

Depósitos de litio de la península ibérica: la geología como base de su exploración

Encarnación Roda Robles (1*), Romeu Vieira (2), Pedro Pablo Gil Crespo (1)

(1) Departamento de Geología. Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Campus de Bizkaia, Barrio Sarriena s/n, 48940, Leioa, Bizkaia (España)

(2) Instituto de Ciências da Terra, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 4169-007, Porto (Portugal)

* corresponding author: encar.roda@ehu.es

Abstract:

Lithium has become a strategic element due to its high demand in the renewable energy sector, thanks to its use for the manufacture of rechargeable Li-ion batteries. As a result, its price has increased exponentially in recent years, which in turn has driven the intensification of exploration campaigns in search of deposits of this metal. The highest mineral resources of lithium on a global scale are associated with brines, followed by pegmatitic deposits. In the western zone of the Iberian Peninsula important lithium concentrations appear. They are mainly associated with aplopegmatitic rocks that occur in groups of tabular bodies up to a few meters of thickness and a few hundred meters in length, with Li_2O concentrations of up to 1% in weight. These bodies, of Variscan age, are considered related to the fractionation of S-type peraluminous granites, poor in Ca and rich in P. Their exploration is developed mainly from cartographic and geochemical (stream sediments, soils and rock) techniques, as well as by studying certain mineralogical/textural features.

Resumen:

El litio se ha convertido en un elemento estratégico dada su alta demanda dentro del sector de las energías renovables, gracias a su uso para la fabricación de baterías recargables de ion-Li. Como consecuencia su precio se ha incrementado de forma exponencial en los últimos años, lo que a su vez ha impulsado la intensificación de campañas de exploración en busca de depósitos de este metal. Los mayores recursos de litio a escala mundial se asocian a salmueras, seguidas de los depósitos de tipo pegmatítico. En la zona oeste de la península ibérica aparecen importantes concentraciones de litio, principalmente asociadas a rocas aplopegmatíticas que se presentan en grupos de cuerpos tabulares de hasta varios metros de potencia y unos cientos de metros de longitud, con concentraciones de Li_2O de hasta el 1% en peso. Estos cuerpos, de edad varisca, se consideran asociados al fraccionamiento de granitos peraluminicos de tipo S, pobres en Ca y ricos en P. Su prospección se desarrolla principalmente a partir de técnicas cartográficas y geoquímicas (sedimentos de arroyo, suelos y roca), así como valiéndose de determinadas características mineralógicas y texturales.

Palabras Clave: Litio, Mercado, Mineralizaciones, Exploración, Península Ibérica. | **Key Words:** Lithium, Market, Mineralization, Exploration, Iberian Peninsula.

INTRODUCCIÓN

La conocida como “huella verde” está marcando en la actualidad los pasos a seguir en la industria. El aumento de las emisiones globales de carbono, junto con la polución de las ciudades más importantes del planeta, han propiciado una concienciación ecológica en la sociedad que en tiempos de la cumbre climática de Kyoto en 1992 parecía más preocupada por cuestiones políticas que medioambientales. La Conferencia de Naciones Unidas sobre el Cambio Climático de 2015 (COP21) tuvo lugar en París bajo un minucioso escrutinio debido al escándalo de Volkswagen y a los episodios de “niebla tóxica” (“smog events”) en China. Si bien EEUU ha sido el mayor foco de emisión de carbono desde que se firmó el acuerdo sobre las emisiones de dióxido de carbono en Kyoto, China, con su reciente crecimiento, se ha sumado al país americano

en el último periodo. En la cumbre de París de 2015 países de todo el mundo se han comprometido a reducir sus emisiones de carbono con objeto de mantener el aumento de temperatura media global por debajo de 2.7° . Según el informe de Goldman Sachs (2015), el modo de lograrlo es, más que la cuestión política del “calentamiento global”, apostar por la implementación de la Tecnología de Bajo Carbono. En la portada de este informe se puede leer: “Exploramos la economía baja en carbono, que ahora es una oportunidad de ingresos creciente de 600 mil millones anuales (\$). Entre 2015 y 2020, la energía solar fotovoltaica y la energía eólica en tierra agregarán más al suministro global de energía que la producción de petróleo de esquisto de EEUU entre 2010 y 2015. Para 2020, seis de cada diez bombillas serán LED, y nuestros analistas esperan que los fabricantes de automóviles vendan 25 millones de vehículos híbridos y eléctricos para 2025, 10 veces más que hoy. Estimamos

que estas tecnologías ahorrarán más de 5 Gt de emisiones de CO₂ por año para el año 2025 y podrían ayudar a que las emisiones globales no alcancen su nivel máximo antes de lo esperado alrededor de 2020, con efectos apreciables a nivel global”.

Dos de estas grandes piezas de la economía baja en carbono son los vehículos híbridos/eléctricos y el almacenamiento de energía. Presionados por la creciente concienciación medioambiental de la sociedad, los subsidios ecológicos por parte de los gobiernos, y los recientes escándalos de contaminación de automóviles, los mayores fabricantes de vehículos del mundo están cambiando su enfoque de mercado. Después de los problemas de niebla tóxica en China, país que constituye un mercado muy atractivo para los fabricantes de automóviles, su gobierno aspira a disponer de 5 millones de vehículos eléctricos en sus carreteras a finales de 2020 (Bloomberg, 2016). Por otro lado, algunas de las compañías automotrices más grandes, localizadas en Europa (p. ej. Mercedes, BMW, Renault, Volvo, Audi, VW) cuentan con más de 20 modelos híbridos o

completamente eléctricos que van a salir a la venta. Los fabricantes de baterías se concentran principalmente en China (134.5 GWh), Asia (excluyendo China) (45.5GWh), y EE. UU. (20.9GWh); pero Europa ya cuenta con una capacidad total de 19.6 GWh (Visual Capitalist, 2018). Las políticas de la UE y la Asociación EUROBAT conducirán a un crecimiento proyectado en la capacidad de fabricación de baterías en Europa que pasará de 19.6 GWh en 2018, a 93.5GWh en 2023 y a 207 GWh en una década (Visual Capitalist, 2018).

La industria se está preparando para la siguiente fase de demanda de baterías de iones de litio prevista en el mercado. El mercado de vehículos eléctricos, un segmento que se ubica en 1-2% de las ventas totales de vehículos en la actualidad, está creciendo y se espera que en 2022 alcance el 5% de las ventas mundiales de vehículos, el 10% en 2023 y antes de 2050 se cree que superará el número de vehículos con motor de combustión interna (Fig. 1) (Raconteur, 2018). Impulsadas por la "huella de energía cero", las restricciones de suministro, y el aumento de precios de

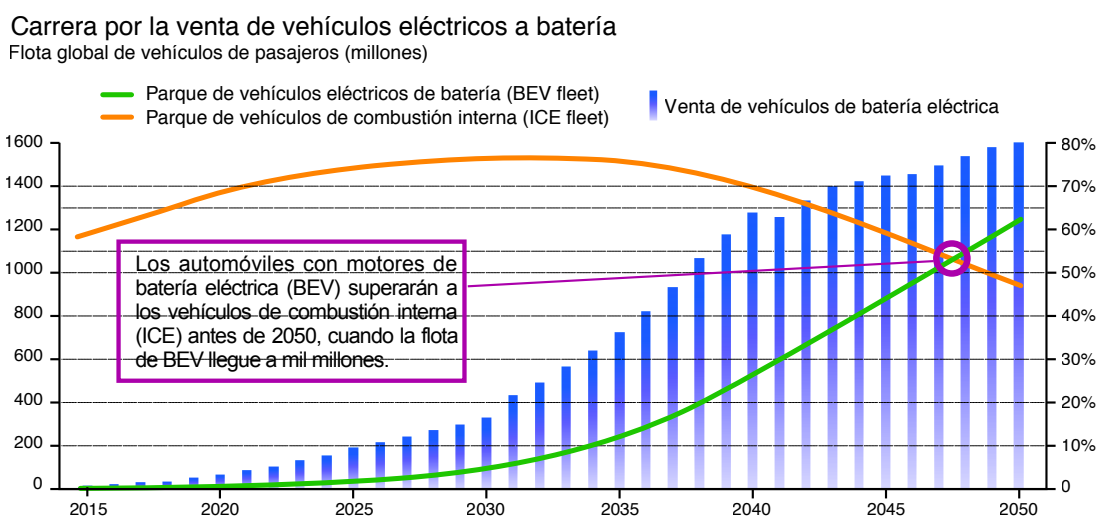


Fig 1. Evolución del número de vehículos de combustión y eléctricos y datos de venta de baterías para estos últimos (modificado de Raconteur, 2018).

las energías fósiles, se han desarrollado nuevas tecnologías, tanto para la fabricación de baterías de litio, como para la recuperación de litio a partir de depósitos minerales. Gracias a ello se puede llevar a cabo una extracción y producción de litio a un menor coste, principalmente a partir de los recursos “olvidados” de los depósitos de litio de “roca dura”. Hasta la década de 1990, los minerales espodumena y petalita eran las principales fuentes de litio. Sin embargo, el menor coste de explotación de los depósitos de salmueras de litio ha propiciado un aumento de la producción de litio procedente de estos depósitos. Actualmente, después de asegurar los mejores activos en sus propios países, las compañías de exploración de litio, principalmente con sede en Canadá y Australia, están estableciendo nuevos objetivos, y la península ibérica, localizada en el eje entre Europa y África, se ha convertido en un objetivo

destacado para explorar depósitos de litio en “roca dura”.

Usos del litio

El litio se utiliza desde hace muchos años en una variedad de productos industriales, principalmente en la industria cerámica, vidrio, producción de aluminio y lubricantes, entre otros. Este sigue siendo precisamente el caso de la península ibérica, donde la mayoría de los depósitos de litio se extraen y procesan para la industria cerámica, no solo para España y Portugal, sino también con grandes tasas de exportación de esta materia prima. En la actualidad, impulsadas por la “economía verde”, y con la creciente comercialización del ion-Li, las baterías son la principal fuente de demanda de este metal, constituyendo un 56% de su mercado (Fig. 2) (Statista, 2018).

Usos de Li (2018)

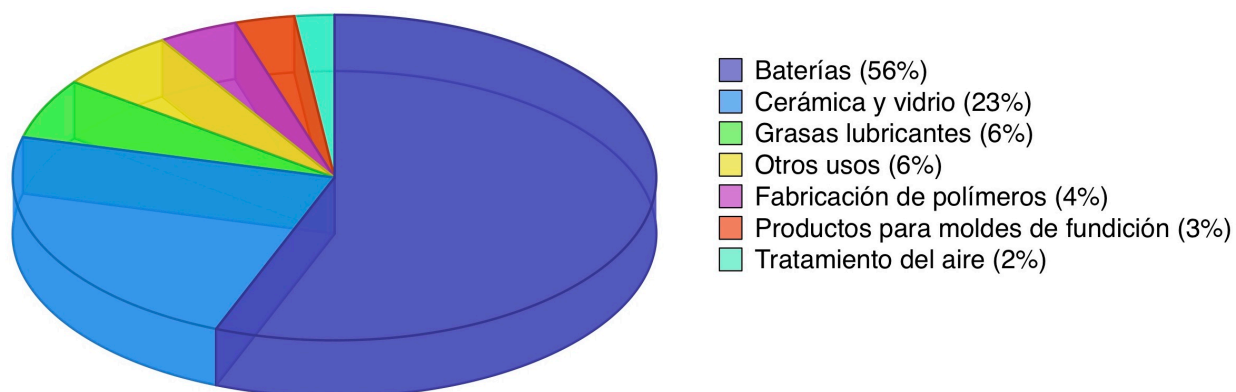


Fig 2. Distribución de los principales usos del litio. Datos de Statista (2018).

Según estimaciones del Deutsche Bank (2016), en el año 2025 el mercado de baterías de litio será más de 2 veces mayor que el mercado total de litio actual, con más del 70% destinado a vehículos eléctricos, bicicletas eléctricas, baterías tradicionales y almacenamiento de energía.

Producción de litio

El carbonato de litio (Li_2CO_3) y el hidróxido de litio (LiOH) son los dos productos principales que marcan los precios de los mercados. El carbonato de litio es el primer producto químico en la cadena de producción y por ello se vende por un valor menor que el hidróxido de litio. Puede ser utilizado como material de cátodo en

algunas baterías. El hidróxido de litio es normalmente un subproducto del carbonato de litio, creado por una reacción de metátesis con hidróxido de calcio. Puede usarse para producir material de cátodo de manera más eficiente y, de hecho, es necesario para algunos tipos de cátodos.

La mayor producción se encuentra en Australia, con 51.0kt, procedentes de las pegmatitas (principalmente espodumena) de la mina Greenbushes de Albermale y Tianqui, seguida por material extraído de las salmueras en los salares de Chile y Argentina, con 16.0kt y 6.2kt respectivamente (Fig. 3) (USGS, 2019).

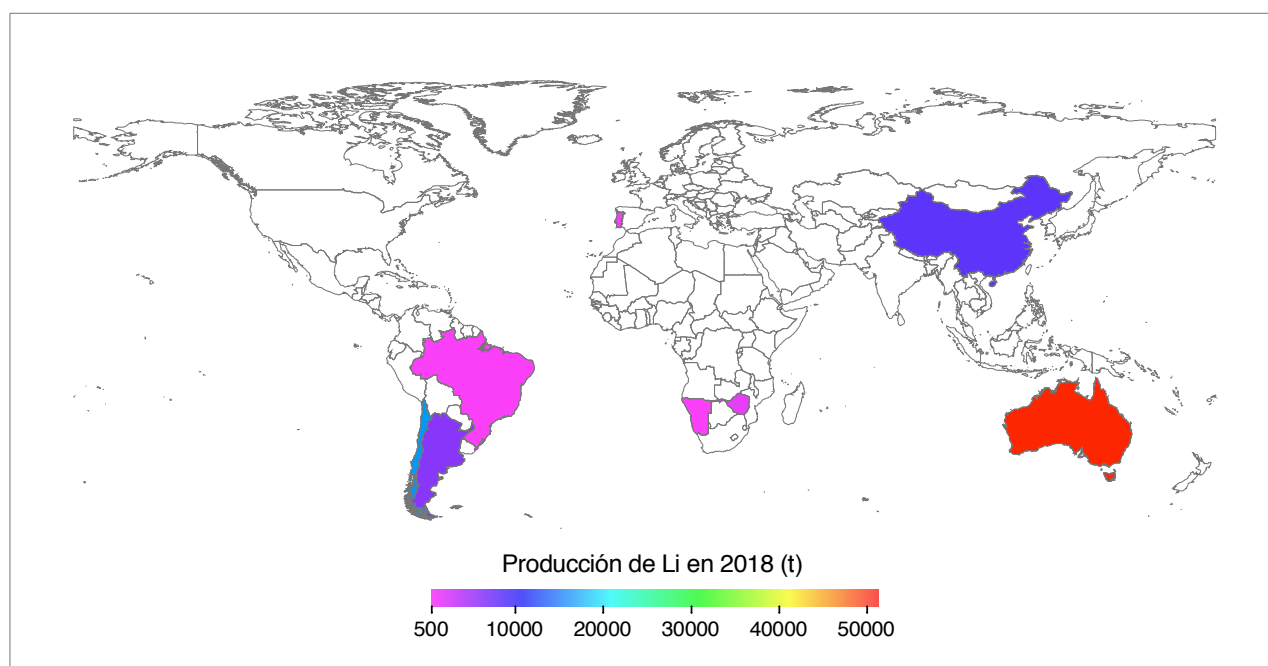


Fig 3. Producción de litio por países en el año 2018. Datos tomados de USGS (2019).

