

HURÉAULITA, $Mn^{+2}_5(H_2O)_4[PO_3(OH)]_2[PO_4]_2$, DE DIFERENTES YACIMIENTOS DEL DISTRITO PEGMATÍTICO TOTORAL, SAN LUIS

Julio, OYARZÁBAL¹ y Miguel Ángel, GALLISKI²

¹ Cátedra de Mineralogía, UNSL, Chacabuco 917, -5700- San Luis. E-mail: joyar@unsl.edu.ar

² IANIGLA, CRICYT (CONICET), Avda. A. Ruiz Leal s/n, -5500- Mendoza. E-mail: galliski@lab.cricyt.edu.ar

RESUMEN

Huréaulita, un fosfato de manganeso (II) hidratado, ha sido hallado en tres pegmatitas del distrito pegmatítico Totoral, sierra de San Luis, Argentina. En la pegmatita berilífera Santa Ana, localizada en el grupo Cerro La Torre, este fosfato se desarrolla, junto con eosforita, como pequeños cristales euhedrales prismáticos adosados sobre superficies de exfoliación de sicklerita, y deriva de la alteración hidrotermal de litiofilita primaria. En la pegmatita berilífera Ranquel, perteneciente al grupo Loma Alta, huréaulita se encuentra asociada con ferrisicklerita, purpurita, fosfosiderita, strengita, reddingita, meta-autunita, eosforita, vivianita e hidroxil-apatita, y ha sido formada por retrabajado hidrotermal de trifilita; los cristales son idiomorfos, tienen 5 mm de longitud y exhiben típicas formas monoclinicas. En la pegmatita litífera San Luis II, del grupo Paso del Rey, huréaulita forma cristales prismáticos cortos o delgadas costras rosadas intercrecidas entre fibras de dufrénita y en asociación con ferrisicklerita, bermanita y carbonato-fluorapatita, su génesis es atribuida a extrema alteración hidrotermal de litiofilita. En las diferentes yacencias estudiadas, huréaulita muestra similares características físicas y ópticas, pero distintos contenidos en Fe-Mg-Ca como sustituciones octaédricas, en relación con la secuencia de fosfatos secundarios con los que se asocia.

Palabras clave: *Huréaulita, fosfatos, pegmatitas, distrito pegmatítico Totoral*

ABSTRACT: *Hureaulite, $Mn^{+2}_5(H_2O)_4[PO_3(OH)]_2[PO_4]_2$, from different deposits of the Totoral pegmatitic field, San Luis.*

Huréaulite, a hydrated manganese (II) phosphate mineral, has been found in three different pegmatites of the Totoral pegmatitic field, San Luis ranges, Argentina. In Santa Ana mine, a beryllium-bearing pegmatite located in the Cerro La Torre group, this phosphate mineral occurs associated with eosphorite as little prismatic idiomorphic crystals implanted on sicklerite exfoliation surfaces, and originated by the hydrothermal alteration of primary lithiophilite. In Ranquel, a beryllium-bearing pegmatite located in the Loma Alta group, huréaulite is associated with ferrisicklerite, purpurite, phosphosiderite, strengite, reddingite, meta-autunite, eosphorite, vivianite and hydroxyl-apatite and has been formed by hydrothermal reworking of triphylite; the crystals are 5 mm in length and show typical monoclinic forms. In San Luis II, a lithium-bearing pegmatite located in the Paso del Rey group, huréaulite has been found as short prismatic crystals or thin coating layers intergrown between fibrous dufrénite, in association with ferrisicklerite, bermanite and carbonate-fluorapatite and formed by extreme hydrothermal alteration of primary lithiophilite. The huréaulite from these different occurrences shows similar physical and optical properties, but different degrees of Fe-Mg-Ca octahedral substitutions, according with the secondary phosphate minerals that form the assemblages.

Keywords: *Huréaulite, phosphate mineral, pegmatites, Totoral pegmatitic field.*

INTRODUCCIÓN

Huréaulita constituye una de las especies de fosfatos minerales secundarios formadas por procesos tardíos de alteración hidrotermal a partir de cristales de litiofilita-trifilita en pegmatitas graníticas. Según Moore y Araki (1973), su composición química puede ser establecida como $Mn^{+2}_5(H_2O)_4[PO_3(OH)]_2[PO_4]_2$, y forma uno de los miembros extremos de una serie isoestructural junto con sainfeldita, $Ca_5(H_2O)_4[AsO_3(OH)]_2[AsO_4]_2$, la cual constituye el arseniato isotípico de huréaulita.

En base a sus características químico-estructurales, Strunz y Nickel (2001) han formado un grupo homólogo (8.CB.10), que

comprende fosfatos minerales hidratados, sin grupos aniónicos adicionales, con cationes de radio medio y relación $(PO_4)^{-3}:(H_2O) = 1:1$.

Según Fisher (1964), citando un trabajo de La Croix (1962), huréaulita fue descubierta en 1925 por F. Alluaud en la localidad francesa de Huréaux, Haute Vienne. Los primeros datos relacionados a su composición química fueron publicados por Vauquelin ese mismo año, mientras que la descripción completa del mineral se debe a un aporte de Dufrénoy (1829). Las citas relacionadas a sus hallazgos posteriores incluyen como localidades más relevantes a La Vilate, Chanteloube, Francia; Branchville, Connecticut, EUA; Stewart mine, Pala, California, EUA.

Algunos términos relacionados con su nomenclatura, tales como *bastinita*, *litio-huréaulita*, *palaíta* y *psendopalaíta* han sido desacreditados (Moore y Araki 1973), mientras que *baldaufita* y *wenzelita*, según Strunz (1954), pueden ser usados con el estatus de variedad para referirse a las yacencias de huréaulita de Hagendorf, Bavaria.

