. Mineral. geoquímica* **2017**, *82*, 165–217. [[Referencia cruzada](#)]
53. Rosa, EF; Chaussidon, M.; France-Lanord, C. Fraccionamiento de isótopos de boro durante los procesos de erosión: El ejemplo de los ríos del Himalaya. *Geochim. Cosmoquim. acta* **2000**, *64*, 397–408. [[Referencia cruzada](#)]
54. Alcaláa, FJ; Custodio, E. Uso de la relación Cl/Br como trazador para identificar el origen de la salinidad en acuíferos de España y Portugal. *J. Hydrol.* **2008**, *359*, 189–207. [[Referencia cruzada](#)]
55. Henchiri, S.; Clergue, C.; Dellinger, M.; Gaillardet, J.; Louvat, P.; Bouchez, J. La influencia de la actividad hidrotermal en la firma isotópica de Li de los ríos que drenan áreas volcánicas. *Procedia Planeta Tierra. ciencia* **2014**, *10*, 223–230. [[Referencia cruzada](#)]
56. Pistiner, JS; Henderson, GM Fraccionamiento de isótopos de litio durante los procesos de meteorización continental. *Planeta Tierra. ciencia Letón* **2003**, *214*, 327–339. [[Referencia cruzada](#)]
57. Vigier, N.; Decarreau, A.; Millot, R.; Cariñena, J.; Petit, S.; France-Lanord, C. Cuantificación del fraccionamiento de isótopos de Li durante la formación de esmectitas e implicaciones para el ciclo de Li. *Geochim. Cosmoquim. acta* **2008**, *72*, 780–792. [[Referencia cruzada](#)]
58. Wanner, C.; Sonnenthal, EL; Liu, XM Agua de mar  $\delta^7\text{Li}$ : un representante directo del CO global consumo por meteorización de silicatos continentales? *química Geol.* **2014**, *381*, 154–167. [[Referencia cruzada](#)]
59. Marazuela, MA; Vazquez-Suñmiuna, E.; Custodio, E.; Palma, T.; Garcia-Gile, T.; Ayora, C. Mapeo 3D, hidrodinámica y modelado de la zona de mezcla agua dulce-salmuera en salares similares al Salar de Atacama (Chile). *J. Hydrol.* **2018**, *561*, 223–235. [[Referencia cruzada](#)]
60. Diaz, D.; Brasse, H.; Ticona, F. Distribución de conductividad bajo el volcán Lascar (Norte de Chile) y la Puna, inferida a partir de datos magnetotélúricos. *J. Volc. Res. geotérmica* **2012**, *217–218*, 21–29. [[Referencia cruzada](#)]
61. Afanasyev, A.; Blundy, J.; Melnik, O.; Sparks, S. Formación de lentes de salmuera magmática a través del flujo de fluido enfocado debajo de los volcanes. *Planeta Tierra. ciencia Letón* **2018**, *486*, 119–128. [[Referencia cruzada](#)]
62. Foustoukos, DI; Seyfield, WE Partición de elementos traza entre vapor, salmuera y halita en condiciones extremas de separación de fases. *Geochim. Cosmoquim. acta* **2007**, *71*, 2056–2071. [[Referencia cruzada](#)]
63. Toth, J. *Sistemas gravitacionales de flujo de agua subterránea: teoría, evaluación, utilización*; Cambridge University Press: Nueva York, NY, EE. UU., 2009; págs. 297.

64. Hofstra, AH; Todorov, TI; Mercer, CN; Adams, DT; Marsh, EE Evidencia de inclusión de derretimiento de silicato para el enriquecimiento pre-eruptivo extremo y el agotamiento posterior del litio en rocas volcánicas silíceas del oeste de los Estados Unidos: Implicaciones para el origen de las salmueras ricas en litio. *economía Geol.* **2013**, *105*, 1691–1701. [Referencia cruzada]
65. Benson, TR; Col, MA; Rytuba, JJ; Mahood, GA El enriquecimiento de litio en magmas de riolita intracontinentales conduce a depósitos de Li en cuencas de calderas. *Nat. común* **1997**, *8*, 1–9. [Referencia cruzada]
66. Schmitt, A. Cristalización y desgasificación saturada de gas en magmas dacíticos ricos en cristales y de gran volumen del Altiplano-Puna, norte de Chile. *J. Geophys. Res.* **2001**, *106*, 30561–30578. [Referencia cruzada]
67. Castor, SB; Henry, CD Arcilla rica en litio en McDermitt Caldera, Nevada, EE. UU.: Características geológicas, mineralógicas y geoquímicas y posible origen. *Minerales2020*, *10*, 68. [Referencia cruzada]



©2020 por los autores. Licenciatario MDPI, Basilea, Suiza. Este artículo es un artículo de acceso abierto distribuido bajo los términos y condiciones de la licencia Creative Commons Attribution (CC BY) (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).