Coste y precios del litio

La industria del litio experimentó un aumento espectacular de los precios en 2016, seguido de un periodo con altibajos. Benchmark Minerals (2018) informó de que, en China, el mayor consumidor mundial de este metal, los precios del carbonato de litio de grado

de batería cayeron a 13.000 US\$/tonelada en agosto de 2016 desde un máximo de 24.750 US\$/tonelada en marzo de ese mismo año, con una meseta alrededor de 16.000 US\$/tonelada a finales de 2018, no muy lejos de las predicciones del Deutsche Bank (2016) reflejadas en la Fig. 4.

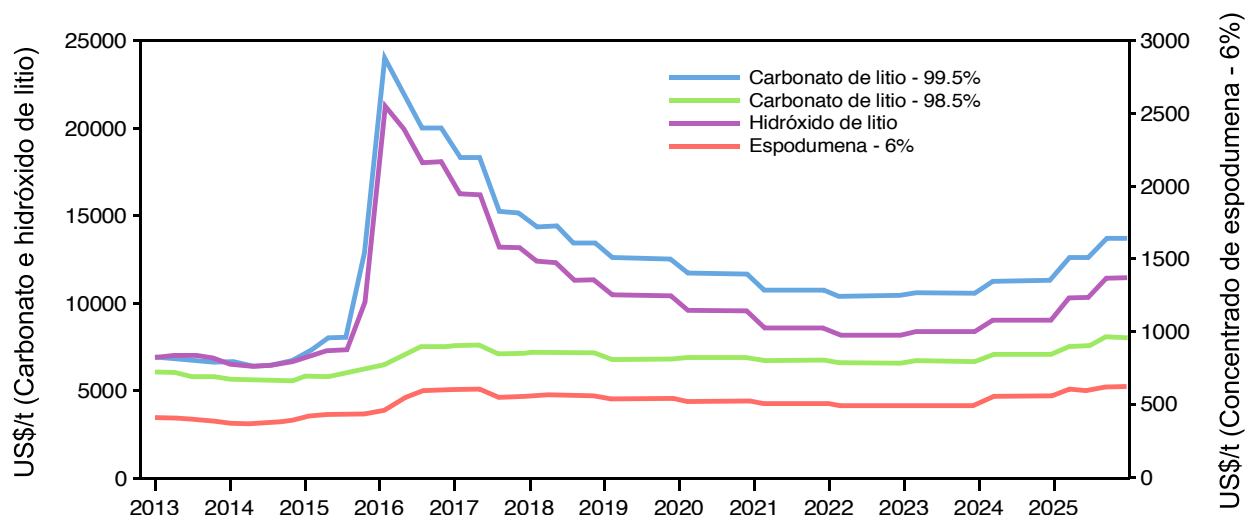


Fig 4. Previsión de la evolución de los precios del litio desde 2013 y del mercado, hasta 2025, del carbonato de litio (99.5% y 98.5%), del hidróxido de litio -en el eje de ordenadas izquierdo- y del concentrado de espodumena (6%) -en el eje de ordenadas derecho- (modificado de Deutsche Bank, 2016).

El coste de producción de carbonato de litio a partir de fuentes de Li de “roca dura” es de aproximadamente 6.000 US\$/t LCE (lithium carbonate equivalent) (4.000 – 10.000 US\$), siendo el precio de la materia prima (concentrados de espodumena 6% de 700US\$/t) el principal componente de coste. La producción de carbonato de litio a partir de salmueras cuesta alrededor de 4.000 US\$/t LCE (Roskill, 2019). Es precisamente el coste de la materia prima lo que hace que el coste de las fuentes de litio de “roca dura” sea menos competitivo que la producción de litio a partir de salmueras (Deutsche Bank, 2016), según se deduce de la Tabla 1.

Demanda global de litio

La demanda global de litio fue de 184kt LCE en 2015, alcanzando los 214kt LCE en 2017 (Azevedo *et al.*, 2018). El mercado de baterías, especialmente para vehículos eléctricos y almacenamiento de energía, está creciendo anualmente. En todo el mundo hay planes para aumentar las capacidades de fabricación de baterías de 220,5GWh actuales a 1.102GWh para 2028, lo que elevará la demanda a más de 500kt LCE en varios pronósticos de demanda para 2025 (por ejemplo, Deutsche Bank, 2016; Azevedo *et al.*, 2018) (Fig. 5).

Tabla1. Costes de producción del carbonato de litio a partir de espodumena. Datos de Deutsche Bank (2016).

	Unidades	Precio unitario	US\$/t LCE
Espodumena	8t	US\$ 460/t	3680
Carbonato de sodio	1.6t	US\$ 219/t	350
Acido sulfúrico	2.4t	US\$ 50/t	120
Otros			71
Materiales			4221
Electricidad	2400 KW/h	US\$ 0.09/KW/h	207
Carbón	3t	US\$ 24/t	72
Costes laborales			175
Otros			566
Otros costes			1020
Total costes			5241
Costes de transformación (excluyendo espodumena)			1561

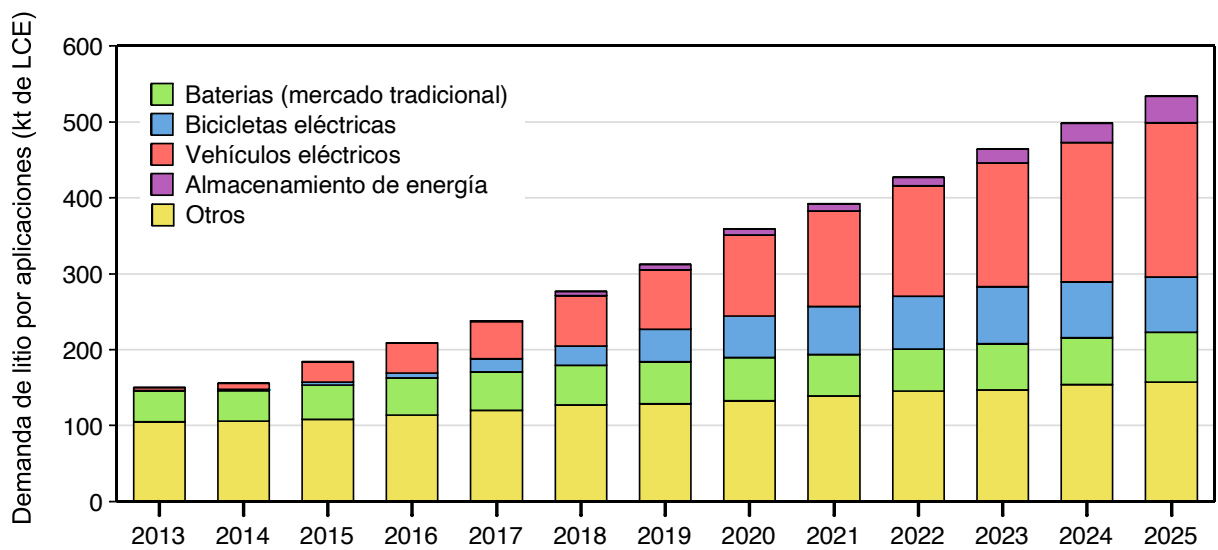


Fig 5. Datos de la evolución de la demanda de LCE desde el año 2013 hasta el año 2015 y previsión hasta 2025. Modificado de Deutsche Bank (2016).

Prospección de depósitos de litio

Según el USGS (2019), los recursos de litio han aumentado sustancialmente en todo el mundo debido a la prospección continua, y suman más de 53 millones de toneladas de contenido de este metal. En el año 2015, 31 empresas exploraban en busca de litio. En solo dos años,

ese número se ha incrementado hasta 136. La cantidad total invertida en la prospección de litio aumentó de 36.200.000 US\$ en 2015 a 156.500.000 US\$ en 2017. En 2018, la exploración de litio alcanzó un nuevo máximo de 247.100.000 US\$ (S&P Global Market Intelligence, 2019). En la figura 6 se detallan las inversiones realizadas por países.

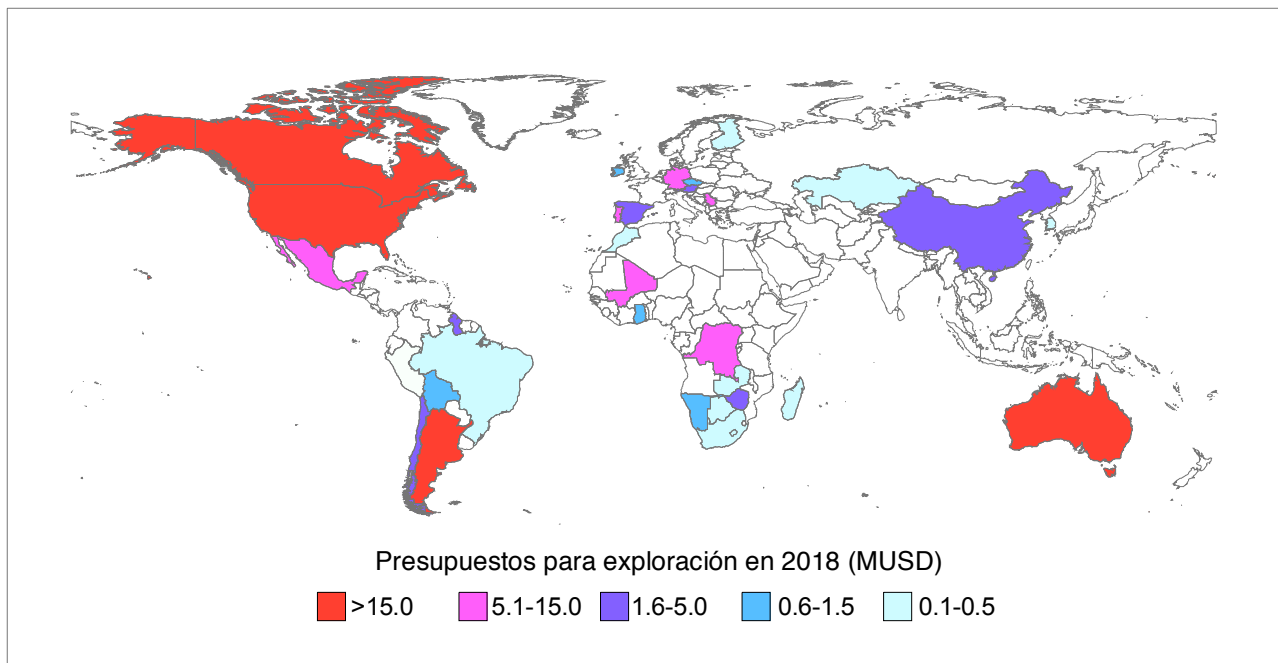


Fig 6. Inversiones efectuadas en la exploración de litio por países en el año 2018, en millones de dólares estadounidenses (MUSD). Datos tomados de S&P Global Market Intelligence (2019).

Los proyectos de exploración en la península ibérica, Alberta I y Valdeflores en España, y Sepeda, Mina do Barroso, y Mina de Alvarrões en Portugal, han definido y

reportado (de acuerdo con los códigos JORC y NI43-101) recursos de litio (incluidos los recursos inferidos) de 161Mt al 1% Li₂O.

DEPÓSITOS DE LITIO: TIPOLOGÍA

El litio es un elemento relativamente abundante en la naturaleza, con una concentración media de 16 ppm (en peso) en la corteza terrestre (Rudnick y Gao, 2003). Los depósitos de litio más importantes aparecen en forma de sales en salmueras y evaporitas asociadas, por lo general, a regiones continentales áridas. También son importantes las concentraciones de este elemento que se dan en rocas de tipo pegmatítico y, en menor medida, en depósitos hidrotermales de origen ígneo y en su roca encajante metasomatizada. Menos abundantes son los depósitos de arcillas ricas en litio, normalmente producto de la alteración hidrotermal de rocas volcánicas. A continuación se describen las características más significativas de los tipos de depósitos de litio más comunes.

Salmueras y evaporitas de Li

Las evaporitas se pueden definir como un sedimento mineral soluble en agua (i.e., sedimento químico) que resulta de la precipitación y cristalización a partir de salmueras por evaporación solar. Existen evaporitas de origen marino (a partir de aguas oceánicas) y evaporitas no marinas, de origen continental, asociadas a ambiente lacustre. En la actualidad pueden estar cubiertas (*buried deposits*) o aflorar (*brine deposits*). En el caso de los depósitos de litio, las evaporitas son de carácter continental. Este tipo de depósito de litio constituye el 75% de la producción mundial de este elemento en la actualidad, con una concentración de 200 a 4.000 mg/l de Li en estas salmueras (Gruber *et al.*, 2011; Kesler *et al.*, 2012). En la Fig. 7 se muestra la distribución de estos depósitos en el mundo. A continuación se describen sus características principales recogidas por Bradley *et al.* (2013) y Munk *et al.* (2016).

- Se desarrollan bajo un clima hiperárido a semiárido (precipitación \approx 30-320 mm/año y temperaturas medias anuales de hasta 23°C). No obstante, aunque un clima con una razón precipitación/evaporación baja es favorable para el desarrollo de salares ricos en Li, parece necesario un flujo de agua volumétricamente importante para generar salares económicamente explotables, por ejemplo, regiones con una estacionalidad muy marcada y preferiblemente con una zona de recarga (precipitación) y otra de concentración (evaporación).
- Se presentan en cuencas cerradas donde existen salmueras en acuíferos poco profundos. Estos acuíferos suelen estar compuestos de halita y a menudo yeso, además de ceniza volcánica, gravas y arenas aluviales y tobas.

- Llevan asociada actividad hidrotermal (en ocasiones de origen magmático) que permite lixiviar el litio de su roca fuente y concentrarlo en el depósito evaporítico.
- La subsidencia tectónica en la región es importante.
- Existe una fuente de litio, que puede ser magmática (rocas volcánicas ricas en sílice), evaporitas y salmueras pre-existentes, arcillas hidrotermales (hectorita), o los propios fluidos hidrotermales de origen magmático.
- Todos estos factores se mantienen durante un tiempo suficiente para que se formen salares de litio. El tiempo necesario para que el litio se lixivie, se transporte y se concentre en los salares no es aún bien conocido, pero los depósitos de este tipo más importantes que se conocen hasta el momento son jóvenes (Neógenos).

Pegmatitas

Las pegmatitas son rocas de carácter ígneo y de composición comúnmente granítica, comunes en cinturones orogénicos (Fig. 7). Sus características distintivas son principalmente texturales y, con frecuencia, también composicionales. Así, el término “pegmatítico” suele hacer referencia a un tamaño de grano grueso a gigante. Sin embargo, dentro de este tipo de rocas también es común la presencia de textura aplítica así como de cristales con hábitos de crecimiento fuertemente direccionales, tales como esqueléticos o gráficos. Su morfología externa es variable, incluyendo formas tabulares, lenticulares, bulbosas e irregulares, con tamaños que varían desde unos pocos milímetros a varios decímetros de potencia, y corridas de hasta varios kilómetros. Pueden ser cuerpos homogéneos o mostrar una marcada zonación interna, con el desarrollo de zonas más o menos concéntricas, que crecen a menudo alrededor de un núcleo de cuarzo masivo (Fig. 8). Se encuentran encajadas dentro de otras rocas ígneas o metamórficas.

El amplio espectro que presentan estas rocas en cuanto a su composición química y paragénesis ha propiciado la proliferación de clasificaciones. Entre todas ellas, la más utilizada en los últimos años es la de Černý y Ercit (2005), en la que se distinguen dos familias principales de acuerdo a criterios geológicos, geoquímicos y paragenéticos: la familia LCT, en la que se incluyen pegmatitas enriquecidas en Li, Cs y/o Ta, normalmente asociadas a granitos orogénicos; y la familia NYF, con enriquecimientos en Nb, Y y/o F, y relacionadas con granitos anorogénicos. En esta clasificación se distinguen además cinco clases según su mineralogía y profundidad de emplazamiento, dentro de las cuales hay varias subclases, tipos y subtipos (Tabla 2).