En Argentina, la presencia de huréaulita fue señalada en las pegmatitas Santa Ana, departamento Pringles, San Luis (Aristarain y Hurlbut 1969) y Cerro Blanco, Tanti, Córdoba (Schalamuk 1969). Recientemente se ha reconocido y descrito su presencia en varios yacimientos del distrito pegmatítico Totoral (Oyarzábal 2004); esos resultados, enriquecidos con nuevos aportes, son los

que se dan a conocer en el presente trabajo.

YACENCIA

La presencia de esta especie ha sido reconocida en diferentes asociaciones de fosfatos minerales en los yacimientos Santa Ana, Ranquel y San Luis II, integrantes del conjunto de pegmatitas graníticas de clase elementos raros y signatura geoquímica LCT (Li,Cs,Ta), según la nomenclatura de Cerný y Ercit (2005), que forman el distrito pegmatítico Totoral (Fig. 1).

La mina Santa Ana se encuentra ubicada 80 km al N de la ciudad de San Luis, en cercanías del paraje San Miguel, departamento Pringles, a $32^{\circ} 53' 32''$ S y $65^{\circ} 55' 48''$ O; junto con otras pegmatitas de diferentes tipos integra el grupo La Torre del distrito Totoral. La pegmatita Santa Ana es de tipo berilo, subtipo berilo-columbita-fosfato, posee forma subtabular a elipsoidal, con un ancho medio de 32 m y una longitud máxima de 62 m. Su estructura interna es compleja, en ella se han reconocido zonas de borde (Qtz-Ms-Ab \pm Ap-Tur-Grt, usando el sistema de abreviaturas para minerales pro-

puesto por Kretz 1983), externa (Ab-Qtz-Ms \pm Tur-Ap), intermedia externa (Mc-Qtz-Ab-Ms), intermedia interna (Mc-Qtz-Ms \pm Ab-Brl), núcleo (Qtz), más diversas unidades de relleno y de reemplazo.

En este yacimiento se han identificado qingheíta, beusita y litiofilita formando una asociación de fosfatos primarios (Galliski *et al.* 2002) y sicklerita, huréaulita y eosforita como fases secundarias (Aristarain y Hurlbult 1969, Oyarzábal 2004). Los nódulos de fosfatos, algunos de dimensiones métricas, se encuentran alojados preferentemente en las zonas intermedia externa e intermedia interna.

La pegmatita Ranquel se encuentra ubicada 4,5 km al E del paraje de Paso del Rey, a $32^{\circ} 56' 32''$ S y $65^{\circ} 56' 52''$ O. Junto con otras pegmatitas estériles y de tipo berilo, subtipo berilo-columbita-fosfato, integra el grupo Loma Alta del distrito Totoral. El depósito exhibe morfología lenticular y disposición subvertical, sus dimensiones son 39 m de longitud y 17,5 m de ancho máximo. Su estructura interna es compleja, reconociéndose zonas de borde, externa, intermedia, interna y núcleo, más diferentes unidades de

reemplazo y de relleno. La asociación de minerales primarios está formada por Qtz-Mc-Pl-Ms-Bt-Brl-Tur-Ap-Grt-Col-Tph-Gft (Oyarzábal y Galliski 2000). Formando asociaciones de borde de núcleo, se presentan grandes cristales prismáticos a tabulares de trifilita o trifilita-grafofita en intercrecimiento lamelar, más una extensa secuencia de fosfatos secundarios de génesis metasomática e hidrotermal constituida por ferrisicklerita, purpurita, fosfosiderita, strengita, reddingita, meta-autunita, huréaulita, eosforita, vivianita e hidroxil-apatita (Oyarzábal 1999, Oyarzábal y Galliski 2005).

El yacimiento San Luis está comprendido por dos pegmatitas yuxtapuestas de diferentes tipos, denominadas San Luis I y San Luis II por Oyarzábal y Galliski (1993). Se encuentra a 28 km al N de la localidad de La Florida, a $32^{\circ} 59' 20''$ S y $65^{\circ} 59' 30''$ O. La pegmatita San Luis II es de tipo complejo, subtipo espodumeno y se halla emplazada invariablemente en el sector central del yacimiento, en los núcleos de los pliegues de San Luis I. Su estructura interna es compleja y está integrada por las siguientes zonas: de borde (Ms-Qtz \pm Bt-Grt-Ap), externa (Mc-Qtz-Spd-Ms \pm Ap), intermedia (Mc-Qtz-Spd-Ms-Ab), de borde de núcleo (Qtz-Spd-Mc-Pho) y núcleo (Qtz), más diversas unidades de reemplazo y de relleno. Los fosfatos minerales de la pegmatita San Luis II se encuentran en la zona intermedia y constituyen una extensa secuencia generada a partir de trifilita-litiofilita mediante modificaciones metasomáticas e hidrotermales que incluye: fluorapatita, ferrisicklerita, mitridatita, dufrénita, strunzita, bermanita, huréaulita, hidroxil-apatita y carbonato-fluorapatita.

PROPIEDADES FÍSICAS

Los especímenes de huréaulita estudiados tienen características disímiles en relación a la paragénesis en la que participan y a la morfología que exhiben sus cristales. En la pegmatita Santa Ana huréaulita se encuentra como una fase secundaria de escasa representación, derivada de la alteración de litiofilita, y se encuentra como pequeños cristales euhedrales prismáticos a tabulares de hasta 1 mm, elongados según [c] y alojados sobre planos de clivaje o de

