



# Los minerales de Nb-Ta-U de la pegmatita María Elena, Sierra de San Luis, Argentina

Miguel Ángel GALLISKI<sup>1</sup>, María Florencia MÁRQUEZ-ZAVALÍA<sup>1,2</sup> y María Belén ROQUET<sup>3</sup>

<sup>1</sup>IANIGLA, CCT MENDOZA (CONICET), Mendoza, Argentina.

<sup>2</sup>Mineralogía y Petrología, FAD, Universidad Nacional de Cuyo, Mendoza, Argentina

<sup>3</sup>Departamento de Geología, Universidad Nacional de San Luis, San Luis, Argentina.

Emails: galliski@mendoza-conicet.gov.ar, mzavalia@mendoza-conicet.gov.ar, belenroquet@gmail.com

**Editores invitados:** Fernando Colombo, Raúl Lira y Manuel Demartis

Recibido: 8 de marzo de 2020

Aceptado: 25 de junio de 2020

## RESUMEN

Se describe la asociación de minerales de Nb-Ta-U encontrados en la pegmatita María Elena, Sierra de San Luis, Argentina. La asociación de columbita-(Mn), kenopirocloro, plumbopirocloro con plumbomicrolita y kenomicrolita subordinadas se presenta en una pegmatita de elementos raros de tipo berilo. La columbita-(Mn) considerada primaria, magmática, forma cristales grises oscuros de hasta 10 cm cubiertos por delgadas películas amarillas en la asociación de borde de núcleo de la pegmatita. Los cristales muestran #Ta variable (0.12 a 0.14), con contenidos de TiO<sub>2</sub> entre 0.54 y 2.18% p. y de UO<sub>2</sub> de 0.01 a 0.89% p. Los cristales de columbita-(Mn) muestran un reemplazo local menor formado por venillas milimétricas irregulares y parches de minerales del supergrupo del pirocloro. El kenopirocloro, asociado con plumbopirocloro y escaso pirocloro rico en U-Ca, contiene dominios irregulares, grietas finas y cristales tabulares principalmente de plumbomicrolita y kenomicrolita. Además, una segunda generación de minerales secundarios contiene kenopirocloro amarillo rico en uranio en finas venillas que atraviesan la columbita-(Mn). La superposición hidrotermal que modificó la fase primaria movilizándolo sus contenidos de Nb, Ta y U, contenía Pb posiblemente proveniente de una fuente exógena.

**Palabras clave:** columbita-(Mn)-kenopirocloro-plumbopirocloro-pirocloro rico en U y Ca-plumbomicrolita-kenomicrolita, pegmatita de elementos raros, Sierras Pampeanas, Argentina.

## ABSTRACT

*The Nb-Ta-U minerals of the María Elena pegmatite, San Luis range, Argentina.*

The Nb-Ta-U mineral association of the María Elena pegmatite, San Luis range, Argentina is described. The assemblage of columbite-(Mn), kenopyrochlore, plumbopyrochlore and minor plumbomicrolite and kenomicrolite occurs in a rare-element pegmatite of beryl type. Primary, magmatic columbite-(Mn) forms up to 10 cm dark gray crystals covered by thin yellow films in the core-margin association of the pegmatite. Crystals show #Ta variable from 0.12 to 0.14, with TiO<sub>2</sub> contents between 0.54 and 2.18 wt.% and of UO<sub>2</sub> from 0.01 to 0.89 wt.%. The columbite-(Mn) crystals show minor local replacement by irregular millimetric veinlets and patches of pyrochlore supergroup minerals. Kenopyrochlore, associated with plumbopyrochlore and minor amounts of U-Ca-rich pyrochlore, contains irregular domains, fine cracks and tabular crystals mainly of plumbomicrolite and kenomicrolite. Besides, a second generation of secondary minerals contain yellow uranium-rich kenopyrochlore in fine veinlets that cut across columbite-(Mn). The hydrothermal overprint that reworked the primary phase mobilizing its Nb, Ta and U contents, contained a Pb input from a possibly exogenous source.

**Keywords:** columbite-(Mn)-kenopyrochlore-plumbopyrochlore- U-Ca-rich pyrochlore-plumbomicrolite-kenomicrolite, rare-element pegmatite, Pampean Ranges, Argentina.

## INTRODUCCIÓN

Los óxidos con Nb, Ta, Ti, Sn o U tienen una participación menor como fases minerales accesorias en las pegmatitas graníticas. Sin embargo, su significado no está en relación directa con esta subordinada proporción volumétrica, pues forman importantes menas de elementos de alta tecnología como Ta (Černý y Ercit 1989, Mackay y Simandl 2014). Además, estos óxidos son utilizados para facilitar la comprensión de los complejos procesos de diferenciación pegmatítica (e.g. Černý et al. 1986, Spilde y Shearer 1992), o contribuyen aportando información mineralógica para clasificar las pegmatitas (Černý y Ercit 2005).

El estudio de estos minerales en las pegmatitas de la Provincia Pegmatítica Pampeana, originalmente incipiente (Galliski y Upton 1992) o parcial (Sosa et al. 2002), ha proporcionado abundante información regional (Galliski y Černý 2006). No obstante, aún faltan estudios individuales detallados que ayuden a comprender la evolución geoquímica y mineralógica de estos óxidos en más pegmatitas, ya que se ha probado que esta puede ser bastante compleja y variable, como ocurre en la pegmatita litífera La Viquita (Galliski et al. 2008) o en la de tipo berilo-columbita-fosfato llamada Nancy (Galliski et al. 2019).

En este trabajo se da a conocer el estudio paragenético y geoquímico de minerales del grupo de la columbita, específicamente columbita-(Mn), asociada con minerales del supergrupo del pirocloro: kenopirocloro, plumbopirocloro, pirocloro rico en U y Ca, kenomicrolita y plumbomicrolita encontrados en la pegmatita María Elena de la sierra de San Luis. El plumbopirocloro y la plumbomicrolita son especies poco frecuentes en pegmatitas graníticas de las Sierras Pampeanas.

## METODOLOGÍA

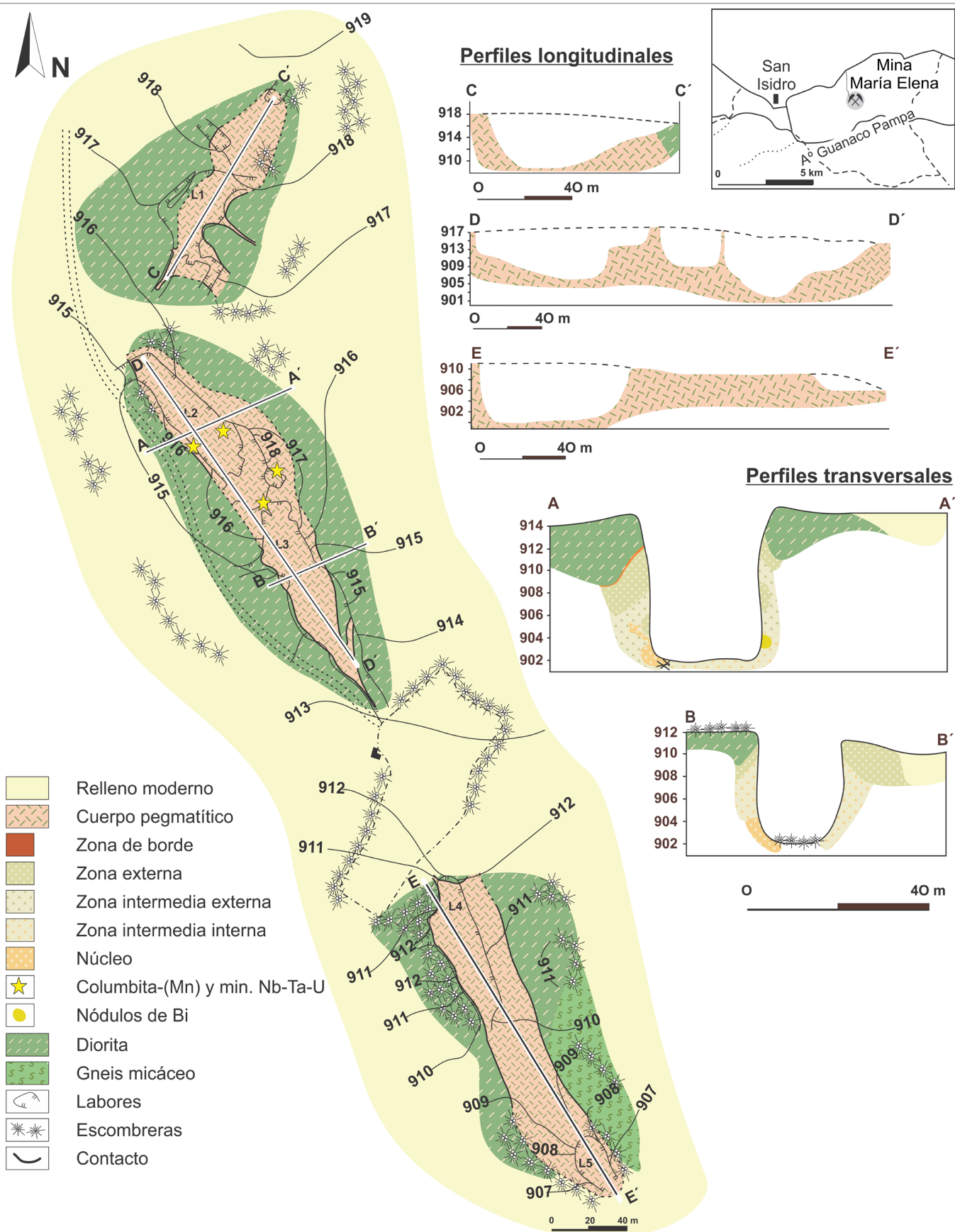
Secciones pulidas de las muestras de columbita fueron descriptas bajo luz reflejada en un microscopio de polarización Olympus BH-2 antes de ser cubiertas con carbono para ser analizadas con microsonda electrónica. Los minerales fueron analizados en modo de dispersión de longitudes de onda en una microsonda electrónica CAMECA SX50, con un diámetro de haz de 1-2  $\mu\text{m}$ , un potencial de aceleración de 15 kV y una corriente de 20 nA medida en una copa de Faraday. Se utilizaron dos rutinas diferentes, una para minerales del grupo de la columbita y otra para minerales del supergrupo del pirocloro. Para los minerales del grupo de la columbita se utilizó un tiempo de conteo de 10 s para Ta y de 20 s para el