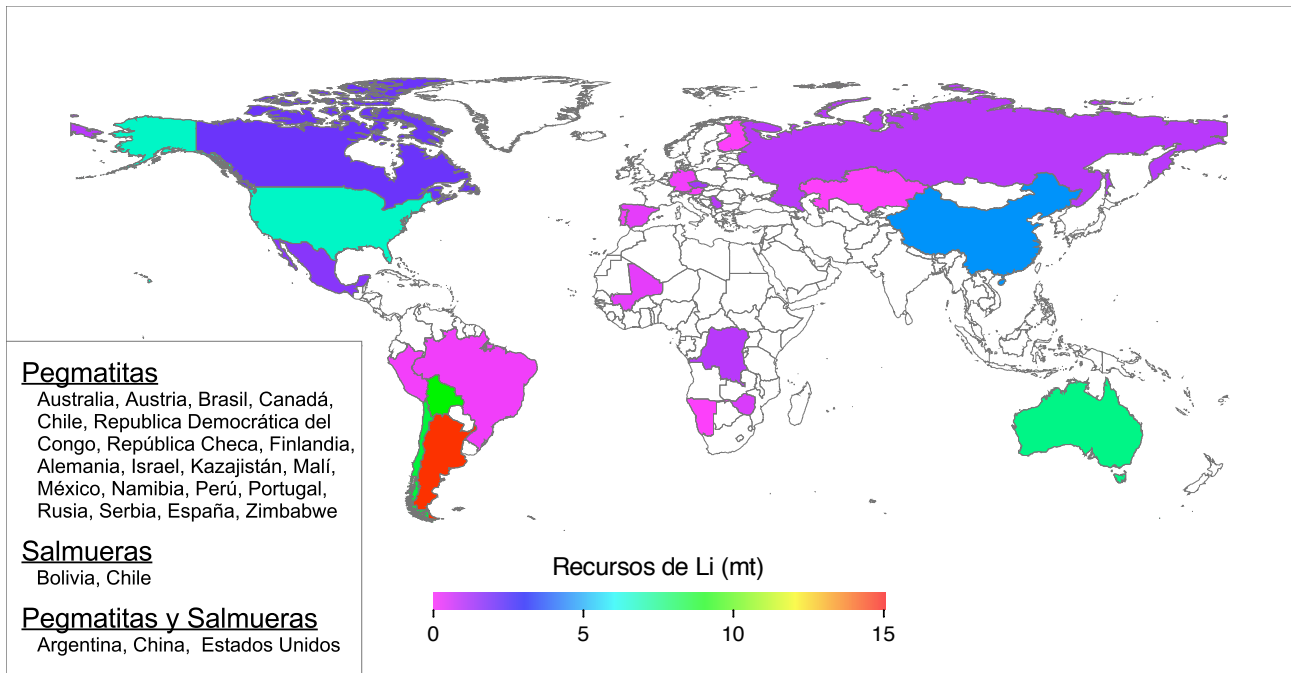


Fig 7. Distribución de las principales reservas de litio en el mundo, y listado de países según los tipos de depósito. Datos tomados de USGS (2019).

Las rocas pegmatíticas no suelen presentarse como cuerpos aislados, sino en grupos de varias unidades a varios centenares, que dan lugar a campos pegmatíticos. Estos en ocasiones pueden estar zonados, con un aumento del grado de enriquecimiento en elementos incompatibles y volátiles a medida que aumenta la distancia al plutón parental (Fig. 9).

En cuanto a la mineralogía de las pegmatitas graníticas, sus componentes principales son cuarzo, feldespatos

alcalinos y micas. Otros minerales comunes incluyen aluminosilicatos, berilosilicatos y borosilicatos, fosfatos de Fe-Mn y de Al-F y óxidos (Sn, Nb, Ta, U, Th y REE principalmente). Dado el grado de enriquecimiento extremo en elementos incompatibles (tales como Li, Rb, Cs, Sn, Nb, Ta, Be, B) que estas rocas pueden presentar, no es rara la presencia de minerales exclusivos de pegmatitas, algunos de ellos enriquecidos en litio, como petalita o espodumena (Tabla 3).

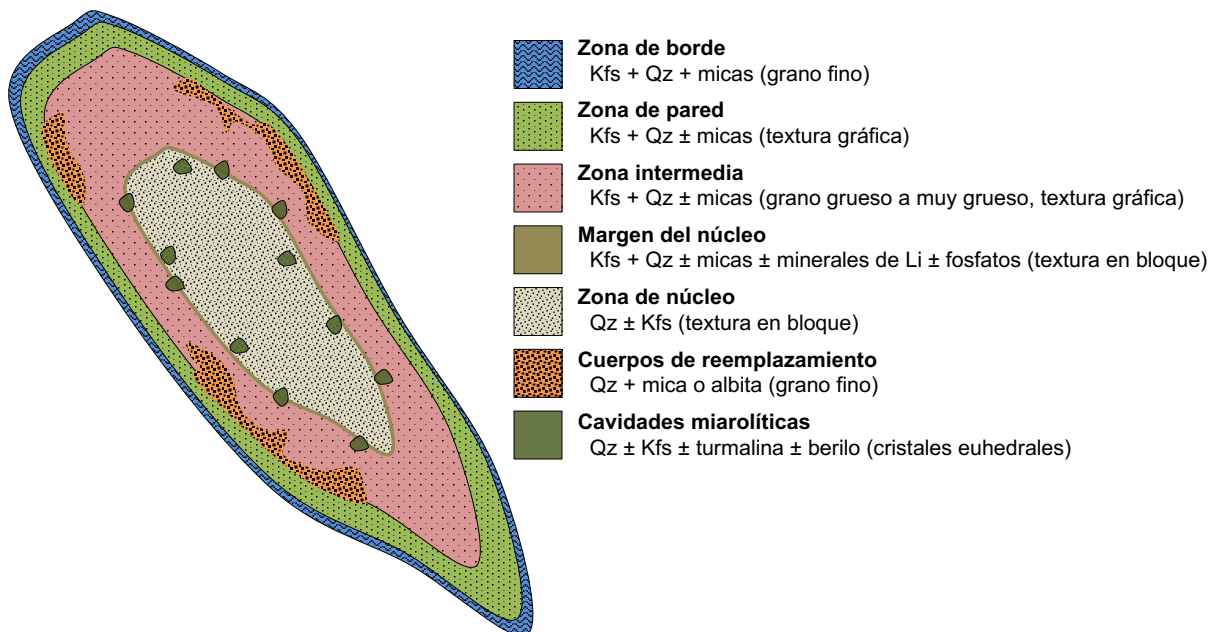


Fig 8. Esquema idealizado de la zonación interna que pueden presentar algunos cuerpos pegmatíticos. Escala: longitud aproximada entre 5cm y 20m. Abreviaturas: Kfs = feldespatos, Qz = cuarzo.

Tabla 2. Sistema de clases de la clasificación geológica, paragenética y geoquímica de las pegmatitas graníticas (Černý y Ercit, 2005).

Clase	Subclase*	Tipo	Subtipo
Abisal (AB)	AB-LREE		
	AB-HREE		
Moscovítica (MS)			
Moscovítica- elementos raros (MSREL)	MREL-REE		
	MREL-Li		
Elementos raros (REL)	REL-REE	allanita-monacita euxenita gadolinita berilo	berilo-columbita berilo-columbita-fosfatos espodumena petalita lepidolita elbaita ambligonita
	REL-Li	complejas	
		albita-espodumena albita	
Miarolíticas (MI)	MI-REE	topacio-berilo gadolinita-fergusonita	
	MI-Li	berilo-topacio MI-espodumena MI-petalita MI-lepidolita	

* las categorías -REE corresponden a la familia de pegmatitas NYF, y las -Li corresponden a la familia LCT (ver texto).

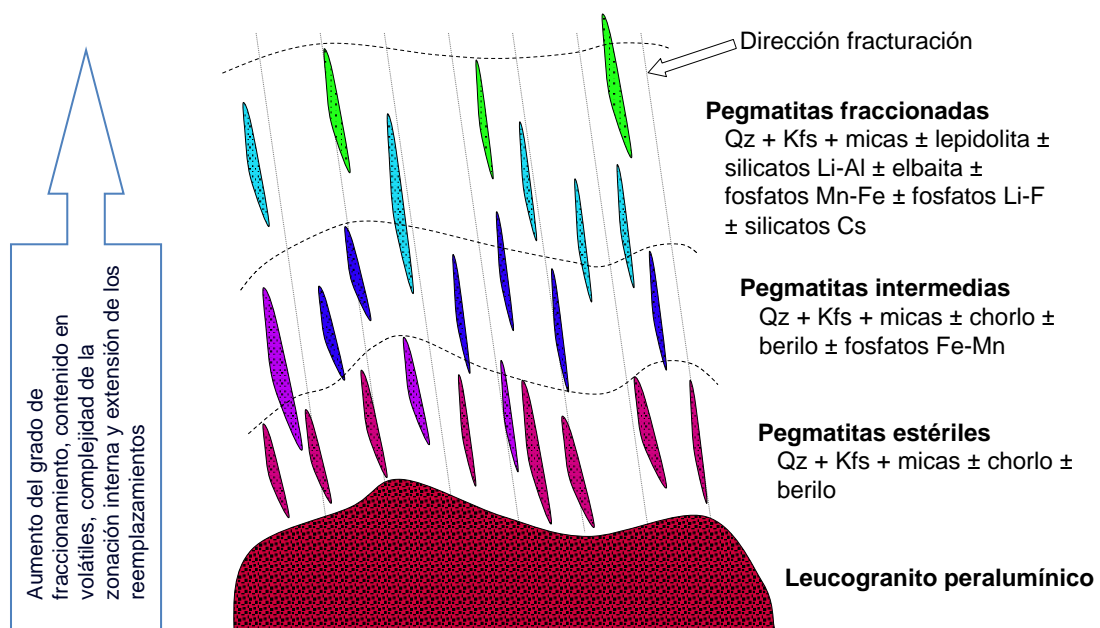


Fig 9. Esquema idealizado de la zonación regional que puede presentarse en algunos campos pegmatíticos. Abreviaturas: Kfs = feldespatos, Qz = cuarzo.

Tabla 3. Mineralogía asociada con algunos de los principales tipos de pegmatitas graníticas.

PEGMATITAS MOSCOVÍTICAS Y ABISALES		
<i>Principales</i>	<i>Secundarios y accesorios</i>	<i>Interés económico</i>
Plagioclasa (oligoclasa-albita)	Granate	Feldespato
Microclina	Apatito	Cuarzo
Cuarzo	Berilo	Moscovita
Moscovita	Xenotima	Berilo
Biotita	Zircón	Uraninita
Chorlo	Monacita	
	Uraninita	

PEGMATITAS DE ELEMENTOS RAROS (Familia LCT)		
<i>Principales</i>	<i>Secundarios y accesorios</i>	<i>Interés económico</i>
Albita	Moscovita	Espodumena
Cuarzo	Casiterita	Óxidos Nb-Ta
Microclina	Elbaita	Pollucita
Espodumena	Berilo	Berilo
Lepidolita	Ambligonita-Montebrasita	Lepidolita
	Petalita	Ambligonita-Montebrasita
	Trifilita-Litiofilita	Casiterita
	Óxidos Nb-Ta	Petalita
	Pollucita	

PEGMATITAS MIAROLÍTICAS (Familia LCT)		
<i>Principales</i>	<i>Secundarios y accesorios</i>	<i>Interés económico</i>
Cuarzo (variedades cristal de roca y cuarzo ahumado)	Moscovita	Cuarzo
Albita	Ambligonita-Montebrasita	Feldespatos
Microclina	Lepidolita	Topacio
Topacio	Espodumena	Lepidolita
Berilo	Petalita	Espodumena
		Petalita

En cuanto al origen de los fundidos pegmatíticos, desde hace décadas existen dos hipótesis principales, que no son necesariamente excluyentes. La teoría magmatogénica, según la cual los magmas pegmatíticos son producto de la cristalización fraccionada de magmas graníticos (Cameron *et al.*, 1949; Jahns, 1953; Jahns y Burnham, 1969; Černý, 1991; London, 2008; Roda-Robles *et al.*, 2018) ha sido la más aceptada durante el último medio siglo. Sin embargo, el modelo anatético que propone para los fundidos pegmatíticos un origen directo por fusión parcial (anatexia) de materiales principalmente metapelíticos, está ganando adeptos en los últimos años (Müller *et al.*, 2017; Novak *et al.*, 2013; Roda-Robles, 1993; Shaw *et al.*, 2016; Shmakina, 1983; Simmons *et al.*, 2016; Simmons y Webber, 2008; Stewart, 1978). Según estos modelos, los altos grados de enriquecimiento en elementos incompatibles que presentan con frecuencia las rocas pegmatíticas se

alcanzarían gracias a la acción de elementos fundentes (H₂O, F, B, Li y P principalmente) que favorecerían el fraccionamiento durante la cristalización del fundido original. La acción de estos fundentes es fundamental ya que:

- Hacen descender la temperatura de cristalización.
- Disminuyen la velocidad de nucleación.
- Disminuyen el grado de polimerización del fundido y la viscosidad.
- Aumentan la difusión y la solubilidad del agua en el fundido.

Al disminuir la temperatura del solidus, el fundido fuertemente subenfriado comenzaría a cristalizar a una temperatura menor, lo que propiciaría una cristalización rápida, que, según algunos cálculos termodinámicos, variaría desde unas pocas semanas para los cuerpos más

pequeños, hasta unos cientos de años para los más grandes (Webber *et al.*, 2005; Webber y Simmons, 2007). Esta cristalización estaría lejos del equilibrio, con la aparición de un menor número de cristales en la roca, que podrían alcanzar, por lo tanto, un mayor tamaño. Las texturas fuertemente direccionales observadas con frecuencia en estas rocas (cristales “en peine”, esqueléticos, bandeados, gráficos, etc.) también son atribuidas al fuerte subenfriamiento sufrido por los fundidos pegmatíticos debido al efecto de elementos fundentes (London, 2008).

Depósitos hidrotermales y roca encajante metasomatizada

Aunque menos frecuentes que las pegmatitas, algunas mineralizaciones de litio se encuentran en depósitos hidrotermales asociados a magmatismo granítico, tanto en cuerpos de greisenificación, generalmente en las zonas marginales de la intrusión, como en diques de cuarzo peribatóliticos. Su mineralogía es variada. En el primer caso, el litio se concentra principalmente en las micas (lepidolita, y en menor medida, zinnwaldita), mientras que en el caso de los diques de cuarzo, el litio aparece generalmente como constituyente de fosfatos de la serie amblygonita-montebrazita. El origen de estas mineralizaciones se atribuye a la actividad de fluidos hidrotermales de origen magmático, que se exsolvían del fundido al disminuir la temperatura de este, pudiendo llevarse algunos elementos fundentes y/o incompatibles, entre los que además del litio se pueden incluir el boro, flúor, fósforo, estaño, niobio y/o tántalo.

En ocasiones, principalmente si los materiales encajantes del granito o de los diques hidrotermales son de carácter metapelítico, estos pueden presentar un fuerte grado de metasomatismo, con un enriquecimiento notable en litio, flúor y/o boro.