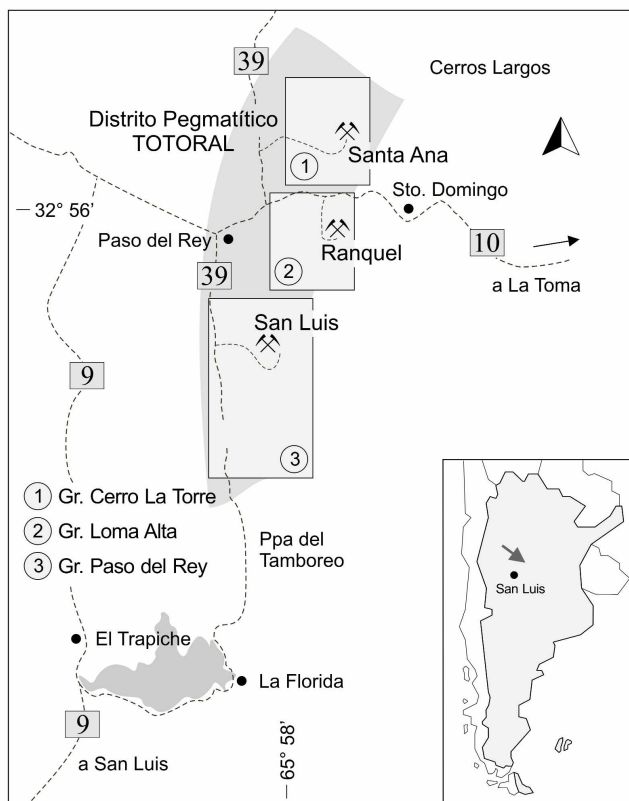


Figura 1: Croquis de ubicación de las pegmatitas Santa Ana, Ranquel y San Luis II.

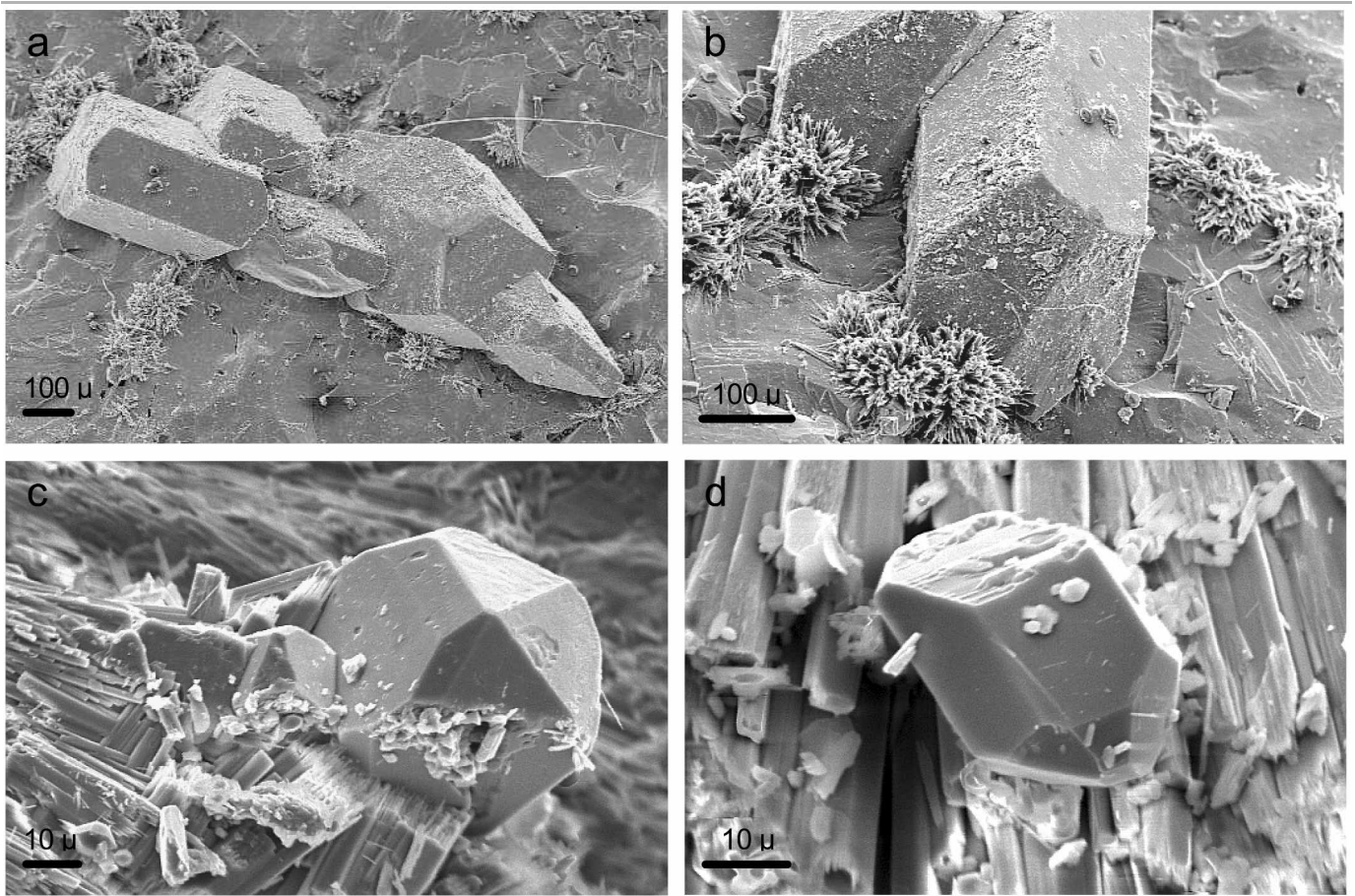


Figura 2: Fotomicrografías MEB de cristales de huréaulita: a. agrupaciones paralelas de cristales prismáticos de huréaulita sobre ferrisicklerita (pegmatita Ranquel), b. detalle de la morfología descrita en el texto, los cristales aciculares divergentes son de hidroxil-apatita (pegmatita Ranquel), c. cristal idiomorfo sobre dufrénita (pegmatita San Luis II), d. cristal idiomorfo prismático corto sobre dufrénita, las formas identificadas se describen en el texto (pegmatita San Luis II).

fractura de sicklerita. En todos los casos su color natural y su diafanidad están enmascarados por una delgada pátina negra de hidróxidos de manganeso. Acorde a Aristarain y Hurlbult (1969), las formas cristalográficas que presenta corresponden a $\{100\}$ 1^{er} pinacoide, $\{001\}$ 3^{er} pinacoide, $\{201\}$ y $\{101\}$ pinacoides de 2^a posición, $\{110\}$ prisma monoclinico de 3^a posición y $\{111\}$ prisma monoclinico de 4^a posición. Sobre las superficies de rotura, los cristales muestran color pardo rosado y brillo vítreo, su dureza es ~ 4 , mientras que su peso específico no ha podido ser determinado debido al tamaño de los cristales y a la escasa cantidad de muestra disponible.