resto de los elementos. Los estándares usados fueron: tantalita-(Mn) (TaM $\alpha$ ), FeNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (FeK $\alpha$ ), MnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (NbL $\alpha$ , MnK $\alpha$ ), SnO<sub>2</sub> (SnL $\alpha$ ), TiO<sub>2</sub> (TiK $\alpha$ ), ZrO<sub>2</sub> (ZrL $\alpha$ ), NaScSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (ScK $\alpha$ ), YAG (YL $\alpha$ ), gahnita (ZnK $\alpha$ ), MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (MgK $\alpha$ ), BiTaO<sub>4</sub> (BiM $\beta$ ), CaWO<sub>4</sub> (WL $\alpha$ ), CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (CaK $\alpha$ ), mimetita (AsL $\alpha$ , PbM $\beta$ ), microlita (NaK $\alpha$ ), estibiotantalita (SbL $\alpha$ ), ThO<sub>2</sub> (ThM $\alpha$ ) y UO<sub>2</sub> (UM $\beta$ ). Para los minerales del supergrupo del pirocloro se utilizó un tiempo de conteo de 30 s para F y de 20 s para el resto de los elementos. Los estándares utilizados fueron: microlita (FK $\alpha$ ), tantalita-(Mn) (TaL $\alpha$ ), diópsido (SiK $\alpha$ ), Ba<sub>2</sub>NaNb<sub>5</sub>O<sub>15</sub> (BaL $\alpha$ ), SrBaNb<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (SrL $\alpha$ ), polucita (CsL $\alpha$ ) y ortoclasa (KK $\alpha$ ); mientras que para Na, Ca, Fe, Nb, Mn, Ti, Sn, W, Bi, U, Pb and Sb se usaron los mismos estándares que para la rutina anterior. Otro grupo de datos analíticos se obtuvo con una microsonda electrónica CAMECA SX100, utilizando los mismos parámetros (potencial de aceleración, corriente, tiempos de conteo y tamaño de haz) y estándares que en el caso anterior. La totalidad de los análisis se obtuvo en el Departamento de Geología de la Universidad de Manitoba, Winnipeg, Canadá. Los datos fueron corregidos utilizando la rutina PAP de Pouchou y Pichoir (1985). El cálculo de las fórmulas para columbita se hizo sobre la base de 24 oxígenos y 12 cationes; para minerales del supergrupo del pirocloro se hizo sobre la base de 2 *apfu* en el sitio B, considerando en ese sitio a W, Nb, Ta, Ti, Sn, Zr, la mitad de Si, e Fe.

La identidad de las muestras fue controlada con difracción de rayos X llevada a cabo en dos equipos, un Philips PW 1710 de la Universidad de Manitoba utilizando radiación CuK $\alpha_1$  con datos colectados entre 10° y 70° de 2 theta a una velocidad de 0.6° por minuto y un Rigaku D-MAX III C, del INTEQUI, San Luis, con anticátodo de Cu ( $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ ) y filtro de Ni, bajo condiciones de 30 kV y 20 mA, a una velocidad de barrido de 0.2° - 0.3° 2 theta/min y a un paso de adquisición de datos de 2 theta entre 0.02° y 0.05°.

## UBICACIÓN Y GEOLOGÍA DE LA PEGMATITA

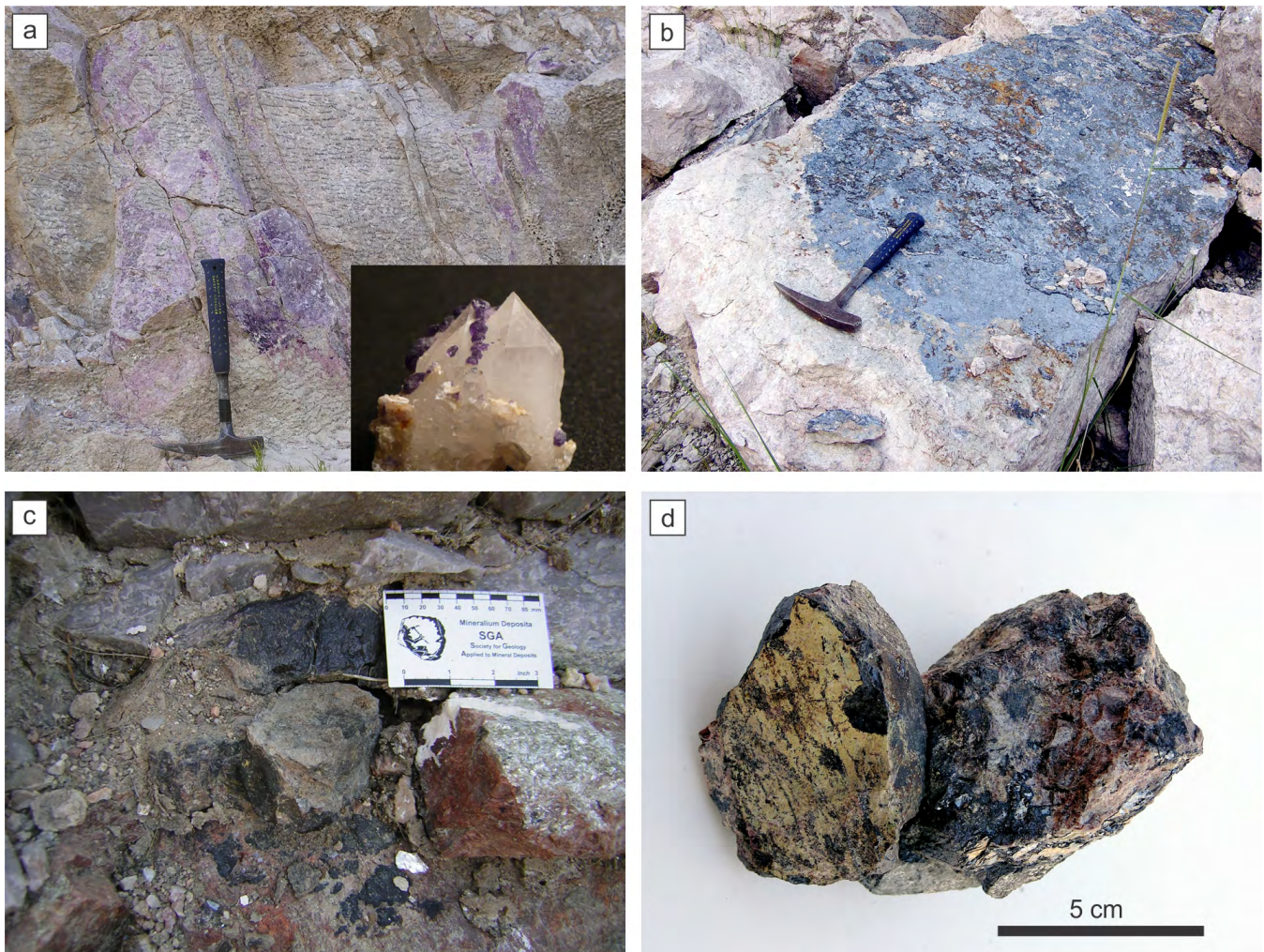
La pegmatita María Elena (Fig. 1) está situada en la parte norte de la Sierra de San Luis, cerca de la localidad de San Isidro, en las coordenadas 32°32'31"S y 65°28'46"O. El basamento cristalino de la región está formado predominantemente por gneises pelíticos y psammíticos pertenecientes al Complejo Metamórfico Conlara de edad eopaleozoica (Sims et al. 1997), intruidos por gabros, tonalitas, dioritas, granodioritas, leucogranitos y pegmatitas. La geología y mineralogía de la pegmatita fueron estudiadas por Roquet (2010) y sus