DEPÓSITOS DE LITIO DE LA PENÍNSULA IBÉRICA

Tanto España como Portugal cuentan con importantes reservas de litio (Tabla 4, Fig. 10). Si bien en el país vecino en la actualidad existen varios proyectos mineros en explotación o en fase avanzada de exploración para la extracción del litio (p. ej. Sepeda, Almendra y Gonçalo), en España no existe actualmente ninguna mina en activo para la explotación de este metal. Las mineralizaciones de litio se localizan mayoritariamente en el oeste peninsular, y más concretamente en la Zona Centroibérica (ZCI) y en menor medida en la Zona de Galicia-Trás-os-Montes (ZGTOM), donde las principales concentraciones de este elemento se asocian a campos pegmatíticos, constituidos por decenas a centenas de diques aplopegmatíticos (Fig. 10), algunos de ellos con contenidos superiores al 1% en peso de Li₂O (Roda-Robles *et al.*, 2016, 2018). Otras mineralizaciones de litio menos abundantes aparecen en pegmatitas de berilo-fosfatos, en cúpulas leucograníticas muy diferenciadas, en venas hidrotermales y en su roca encajante metasomatizada (Fig. 10) (Pesquera *et al.*, 1999; Roda-Robles *et al.*, 2016, 2018).

Tabla 4. Mineralizaciones de litio de la península ibérica. Números según el mapa de la Fig. 10 (modificado de Roda-Robles *et al.*, 2016 y 2018).

	LOCALIDAD	TIPO DE MINERALIZACIÓN (roca encajante)	ASOCIACIÓN MINERAL*	MINERALES-Li**
1	Fregeneda-Almendra (Salamanca, España- Guarda, Portugal) Roda <i>et al.</i> (1999); Vieira <i>et al.</i> (2011)	Numerosas aplopegmatitas, algunas ricas en Li (micasquistos)	Qz, Kfs, Li-Ms, Spd, Ptl, Cst, Mtb	Espodumena Petalita Moscovita-Li Montebrazita
2	Barroso-Alvão (Vila Real, Portugal) Lima (2000); Martins <i>et al.</i> (2012)	Numerosas aplopegmatitas, algunas ricas en Li (micasquistos)	Qz, Kfs, Ms, Spd, Ptl, Cst, óxidos de Nb-Ta	Espodumena Petalita Lepidolita Montebrazita
3	Tres Arroyos (Badajoz, España) Garate-Olave <i>et al.</i> (2014); Garate-Olave (2018)	Aplopegmatitas, algunas ricas en Li (metasedimentos)	Qz, Kfs, Ms, Li-Ms, Mtb, Tpz, Cst, óxidos de Nb-Ta	Moscovita-Li Montebrazita
4	Gonçalo (Belmonte-Guarda, Portugal) Neiva y Ramos (2010)	Aplopegmatitas ricas en Li (granitos)	Qz, Kfs, Ms, Li-Ms, Amb, Ptl, Tpz, Tur, Cst, óxidos de Nb-Ta +Zwd en la roca de caja	Moscovita-Li Amblygonita Zinnwaldita
5	Segura (Portugal) Antunes <i>et al.</i> (2013)	Aplopegmatitas ricas en Li (micasquistos)	Qz, Kfs, Lpd, Mtb, Tpz, Cst, óxidos de Nb-Ta	Lepidolita Montebrazita
6	Lalin-Forcarei (Galicia, España) Fuertes-Fuente y Martín-Izard (1998)	Aplopegmatitas, algunas ricas en Li (metasedimentos)	Kfs, Qz, Spd, Ms, Mtb, Cst, óxidos de Nb-Ta	Espodumena Montebrazita
7	Queiriga (Alto Vouga, Portugal)	Pegmatitas perigraníticas (esquistos con andalucita)	Qz, Kfs, Ptl, Lpd, Spd, Tpz, Brl, Cst, óxidos	Petalita Lepidolita Espodumena

	Dias <i>et al.</i> (2013)		de Nb-Ta	
8	Seixoso-Vieiros (Vila Real, Portugal) Lima <i>et al.</i> (2009)	Aplopegmatitas + cúpula leucogranítica (metasedimentos)	Qz, Kfs, Ptl, Mtb, Spd	Petalita Montebrasita Espodumena
9	Cabeço dos Poupos (Sabugal, Portugal) Neiva <i>et al.</i> (2011)	Aplopegmatitas ricas en Li (granitos)	Qz, Kfs, Ms, Li-Ms, Zwd, Tur, Cst, óxidos de Nb-Ta, Ap, Trp	Moscovita-Li Zinnwaldita
10	Las Navas (Cáceres, España) Gallego Garrido (1992)	Aplopegmatitas ricas en Li (metasedimentos)	Qz, Kfs, Ms, Li-Ms, Mtb, Tpz, Spd, Cst, óxidos de Nb-Ta	Moscovita-Li Montebrasita Espodumena
11	Serra de Arga (Viana do Castelo, Portugal) Leal Gomes (1994)	Aplopegmatitas ricas en Li (metasedimentos)	Qz, Kfs, Ms, Ptl, Lpd, Spd, Cst, óxidos de Nb-Ta	Petalita Lepidolita Espodumena Montebrasita
12	Belvís de Monroy (Cáceres, España) Merino <i>et al.</i> (2013)	Aplopegmatitas ricas en Li (micasquistos)	Qz, Kfs, Lpd, Mtb, Tpz	Lepidolita Montebrasita
13	Valderodrigo (Salamanca, España) Junta de Castilla y León (1986)	Aplopegmatita rica en Li (micasquistos)	Qz, Kfs, Lpd, Tpz, fosfatos de Fe-Mn	Lepidolita Litiofilita
14	La Canalita (Salamanca, España) Llorens (2011)	Aplopegmatitas, algunas ricas en Li (metasedimentos)	Qz, Kfs, Ms, Li-Ms, Amb, Tpz, Cst, óxidos de Nb-Ta	Lepidolita Ambignonita
15	Puentemocha (Salamanca, España) Roda-Robles <i>et al.</i> (2012a)	Pegmatitas de berilo-fosfatos (granitos)	Qz, Ms, Kfs, Bt, Brl, fosfatos de Fe-Mn, sulfuros	Ferrisicklerita
16	Nossa Senhora da Assunção (Alto Vouga, Portugal) Dias <i>et al.</i> (2013)	Pegmatitas de berilo-fosfatos (granitos)	Qz, Kfs, Ms, Brl, Bt, fosfatos de Fe-Mn, fosfatos de Al, óxidos de Nb-Ta, sulfuros	Trifilita
17	Pedra da Moura (Ponte da Barca, Portugal) Leal Gomes <i>et al.</i> (2009)	Pegmatitas de berilo-fosfatos (granitos)	Qz, Ms, Kfs, Brl, fosfatos de Fe-Mn, sulfuros	Trifilita
18	Cañada (Salamanca, España) Roda <i>et al.</i> (2004)	Pegmatitas de berilo-fosfatos (gabros y granitos)	Qz, Ms, Kfs, Tur, Bt, Grt, Brl, fosfatos de Fe-Mn, óxidos de Nb-Ta, sulfuros	Trifilita Ferrisicklerita
19	Mangualde (Viseu, Portugal) Carvalho y Farinha (2004)	Pegmatitas de berilo-fosfatos (granitos)	Qz, Kfs, Ms, Brl, Bt, Grt, Tur, fosfatos de Fe-Mn, óxidos de Nb-Ta, sulfuros	Trifilita Ferrisicklerita
20	Seixeira-Fonte da Cal (Guarda, Portugal) Roda-Robles <i>et al.</i> (2008)	Pegmatitas de berilo-fosfatos (granitos)	Qz, Kfs, Ms, Brl, fosfatos de Fe-Mn	Ferrisicklerita
21	Pinilla de Feroselle (Zamora, España) Roda-Robles <i>et al.</i> (2012b)	Cúpula pegmatítica sobre granito (granitos y corneanas)	Qz, Ms, Kfs, Tur, Lpd, Bt, Zwd, fosfatos de Fe-Mn	Lepidolita Ferrisicklerita Elbaita Zinnwaldita
22	Argemela (Guarda, Portugal) Charoy y Noronha (1996)	Microgranito + Diques de cuarzo+albita con montebrasita	Qz, Kfs, Ms, Lpd, Mtb, Cst, óxidos de Nb-Ta	Lepidolita Ambignonita
23	Castillejo de Dos Casas (Salamanca, España) Martín-Izard <i>et al.</i> (1992); Roda-Robles <i>et al.</i> (2013)	Stockscheider sobre cúpula leucogranítica (granito y metasedimentos)	Qz, Kfs, Li-Ms, Ptl, Cst, Mtb, Tpz, fosfatos de Fe-Mn	Moscovita-Li Petalita Montebrasita Litiofilita
24	Golpejas (Salamanca, España) Martín-Izard <i>et al.</i> (1992)	Cúpula leucogranítica + Diques de cuarzo con montebrasita (granito y metasedimentos)	Qz, Kfs, Mtb, Cst, óxidos de Nb-Ta, Tpz	Montebrasita
25	Valdeflores (Cáceres, España) Pesquera <i>et al.</i> (1999)	Diques de cuarzo con montebrasita (micasquistos)	Qz, Mtb, Cst + Zwd, Lpd, Li-Ms en la roca de caja	Montebrasita Zinnwaldita Lepidolita
26	Massueime (Guarda, Portugal)	Diques de cuarzo con montebrasita	Qz, Mtb, Cst, sulfuros	Montebrasita

	Carvalho y Farinha (2004); Roda-Robles <i>et al.</i> (2012c)			
27	Barquilla (Salamanca, España) Martín-Izard <i>et al.</i> (1992)	Diques de cuarzo con montebrasita (metasedimentos)	Qz, Kfs, Mtb, Cst, óxidos de Nb-Ta, sulfuros	Montebrasita
28	El Trasquilón (Cáceres, España) Gallego Garrido (1992)	Diques de cuarzo con montebrasita (granitos)	Qz, Kfs, Mtb, Cst, óxidos de Nb-Ta, sulfuros	Montebrasita

*Abreviaturas: *Amb*-amblygonita; *Ap*-apatito; *Brl*-berilo; *Bt*-biotita; *Cst*-casiterita; *Grt*-granate; *Kfs*-feldespato; *Li*-*Ms*-moscovita de Li; *Lpd*-lepidolita; *Ms*-moscovita; *Mtb*-montebrasita; *Ptl*-petalita; *Qz*-cuarzo; *Spd*-espodumena; *Trp*-topacio; *Trp*-triplita; *Tur*-turmalina; *Zwd*-zinnwaldita. ** en negrita las fases más abundantes.

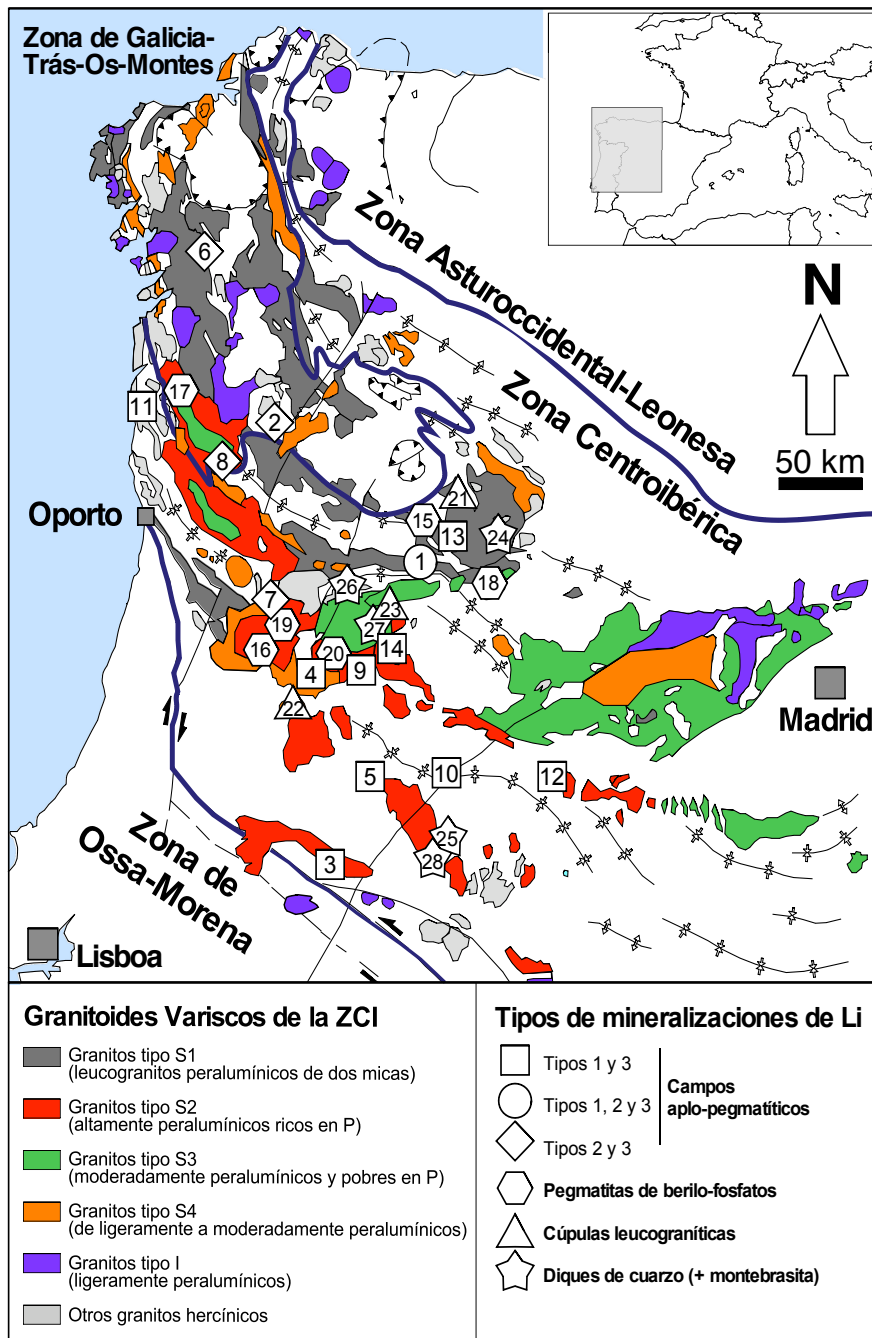


Fig 10. Distribución de los distintos tipos de mineralizaciones de litio de la península ibérica (modificado de Roda-Robles *et al.*, 2016 y 2018). Tipo 1: aplopegmatitas con lepidolita, Tipo 2: aplopegmatitas con espodumena y/o petalita, Tipo 3: aplopegmatitas simples. Números de las mineralizaciones según Tabla 4.

La ZCI junto con la ZGTOM representan el sector más occidental del cinturón Varisco europeo, formado en el paleozoico superior durante la colisión de Gondwana y Laurentia (Martínez-Catalán *et al.*, 1996). La ZCI es la región más interna del Macizo Ibérico. En su sector meridional está principalmente formada por rocas metasedimentarias que constituyen una potente serie (hasta 11.000 m) de pizarras y areniscas, con algún nivel volcanoclástico intercalado, de edad Neoproterozoico a Cámbrico inferior, y que es conocida como Complejo Esquistos Grauváquico (CEG). En la zona septentrional los materiales metasedimentarios son coetáneos pero menos potentes (≈ 8.000 m) que los del sur, apareciendo intruidos por potentes formaciones de ortogneises glandulares cámbrico-ordovícicos. Tanto la ZCI como ZGTOM muestran abundantes intrusiones graníticas variscas, relacionadas por una parte con la creciente madurez térmica de la corteza engrosada durante la orogénesis varisca y, por otra, con la transición de un régimen tectónico compresivo a otro transtensional/transpresivo. La suma de estos factores derivó en una fusión cortical importante (p. ej., Bea *et al.*, 1999; Dias *et al.*, 2002) que daría lugar a un magmatismo granítico tardío a post-cinemático respecto a la fase de deformación regional D3 principalmente. Según su edad, estos granitos se clasifican como sin-D3 (320-310 Ma), tardi-D3 (310-306 Ma) y post-D3 (305-290 Ma) (e.g., Dias *et al.*, 1998). Según la clasificación químico-mineralógica de Villaseca (2011) y Roda-Robles *et al.* (2018), las rocas graníticas de la ZCI se pueden clasificar en cinco grandes series (Fig. 10): (1) leucogranitos peraluminicos de dos micas (S1); (2) granitos ricos en P, muy peraluminicos (S2); (3) granitos pobres en P, moderadamente peraluminicos (S3); (4) granitos moderadamente a ligeramente peraluminicos (S4); y (5) granitos de tipo I ligeramente peraluminicos (I). Con frecuencia, granitos de distintas series afloran en un mismo sector, dificultando el establecimiento de sus relaciones petrogenéticas con las mineralizaciones de Li.