En la pegmatita Ranquel, la presencia de este mineral se hace más evidente debido al mayor tamaño de los cristales y a su mayor abundancia relativa. Los individuos forman agrupaciones paralelas y se encuentran dispuestos sobre superficies planas de ferrisicklerita,

asociados con hidroxil-apatita y recubiertos por una pátina de óxidos de manganeso que enmascaran su color pardo rosado y su diafanidad original. Los cristales son idiomorfos y exhiben hábito elongado según $[c]$, con una longitud máxima de 5 mm; las formas identificadas por Oyarzábal

(2004), mediante análisis de su morfología por microscopía electrónica de barrido (Fig. 2), son: $\{100\}$ 1^{er} pinacoide, $\{0kl\}$ prisma monoclinico de 1^a posición y $\{hk0\}$ prisma monoclinico de 3^a posición. Los cristales son transparentes y muestran brillo vítreo en superficie fresca, su dureza es 4 y su peso

CUADRO 1: Propiedades ópticas para huréaulita de pegmatitas del distrito Totoral y de otras localidades.

Santa Ana (1)	Ranquel (1)	San Luis II (1)	Santa Ana (2)	Custer, South Dakota (3)
α 1,644	α 1,646	α 1,645	α 1,646	α 1,649
β 1,653	β 1,654	β 1,654	β 1,654	β 1,655
Y 1,660	Y 1,660	Y 1,659	Y 1,661	Y 1,659
δ 0,016	δ 0,014	δ 0,014	δ 0,015	δ 0,010
Bx(-), $2V_{\alpha}$ 70°	Bx(-), $2V_{\alpha}$ 73°	Bx(-), $2V_{\alpha}$ 71°	Bx(-), $2V_{\alpha}$ 74°	Bx(-), $2V_{\alpha}$ 55°
Z $^{\wedge}$ [c] 77°	Z $^{\wedge}$ [c] 78°	Z $^{\wedge}$ [c] 75°	Z $^{\wedge}$ [c] 80°	Z $^{\wedge}$ [c] 76°
Z>Y>X	Z>Y>X	Z>Y=X	Z>Y>X	Z>Y>X
Z rosado	Z pardo rosado	Z rosa pálido	Z rosado	Z rosado
Y pardo	Y pardo pálido	Y=X incoloro	Y rosado pálido	Y rosado pálido
X incoloro	X incoloro		X incoloro	X incoloro

(1) Este trabajo; (2) Aristarain y Hurlbut, 1969; (3) Fisher, 1964.

CUADRO 2: Diagrama de polvo de DRX de huréaulita de pegmatitas del distrito Totoral.

Santa Ana -Gr. C° La Torre-			Ranquel -Gr. Loma Alta-			San Luis II -Gr. P. del Rey-			La Vilate -Francia-		
d _{obs}	d _{calc}	I/I0	d _{obs}	d _{calc}	I/I0	d _{obs}	d _{calc}	I/I0	d	I/I0	hkl
8,71	8,72	45	8,63	8,73	45	8,77	8,755	15	8,62	60	200
8,04	8,07	55	8,01	8,06	65	8,11	8,094	30	8,01	70	110
6,32	6,30	10	6,30	6,30	15	6,30	6,309	3	6,30	20	$\bar{1}11$
5,95	5,98	9	5,96	5,97	10	5,98	5,989	4	5,95	20	111
						4,91	4,917	3			
4,72	4,72	8	4,68	4,72	10	4,71	4,717	4	4,68	20	002
4,52	4,53	30	4,52	4,53	35	4,54	4,542	100	4,50	40	$\bar{3}11$
4,37	4,36	12	4,36	4,37	10	4,38	4,377	7	4,35	20	400
						4,19	4,199	3			
						4,11	4,108	9			
4,05	4,04	30	4,04	4,03	35	4,05	4,047	10	4,05	30	220
3,78	3,79	10	3,78	3,781	15				3,77	20	$\bar{2}21$
3,64	3,64	18	3,63	3,637	15				3,64	30	$\bar{2}21$
3,39	3,40	19	3,39	3,408	15	3,408	3,407	4	3,40	10	$\bar{4}02$
3,25	3,26	20	3,25	3,261	25	3,251	3,252	14	3,25	40	510
3,19	3,19	30	3,19	3,190	35	3,197	3,196	30	3,18	60	$\bar{5}11$
3,15	3,15	100	3,14	3,148	100	3,155	3,154	40	3,14	100	420
3,07	3,06	30	3,06	3,065	70	3,074	3,072	16	3,06	30	$\bar{4}21$
3,02	2,992	25	3,01	2,984	20	3,038	3,041	10	3,01	30	130
2,985	2,987	55	2,988	2,985	50	2,995	2,995	40	2,983	70	$\bar{1}13$
2,906	2,905	25	2,907	2,911	45	2,918	2,918	6	2,902	30	600
2,867	2,868	35	2,862	2,862	45	2,881	2,881	13	2,860	50	$\bar{1}31$
2,771	2,774	10	2,767	2,774	15	2,778	2,773	25	2,766	10	$\bar{3}13$
						2,730	2,730	5	2,722	10	$\bar{4}22$
2,690	2,691	5	2,690	2,687	10	2,698	2,698	7	2,691	10	330
2,620	2,625	35	2,622	2,622	40	2,631	2,631	30	2,620	50	$\bar{3}31$
						2,589	2,590	3	2,580	10	023
2,560	2,552	35	2,553	2,549	30	2,558	2,559	12	2,553	40	331
						2,508	2,508	2			
2,435	2,429	25	2,432	2,431	40	2,437	2,437	13	2,429	40	$\bar{6}21$
2,396	2,393	20	2,392	2,397	30	2,401	2,401	11	2,391	30	$\bar{7}11$
2,349	2,356	14	2,353	2,358	20				2,354	20	602
2,320	2,317	25	2,318	2,318	40	2,326	2,325	3	2,318	20	621
2,287	2,286	6	2,287	2,283	25	2,297	2,297	7	2,288	10	332
			2,268	2,272	15	2,272	2,271	12	2,267	30	711
						2,251	2,250	7	2,242	8	$\bar{7}12$
2,188	2,188	25	2,186	2,186	50	2,189	2,189	11	2,186	60	531
2,143	2,138	6	2,141	2,138	10	2,146	2,149	5	2,141	20	423
2,096	2,096	3	2,099	2,094	10	2,104	2,103	4	2,098	10	024
2,049	2,050	15	2,049	2,053	15	2,051	2,056	3	2,050	30	712
2,021	2,019	20	2,023	2,015	30				2,024	30	$\bar{2}42$
1,982	1,9818	12	1,981	1,9819	15				1,979	20	404
1,925	1,9256	9	1,926	1,9259	20				1,926	30	$\bar{7}30$
	0,0185; 0,0168			0,0150; 0,0130			0,0045; 0,0043				R ₁ ; R ₂ ‡