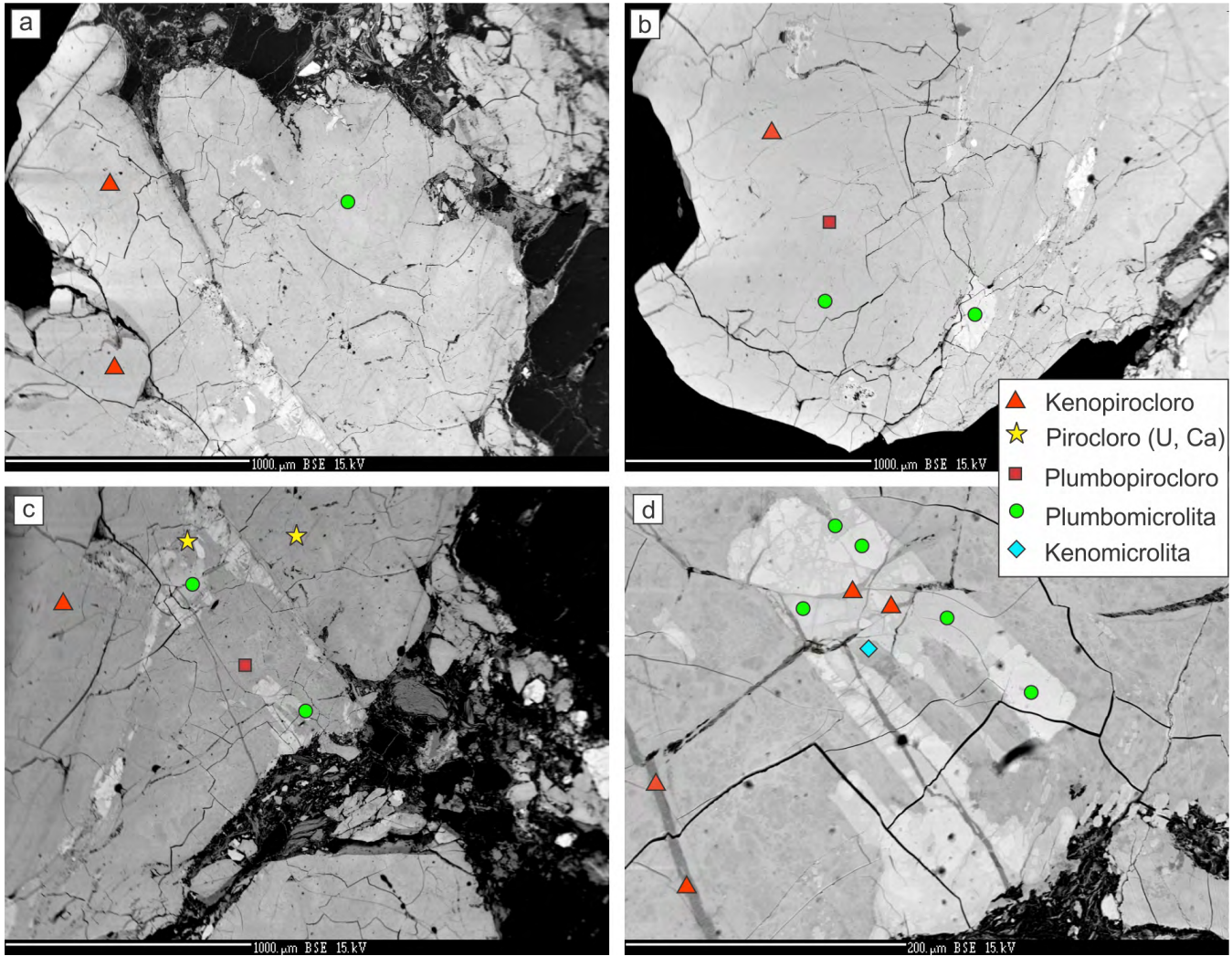
**Figura 1.** Mapa geológico de la pegmatita María Elena mostrando zonación interna, labores desarrollados y ubicación aproximada de las muestras de columbita-(Mn) (modificado de Roquet 2012).

minerales de bismuto descritos en Roquet (2012). Un resumen de las descripciones de sus minerales de Nb-Ta-U fue anticipado por Galliski et al. (2009), cuando el actual sistema de nomenclatura y clasificación del supergrupo del pirocloro (Atencio et al. 2010) aún no estaba vigente. La pegmatita está situada en una planicie local y aflora en tres aberturas a lo largo de 530 m. Es un cuerpo segmentado y zonado, de espesor variable entre 5 y 7 m, dispuesto con rumbo predominante NO-SE y buzamiento 65° O. En la roca de caja participan rocas dioríticas en el sector norte y en los tabiques que separan los segmentos, y gneises micáceos, aflorantes en el extremo sur. La estructura interna de la pegmatita comprende zona de borde, de pared, intermedia y núcleo. La zona de borde tiene 3 cm de espesor, es de grano fino y está compuesta por Ab(50%)-Qtz(35%)-Ms(15%). La zona de pared alcanza un espesor variable de 0.5 a 2.5 m, es de grano intermedio, y está formada por Ab(50-30%), Ms(30-40%), Qtz(25-15%),

con chorlo y granate como fases accesorias. La zona intermedia, de mayor espesor, es de grano grueso a muy grueso y está subdividida en dos subzonas. La subzona exterior está constituida por granito gráfico en cristales de 1 a 2 m contenidos en una matriz de grano medio de Ab-Qtz-Ms. La subzona interior tiene cristales de microclino mayores, inmersos en cuarzo, con chorlo en cristales de 1-3 cm, berilo en cristales verdes o celestes, granate y escasa flúorapatita como minerales accesorios. El núcleo aparece segmentado en la parte sur de la pegmatita y está formado por cuarzo lechoso. La asociación de borde de núcleo contiene cristales de 10-15 cm de berilo amarillo, celeste y verde, esporádicos cristales de columbita y nódulos de minerales secundarios de bismuto estudiados por Roquet (2012), con abundantes inclusiones de cristales de zircón. Los rellenos de fractura con muscovita de grano fino son comunes en la zona intermedia. La pegmatita contiene además dos unidades de relleno diferentes de las



**Figura 2.** Fotografías de algunos minerales de la pegmatita María Elena, el martillo mide 33 cm de largo: a) granito gráfico de la zona intermedia de la pegmatita mostrando fracturas cubiertas por delgadas capas de fluorita violeta, la foto inserta muestra cristales idiomorfos de cuarzo en agregados paralelos de 5 cm de largo recubiertos parcialmente por cristales de fluorita; b) bloque de zona intermedia constituido fundamentalmente por feldespato potásico con fracturas cubiertas por una delgada capa de turmalina de grano muy fino de color azul grisáceo; c) cristal de columbita-(Mn) incluido en cuarzo en la asociación de borde de núcleo; d) cristales de columbita-(Mn) estudiados que muestran las alteraciones amarillentas y el brechamiento.