A continuación se describen las principales características de los distintos tipos de mineralizaciones de litio de la península ibérica (Tabla 4). Para más información, ver Roda-Robles *et al.* (2016) y Roda-Robles *et al.* (2018).

Campos aplopegmatíticos

Es el tipo más común de mineralización de litio de la región. En estos campos, varias decenas a centenas de diques aparecen en grupos dando lugar a campos aplopegmatíticos. Estos diques pueden aparecer encajados tanto en rocas metasedimentarias como graníticas (Fig. 11a), presentando potencias muy variables, desde unos pocos centímetros hasta unos 30 m, y longitudes desde varios metros hasta aproximadamente 2 km (Fig. 11b). Su buzamiento varía desde cuerpos subverticales (p. ej. Fregeneda-Almendra, Barroso-Alvão), hasta sills subhorizontales. (p. ej. Gonçalo, Tres Arroyos). Dentro de los campos pegmatíticos, el grado de enriquecimiento en litio, flúor y otros elementos incompatibles no es el mismo para todos los cuerpos, mostrando en ocasiones una distribución zonal a partir del granito parental, con un aumento gradual en el contenido en elementos incompatibles a medida que aumenta la distancia al plutón. Si bien estos diques no suelen mostrar zonación interna, es muy común el desarrollo de unidades bandeadas, generalmente paralelas a los contactos con la roca de caja (Fig. 11c). También es frecuente la presencia de cristales de feldespato “en peine”, perpendiculares a los contactos con la roca encajante (Fig. 11d). Su mineralogía es simple, siendo albita, cuarzo y feldespato potásico sus minerales mayoritarios, y moscovita una fase minoritaria. En los diques más ricos en Li y F, la mica de Li (lepidolita y/o moscovita litinífera) puede llegar a ser muy abundante (hasta $\approx 35\%$ en volumen), mientras que en los diques ricos en Li, pero con menores contenidos en F, tanto la espodumena como la petalita pueden llegar a ser muy abundantes (hasta $\approx 50\%$ en volumen). Miembros de la serie ambligonita-montebrazita, fosfatos de Fe-Mn, casiterita y óxidos de Nb-Ta son los accesorios más comunes de estos diques.

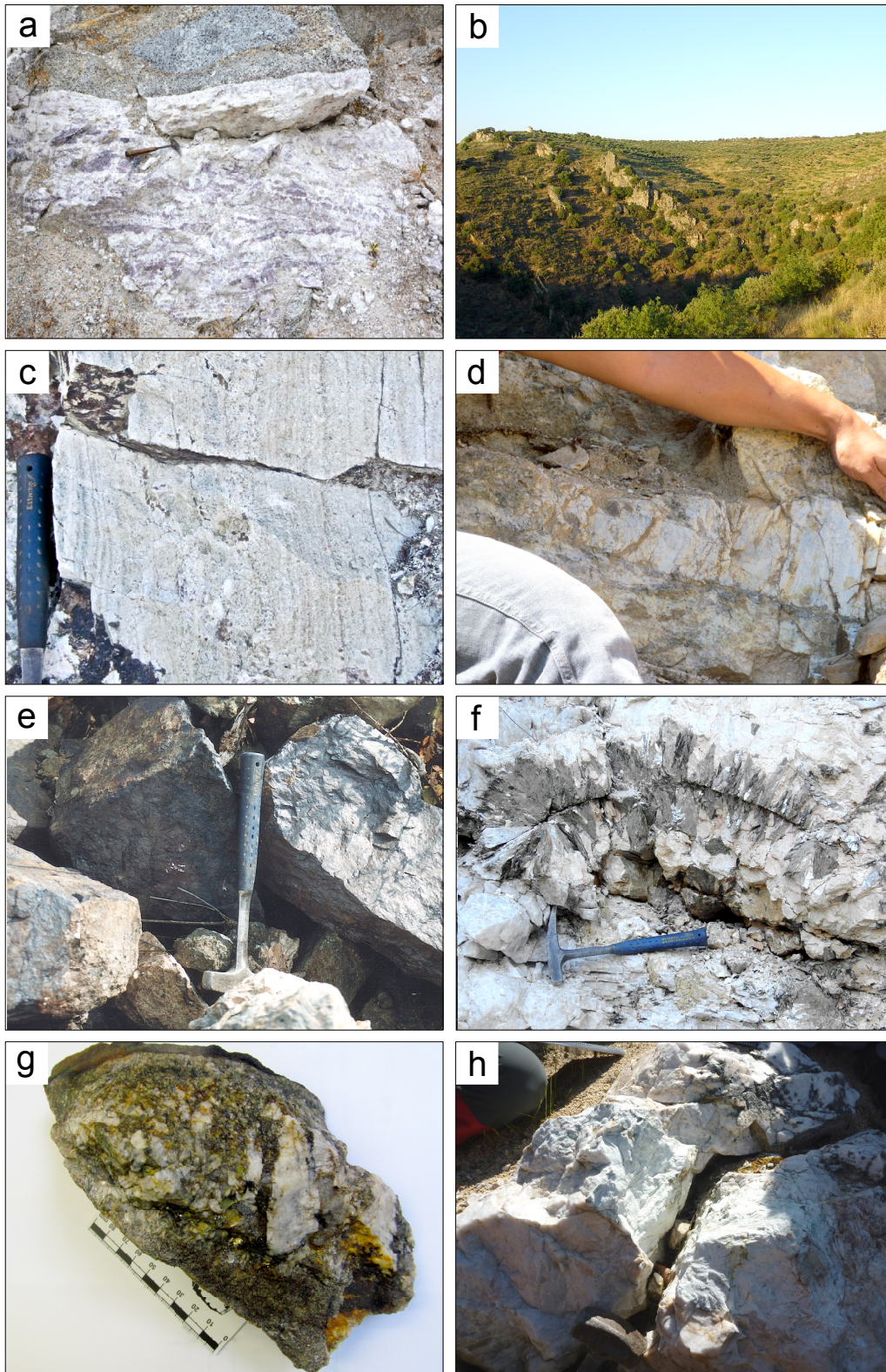


Fig 11. a) Sill aplopegmatítico encajado en un granito de dos micas metasomatizado (Gonçalo, Portugal) (para referencia de la escala, ver martillo); b) diques tabulares, subverticales de aplopegmatitas con petalita (campo Fregeneda-Almendra) (para referencia de la escala, obsérvese el edificio blanco de la zona superior izquierda); c) bandeado rítmico en un dique aplopegmatítico subvertical del campo de Barroso-Alvão; d) cristal de microclina con hábito “en peine”, creciendo perpendicular al contacto con los esquistos encajantes (Mina Alberto I, Fregeneda-Almendra); e) masas subredondeadas de fosfatos de Fe-Mn±Li de la mina Julita (Salamanca); f) cristales de moscovita radiales de grano muy grueso en feldespato potásico “en bloque”, en el margen del núcleo de cuarzo masivo -esquina inferior izquierda- (pegmatita Senhora da Assunção); g) muestra de la zona apical del “stockscheider” (cúpula leucogranítica) de Castillejo de Dos Casas (Salamanca), donde se observa el contacto con el esquisto encajante y el crecimiento de cristales de microclina “en peine”; h) dique de cuarzo con una masa subredondeada, de tamaño centimétrico y de aspecto lechoso, de montebrasita (Golpejas, Salamanca).

Pegmatitas de berilo-fosfatos

En la región de estudio estos cuerpos no suelen formar parte de campos pegmatíticos, sino que generalmente se presentan en pequeños grupos de dos a menos de una decena de cuerpos. En estas pegmatitas, el Li está contenido en fosfatos de Fe-Mn, principalmente de la serie trifilita-litiofilita (p. ej. Cañada, Pedra da Moura, Senhora da Assunção). Estos se presentan normalmente en masas subredondeadas de hasta 1,5 m de diámetro (Fig. 11e). Los principales minerales de estas pegmatitas son cuarzo, feldespatos, berilo, moscovita y fosfatos, con biotita, chorlo, óxidos de Nb-Ta y apatito como fases accesorias. Estas pegmatitas se presentan por lo general encajadas en rocas graníticas, mostrando a menudo un contacto gradual con la roca de caja. Es común que muestren una zonación interna bien desarrollada, con un núcleo de cuarzo prominente y un tamaño de grano grueso a muy grueso, principalmente en las zonas intermedias y en el margen del núcleo (Fig. 11f).

Cúpulas leucograníticas

Este tipo de mineralización es menos frecuente que los dos anteriores. En estas cúpulas, el Li puede aparecer concentrado en las unidades apicales o marginales de cúpulas leucograníticas muy fraccionadas, encajadas en materiales metasedimentarios. Los leucogranitos asociados son a menudo de grano fino y están enriquecidos en B, Li y F (Martín-Izard *et al.*, 1992; Roda-Robles *et al.*, 2012b; Roda-Robles *et al.*, 2015). Estos cuerpos pueden ser muy homogéneos o completamente heterogéneos. Texturas direccionales muy similares a las observadas en los diques de los campos aplopegmatíticos pueden ser comunes, incluyendo cristales de feldespato “en peine” y bandeados rítmicos de tipo “stockscheider” (p. ej. Castillejo de Dos Casas) (Fig. 11g). Por lo general el contacto entre la facies granítica y las pegmatíticas es gradual, lo que dificulta el establecimiento del límite entre ambas litologías (Roda-Robles *et al.*, 2012b; Roda-Robles *et al.*, 2015). Albita, cuarzo, feldespato potásico, micas y turmalina son sus minerales principales, mientras que topacio, fosfatos de Fe-Mn y Al-Li, casiterita y óxidos de Nb-Ta son sus principales accesorios.

Venas hidrotermales y roca encajante metasomatizada

El litio también se presenta enriquecido en venas hidrotermales de cuarzo asociadas a cuerpos leucograníticos, principalmente en el área central de la

ZCI (p. ej. Golpejas, Valdeflores, Barquilla, Massueime). Estas venas son normalmente delgadas (<1m), apareciendo encajadas en fracturas tanto dentro de los propios granitos asociados como de los materiales metasedimentarios del CEG. Se presentan en grupos, a menudo dando lugar a estructuras de tipo “stockwork”. En estos diques la fase portadora de litio es la montebrasita, con concentraciones variables de F, pero rara vez el suficiente para pasar al término amblygonita. La montebrasita aparece distribuida irregularmente dentro de las venas de cuarzo, en masas subredondeadas de hasta 50 cm de diámetro (Fig. 11h). Feldespatos, casiterita (en ocasiones explotable) y óxidos de Nb-Ta pueden aparecer como fases menores o accesorias.

Los metasedimentos encajantes de estas venas pueden presentar un enriquecimiento notable en Li (p. ej. Valdeflores). Este metal aparece especialmente concentrado en la mica, que pasa a tener una composición cercana a la zinnwaldita, mientras que algunos niveles se enriquecen en mayor o menor grado en turmalina, llegando en ocasiones a formarse verdaderos niveles de turmalinita, con hasta el 80% de este mineral.

Minerales de litio

Los principales minerales de litio dentro de los diferentes tipos de mineralización de la ZCI y ZGTOM incluyen los silicatos espodumena, petalita, lepidolita y zinnwaldita, y las series de fosfatos amblygonita-montebrasita y trifilita-litiofilita (Fig. 12, Tabla 5). La elbaita, de presentarse, suele hacerlo como una fase accesoría. En la Tabla 5 se muestran las fases principales de litio en los distintos tipos de mineralización, su fórmula estructural ideal y su contenido medio en litio. En general la mica de litio (lepidolita y moscovita litinífera en diques de campos aplopegmatíticos; y zinnwaldita en metasedimentos metasomatizados) es la fase más común en las mineralizaciones estudiadas. Los Li-aluminosilicatos espodumena y petalita son especialmente abundantes en algunos diques de los campos aplopegmatíticos del centro y norte de la ZCI y en ZGTOM. La montebrasita es más común en las venas de cuarzo hidrotermales y, en menor medida, en los diques aplopegmatíticos; mientras que los fosfatos de las series trifilita-litiofilita y ferrisicklerita-sicklerita son los portadores de Li de las pegmatitas de berilo-fosfatos. Más detalle sobre las características texturales y composicionales de todas estas fases se pueden encontrar en Roda-Robles *et al.* (2016).

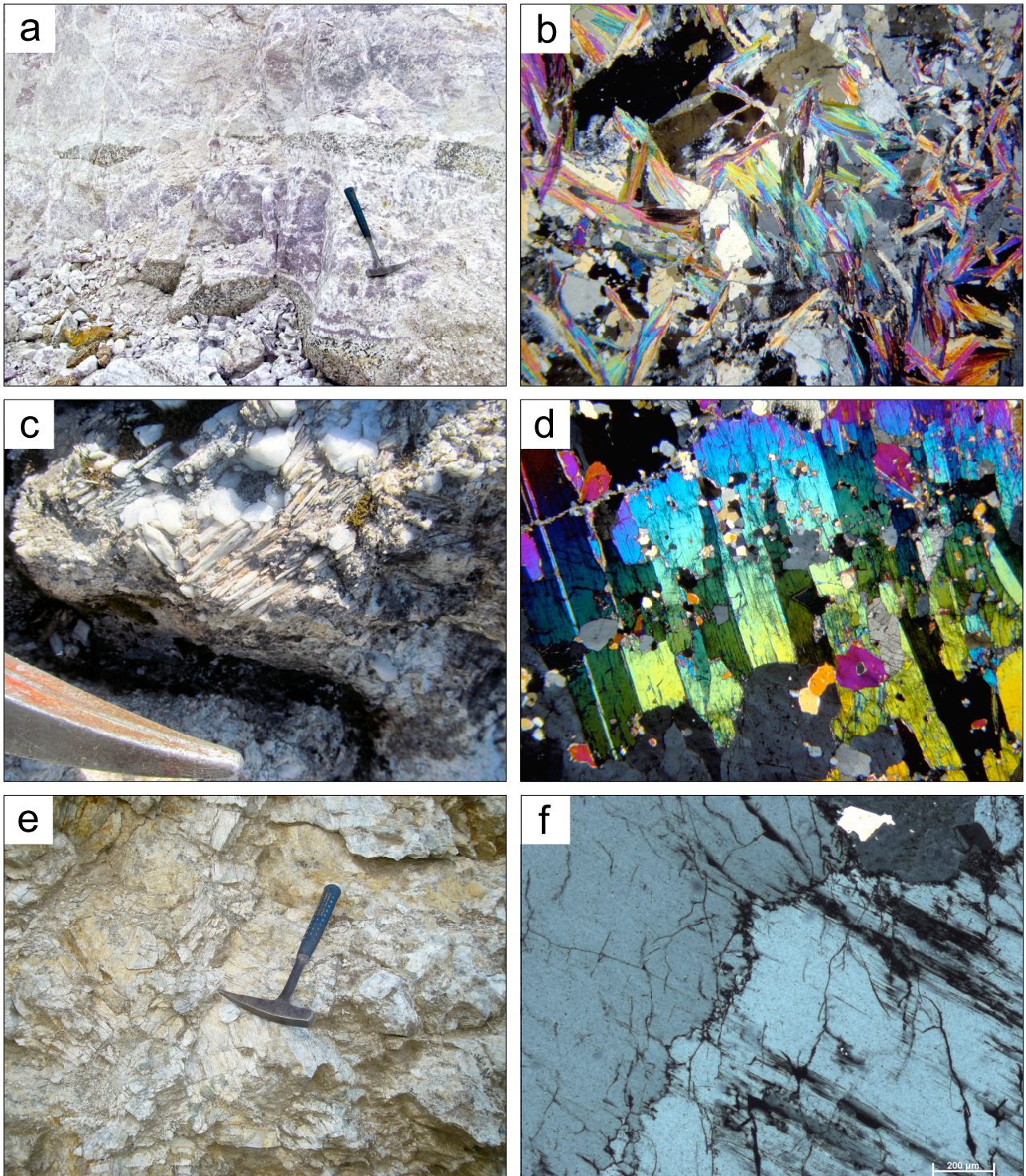


Fig 12. a) Lepidolita de grano fino (color lila) en diques aplopegmatíticos de Gonçalo; b) microfotografía de cristales de lepidolita “en abanico”, junto con cuarzo y albita de un dique de Fregeneda-Almendra; c) cristales de espodumena mostrando su fuerte exfoliación (Barroso-Alvão); d) microfotografía de cristales de espodumena primaria; e) cristales de petalita (Fregeneda-Almendra); f) microfotografía de cristales anbedrales de petalita de tamaño intermedio (Fregeneda-Almendra). En las fotografías b, d y f, el borde inferior de la imagen corresponde a 1,8mm.