Para $\Delta 2\theta = 05-50^\circ$, huréaulita de La Vilate, Chanteloube, Francia, JCPDS 16-383.

$$R_1 = [\sum(2\theta_{obs} - 2\theta_{calc})^2 / (N-M)]^{1/2}; R_2 = [\sum(2\theta_{obs} - 2\theta_{calc})^2 / N]^{1/2}$$

específico, determinado mediante picnometría, es 3,191 gr/cm³. La exfoliación es buena según {100}, mientras que en las demás direcciones predomina la fractura conoidal.

En la pegmatita San Luis II esta especie se encuentra alojada en el núcleo de los nódulos de fosfatos que muestran mayor grado de alteración, en íntima asociación con ferrosicklerita, dufrénita, bermanita y carbo-

nato-fluorapatita, constituyendo agregados costriformes intercrecidos con dufrénita, o cristales idiomorfos milimétricos transparentes de color rosado, enmascarados parcial o totalmente por óxidos de manganeso, en especial criptomelano. Los cristales idiomorfos son menores a 1 mm y desarrollan hábito prismático corto elongado según [c]; las formas identificadas mediante microscopía electrónica (Fig. 2), son un tanto más complejas que las descriptas para los especímenes de la mina Ranquel, en este caso predominan: {100} 1^{er} pinacoide, {001} 3^{er} pinacoide, {201} pinacoide de 2^a posición, {110} prisma monoclinico de 3^a posición y {111} prisma monoclinico de 4^a posición. Los cristales muestran brillo vítreo en superficie fresca, dureza ~ 4 y peso específico de 3,188 gr/cm³. La exfoliación es buena según {100}, en las demás direcciones predomina la fractura conoidal a irregular.

PROPIEDADES ÓPTICAS

Las propiedades ópticas fueron determinadas sobre cristales aislados montados sobre platina uniáxica, aplicando la técnica de las curvas de extinción; para el cálculo del ángulo axial óptico 2V se utilizó la ecuación de Mertie. Los índices de refracción de los líquidos de inmersión fueron controlados mediante el uso de un microrrefractómetro de Jelley.

El cuadro 1 expresa los resultados obtenidos, que demuestran notable similitud respecto a los publicados previamente por diferentes autores para especímenes de diversas localidades.

DIFRACTOMETRÍA DE RAYOS X

Los difractogramas de polvo de rayos X fueron realizados con un equipo Rigaku, mod. D-Max IIIC, con ánodo de Cu y filtro de Ni. Las condiciones operativas fueron 35 kV, 30 mA, velocidad de barrido de 2°/min y paso en la adquisición de datos de 0,02°. NaCl p/a fue utilizado como patrón de calibración interno.

Los difractogramas de rayos X fueron obtenidos entre $\Delta 2\theta = 5^\circ-50^\circ$, y muestran notables similitudes en la posición de sus líneas más intensas (Cuadro 2); el análisis de las extinciones sistemáticas, sumado al análisis

morfológico, que evidencia el desarrollo de formas cristalinas equivalentes en ambos extremos del eje [c], permiten indicar que el grupo espacial es $C2/c$, y en consecuencia la clase de simetría es $2/m$, en contraposición de algunos trabajos previos que han sugerido menor simetría; idénticas conclusiones fueron alcanzadas por Aristarain y Hurlbut (1969) y posteriormente por Moore y Araki (1973) en la resolución de su estructura cristalina.

La lectura y ajuste de los picos de difracción fueron realizados mediante simulación de áreas integradas por ecuaciones lorentzianas; los parámetros de celda unitaria fueron obtenidos con el programa computacional CELREF V3 (Altermatt y Brown, 1987), tomando como base del cálculo sólo las difracciones en la que $2\theta_{\text{obs}} - 2\theta_{\text{calc}} < 0,02^\circ$. En el Cuadro 3 se consignan comparativamente los resultados obtenidos.