**Figura 3.** Imágenes de electrones retrodispersados de los minerales de Nb-Ta-U de la pegmatita María Elena: a) cristal con dominios composicionales correspondientes a kenopirocloro y plumbomicrolita; b) cristal de kenopirocloro y plumbopirocloro con inclusiones de plumbomicrolita; c) cristal con composiciones variables entre kenopirocloro, plumbopirocloro y pirocloro rico en U y Ca con inclusiones de plumbomicrolita; d) detalle de inclusiones compuestas donde se observa el craquelamiento del mineral con dominios de composiciones levemente diferentes entre plumbomicrolita, kenomicrolita y kenopirocloro, contenidos en un cristal de plumbopirocloro, con microfracturas rellenas por kenopirocloro.

de muscovita. Una está muy difundida y rellena fracturas irregulares de espesor milimétrico con fluorita maciza de grano fino y color púrpura o en cristales cúbicos de hasta 1 cm (Fig. 2a), asociada con carbonatos principalmente calcita y muy subordinada siderita. Se encuentra tanto en la zona de pared como en la intermedia o en la asociación de borde del núcleo. En este último caso, en la labor sur, la fluorita se encuentra en cristales cúbicos cubriendo parcialmente cristales euhedrales de cuarzo de 1-5 cm presentes en cavidades de 10 a 25 cm de tamaño. La otra unidad tiene menor difusión y está formada por cristales de grano muy fino (3-10  $\mu\text{m}$ ) de turmalina (dravita) dispuestos en agregados pulverulentos que forman capas de color azul grisáceo tapizando fracturas planas de la zona intermedia (Fig. 2b).

### Paragénesis de los minerales de Nb-Ta-U

La columbita fue encontrada en la parte interna de la zona intermedia en cristales tabulares gruesos de 2 a 10 cm de largo y de color gris muy oscuro casi negro, que presentan pátinas amarillas (Fig. 2c, d). Los cristales se encuentran contenidos en cuarzo lechoso macizo o feldespato potásico rosado a pardo, asociado con escasa muscovita. Con frecuencia los cristales de columbita se encuentran brechados y presentan rellenos irregulares de feldespato potásico, cuarzo, albita de color pardo rojizo en venillas de 0.3 a 0.5 mm de espesor y escaso ópalo blanco. Los minerales del supergrupo del pirocloro se encuentran asociados con columbita de dos formas: (1) como parches de color pardo a pardo oscuro y brillo vítreo de hasta 2 cm de longitud o (2) como venillas irregulares de espesor milimétrico y cristales irregulares compuestos, de

hasta 200-400  $\mu\text{m}$  de microlita s.l. incluidos en minerales del grupo del pirocloro o rellenando fracturas micrométricas en columbita-(Mn). En una comunicación previa (Galliski et al. 2009) se había identificado provisoriamente la presencia de liandratita, idealmente  $\text{U}^{+6}\text{Nb}_2\text{O}_8$ , un mineral muy raro de color amarillo (Muecke y Strunz 1978), por coincidencia de propiedades físicas macroscópicas y algunos picos de difracción de rayos X. La escasez de material para profundizar los estudios ha impedido confirmar su presencia, pero análisis químicos con microsonda electrónica dieron totales bajos y composiciones asimilables a kenopirocloro rico en uranio.

Bajo el microscopio óptico los pulidos son bastante homogéneos y solo se alcanzan a distinguir variaciones de coloración de los minerales secundarios que rellenan grietas. En las imágenes de electrones retrodispersados tomadas con microsonda electrónica (Fig. 3) se alcanzan a distinguir muy bien las variaciones composicionales y la fina estructura de los minerales secundarios. En la figura 3a se observa un cristal con variaciones composicionales entre kenopirocloro y plumbomicrolita con inclusiones menores de minerales predominantemente del grupo de la microlita. En la figura 3b se ve un cristal de composición variable entre kenopirocloro y plumbopirocloro, que contiene inclusiones de plumbomicrolita. En la figura 3c se observan las variaciones composicionales entre kenopirocloro, pirocloro rico en U y Ca y plumbopirocloro en un cristal con inclusiones menores de minerales del grupo de la microlita. La figura 3d es una ampliación de la imagen previa, que muestra la compleja integración de la inclusión contenida en pirocloro s. l., la cual comprende dominios micrométricos de plumbomicrolita, kenomicrolita y kenopirocloro. Asimismo se observa que las delgadas venillas que cortan el cristal hospedante están rellenas por kenopirocloro rico en uranio.

## RESULTADOS

### Geoquímica de las fases ricas en Nb-Ta-U

**Columbita-(Mn):** En el Cuadro 1 se encuentran los resultados de los análisis químicos de los minerales del grupo de la columbita. La composición química de la columbita analizada es bastante uniforme y corresponde a la especie rica en Nb y Mn, es decir columbita-(Mn). Niobio es dominante sobre Ta y constituye en promedio 6.56 átomos por fórmula unidad (*apfu*) del total de 8 en el sitio estructural A, mientras que Mn representa en promedio 2.68 *apfu* del sitio B. En relación a sus elementos minoritarios, la mayoría están presentes en concentraciones ínfimas excepto Ti que alcanza valores en el rango de 0.149-0.394 *apfu*; uranio oscila entre 0.01 y 0.89

wt.% de  $\text{UO}_2$ . Los parámetros de la celda elemental de esta columbita-(Mn) son: *a*: 14.291(3), *b*: 5.722(1), *c*: 5.084(1) Å, *V*: 515.79 Å<sup>3</sup>, los cuales corresponden a una estructura con un 74% de ordenamiento calculado utilizando la fórmula de Ercit (1986).

**Minerales del supergrupo del pirocloro:** En los Cuadros 2 y 3 figuran análisis químicos representativos de los minerales del supergrupo del pirocloro asociados con la columbita-(Mn). Los minerales de este supergrupo, cuya sistemática fue inicialmente establecida por Hogarth (1977) y reestructurada y ampliada por Atencio et al. (2010) y Christy y Atencio (2013), tienen una fórmula química compleja expresada como  $\text{A}_{2-m}\text{B}_2\text{X}_{6-w}\text{Y}_{1-n}$ . A = Na, Ca, Ag, Mn, Sr, Ba,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ , Y, Ce (y otros ETR), Sc, U, Th, vacante,  $\text{H}_2\text{O}$ . B = Ta, Nb, Ti,  $\text{Sb}^{5+}$ , W,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ , Zr, Hf,  $\text{Fe}^{3+}$ , Mg, Al, Si. X = O, o OH y F subordinados. Y = OH, F, O,  $\text{H}_2\text{O}$ , K, Cs, Rb. Los símbolos *m*, *w* y *n* representan parámetros que señalan la incompleta ocupación de los sitios estructurales A, X e Y respectivamente. La simetría es cúbica y el grupo espacial  $Fd\bar{3}m$ ; *Z* = 8. La predominancia de Nb, Ta, Ti, W o Sb, como catión dominante en el grupo de valencia mayoritario en el sitio B, condujo a la división en cinco grupos conocidos como pirocloro, microlita, betafta, elsmoreíta y roméita respectivamente (Atencio et al. 2010). A ellos fueron sumados posteriormente ralstonita y coulsellita que son grupos con estructura de pirocloro y composición química de fluoruros (Atencio et al. 2017). La nomenclatura de cada una de las especies de cada grupo se define con dos prefijos incorporados al nombre de la raíz dado por el correspondiente grupo. El segundo prefijo indica cual es el catión dominante (o  $\text{H}_2\text{O}$  o vacante) entre los de la valencia dominante en el sitio A. El primer prefijo menciona cual es el anión (o catión) más abundante de la valencia dominante (o  $\text{H}_2\text{O}$  o vacante) en el sitio Y. En el caso en que ambos prefijos sean iguales, se aconseja utilizar solo uno.