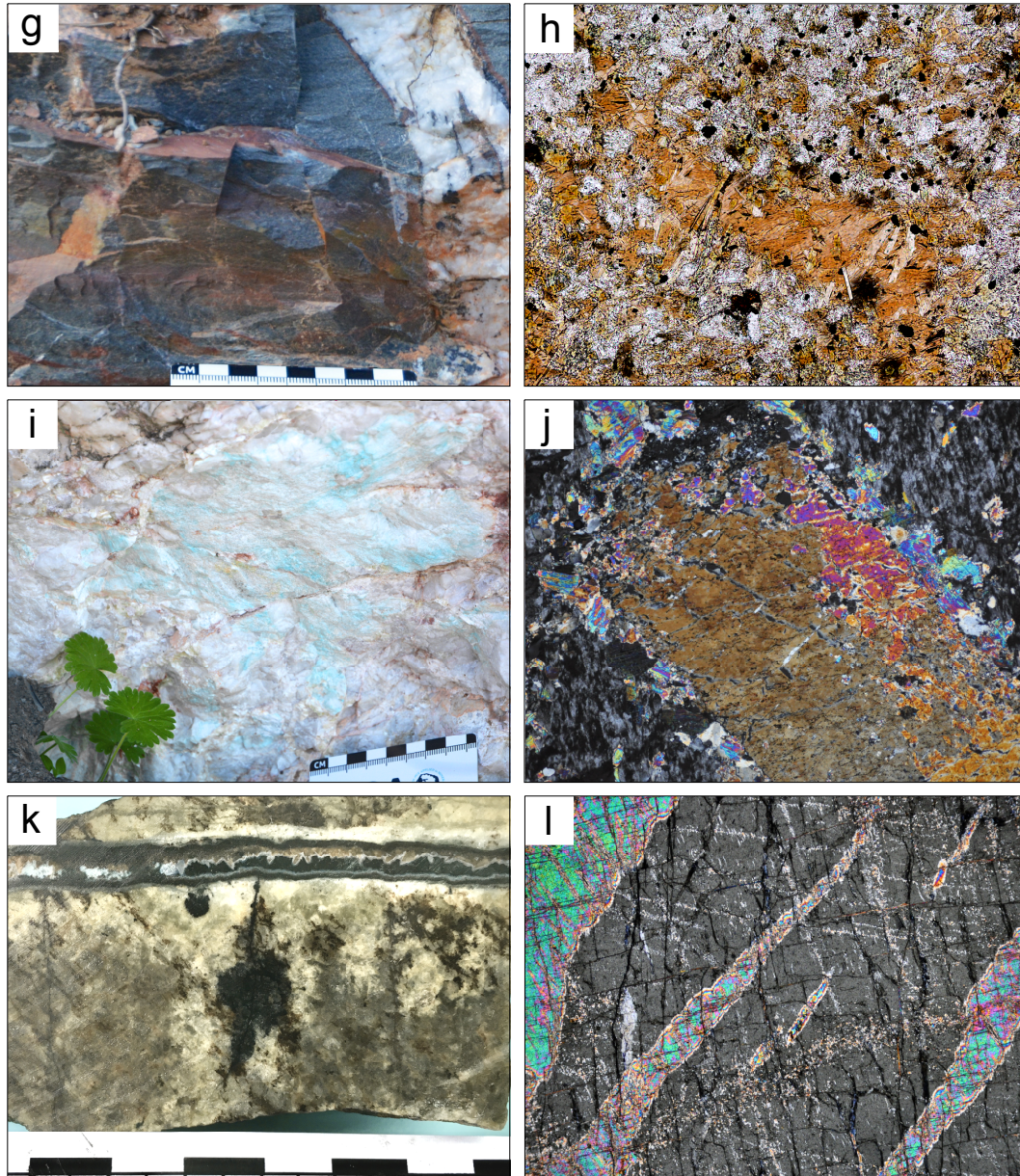


Fig 12. (continuación). g) roca metasedimentaria metasomatizada, rica en zinnwaldita y turmalina, ambas de tamaño ultrafino (Valdeflores); h) microfotografía de metapelita metasomatizada, rica en zinnwaldita y turmalina (Valdeflores); i) cristal de montebrazita parcialmente alterado a turquesa (azul) dentro de un dique hidrotermal de cuarzo (Valdeflores); j) microfotografía de un cristal de montebrazita (cúpula leucogranítica de Castillejo de Dos Casas); k) masa de trífilita (gris) surcada por una microfractura rellena de fosfatos secundarios (mina Julita, Salamanca); l) microfotografía de trífilita (gris) con abundantes lamelas de exsolución de sarcópsido (verde-azul-rosa) (mina Julita, Salamanca). En las fotografías j) y l) el borde inferior de la imagen corresponde a 1,8mm, mientras que en la fotografía h) dicho borde corresponde a 1mm.

Tabla 5. Principales minerales de litio de las pegmatitas de la Zona Centro Ibérica con sus contenidos en este elemento.

	MINERAL	FÓRMULA	Li ₂ O (% en peso)	Li (% en peso)
Silicatos	Espodumena	LiAlSi ₂ O ₆	8,03	3,73
	Lepidolita	K(Li,Al) ₃ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (F,OH) ₂	7,7	3,58
	Petalita	LiAlSi ₄ O ₁₀	4,5	2,09
	Elbaita	Na(Li,Al) ₃ Al ₆ (BO ₃) ₃ Si ₆ O ₁₈ (OH) ₄	4,07	1,89
	Zinnwaldita	KLiFe ²⁺ Al(AlSi ₃)O ₁₀ (F,OH) ₂	3,42	1,59
Fosfatos	Triffilita-Litiofilita	Li(Fe ²⁺ , Mn ²⁺)PO ₄	9,47	4,40
	Amblygonita-Montebrazita	(Li,Na)Al(PO ₄)(F,OH)	7,4	3,44
	Ferrisicklerita-Sicklerita	Li _{1-x} (Fe ⁺⁺⁺ _x ,Mn ⁺⁺ _{1-x})PO ₄	< 9,47	< 4,40

Génesis de las mineralizaciones de Li de la península ibérica

Las pegmatitas graníticas se asocian generalmente con cinturones orogénicos, considerándose el resultado de la cristalización de fundidos formados en una corteza continental engrosada, gracias al calor generado por procesos mecánicos y/o caída radiogénica (Tkachev, 2011). Aunque en determinadas regiones un origen anatético es más probable, o al menos posible, un origen magmático para los fundidos pegmatíticos, a partir del fraccionamiento de magmas graníticos, es la hipótesis más aceptada en la actualidad. Los granitos asociados a las rocas pegmatíticas son a menudo leucogranitos peraluminicos, con protolitos metasedimentarios que incluyen metapelitas y grauvacas (p. ej. Puziewicz y Johannes, 1988; Patiño-Douce y Johnston, 1991). Teniendo en cuenta la variación química continua desde el granito parental hasta las aplopegmatitas más fraccionadas en algunos campos pegmatíticos y en algunas cúpulas leucograníticas del oeste peninsular, así como la composición química de las aplopegmatitas, muy diferente de la composición de cualquier fundido anatético, el fraccionamiento de magmas graníticos parece ser el mecanismo más plausible para explicar el grado de diferenciación extremo que presentan los diques aplopegmatíticos que aparecen agrupados en campos en esta región. Según los datos químicos disponibles, las series graníticas S1 y S2 muestran una clara compatibilidad química con estas rocas pegmatíticas, al contrario que los granitos de las series S3, S4 e I (Roda-Robles *et al.*, 2018). Si a esto se añaden las relaciones de campo y los datos geocronológicos, resulta plausible suponer que granitos pertenecientes a las series S1 y S2, que afloran al norte y al sur de la ZCI respectivamente, y que son pobres en Ca y ricos en P±F, son los mejores candidatos como magmas parentales de las aplopegmatitas enriquecidas en Li. Estos rasgos geoquímicos pueden ser muy relevantes a la hora de explicar el desarrollo de las aplopegmatitas de Li. Por una parte, el bajo contenido en Ca de los fundidos graníticos originales limitaría la cristalización temprana de apatito, lo que consecuentemente favorecería la acumulación de P y F en los fundidos residuales. Un mayor contenido en estos fundentes, junto con Li, B y H₂O reduciría notablemente la viscosidad del fundido, su temperatura de solidus y liquidus, y el grado de polimerización, a la par que aumentaría su difusividad y movilidad, y con ello su capacidad para segregarse y migrar a través de la corteza. La zonación vertical mostrada por algunas cúpulas leucograníticas, con un fraccionamiento gradual de abajo hacia arriba que da lugar a un fuerte enriquecimiento en litio y otros elementos incompatibles en las partes más apicales, sugiere que los fundidos pudieron sufrir un mecanismo de fraccionamiento “in situ”, dentro de la cámara magmática. Si el sistema se abre, el fundido

acumulado en la parte superior, de baja viscosidad y alta movilidad, podría escapar e inyectarse en fracturas u otras discontinuidades de la roca encajante, dando lugar a los campos aplopegmatíticos. La segregación vertical previa podría explicar la zonación observada en alguno de estos campos: el material más enriquecido en fundentes y volátiles, acumulado en las zonas más apicales llegaría a las áreas más distales al plutón. Si por el contrario, el sistema permanece cerrado, el resultado sería el desarrollo de una cúpula leucogranítica enriquecida en Li y otros elementos incompatibles (Roda Robles *et al.*, 2016, 2018).

La mineralogía y las texturas observadas en estas rocas deberían reflejar también estos procesos. Es necesario recordar que en las rocas aplopegmatíticas del oeste peninsular las micas son en general bastante escasas. Solo los diques con lepidolita pueden presentar hasta un 35% de lepidolita, pero en ese caso la mica tiene más F que OH. En el resto de los diques la proporción de mica es inferior al 5% generalmente. Sin embargo, el fundido pegmatítico no podía ser pobre en H₂O, ya que si así fuera, la viscosidad del fundido habría disminuido notablemente su movilidad, dificultando en gran medida su inyección en las fracturas abiertas que ahora ocupan. En este sentido hay que señalar que según estudios realizados sobre granitos de la serie S2, como por ejemplo el del Jálama, el contenido medio en H₂O de estos granitos es del 6% (Pesquera *et al.*, 2018), y con el fraccionamiento este contenido tiende a incrementarse. Por otra parte, los micaesquistos de la roca encajante suelen estar fuertemente turmalinizados en las proximidades de los diques. La biotita es reemplazada pseudomórficamente por pequeñas agujas de turmalina, lo que es probablemente el resultado de un episodio de metasomatismo. Estos dos hechos, tomados a la par, sugieren que una fase fluida fue exsuelta del fundido pegmatítico, probablemente debido al descenso de presión una vez que dicho fundido se inyecta en las fracturas. El B tiende a ir a la fase fluida, de manera que no es muy frecuente encontrar turmalina dentro de estos diques, pero sí en su roca encajante. Esta exsolución de una fase fluida, junto con la interacción entre el fundido y los metasedimentos, más fríos, resultó probablemente en un importante subenfriamiento del fundido pegmatítico. Este puede relacionarse con el carácter aplítico, el bandeo rítmico observado frecuentemente en estos diques, y con las texturas direccionales, tales como los cristales “en peine” de feldespatos y algunos aluminosilicatos de Li, observadas en estos cuerpos.

En el caso de las pegmatitas de berilo-fosfatos, estas presentan un menor grado de enriquecimiento en elementos raros (incluyendo el litio) que los diques aplopegmatíticos y las cúpulas leucograníticas. Estas pegmatitas encajan, por lo general, en granitos anatéticos de la serie S1, presentando frecuentemente

un contacto gradual con ellos. Teniendo todo ello en cuenta, se ha propuesto para estas pegmatitas un modelo genético que incluye grados intermedios de fraccionamiento in situ de fundidos graníticos peraluminicos de origen anatético (Roda-Robles *et al.*, 2012b, 2016). El bajo contenido inicial en Ca de los fundidos graníticos favorecería un comportamiento incompatible para el P, acumulándose en el fundido residual hasta grados intermedios de fraccionamiento, cuando su concentración es lo suficientemente alta para que el fundido se sature en fosfatos de Fe-Mn.

Los diques de cuarzo con montebrasita fueron posiblemente generados por la acción de fluidos hidrotermales asociados con los últimos estadios de fraccionamiento de un fundido parental, bien granítico o bien pegmatítico (Roda-Robles *et al.*, 2016). La elevada concentración de P necesaria para la formación de montebrasita podría ser explicada, al igual que en el caso de las pegmatitas de berilo-fosfatos, por el fraccionamiento del P como un elemento incompatible debido al bajo contenido en Ca del fundido granítico original, de carácter peraluminico y perfosfórico. En este caso, la escasez de componentes máficos en el fundido habría dificultado la formación de fosfatos de Fe-Mn, permitiendo la acumulación de P, junto con otros elementos incompatibles, como Li y F, hasta los últimos estadios de fraccionamiento, siendo todos estos elementos finalmente exsueitos junto con la fase fluida, en una etapa hidrotermal.

Por último, el origen de los fluidos que dieron lugar al intenso metasomatismo que muestran algunas de las rocas encajantes de los diques hidrotermales está probablemente ligado a magmas graníticos de las series S1 y S2. Tal como se indica en el párrafo anterior, estos fluidos serían exsueitos en los últimos estadios de cristalización fraccionada de los magmas parentales, y pudieron circular por las rocas metasomatizadas a través de la red tridimensional de fracturas en algunas de las cuales se alojan diques hidrotermales de cuarzo, en ocasiones también mineralizados con litio (p. ej. Valdeflores) (Pesquera *et al.*, 1999).