COMPOSICIÓN QUÍMICA

Según Moore y Araki (1973), la estructura cristalina de huréaulita es compleja y está formada por cadenas de octaedros compartiendo aristas, de composición $M_5\text{O}_{22}$ (derivada de $M_7\text{O}_{4r+2}$, en donde M es el centro octaédrico, O son los vértices y r y $4r+2$ expresan su cuantificación, respectivamente) y simetría puntual 2. La fusión de estas cadenas forma una red general octaédrica muy abierta de composición formal general $M_5\text{O}_{18}$, donde $\text{O}_{18} = 4$ moléculas de $\text{H}_2\text{O} + 14$ oxígenos asociados a los tetraedros $[\text{PO}_4]^{-3}$. Uno de los tetraedros $[\text{PO}_4(\text{OH})]$ posee un grupo oxhidrilo libre situado en un sitio específico de la estructura, que puede ser ocupado por un catión de radio iónico intermedio y formar de esta manera la serie $\text{Mn}^{+2}_5(\text{H}_2\text{O})_4[\text{PO}_3(\text{OH})]_2[\text{PO}_4]_2 - \text{X}^{+2}\text{Mn}^{+2}_5(\text{H}_2\text{O})_4[\text{PO}_3]_2[\text{PO}_4]_2$ y explicar la existencia en exceso de cationes tales como Li^+ (Fisher 1964), Na^+ o Ca^{+2} neutralizando el carácter ácido del cristal, tal como fue mencionado en algunos análisis (Moore y Araki 1973).

Los análisis puntuales semi-cuantitativos fueron realizados mediante el empleo de detectores dispersivos en energía, y obtenidos con un equipo Philips MOD 515 perteneciente a la U. A. Tecnología de Materiales y Dispositivos del Centro Atómico Barilo-

CUADRO 3: Parámetros de celdas unidad de huréaulita de pegmatitas del distrito Totoral y de otras localidades.

	distrito pegmatítico Totoral			otras localidades		
	Santa Ana (1)	Ranquel (1)	San Luis II (1)	Santa Ana (2)	La Vitale (3)	White Elephant (4)
$a(\text{Å})$	17,549(8)	17,586(7)	17,624(3)	17,65(1)	17,53	17,594(10)
$b(\text{Å})$	9,110(3)	9,087(4)	9,127(1)	9,14(1)	9,12	9,086(5)
$c(\text{Å})$	9,506(3)	9,502(4)	9,497(2)	9,50(1)	9,50	9,404(5)
$\beta(^{\circ})$	96,64(6)	96,66(1)	96,52(5)	$96^{\circ} 36' \pm 10'$	96,67	96,67(8)
$a:b:c$	1,926:1:1,043	1,935:1:1,046	1,931:1:1,040	1,930:1:1,039	1,922:1:1,047	1,936:1:1,035
$V(\text{Å}^3)$	1509,502	1508,110	1517,746	1522,4	1059,4	1493,140

(1) Este trabajo; (2) Aristarain y Hurlbut, 1969; (3) Fisher, 1964; (4) Moore y Araki, 1973.

che, y posteriormente con un equipo LEO 1450 VP, con espectrómetro EDS incorporado, del laboratorio de Microscopía Electrónica y Microanálisis de la Universidad Nacional de San Luis.

En las muestras de la mina Santa Ana, el espectro característico evidencia la presencia de las líneas KaO , KaMg , KaP , KaCa , KaMn y KaFe ; con las siguientes relaciones promedio sobre un total de tres análisis: $\text{Mn:Fe} = 1:0,17$, $\text{Mn:Mg} = 1:0,05$ y $\text{Mn:Ca} = 1:0,04$; mientras que los resultados promedio obtenidos para cuatro especímenes de la pegmatita Ranquel muestran que: $\text{Mn:Fe} = 1:0,06$, $\text{Mn:Mg} = 1:0,02$, aunque en este último caso, el ión Ca^{+2} no fue identificado. Estos resultados muestran que las sustituciones en sitios octaédricos son muy limitadas y que las relaciones Mn:Fe son diferentes en ambos yacimientos, exhibiendo un comportamiento inverso en relación a las especies primarias de las cuales deri-

van. En la pegmatita Santa Ana la asociación de fosfatos primarios está formada por beusita con interlaminações de litiofilita, más qingheilita subordinada y sicklerita como recurrente fase metasomática (Galliski *et al.* 2002), mientras que en la mina Ranquel, en los fosfatos primarios y metasomáticos la relación $\text{Mn:Fe} < 1$, reconociéndose trifilita con lamelas de grafonita como especies primarias, y ferisicklerita como principal fase metasomática (Oyarzábal 2004).

En la pegmatita San Luis II los nódulos en los cuales se han determinado fosfatos secundarios conservan relictos de litiofilita primaria. En esta especie, y sobre un total de cinco muestras analizadas, los resultados obtenidos demuestran una composición muy cercana al límite composicional de la serie litiofilita-trifilita, con $\text{Mn} > \text{Fe} \gg \text{Mg}$ y relaciones $\text{Mn:Fe} = 1:0,81-0,91$; $\text{Mn:Mg} = 1:0,03-0,04$ (Oyarzábal 2004). En este último caso, ferisicklerita predomina amplia-

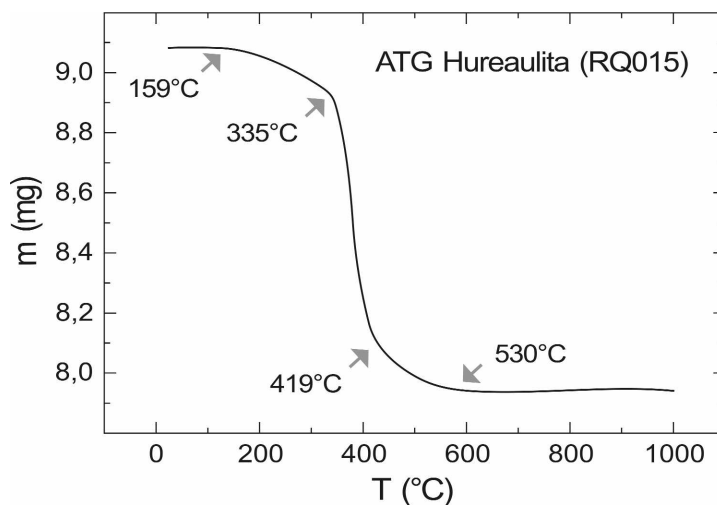


Figura 3: Análisis térmico gravimétrico de huréaulita de la mina Ranquel.