Como comprobar de forma precisa la ocupación en el sitio Y de OH, F, O,  $\text{H}_2\text{O}$  o vacante, en cada caso, a veces necesita además de análisis químicos, de resolución de estructura o espectros de infrarrojo, el diagnóstico al máximo nivel, no siempre es alcanzado. En este estudio no pudo ser posible la determinación de este primer prefijo para cada mineral, motivo por el cual se utiliza solo el segundo y el nombre del grupo, aunque es posible que varias de las especies tengan como anión predominante en Y a OH- o  $\text{H}_2\text{O}$  porque F- es escaso y en el origen de estas especies secundarias actuó un fluido hidrotermal.

En general las especies de estos grupos de minerales se presentan como accesorios en rocas alcalinas, pegmatitas de sienitas nefelínicas y pegmatitas graníticas de elementos

**Cuadro 1.** Análisis químicos representativos de columbita-(Mn) de la pegmatita María Elena.

| Muestra  | 2A            | 3B            | 5A            | 5C            | 6A            | 7A1           | 7A2           | 7AA           | 7BA           | 7CA           | 8AC           |
|--|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| WO <sub>3</sub> %p.  | 1.15          | 0.69          | 0.69          | 1.66          | 1.56          | 0.62          | 1.06          | 0.75          | 0.80          | 1.16          | 1.14          |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                       | 59.30         | 59.20         | 60.50         | 59.20         | 61.70         | 63.90         | 60.80         | 59.60         | 60.60         | 60.20         | 59.30         |
| Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                       | 16.10         | 15.20         | 14.70         | 16.30         | 14.60         | 14.10         | 15.30         | 15.20         | 14.00         | 14.40         | 16.60         |
| TiO <sub>2</sub>   | 1.52          | 2.18          | 1.90          | 1.51          | 1.49          | 0.84          | 2.07          | 1.90          | 1.84          | 1.70          | 2.07          |
| ZrO <sub>2</sub>   | 0.00          | 0.23          | 0.21          | 0.00          | 0.00          | 0.00          | 0.23          | 0.34          | 0.16          | 0.21          | 0.32          |
| UO <sub>2</sub>  | 0.24          | 0.79          | 0.28          | 0.04          | 0.01          | 0.21          | 0.89          | 0.65          | 0.55          | 0.54          | 0.43          |
| As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                       | 0.01          | 0.02          | 0.00          | 0.00          | 0.00          | 0.00          | 0.02          | 0.01          | 0.01          | 0.02          | 0.00          |
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0.00          | 0.01          | 0.10          | 0.00          | 0.02          | 0.06          | 0.11          | 0.00          | 0.04          | 0.03          | 0.00          |
| Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                       | 0.00          | 0.00          | 0.00          | 0.00          | 0.00          | 0.05          | 0.00          | 0.00          | 0.00          | 0.00          | 0.00          |
| Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                       | 0.00          | 0.02          | 0.00          | 0.00          | 0.00          | 0.00          | 0.00          | 0.00          | 0.00          | 0.02          | 0.00          |
| MgO  | 0.07          | 0.06          | 0.06          | 0.06          | 0.04          | 0.01          | 0.05          | 0.05          | 0.05          | 0.05          | 0.05          |
| CaO  | 0.02          | 0.02          | 0.02          | 0.02          | 0.01          | 0.01          | 0.01          | 0.02          | 0.01          | 0.01          | 0.00          |
| MnO  | 12.60         | 12.80         | 12.80         | 12.50         | 13.20         | 16.90         | 12.50         | 12.80         | 13.10         | 12.90         | 12.80         |
| FeO  | 4.90          | 4.10          | 4.89          | 5.47          | 5.06          | 1.86          | 5.89          | 4.53          | 4.10          | 4.69          | 5.36          |
| ZnO  | 0.04          | 0.00          | 0.04          | 0.19          | 0.00          | 0.00          | 0.00          | 0.04          | 0.14          | 0.04          | 0.00          |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                       | 2.55          | 3.28          | 2.02          | 1.63          | 2.26          | 1.61          | 1.23          | 2.59          | 2.88          | 2.36          | 1.47          |
| <b>Total</b>   | <b>98.50</b>  | <b>98.60</b>  | <b>98.21</b>  | <b>98.58</b>  | <b>99.95</b>  | <b>100.17</b> | <b>100.16</b> | <b>98.48</b>  | <b>98.28</b>  | <b>98.33</b>  | <b>99.54</b>  |
| <b>Número de cationes sobre la base de 24 oxígenos y 12 cationes</b> |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |
| <i>W apfu</i>  | 0.072         | 0.043         | 0.043         | 0.104         | 0.096         | 0.038         | 0.065         | 0.047         | 0.050         | 0.073         | 0.071         |
| Nb   | 6.494         | 6.439         | 6.596         | 6.500         | 6.618         | 6.836         | 6.546         | 6.503         | 6.588         | 6.571         | 6.442         |
| Ta   | 1.061         | 0.995         | 0.964         | 1.076         | 0.942         | 0.907         | 0.991         | 0.998         | 0.916         | 0.945         | 1.085         |
| Ti   | 0.277         | 0.394         | 0.345         | 0.276         | 0.266         | 0.149         | 0.371         | 0.345         | 0.333         | 0.309         | 0.374         |
| Zr   | 0.000         | 0.027         | 0.025         | 0.000         | 0.000         | 0.000         | 0.027         | 0.040         | 0.019         | 0.025         | 0.037         |
| U  | 0.013         | 0.042         | 0.015         | 0.002         | 0.001         | 0.011         | 0.047         | 0.035         | 0.029         | 0.029         | 0.023         |
| As   | 0.001         | 0.003         | 0.000         | 0.000         | 0.000         | 0.000         | 0.003         | 0.001         | 0.001         | 0.003         | 0.000         |
| Y  | 0.000         | 0.001         | 0.013         | 0.000         | 0.003         | 0.008         | 0.014         | 0.000         | 0.005         | 0.004         | 0.000         |
| Sb   | 0.000         | 0.000         | 0.000         | 0.000         | 0.000         | 0.005         | 0.000         | 0.000         | 0.000         | 0.000         | 0.000         |
| Bi   | 0.000         | 0.001         | 0.000         | 0.000         | 0.000         | 0.000         | 0.000         | 0.000         | 0.000         | 0.001         | 0.000         |
| Mg   | 0.025         | 0.022         | 0.022         | 0.022         | 0.014         | 0.004         | 0.018         | 0.018         | 0.018         | 0.018         | 0.018         |
| Ca   | 0.005         | 0.005         | 0.005         | 0.005         | 0.003         | 0.003         | 0.003         | 0.005         | 0.003         | 0.003         | 0.000         |
| Mn   | 2.585         | 2.609         | 2.615         | 2.571         | 2.652         | 3.387         | 2.522         | 2.617         | 2.668         | 2.638         | 2.605         |
| Fe <sup>2+</sup>   | 0.993         | 0.826         | 0.985         | 1.111         | 1.004         | 0.367         | 1.173         | 0.915         | 0.824         | 0.947         | 1.078         |
| Zn   | 0.007         | 0.000         | 0.007         | 0.034         | 0.000         | 0.000         | 0.000         | 0.007         | 0.025         | 0.007         | 0.000         |
| Fe <sup>3+</sup>   | 0.465         | 0.593         | 0.366         | 0.298         | 0.403         | 0.286         | 0.221         | 0.470         | 0.521         | 0.428         | 0.266         |
| <b>Total cat.</b>  | <b>11.998</b> | <b>12.000</b> | <b>12.001</b> | <b>11.999</b> | <b>12.002</b> | <b>12.001</b> | <b>12.001</b> | <b>12.001</b> | <b>12.000</b> | <b>12.001</b> | <b>11.999</b> |
| Ta#  | 0.14          | 0.13          | 0.13          | 0.14          | 0.12          | 0.12          | 0.13          | 0.13          | 0.12          | 0.13          | 0.14          |
| Mn#  | 0.64          | 0.65          | 0.66          | 0.65          | 0.65          | 0.84          | 0.64          | 0.65          | 0.66          | 0.66          | 0.66          |

Sn, Th, Sc y Pb: menores que sus límites de detección.

raros. El pirocloro es más frecuente en las primeras, constituyendo en carbonatitas la principal mena de Nb, aunque también está presente en las segundas donde es más típica betafita. La microlita predomina en las pegmatitas graníticas donde algunas veces es mena significativa de Ta. La paragé-

nesis y composición química de estos minerales en las pegmatitas graníticas son variadas, pues pueden originarse como fases magmáticas primarias o como productos hipogénicos del retrabajado hidrotermal de minerales primarios de Nb-Ta.