GUÍAS GEOLÓGICAS PARA LA EXPLORACIÓN DEL LITIO EN LA PENÍNSULA IBÉRICA

En esta región el potencial para litio más significativo corresponde a los campos aplopegmatíticos, que muestran un interés económico probado o inferido. En general los cuerpos mineralizados en este metal en la ZCI son relativamente pequeños, lo que hace su explotación más atractiva en áreas altamente pobladas, ya que pequeños trabajos mineros a cielo abierto, con una vida media corta, conllevan un menor impacto en las localidades próximas. A esto hay que añadir que generalmente en la misma zona aparece más de un cuerpo mineralizado, por lo que varias explotaciones de dimensiones reducidas pueden estar operativas al mismo

tiempo, lo que supone un mayor beneficio económico en áreas relativamente deprimidas de España y Portugal. Teniendo en cuenta que en todos los campos aplopegmatíticos aparecen cuerpos con distintos grados de enriquecimiento en litio, es necesario considerar algunas características comunes a todos ellos (estériles y ricos en litio) que pueden ayudar en la exploración de estos campos aplopegmatíticos.

Asociación espacial

El origen de las pegmatitas ricas en litio de la ZCI está relacionado con la orogenia varisca. Presentan una clara relación espacial con granitos de tipo S (series S1 y S2), pudiendo localizarse encajadas dentro de ellos, de forma marginal, o fuera de ellos, en materiales metamórficos. Estos suelen presentar un metamorfismo de baja presión, en facies de andalucita-sillimanita, biotita y/o clorita. Esta es una característica clave a la hora de evaluar áreas de mayor interés, especialmente en los primeros estadios de exploración y en la fase de trabajos de gabinete. En una fase posterior, con el fin de delimitar los objetivos, se deben aplicar técnicas de teledetección y de modelización predictiva mediante análisis estadísticos espaciales utilizando la distancia entre cuerpos vecinos. De esta manera se puede evaluar la relación espacial potencial entre los cuerpos pegmatíticos y las estructuras circundantes: zonas de cizalla dúctil, esquistosidad regional, familias de fallas y unidades graníticas (Silva *et al.*, 2018).

Morfología, zonación interna y texturas

Los cuerpos pegmatíticos se presentan con una variedad de tamaños, formas y relaciones estructurales con la roca encajante. El zonado interno, o la ausencia de este, las variaciones en la distribución del tamaño de grano, la asociación mineral, el hábito de los cristales o la fábrica de la roca, son características típicas de las pegmatitas. Algunas características texturales/mineralógicas son claves a la hora de identificar a las aplopegmatitas litíferas de la ZCI:

- Carácter aplítico, frecuentemente bandeado, (Fig. 11a, c), con altos contenidos en albita. Esta puede ser muy blanca y, en sección delgada, muestra a menudo intercrecimientos mirmequíticos.
- Presencia de cristales “en peine” de feldespatos potásico, con forma de cuña y creciendo perpendicularmente a los contactos con el encajante (Fig. 11d). Algunos cristales muestran colores grises en muestra de mano. Al microscopio las exsoluciones peritéticas están ausentes o pobremente desarrolladas.
- Usualmente no se observan intercrecimientos gráficos de cuarzo y feldespatos.
- Baja proporción de micas, a no ser que el cuerpo sea rico en Li y F.

Durante la exploración regional se pueden generar mapas estructurales, litológicos y de alteración por métodos de teledetección, utilizando patrones geométricos, texturales, cromáticos y espectrales de las pegmatitas (Pereira *et al.*, 2013).

Signatura geoquímica

Las pegmatitas de elementos raros son bien conocidas por la diversidad y concentración de menas metálicas que contienen. Las pegmatitas de la familia LCT muestran una composición global peraluminica a subaluminica, con una signatura geoquímica con enriquecimiento en elementos tales como Li, Rb, Cs, Be, Sn, Ga, Ta > Nb, (B, P, F) (Černý y Ercit, 2005). Esta signatura geoquímica puede ser utilizada como una guía durante la exploración, especialmente a través de técnicas de muestreo de sedimentos de corriente, de suelos y de roca, a escala regional.

El análisis de sedimentos en corrientes de agua ha permitido en varias ocasiones la identificación de pegmatitas litíferas en la península ibérica, asumiendo que las concentraciones medidas en dichos sedimentos pueden considerarse valores medios de referencia para una cuenca de captación (Vieira, 2010; Lima *et al.*, 2017).

La geoquímica de suelos convencional, basada en técnicas de fuerte lixiviación, típicamente representa la composición de la sobrecarga y los minerales constituyentes, y no la geoquímica del lecho de roca subyacente. Varios laboratorios han desarrollado métodos de ensayo como Ionic Leach™ (ALS), MMI™ (SGS) y Enzyme Selective Extraction (ACTLABS) centrados en las técnicas de exploración de Li en el suelo. Los iones metálicos se liberan de los depósitos minerales mediante un proceso de oxidación en profundidad, migran esencialmente verticalmente y se concentran en el perfil del suelo cerca de la superficie, sobre su fuente.

Una técnica bien conocida de exploración geoquímica se basa en la roca de caja metasomatizada alrededor de las pegmatitas LCT, con el desarrollo de un halo enriquecido en álcalis. Las aureolas metasomáticas de litio pueden superar los 100 m, pero la dispersión de Rb y Cs es más restringida (Černý, 1989). Algunos buenos indicadores de fraccionamiento son: K/Rb, K/Cs, Nb/Ta y Mg/Li (Selway *et al.*, 2005). Beus *et al.* (1968) indican que para la razón de Mg/Li el rango varía desde 50 para pegmatitas estériles hasta <1,0 para pegmatitas LCT con espodumena.

Geoquímica mineral

Los minerales formadores de roca comunes con contenidos elevados en elementos raros son a menudo una pista para las pegmatitas LCT "ciegas". A medida que el fundido cristaliza y se fracciona, los minerales se van enriqueciendo en elementos raros: el feldespato

potásico y la moscovita se enriquecen en Rb y Cs; el granate en Mn; y el apatito en F (Selway *et al.*, 2005). Micas, feldespato potásico y fosfatos son un buen ejemplo de cómo la geoquímica mineral puede ayudar en la exploración de las pegmatitas litíferas (p. ej. Roda *et al.*, 2010; Vieira *et al.*, 2011). Normalmente, la moscovita encontrada en el subtipo de pegmatita con espodumena presenta valores de Li > 2000 ppm, Rb > 10000 ppm, Cs > 500 ppm, Ta > 65 ppm y una proporción K/Rb < 20 (Tindle *et al.*, 2002).

Observaciones finales

Un equipo multidisciplinar es la opción más rápida y segura para un programa de exploración exitoso, siendo el trabajo de campo, principalmente trabajo cartográfico, la base de la exploración. Los avances en las herramientas tecnológicas (p. ej. software, equipos analíticos) permiten una exploración de mayor resolución, a través de una modelización predictiva. Las pegmatitas LCT son depósitos complejos: la morfología, la zonación interna y las texturas son características clave, junto con una signatura geoquímica específica y la no respuesta geofísica reconocible (rocas no magnéticas, no conductoras, y con densidad/masa no distinguibles de las de su roca encajante). La teledetección, modelización predictiva, los sedimentos de corriente y la litogeoquímica son los métodos de exploración regional con mayor número de objetivos logrados en los depósitos de litio de la península ibérica.

EXONERACIÓN DE RESPONSABILIDAD

Esta publicación es solo para fines informativos. Ni esta publicación ni la información contenida en ella constituyen una oferta, invitación, solicitud o recomendación en relación con la compra o venta de valores privados o de las compañías aquí mencionadas. Ciertas declaraciones contenidas en esta presentación se basan necesariamente en una serie de estimaciones y suposiciones prospectivas que, si bien son consideradas razonables por los autores, están sujetas inherentemente a importantes incertidumbres técnicas, comerciales, económicas, competitivas, políticas y sociales que podrían causar eventos reales, o resultados reflejados en este tipo de declaraciones prospectivas. Los autores niegan cualquier obligación de actualizar o revisar cualquier declaración prospectiva basada en información nueva, eventos futuros u otros.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen los comentarios de Mercedes Fuertes Fuente (Universidad de Oviedo) y de un revisor anónimo que han ayudado a mejorar el manuscrito. Esta investigación ha sido apoyada económicamente, entre otros, por los proyectos de investigación RTI2018-094097-B-I00 (MCIU/AEI/FEDER, UE) y GREENPEG (Horizon 2020, Proposal number: SEP-210597728) y por las ayudas a grupos consolidados de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU) GIU/1216, GIU/1501 y GIU18/084.

REFERENCIAS

- Antunes, I.M.H.R., Neiva, A.M.R., Farinha Ramos, J.M., Silva, P.B., Silva, M.M.V.G., Corfu, F. (2013): Petrogenetic links between lepidolite-subtype aplite-pegmatite, aplite veins and associated granites at Segura (central Portugal). *Chem. Erde Geochem.*, **73**, 323-341. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemer.2012.12.003>
- Azevedo, M., Campagnolo, N., Hagenbruch, T., Hoffman, K., Ramsbotton, O. (2018): Metals and Mining. Lithium and cobalt - a tale of two commodities. 20p. <https://www.mckinsey.com/~media/mckinsey/industries/metals%20and%20mining/our%20insights/lithium%20and%20cobalt%20a%20tale%20of%20two%20commodities/lithium-and-cobalt-a-tale-of-two-commodities.ashx>. [consulta: 17 de junio 2019].
- Bea, F., Montero, P., Molina, J.F. (1999): Mafic precursors, peraluminous granitoids, and late lamprophyres in the Avila batholith: A model for the generation of Variscan batholiths in Iberia. *J. Geol.*, **107**, 399-419. <https://doi.org/10.1086/314356>
- Benchmark Minerals (2018): China's lithium price decline is not the full picture to an industry surging. <https://www.benchmarkminerals.com/chinas-lithium-price-decline-is-not-the-full-picture-to-an-industry-surging/> [consulta: 30 de marzo 2019]
- Beus, A., Berengilova, V., Grabovskaya, L., Kochemasov, L.A., Leonteva, L., Sitnin, A. (1968): Geochemical prospecting for endogenous ore deposits of rare elements (e. g. for tantalum). Academy of Science USSR, Dept. of Geology of USSR, Institute of Mineralogy, Geochemistry and Crystal Chemistry of Rare Elements, Moscow, USSR (translated by the Department of the Secretary of State, Ottawa, Canada).
- Bloomberg (2016): If You Liked Palladium, You'll Love Lithium. Bloomberg gadfly articles. <https://www.bloomberg.com/opinion/articles/2016-02-26/lithium-electric-car-demand-tight-supplies-will-drive-boom> [consulta: 30 de marzo 2019]
- Bradley, D., Munk, L.A., Jochens, H., Hynek, S., Labay, K. (2013): A preliminary deposit model for lithium brines. U.S. Geological Survey Open-File Report 2013, **1006**, 6p. <https://pubs.usgs.gov/of/2013/1006/OF13-1006.pdf> [consulta: 30 de marzo 2019]
- Cameron, E.N., Jahns, R.H., McNair, A.H., Page, L.R. (1949): Internal structure of granitic pegmatites. *Econ. Geol. Monogr.*, **2**, 115.
- Carvalho, J.M.F. & Farinha, J.A.L.B. (2004): Lithium potentialities in Northern Portugal. 17th Industrial Minerals International Congress, Barcelona, 1-10.
- Černý, P. (1989): Exploration strategy and methods for pegmatite deposits of tantalum. in "Lanthanides, Tantalum and Niobium", P. Möller, P. Černý, F. Saupé eds., Springer-Verlag, Heidelberg, Alemania, 274-310.
- (1991): Rare-element granitic pegmatites. Part II: regional to global environments and petrogenesis. *Geosci. Can.*, **18**, 68-81. <https://journals.lib.unb.ca/index.php/gc/article/view/3723/4237>
- & Ercit, T.S. (2005): The classification of granitic pegmatites revisited. *Can. Mineral.*, **43**, 2005-2026. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.43.6.2005>
- Charoy, B. & Noronha, F. (1996): Multistage growth of a rare-element, volatile-rich microgranite at Argemela (Portugal). *J. Petrol.*, **37**, 73-94.
- Deutsche Bank (2016): Deutsche Bank markets research. Lithium 101- Welcome to the lithium-ion age. 179p. <http://www.metalstech.net/wp-content/uploads/2016/07/17052016-Lithium-research-Deutsche-Bank.compressed.pdf>. [consulta: 17 de junio 2019]
- Dias, G., Leterrier, J., Mendes, A., Simões, P.P., Bertrand, J.M. (1998): U-Pb zircon and monazite geochronology of post-collisional Hercynian granitoids from the Central Iberian Zone (Northern Portugal). *Lithos*, **45**, 349-369. [https://doi.org/10.1016/S0024-4937\(98\)00039-5](https://doi.org/10.1016/S0024-4937(98)00039-5)
- , Simões, P.P., Ferreira, N., Leterrier, J. (2002): Mantle and crustal sources in the genesis of Late-Hercynian granitoids (NW Portugal): geochemical and Sr-Nd isotopic constraints. *Gondwana Res.*, **5**, 287-305. [https://doi.org/10.1016/S1342-937X\(05\)70724-3](https://doi.org/10.1016/S1342-937X(05)70724-3)
- Dias, P.A., Pereira, B., Azavedo, J., Oliveira, J., Leal Gomes, C., Carvalho, J. (2013): Pegmatite productive terrains in the Variscan Granite hosts from Northern and Central Portugal. 23rd International Mining Congress & Exhibition of Turkey, 2121-2129.
- Fuertes-Fuente, M. & Martín-Izard, A. (1998): The Forcarei sur rare - element granitic pegmatite field and associated mineralization, Galicia, Spain. *Can. Mineral.*, **36**, 303-325.
- Gallego Garrido, M. (1992): Las mineralizaciones de Li asociadas a magmatismo ácido en Extremadura y su encuadre en la Zona Centro-Ibérica. Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid. 323p.
- Garate-Olave, I. (2018): Petrography, mineralogy and origin of the rare elements granitic aplopegmatites from Tres Arroyos (Badajoz, Spain). Tesis doctoral. Dpto. de Mineralogía y Petrología, Universidad del País Vasco (UPV/EHU). 278p.
- , Roda-Robles, E., Gil-Crespo, P.P., Pesquera, A. (2014): Caracterización petrográfica y geoquímica de las micas asociadas al sistema granito-pegmatitas del área de Tres Arroyos (Alburquerque, Badajoz). *Macla*, **19**.
- Goldman Sachs (2015): The low carbon economy. GS SUSTAIN equity investor's guide to a low carbon world, 2015-25 Equity Research, 53p. <https://www.goldmansachs.com/insights/pages/new-energy-landscape-folder/report-the-low-carbon-economy/report.pdf>. [consulta: 17 de junio 2019]
- Gruber, P.W., Medina, P.A., Keoleian, G.A., Kesler, S.E., Everson, M.P., Wallington, T.J. (2011): Global lithium availability. A constraint for electric vehicles? *J. Ind. Ecol.*, **15**, 760-775. <https://doi.org/10.1111/j.1530-9290.2011.00359.x>