mente como fase metamórfica. No obstante, en la hureaulita de este depósito, y mediante análisis EDS, sólo se han identificado líneas correspondientes a KaO , KaP y $KaMn$, sugiriendo la inexistencia de sustituciones en sitios octaédricos, o valores situados debajo del límite de detección.

Sobre una muestra proveniente de la mina Ranquel se efectuaron estudios termogravimétricos (Fig. 3). Los análisis fueron realizados en un equipo Shimadzu TGA-51, con un programa de calentamiento de $5^{\circ}C/min$ y $\Delta t = 22-1000^{\circ}C$, en atmósfera de N_2 con una velocidad de flujo de $50 ml/min$ y con una muestra de $m_i = 9,078 mg$. El diagrama m-T (Fig. 3) evidencia que la pérdida de masa total por calentamiento ($\Delta m_i = 1,131 mg$, $12,35\%$) sucede en tres etapas, comprendidas entre 159 y $530^{\circ}C$, y que puede ser correlacionada exactamente con el valor estequiométrico del agua total comprendida en su fórmula ideal. La pérdida de las cuatro moléculas de agua se sucede en dos etapas sucesivas situadas a $\Delta t = 159-335^{\circ}C$ ($\sim 0,6 mol H_2O$) y $\Delta t = 335-419^{\circ}C$ ($\sim 3,4 mol H_2O$), en donde la segunda exhibe una pendiente mucho más abrupta correspondiente a una rápida velocidad de deshidratación. La liberación de los grupos oxhidrilos se registra de manera continua a $\Delta t = 419-530^{\circ}C$. A partir de los $530^{\circ}C$, el mineral evidencia haber alcanzado su estabilidad térmica, lograda tras su completa deshidratación. El remanente de muestra obtenido por sobre $1000^{\circ}C$ está formado por un polvo semi *clinkerizado* de color amarillo, de moderada cristalinidad e índice de refracción $\sim 1,71$; su difractograma de polvo de rayos X muestra como líneas más intensas a $[d \text{ en } \text{Å}(I)]: 3,08(100), 2,945(90), 2,862(55), 2,714(50)$ y $3,51(50)$, las cuales tienen buena similitud con una fase sintética de fosfato de manganeso (II), $Mn_3(PO_4)_2, P2_1/c$, obtenida a $25 Kbar$ y $600^{\circ}C$ y correspondiente a la ficha PDF 40-112.

GÉNESIS

Hureaulita se genera como una fase hidrotermal tardía a partir de fosfatos de manganeso primarios, en especial de la serie trifilita-litiofilita, o como un producto de reacción derivado a partir de soluciones fosfa-

tadas ricas en Mn, en estadios también tardíos e independiente de la existencia de sus fases parentales. Según Moore (1973), el rango de temperatura de formación de este fosfato estaría comprendido entre 50° y $200^{\circ}C$.

En las diferentes yacencias estudiadas, hureaulita cristaliza en directa relación paragenética con la secuencia de fosfatos que la preceden. En la mina Santa Ana, la composición química de la asociación de fosfatos primarios (litiofilita, beusita y qingheita), más la presencia de sicklerita como fase meta-tasomática, muestran la predominancia de Mn sobre Fe. En concordancia con este marco, se reconocen como únicos productos hidrotermales tardíos los fosfatos de manganeso eosforita (Oyarzábal 2004) y hureaulita; precisando que en ambas especies, el porcentaje de Fe que sustituye a Mn en sitios octaédricos es comparativamente elevado si se tienen en cuenta las demás yacencias estudiadas. En el trabajo de síntesis de hureaulita desarrollado por Klement *et al.* (1970) (citado por Moore y Araki 1973), la diadocia de Fe^{+2} por Mn^{+2} estaría limitada a un máximo de 35% . Valores cercanos a este máximo fueron obtenidos en los análisis de especímenes provenientes de Hureaux, Francia (Vauquelin 1825; citado por Moore y Araki 1973), por lo que la relación Mn:Fe obtenida en el yacimiento Santa Ana podría considerarse normal.

En la pegmatita Ranquel la extensa secuencia de fases metamórficas e hidrotermales deriva de la cristalización primaria de trifilita (con graffonita interlaminada), y está formada por fases coexistentes enriquecidas en Fe o en Mn. No obstante, en la última secuencia de formación predominan reddingita y eosforita (miembros extremos ricos en Mn de las series reddingita-fosferita y eosforita-childrenita, respectivamente) junto con hureaulita (Oyarzábal *et al.* 2000, Oyarzábal y Galliski 2005), lo cual constituye una fuerte evidencia de que durante el desarrollo de la etapa hidrotermal, las fases enriquecidas en manganeso se formarían después del período de precipitación de las especies en las cuales predomina hierro, independientemente de que la fuente generadora, en este caso trifilita-grafronita, muestre relaciones Mn:Fe < 1 . Conclusiones similares fueron enunciadas

por Strunz en 1954, en su estudio de la paragénesis de la pegmatita Hagendorf Süd, en donde cristaliza hureaulita, con Mn:Fe $\sim 3:1$, a partir de triplita como fase primaria, con Mn:Fe $\sim 1:3$ (Moore y Araki, 1973).