Las composiciones químicas de los minerales de la peg-

**Cuadro 2.** Análisis químicos representativos de minerales del grupo de la microlita

| Punto                          | Plumbomicrolita |              |              |              |              |              | Kenomicrolita |              |              |              |              |
|--------------------------------|-----------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
|                                | 3               | 5            | 12           | 19           | 20           | 21           | 23            | 22           | 32           | 33           | ME6B         |
| WO <sub>3</sub> %p.            | 0.26            | 0.07         | 0.25         | 0.00         | 0.00         | 0.47         | 0.37          | 0.49         | 0.71         | 0.22         | 0.54         |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 9.12            | 10.09        | 10.35        | 8.44         | 8.84         | 10.09        | 9.05          | 9.35         | 10.42        | 8.67         | 10.89        |
| Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 29.47           | 33.95        | 32.92        | 27.97        | 30.90        | 33.42        | 25.92         | 32.90        | 35.94        | 34.99        | 26.68        |
| TiO <sub>2</sub>               | 4.25            | 6.42         | 4.47         | 4.40         | 3.77         | 4.61         | 4.58          | 6.58         | 7.35         | 7.46         | 7.46         |
| SnO <sub>2</sub>               | 0.04            | 0.07         | 0.01         | 0.00         | 0.08         | 0.00         | 0.00          | 0.01         | 0.02         | 0.03         | 0.00         |
| SiO <sub>2</sub>               | 0.14            | 0.06         | 0.19         | 0.06         | 0.09         | 0.04         | 0.09          | 0.99         | 0.61         | 0.19         | 0.50         |
| UO <sub>2</sub>                | 12.80           | 16.82        | 16.11        | 12.87        | 12.09        | 14.01        | 13.38         | 18.57        | 20.74        | 19.78        | 19.34        |
| ZrO <sub>2</sub>               | 0.03            | 0.04         | 0.09         | 0.01         | 0.02         | 0.07         | 0.00          | 0.01         | 0.01         | 0.03         | 0.00         |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.93            | 0.89         | 0.97         | 1.32         | 1.03         | 0.67         | 1.46          | 1.57         | 1.70         | 1.76         | 1.34         |
| Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.50            | 0.61         | 0.61         | 0.00         | 0.00         | 0.00         | 0.00          | 0.00         | 0.62         | 0.60         | 0.00         |
| Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.06            | 0.02         | 0.15         | 0.00         | 0.00         | 0.00         | 0.00          | 0.04         | 0.06         | 0.02         | 0.00         |
| CaO                            | 0.63            | 1.83         | 1.70         | 0.46         | 0.56         | 0.82         | 0.55          | 1.34         | 2.64         | 2.78         | 1.10         |
| MnO                            | 1.47            | 1.61         | 2.42         | 1.41         | 1.40         | 2.35         | 1.93          | 0.07         | 1.31         | 2.76         | 0.46         |
| SrO                            | 0.05            | 0.20         | 0.10         | 0.00         | 0.00         | 0.00         | 0.00          | 0.04         | 0.29         | 0.22         | 0.02         |
| BaO                            | 0.10            | 0.24         | 0.15         | 0.00         | 0.00         | 0.00         | 0.00          | 0.00         | 0.15         | 0.12         | 0.00         |
| PbO                            | 34.11           | 18.57        | 22.44        | 36.74        | 35.00        | 22.84        | 32.21         | 14.88        | 6.84         | 7.41         | 17.91        |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.18            | 0.01         | 0.02         | 0.17         | 0.24         | 0.00         | 0.02          | 0.00         | 0.02         | 0.00         | 0.00         |
| K <sub>2</sub> O               | 0.08            | 0.17         | 0.16         | 0.06         | 0.11         | 0.08         | 0.04          | 0.21         | 0.40         | 0.32         | 0.31         |
| Cs <sub>2</sub> O              | 0.04            | 0.02         | 0.03         | 0.00         | 0.00         | 0.00         | 0.01          | 0.00         | 0.00         | 0.03         | 0.00         |
| F                              | 0.04            | 0.01         | 0.02         | 0.02         | 0.01         | 0.00         | 0.00          | 0.00         | 0.01         | 0.02         | 0.05         |
| H <sub>2</sub> O*              | 1.20            | 1.45         | 1.34         | 1.17         | 1.21         | 1.34         | 1.19          | 1.53         | 1.65         | 1.54         | 1.43         |
| O=F                            | -0.02           | 0.00         | -0.01        | -0.01        | 0.00         | 0.00         | 0.00          | 0.00         | 0.00         | -0.01        | -0.02        |
| <b>Total</b>                   | <b>95.48</b>    | <b>93.15</b> | <b>94.49</b> | <b>95.10</b> | <b>95.34</b> | <b>90.81</b> | <b>90.80</b>  | <b>88.58</b> | <b>91.49</b> | <b>88.94</b> | <b>88.01</b> |
| U <sup>4+</sup> apfu           | 0.350           | 0.385        | 0.398        | 0.363        | 0.333        | 0.350        | 0.375         | 0.404        | 0.418        | 0.426        | 0.443        |
| Sb <sup>3+</sup>               | 0.025           | 0.026        | 0.028        | 0.000        | 0.000        | 0.000        | 0.000         | 0.000        | 0.023        | 0.024        | 0.000        |
| Bi <sup>3+</sup>               | 0.002           | 0.001        | 0.004        | 0.000        | 0.000        | 0.000        | 0.000         | 0.001        | 0.001        | 0.000        | 0.000        |
| Ca <sup>2+</sup>               | 0.083           | 0.202        | 0.202        | 0.062        | 0.074        | 0.099        | 0.074         | 0.141        | 0.256        | 0.289        | 0.121        |
| Mn <sup>2+</sup>               | 0.153           | 0.140        | 0.227        | 0.151        | 0.147        | 0.223        | 0.206         | 0.006        | 0.100        | 0.226        | 0.040        |
| Sr <sup>2+</sup>               | 0.004           | 0.012        | 0.006        | 0.000        | 0.000        | 0.000        | 0.000         | 0.002        | 0.015        | 0.012        | 0.001        |
| Ba <sup>2+</sup>               | 0.005           | 0.010        | 0.007        | 0.000        | 0.000        | 0.000        | 0.000         | 0.000        | 0.005        | 0.005        | 0.000        |
| Pb <sup>2+</sup>               | 1.129           | 0.515        | 0.670        | 1.253        | 1.167        | 0.690        | 1.093         | 0.392        | 0.167        | 0.193        | 0.496        |
| Na <sup>+</sup>                | 0.043           | 0.002        | 0.004        | 0.042        | 0.058        | 0.000        | 0.005         | 0.000        | 0.004        | 0.000        | 0.000        |
| Vac, H <sub>2</sub> O          | 0.206           | 0.707        | 0.454        | 0.129        | 0.221        | 0.638        | 0.247         | 1.054        | 1.011        | 0.825        | 0.899        |
| Σ A                            | 2.000           | 2.000        | 2.000        | 2.000        | 2.000        | 2.000        | 2.000         | 2.000        | 2.000        | 2.000        | 2.000        |

matita María Elena son muy variables aún a escala micro-métrica. Utilizando los átomos por fórmula unidad de los iones mayoritarios en los grupos de valencia predominantes en los diferentes sitios estructurales (Cuadros 2 y 3), los minerales del supergrupo del pirocloro de la pegmatita María Elena se clasifican como kenopirocloro, plumbopirocloro, un pirocloro rico en U y Ca, plumbomicrolita y kenomicrolita. En los gráficos de los triángulos composicionales Ta-Ti-Nb y Ca-U-Pb (Fig. 4a, b) están volcados esos análisis. Estas especies no son las que se presentan con mayor frecuencia en pegmatitas graníticas, especialmente plumbopirocloro y plumbomicrolita, frecuentes en pegmatitas con amazonita

de familia petrogenética NYF (cf. Uher et al. 1998).