- Jahns, R.H. (1953): The genesis of pegmatites. 2. Quantitative analysis of lithium-bearing pegmatite, Mora County, New-Mexico. *Am. Mineral.*, **38**, 1078-1112.
- & Burnham, C.W. (1969): Experimental studies of pegmatite genesis. 1. A model for derivation and crystallization of granitic pegmatites. *Econ. Geol.*, **64**, 843-864. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.64.8.843>
- Junta de Castilla y León (1986): Estudio de las posibilidades de minería de litio en Castilla y León. Proyecto 9-85. Informe Interno 13, 327p.
- Kesler, S.E., Gruber, P.W., Medina, P.A., Keoleian, G.A., Everson, M.P., Wallington, T.J. (2012): Global lithium resources: Relative importance of pegmatite, brine and other deposits. *Ore Geol. Rev.*, **48**, 55-69. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2012.05.006>
- Leal Gomes, C. (1994): Estudo estrutural e paragenético de um sistema pegmatóide granítico. O campo aplito-pegmatítico de Arga Minho, Portugal. Tesis doctoral. Universidade do Minho, Portugal. 695p.
- , Azevedo, A., Lopes Nunes, J., Dias, P.A. (2009): Phosphate fractionation in pegmatites of Pedra da Moura II claim – Ponte da Barca – Portugal. *Estudos Geológicos*, **19**, 172-176.
- Lima, A. (2000): Estrutura, Mineralogia e Génese dos Filões Aplitopegmatíticos com Espodumena da Região do Barroso-Alvão (Norte de Portugal). Tesis doctoral. Univ. Porto, Portugal and INPL, Nancy, France. 270p.
- , Rodrigues, R., Guedes, A., Novák, M. (2009): The rare elements-rich granite of Seixoso Area (Outeiro Mine). Preliminary results. *Estudos Geológicos*, **19**, 182-187.
- , Dias, C., Dias, F., Leal, S., Martins, T., Vieira, R., Noronha, F. (2017): A GIS approach to lithium exploration in the Barroso-Alvão area, northern Portugal. NGF Abstracts and Proceedings, PEG 2017 - 8th International Symposium on Granitic Pegmatites, Kristiansand, Noruega. 72-75.
- Llorens, T. (2011): Las mineralizaciones magmático-hidrotermales de Sn-W(Nb-Ta) del distrito de Navasfrías (SO de Salamanca). Tesis Doctoral. Universidad de Salamanca. 355p.
- London, D. (2008): Pegmatites. *Canadian Mineralogist*, Special Publication n° 10, 347 pp. ISBN: 978-0-921294-47-4
- Martín-Izard, A., Reguilón, R., Palero, F. (1992): Las mineralizaciones litíferas del oeste de Salamanca y Zamora. *Estud. Geol.*, **48**, 19-30. <https://doi.org/10.3989/egeol.92481-2>
- Martínez Catalán, J.R., Arenas, R., Díaz García, F., Rubio Pascual, F.J., Abati, J., Marquínez, J. (1996): Variscan exhumation of a subducted paleozoic continental margin: The basal units of the Ordenes Complex, Galicia, NW Spain. *Tectonics*, **15**, 106-121. <https://doi.org/10.1029/95TC02617>
- Martins, T., Roda-Robles, E., Lima, A., De Parseval, P. (2012): Geochemistry and evolution of micas in the Barroso-Alvão pegmatite field, Northern Portugal. *Can. Mineral.*, **50**, 1117-1129. <https://doi.org/10.3749/canmin.50.4.1117>
- Merino, E., Villaseca, C., Orejana, D., Jeffries, T. (2013): Gahnite, chrysoberyl and beryl co-occurrence as accessory minerals in a highly evolved peraluminous pluton: The Belvís de Monroy leucogranite (Cáceres, Spain). *Lithos*, **179**, 137-156. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2013.08.004>
- Müller, A., Romer, R.L., Pedersen, R.B. (2017): The Sveconorwegian Pegmatite Province - thousands of pegmatites without parental granites. *Can. Mineral.*, **55**, 283-315. <http://dx.doi.org/10.3749/canmin.1600075>
- Munk, L.A., Hynek, S.A., Bradley, D.C., Boutt, D., Labay, K., Jochens, H. (2016): Lithium brines: a global perspective. Chapter 14. in “Rare earth and critical elements in ore deposits”, P. L. Verplanck and M. W. Hitzman, eds. *Rev. Econ. Geol.*, **18**, 339-365. <https://doi.org/10.5382/Rev.18.14>
- Neiva, A.M.R., & Ramos, J.M.F. (2010): Geochemistry of granitic aplite-pegmatite sills and petrogenetic links with granites, Guarda-Belmonte area, central Portugal. *Eur. J. Mineral.*, **22**, 837-854. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2010/0022-2072>
- , Silva, P.B., Corfu, F., Ramos, J.M.F. (2011): Sequential melting and fractional crystallization: Granites from Guarda-Sabugal area, central Portugal. *Chem. Erde Geochem.*, **71**, 227-245. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2011.06.002>
- Novák, M., Kadlec, T., Gadas, P. (2013): Geological position, mineral assemblages and contamination of granitic pegmatites in the Moldanubian Zone, Czech Republic; examples from the Vlastějovice region. *J. Geosci.*, **58**, 21-47. <https://doi.org/10.3190/jgeosci.132>
- Patiño Douce, A.E. & Johnston, A.D. (1991): Phase equilibria and melt productivity in the pelitic system: implications for the origin of peraluminous granitoids and aluminous granulites. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **107**, 202-218. <https://doi.org/10.1007/BF00310707>
- Pereira, B., Azevedo, J., Oliveira, J., Dias, P., Leal Gomes, C., Fernandes, J., Carvalho, J. (2013): Prospecção project - pegmatite remote sensing and mapping. Final report. Sinergeo, Lda. and Universidade do Minho, 138p. https://www.researchgate.net/publication/281444153_Prospex_project_pegmatite_remote_sensing_and_mapping_Final_report. [consulta: 17 de junio 2019]
- Pesquera, A., Gil-Crespo, P.P., Torres-Ruiz, J., Roda-Robles, E. (2018): Insights into petrogenesis of the Jálama pluton (Central Iberian Zone, western Spain). *Int. Geol. Rev.*, **60**, 157-187. <https://doi.org/10.1080/00206814.2017.1316687>
- , Torres-Ruiz, J., Gil-Crespo, P.P., Velilla, N. (1999): Chemistry and genetic implications of tourmaline and Li-F-Cs micas from the Valdeflores area (Cáceres, Spain). *Am. Mineral.*, **84**, 55-69.
- Puziewicz, J. & Johannes, W. (1988): Phase equilibria and compositions of Fe-Mg-Al minerals and melts in water-saturated peraluminous granitic systems. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **100**, 156-168. <https://doi.org/10.1007/BF00373582>
- Raconteur (2018): Electrifying Autos. <http://res.cloudinary.com/yumyoshojin/image/uploa>

- d/v1/pdf/future-transport-2018.pdf [consulta: 30 de marzo 2019]
- Roda, E. (1993): Distribución, características y petrogénesis de las pegmatitas de La Fregeneda (Salamanca). Tesis doctoral, Universidad del País Vasco (UPV/EHU). 199p.
- Roda-Robles, E., Pesquera Pérez, A., Velasco Roldan, F., Fontan, F. (1999): The granitic pegmatites of the Fregeneda area (Salamanca, Spain): characteristics and petrogenesis. *Mineral. Mag.*, **63**, 535-558. <https://doi.org/10.1180/002646199548709>
- , —, Fontan, F., Keller, P. (2004): Phosphate mineral associations in the Cañada pegmatite (Salamanca, Spain): Paragenetic relationships, chemical compositions, and implications for pegmatite evolution. *Am. Mineral.*, **89**, 110-125. <https://doi.org/10.2138/am-2004-0114>
- , Mateus, S., Vieira, R., Martins, T., Vide, R., Lima, A., . (2008): Phosphate mineral associations in the Seixeira pegmatite (Bendada, Sabugal, Guarda, Portugal): preliminary results. Resumos do IX CGPLP—IX Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, Universidade de Cabo Verde / Universidade de Aveiro, Abstracts, p. 39.
- , Vieira, R., Pesquera, A., Lima, A. (2010): Chemical variations and significance of the phosphates from the Fregeneda-Almendra pegmatite field, Central Iberian Zone (Spain and Portugal). *Mineral. Petrol.*, **100 (1-2)**, 23–34. <https://doi.org/10.1007/s00710-010-0117-7>
- , Pesquera, A., Gil-Crespo, P.P., Torres-Ruiz, J. (2012a): The Puentemocha beryl-phosphate granitic pegmatite, Salamanca, Spain: internal structure, petrography and mineralogy. *Can. Mineral.*, **50**, 1573-1587. <https://doi.org/10.3749/canmin.50.6.1573>
- , —, —, — (2012b): From granite to highly evolved pegmatite: A case study of the Pinilla de Fermoselle granite–pegmatite system (Zamora, Spain). *Lithos*, **153**, 192-207. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2012.04.027>
- , —, Lima, A., Vieira, R., Gil-Crespo, P.P. (2012c): Origin and significance of phosphate minerals in the Central Iberian Zone (Spain and Portugal): implications for the behaviour of P during the Variscan magmatism. *European Mineralogical Conference EMC2012*, **1**, p. 381.
- , —, Gil-Crespo, P.P., Garate-Olave, I., Ostaikoetxea-Garcia, U. (2013): Textural and mineralogical features of the Li-F-Sn-bearing pegmatitic rocks from Castillejo de Dos Casas (Salamanca, Spain): preliminary results. 6th International Symposium on Granitic Pegmatites, p. 118-119.
- , —, —, —, Torres-Ruiz, J. (2015): The Li-rich aplopegmatite from Castillejo de Dos Casas (Salamanca, Spain): example of a highly fractionated granite-pegmatite system. *Mineral Resources in a Sustainable World*, 13th SGA Biennial Meeting 2015. *Proceedings*, **2**, 835-838.
- , —, —, Vieira, R., Lima, A., Garate-Olave, I., Martins, T., Torres-Ruiz, J. (2016): Geology and mineralogy of Li mineralization in the Central Iberian Zone (Spain and Portugal). *Mineral. Mag.*, **80**, 103-126. <https://doi.org/10.1180/minmag.2016.080.049>
- , Villaseca, C., Pesquera, A., Gil-Crespo, P.P., Vieira, R., Lima, A., Garate-Olave, I. (2018): Petrogenetic relationships between Variscan granitoids and Li-(F-P)-rich aplite-pegmatites in the Central Iberian Zone: Geological and geochemical constraints and implications for other regions from the European Variscides. *Ore Geol. Rev.*, **95**, 408-430. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.02.027>
- Roskill (2019): Lithium, 15th Edition, update 2 - January 2019. 16p.
- Rudnick, R.L. & Gao, S. (2003): The composition of the continental crust. in: “Treatise on Geochemistry”, H.D. Holland and K.K. Turekian, eds. Vol. 3, The Crust. Elsevier-Pergamon, Oxford, 1-64. <http://dx.doi.org/10.1016/b0-08-043751-6/03016-4>
- Selway, J.B., Breaks, F.W., Tindle, A.G. (2005): A review of rare-element (Li-Cs-Ta) pegmatite exploration techniques for the Superior Province, Canada, and large worldwide tantalum deposits. *Explor. Min. Geol.*, **14 (1-4)**, 1–30. <https://doi.org/10.2113/gsemg.14.1-4.1>
- Shaw, R.A., Goodenough, K.M., Roberts, N.M.W., Horstwood, M.S.A., Chenery, S.R., Gunn, A.G. (2016): Petrogenesis of rare-metal pegmatites in high-grade metamorphic terranes: A case study from the Lewisian Gneiss Complex of north-west Scotland. *Precambrian Res.*, **281**, 338-362. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2016.06.008>
- Shmakin, B.M. (1983): Geochemistry and origin of granitic pegmatites. *Geochem. Int.*, **20**, 1-8.
- Silva, D., Lima, A., Gloaguen, E., Gumiaux, C., Noronha, F., Deveaud, S. (2018): Spatial geostatistical analysis applied to The Barroso-Alvão rare-elements pegmatite field (Northern Portugal). in: “GIS – An Overview of Applications”, A.C. Teodoro, ed. Book Series: Frontiers in Information Systems, Vol. 1, Chapter 4, Bentham eBooks, 67-101. https://www.researchgate.net/publication/323078664_Spatial_Geostatistical_Analysis_Applied_To_The_Barroso-Alvao_Rare-Elements_Pegmatite_Field_Northern_Portugal [consulta: 17 de junio 2019]
- Simmons, W., Falster, A., Webber, K., Roda-Robles, E., Boudreaux, A.P., Grassi, L.R., Freeman, G. (2016): Bulk composition of Mt. Mica Pegmatite, Maine, USA: implications for the origin of an LCT type pegmatite by anatexis. *Can. Mineral.*, **54**, 1053-1070. <https://doi.org/10.3749/canmin.1600017>
- & Webber, K.L. (2008): Pegmatite genesis: state of the art. *Eur. J. Mineral.*, **20**, 421-438. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2008/0020-1833>
- Statista (2018): Distribution of lithium end-usage worldwide in 2018, by area of application. <https://www.statista.com/statistics/268787/lithium-usage-in-the-world-market/> [consulta: 30 de marzo 2019]
- S&P Global Market Intelligence (2019): World Exploration Trends 2018. 12p. <https://www.spglobal.com/marketintelligence/en/documents/world-exploration-trends-march-2019.pdf> [consulta a 17 de junio 2019]

- Stewart, D.B. (1978): Petrogenesis of lithium-rich pegmatites. *Am. Mineral.*, **63**, 970-980.
- Tindle, A.G., Selway, J.B., Breaks, F.W. (2002): Electron microprobe and bulk analyses of fertile peraluminous granites and related rare-element pegmatites, Superior province, northwest and northeast Ontario: Operation Treasure Hunt. Ontario Geological Survey, Miscellaneous Release-Data 111. 4p. https://www.researchgate.net/publication/267510739_Electron_microprobe_and_bulk_analyses_of_fertile_peraluminous_granites_and_related_rare-element_pegmatites_Superior_Province_northwest_and_northeast_Ontario_Operation_Treasure_Hunt_Ontario_Geological_Survey?channel=doi&linkId=545155c60cf2bf864cba914c&showFulltext=true [consulta: 30 marzo 2019]
- Tkachev, A.V. (2011): Evolution of metallogeny of granitic pegmatites associated with orogens throughout geological time. Geological Society, London, Special Publications, **350**, 7-23. <http://dx.doi.org/10.1144/SP350.2>
- United States Geological Survey (2019): Lithium Statistics and Information. Mineral Commodity Summaries. Lithium. 98-99. <https://prd-wret.s3-us-west-2.amazonaws.com/assets/palladium/production/atoms/files/mcs-2019-lithi.pdf> [consulta: 30 de marzo 2019]
- Vieira, R. (2010): Aplitopegmatitos com Elementos Raros da Região entre Almendra (Vila Nova de Foz Côa) e Barca d'Alva (Figueira de Castelo Rodrigo) Campo Aplitopegmatítico da Fregeneda-Almendra. Tese de Doutoramento, Universidade do Porto. 278p.
- , Roda-Robles, E., Pesquera, A., Lima, A. (2011): Chemical variation and significance of micas from the Fregeneda-Almendra pegmatitic field (Central-Iberian Zone, Spain and Portugal). *Am. Mineral.*, **96**, 637-645. <https://doi.org/10.2138/am.2011.3584>
- Villaseca, C. (2011): On the origin of granite types in the Central Iberian Zone: contribution from integrated U-Pb and Hf isotope studies of zircon. VIII Congresso Ibérico de Geoquímica - XVII Semana de Geoquímica, Libro de Actas, 29-34.
- Visual Capitalist (2018): Battery megafactory forecast: 400% increase in capacity to 1 TWh by 2028. <https://www.visualcapitalist.com/battery-megafactory-forecast-1-twh-capacity-2028/>. [consulta: 30 de marzo 2019]
- Webber, K.L., Simmons, W.B., Falster, A.U. (2005): Rapid conductive cooling of sheet-like pegmatites. Crystallization processes in granitic pegmatites, Int. Meeting, Elba Island, Italy. MSA web site, http://www.minsocam.org/msa/special/pig/pig_articles/Elba%20Abstracts%2022%20Webber.pdf. [consulta: 30 de marzo 2019]
- & — (2007): Crystallization Dynamics. Granitic Pegmatites: the state of the art – International Symposium. 06th – 12th May 2007, Porto, Portugal, 1-3.