En la pegmatita San Luis, la secuencia de fosfatos minerales se inicia con la cristalización primaria de litiofilita, con Mn:Fe = $1:0,81-0,91$ (Oyarzábal 2004), y deriva en un abundante conjunto de fases metamórficas e hidrotermales que concluye con la cristalización tardía de las especies enriquecidas en Mn, seguida por la abundante deposición del óxido criptomelano. En esta particular asociación, tanto bermanita, con Mn:Fe = $1:0,04-0,06$ (Oyarzábal 2006), como hureaulita, con contenido en hierro por debajo del límite de detección según la metodología de análisis empleada, se generan tras haber concluido la etapa de cristalización de dufrénita y strunzita, fases enriquecidas en hierro que, en este caso, participan de manera claramente predominante.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo fue realizado con aportes del Proy. CyT UNSL 349001 y del PIP CONICET 5907. Los autores agradecen a la Dra. Elena Virginia Brusau por su colaboración en la obtención de los datos termogravimétricos y a las Dras. M. K. de Brodtkorb y T. Montenegro por las importantes observaciones y sugerencias efectuadas a la versión original de esta contribución.

TRABAJOS CITADOS EN EL TEXTO

- Altermatt, U. D. y Brown, I. D. 1987. A real-space computer-based symmetry algebra. *Acta Crystallographica A* 43: 125-130.
- Aristarain, L. F. y Hurlbut, C. S. 1969. Hureaulita de la mina Santa Ana, San Luis, República Argentina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 24(1): 73-76.
- Cerný, P. y Ercit, T. S. 2005. The classification of granitic pegmatites revisited. *The Canadian Mineralogist* 43: 2005-2026.
- Dufrénoy, O. P. A. 1829. Sur deux nouveaux phosphates de manganese et de fer. *Annales de Chimie et de Physique* 41: 337-345.

- Fisher, D. J. 1964. Lithian huréaulite from the Black Hills. *The American Mineralogist* 49: 398-406.
- Galliski, M. A., Cerný, P., Oyarzábal, J., Chapman, R. y Márquez Zavalía, M. F. 2002. The association qingheite-beusite-lithiophilite in Santa Ana pegmatite, San Luis, Argentina. En Brodtkorb M. K. de, Koukharsky M. y Leal P. (eds) *Mineralogía y Metalogénia* 2002: 157, Buenos Aires.
- Kretz, R. 1983. Symbols for rock-forming minerals. *The American Mineralogist* 68: 277-279.
- Moore, P. B. 1973. Pegmatite phosphate: descriptive mineralogy and crystal chemistry. *Mineralogical Record* 4: 103-130.
- Moore, P.B. y Araki, T. 1973. Huréaulite, $Mn_5^{2+}(H_2O)_4[PO_3(OH)]_2[PO_4]_2$: Its atomic arrangement. *The American Mineralogist* 58: 302-307.
- Oyarzábal, J. 1992. Estructura interna, mineralogía y génesis de la pegmatita San Luis, departamento Pringles, provincia de San Luis. Trabajo Final de Licenciatura, Universidad Nacional de San Luis (inédito), 88 p., San Luis.
- Oyarzábal, J. 1999. Vivianita pegmatítica de la mina Ranquel, prov. de San Luis, Argentina. *Actas 14º Congreso Geológico Argentino* 2: 369-370, Salta.
- Oyarzábal, J. 2004. Geología, mineralogía y petrogénesis de yacimientos pegmatíticos del distrito Totoral, Sierra de San Luis, Argentina. Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Córdoba (inédito). 371 p., Córdoba
- Oyarzábal, J. 2006. Bermanita, $Mn^{+2}(H_2O)_4[Mn^{+3}(OH)_2(PO_4)_2]$, del yacimiento San Luis, distrito pegmatítico Totoral, San Luis, Argentina. En Brodtkorb M. K. de, Koukharsky M., Montenegro T., Poma S. y Queardelle S. (eds) *Avances en Mineralogía, Metalogénia y Petrología* 2006: 155-160, Buenos Aires.
- Oyarzábal, J. y Galliski, M. A. 1993. Geología del yacimiento San Luis: un caso de yuxtaposición de tipologías diferentes en pegmatitas de clase elementos raros. 12º Congreso Geológico Argentino, *Actas* 5: 167-174, Mendoza.
- Oyarzábal, J. y Galliski, M. A. 2000. Geology and mineralogy of Ranquel pegmatite, Argentina (Abstract). 31º International Geological Congress, *Actas*, Rio de Janeiro.
- Oyarzábal, J. y Galliski, M. A. 2005. Reddingita, $(Mn^{+2}, Fe^{+3})_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$, del yacimiento Ranquel, distrito pegmatítico Totoral, San Luis, Argentina. 16º Congreso Geológico Argentino, *Actas* 2: 613-616, La Plata.
- Oyarzábal, J., Galliski, M. A., Cadile S. y Roquet M. B. 2005. Eosforita, $(Mn, Fe)^{+2}Al(OH)_2(H_2O)(PO_4)$, de la mina Ranquel, provincia de San Luis, Argentina. En Schalamuk I., de Brodtkorb M. K. y Etcheverry R. (eds) *Mineralogía y Metalogénia* 2000: 356-359, Buenos Aires.
- Schalamuk, I. B. 1969. Contribución al conocimiento de los fosfatos de las pegmatitas de Cerro Blanco, Tanti, Provincia de Córdoba. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 25: 121-137.
- Strunz, H. 1954. Identität von Wenselit und Baldaufit mit Huréaulith. *Neues Jahrbuch fuer Mineralogie, Abhandlungen* 54: 166-177.
- Strunz, H. y Nickel, E. 2001. *Strunz mineralogical tables. Chemical-structural mineral classification system*, 9º Ed. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Scientific Publications, 870 p., Stuttgart.

Recibido: 14 de agosto, 2006

Aceptado: 27 de diciembre, 2006