Los análisis químicos obtenidos en minerales del supergrupo del pirocloro (Cuadros 2 y 3) tienen totales comprendidos en el rango de 95.52 a 81.44 %p. de óxidos, siendo en su mayoría bajos. Esta característica es muy común en minerales de este supergrupo, pues frecuentemente incorporan H<sub>2</sub>O lo cual va acompañado por deficiencias en el contenido de álcalis en el sitio A. Asimismo, es frecuente la isotropización metamórfica producida fundamentalmente por partículas alfa derivadas de la desintegración de <sup>235</sup>U, <sup>238</sup>U y <sup>232</sup>Th. Debido a estas complicaciones, el cálculo de la fórmula estructural no es sencillo y evidentemente se complica más cuando los



**Cuadro 2. Cont.** Análisis químicos representativos de minerales del grupo de la microlita

| Punto                       | Plumbomicrolita |       |       |       |       |       | Kenomicrolita |       |       |       |       |
|-----------------------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|---------------|-------|-------|-------|-------|
|                             | 3               | 5     | 12    | 19    | 20    | 21    | 23            | 22    | 32    | 33    | ME6B  |
| W <sup>6+</sup> <i>apfu</i> | 0.008           | 0.002 | 0.007 | 0.000 | 0.000 | 0.014 | 0.012         | 0.012 | 0.017 | 0.006 | 0.014 |
| Nb <sup>5+</sup>            | 0.507           | 0.470 | 0.519 | 0.483 | 0.495 | 0.512 | 0.516         | 0.414 | 0.426 | 0.380 | 0.507 |
| Ta <sup>5+</sup>            | 0.985           | 0.951 | 0.993 | 0.963 | 1.041 | 1.020 | 0.888         | 0.876 | 0.885 | 0.922 | 0.747 |
| Ti <sup>4+</sup>            | 0.393           | 0.497 | 0.373 | 0.419 | 0.351 | 0.389 | 0.434         | 0.485 | 0.500 | 0.544 | 0.577 |
| Sn <sup>4+</sup>            | 0.002           | 0.003 | 0.000 | 0.000 | 0.004 | 0.000 | 0.000         | 0.000 | 0.001 | 0.001 | 0.000 |
| Si <sup>4+</sup>            | 0.017           | 0.006 | 0.021 | 0.008 | 0.011 | 0.004 | 0.011         | 0.097 | 0.055 | 0.018 | 0.051 |
| Zr <sup>4+</sup>            | 0.002           | 0.002 | 0.005 | 0.001 | 0.001 | 0.004 | 0.000         | 0.000 | 0.000 | 0.001 | 0.000 |
| Fe <sup>3+</sup>            | 0.086           | 0.069 | 0.081 | 0.126 | 0.096 | 0.057 | 0.138         | 0.116 | 0.116 | 0.128 | 0.104 |
| Σ B                         | 2.000           | 2.000 | 1.999 | 2.000 | 1.999 | 2.000 | 1.999         | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 |
| K <sup>+</sup>              | 0.013           | 0.022 | 0.023 | 0.010 | 0.017 | 0.011 | 0.006         | 0.026 | 0.046 | 0.040 | 0.041 |
| Cs <sup>+</sup>             | 0.002           | 0.001 | 0.001 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.001         | 0.000 | 0.000 | 0.001 | 0.000 |
| F <sup>-</sup>              | 0.016           | 0.003 | 0.007 | 0.008 | 0.004 | 0.000 | 0.000         | 0.000 | 0.003 | 0.006 | 0.016 |
| OH                          | 0.969           | 0.974 | 0.969 | 0.982 | 0.979 | 0.989 | 0.993         | 0.974 | 0.951 | 0.953 | 0.943 |
| Σ Y                         | 1.000           | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000         | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 |
| O <sup>2-</sup>             | 6.362           | 5.892 | 6.203 | 6.383 | 6.318 | 5.975 | 6.276         | 5.476 | 5.578 | 5.747 | 5.674 |

contenidos de uranio son altos. En principio, el cálculo fue realizado sobre la base de un total de 2.0 cationes en el sitio B ( $W^{6+}+Nb^{5+}+Ta^{5+}+Ti^{4+}+Sn^{4+}+Zr^{4+}+Si^{4+}+Fe^{3+}$ ), utilizando como máximo la mitad del contenido de  $SiO_2$ , siguiendo el uso corriente (Atencio et al. 2010), lo cual facilita la estimación de vacantes en los sitios A (Lumpkin et al. 1986). Plomo fue adjudicado al sitio A, a pesar de su gran radio iónico, pues Bindi et al. (2006) mostraron que se encontraba totalmente ordenado en esa posición en plumbomicrolita de Ploskaiya Mountain, Rusia. Además, Atencio et al. (2010) lo ubican en ese sitio. Hierro fue considerado con valencia 3+ y U con valencia 4+. Sin embargo, utilizando esta base, todos los análisis que contienen cantidades sustantivas de U (>1 *apfu*) o de la sumatoria de U y Pb, en vez de dar vacancias en el sitio A y eventualmente en X+Y que es lo corriente, dan excesos por encima de 2.0 y de 7.0 *apfu*, respectivamente. Un mineral del supergrupo rico en U y mencionado como uranopirocloro por Hogarth (1977) fue reclasificado como oxinatropirocloro por Atencio et al (2010), no estando aun definido y aceptado como especie uranopirocloro. Por este motivo, se recalcularon las fórmulas sobre una base idéntica a las otras composiciones y los resultados muestran exceso en el sitio A (Cuadro 3) y aunque la fórmula indica dominancia de U con menor participación de Ca, como no se ha podido profundizar el estudio en esa fase se ha denominado pirocloro rico en U y Ca.

Los resultados obtenidos dieron fórmulas medianamente razonables, teniendo en cuenta que son minerales secun-

darios y con la estructura severamente dañada por los altos contenidos de U.

**Sitio A:** El sitio A está dominado alternativamente por Pb en plumbomicrolita y plumbopirocloro, alcanzando valores máximos de 1.438 *apfu* en el segundo, o por vacantes o  $H_2O$  en kenomicrolita y kenopirocloro. (Fig. 4b). Cuando la suma de cationes fue inferior a 1, se asumió que las vacantes y el  $H_2O$  completan el sitio. Como con nuestros datos no es posible dilucidar cual predomina, se ha supuesto que lo hacen las vacantes y por ese motivo se utilizó el prefijo keno, para microlita y pirocloro, pero no queda excluida la posibilidad de que predomine  $H_2O$ . La sumatoria de Ca+Na, especialmente el primero, que son los cationes predominantes en ese sitio en la mayoría de las microlitas comunes de origen magmático, se encuentra siempre en proporción minoritaria con respecto a Pb, U e incluso Mn en plumbomicrolita, donde este último catión alcanza contenidos significativos que pueden llegar hasta 0.227 *apfu*. Los contenidos de Bi, Sr y Ba son nulos o muy bajos.

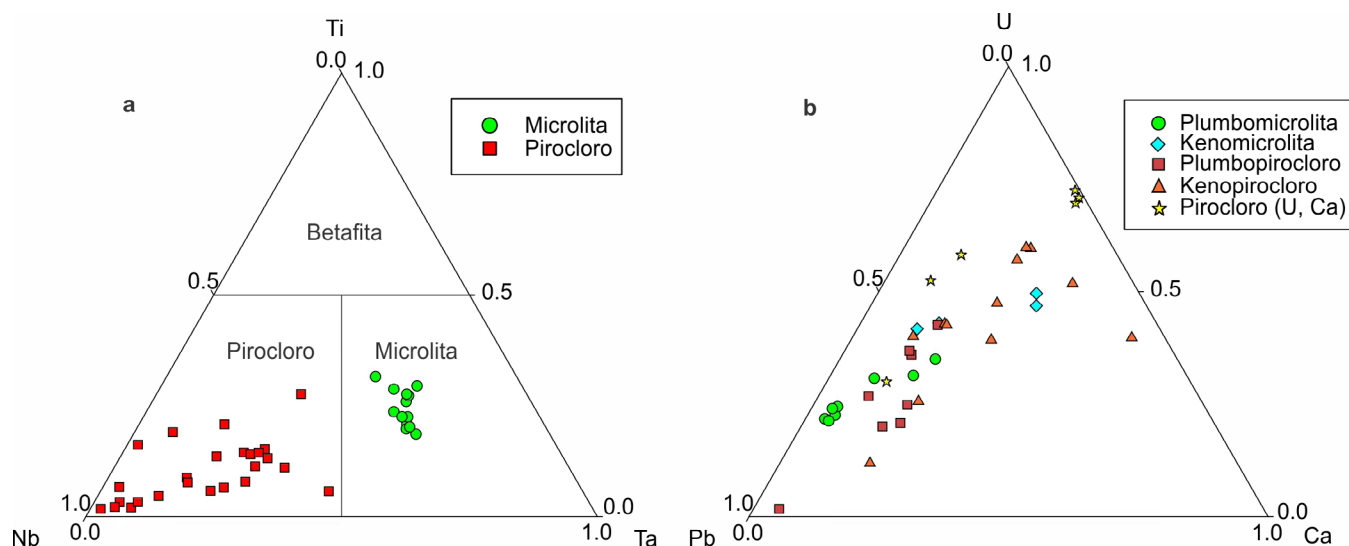
**Sitio B:** Los contenidos de Nb en el sitio B oscilan entre 0.380 y 1.523 *apfu*, y son dominantes en un 67% de los análisis excepto en los de plumbomicrolita y kenomicrolita donde Ta es mayoritario con hasta 1.041 *apfu*. Wolframio es un componente frecuente, pero en bajas cantidades que alcanzan como máximo 0.122 *apfu*. Titanio es manifiestamente mucho más abundante en el grupo de microlita y varía en un rango de 0.025 a 0.577 *apfu*. Un elemento siempre presente en cantidades discretas es Si, casi siempre más abundante en

Cuadro 3. Análisis químicos representativos de minerales del grupo del pirocloro.

| Punto                          | Plumbopirocloro |       |       |       |       |       | Kenopirocloro |       |       |       | U-pirocloro |       |
|--------------------------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|---------------|-------|-------|-------|-------------|-------|
|                                | 2B              | 2C    | 7BB   | 8AB   | 9A    | 10    | 25            | 26    | 8AA   | 9C    | 3A          | 5B    |
| WO <sub>3</sub> %p.            | 1.33            | 0.52  | 2.94  | 4.81  | 0.21  | 0.96  | 0.77          | 1.30  | 1.13  | 1.30  | 0.97        | 0.75  |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 27.57           | 26.73 | 27.92 | 30.90 | 9.73  | 30.55 | 34.72         | 30.44 | 18.04 | 26.36 | 19.18       | 24.47 |
| Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 2.46            | 6.29  | 1.61  | 1.07  | 30.21 | 14.04 | 1.45          | 10.15 | 26.89 | 19.54 | 3.23        | 3.49  |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.58            | 0.90  | 1.24  | 0.34  | 4.87  | 3.68  | 4.14          | 2.12  | 1.25  | 2.94  | 2.98        | 0.34  |
| SnO <sub>2</sub>               | 0.00            | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.04  | 0.03          | 0.01  | 0.00  | 0.00  | 0.00        | 0.00  |
| SiO <sub>2</sub>               | 3.15            | 4.66  | 1.14  | 1.60  | 0.54  | 0.80  | 1.94          | 1.15  | 3.00  | 0.77  | 1.59        | 1.26  |
| UO <sub>2</sub>                | 16.12           | 11.52 | 0.89  | 11.88 | 13.85 | 21.93 | 10.87         | 17.04 | 5.64  | 21.86 | 55.36       | 52.12 |
| ZrO <sub>2</sub>               | 0.00            | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.09  | 0.01          | 0.08  | 0.00  | 0.00  | 0.00        | 0.00  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.72            | 2.89  | 3.16  | 4.09  | 1.69  | 2.64  | 3.07          | 0.63  | 5.49  | 1.89  | 1.44        | 1.07  |
| Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.00            | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.66  | 0.41          | 0.54  | 0.00  | 0.00  | 0.00        | 0.00  |
| Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.00            | 0.00  | 0.51  | 3.02  | 0.00  | 0.00  | 0.09          | 0.06  | 1.46  | 0.00  | 0.00        | 0.00  |
| CaO                            | 2.44            | 1.88  | 0.66  | 2.24  | 1.03  | 3.18  | 1.76          | 1.01  | 1.74  | 1.76  | 4.15        | 4.30  |
| MnO                            | 1.17            | 0.15  | 1.79  | 2.01  | 1.46  | 0.41  | 0.67          | 2.58  | 0.59  | 1.43  | 0.02        | 0.33  |
| SrO                            | 0.00            | 0.00  | 0.00  | 0.02  | 0.00  | 0.28  | 0.11          | 0.06  | 0.04  | 0.07  | 0.12        | 0.01  |
| BaO                            | 0.00            | 0.07  | 0.00  | 0.00  | 0.01  | 0.18  | 0.11          | 0.02  | 0.04  | 0.09  | 0.00        | 0.00  |
| PbO                            | 30.78           | 30.78 | 48.81 | 28.82 | 27.29 | 4.11  | 19.29         | 17.01 | 28.30 | 5.01  | 0.52        | 1.32  |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.01            | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.04  | 0.02          | 0.01  | 0.00  | 0.00  | 0.00        | 0.00  |
| K <sub>2</sub> O               | 0.20            | 0.73  | 0.05  | 0.09  | 0.10  | 0.26  | 0.16          | 0.22  | 0.12  | 0.28  | 0.66        | 0.55  |
| Cs <sub>2</sub> O              | 0.00            | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.04          | 0.02  | 0.00  | 0.00  | 0.00        | 0.00  |
| F                              | 0.00            | 0.03  | 0.04  | 0.04  | 0.03  | 0.01  | 0.01          | 0.02  | 0.02  | 0.12  | 0.09        | 0.08  |
| H <sub>2</sub> O*              | 1.38            | 1.59  | 1.35  | 1.51  | 1.35  | 1.76  | 1.77          | 1.50  | 1.78  | 1.59  | 1.06        | 1.05  |
| O=F                            | 0.00            | -0.01 | -0.02 | -0.02 | -0.01 | 0.00  | 0.00          | -0.01 | -0.01 | -0.05 | -0.04       | -0.03 |
| Total                          | 88.91           | 88.73 | 92.09 | 92.43 | 92.35 | 85.61 | 81.44         | 85.96 | 95.52 | 84.96 | 91.33       | 91.11 |
| U <sup>4+</sup> apfu           | 0.391           | 0.239 | 0.022 | 0.259 | 0.340 | 0.415 | 0.204         | 0.377 | 0.105 | 0.443 | 1.674       | 1.597 |
| Sb <sup>3+</sup>               | 0.000           | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.023 | 0.014         | 0.022 | 0.000 | 0.000 | 0.000       | 0.000 |
| Bi <sup>3+</sup>               | 0.000           | 0.000 | 0.014 | 0.076 | 0.000 | 0.000 | 0.002         | 0.002 | 0.032 | 0.000 | 0.000       | 0.000 |
| Ca <sup>2+</sup>               | 0.285           | 0.188 | 0.077 | 0.235 | 0.122 | 0.290 | 0.159         | 0.108 | 0.156 | 0.172 | 0.604       | 0.634 |
| Mn <sup>2+</sup>               | 0.108           | 0.012 | 0.166 | 0.167 | 0.136 | 0.030 | 0.048         | 0.217 | 0.042 | 0.110 | 0.002       | 0.038 |
| Sr <sup>2+</sup>               | 0.000           | 0.000 | 0.000 | 0.001 | 0.000 | 0.014 | 0.005         | 0.003 | 0.002 | 0.004 | 0.009       | 0.001 |
| Ba <sup>2+</sup>               | 0.000           | 0.003 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.006 | 0.004         | 0.001 | 0.001 | 0.003 | 0.000       | 0.000 |
| Pb <sup>2+</sup>               | 0.903           | 0.773 | 1.438 | 0.759 | 0.810 | 0.094 | 0.439         | 0.455 | 0.639 | 0.123 | 0.019       | 0.049 |
| Na <sup>+</sup>                | 0.002           | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.007 | 0.003         | 0.002 | 0.000 | 0.000 | 0.000       | 0.000 |
| Vac, H <sub>2</sub> O          | 0.311           | 0.785 | 0.283 | 0.503 | 0.592 | 1.121 | 1.122         | 0.813 | 1.023 | 1.145 | 0.000       | 0.000 |
| Σ A                            | 2.000           | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000         | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.308       | 2.319 |
| W <sup>6+</sup> apfu           | 0.038           | 0.013 | 0.083 | 0.122 | 0.006 | 0.021 | 0.017         | 0.033 | 0.025 | 0.031 | 0.034       | 0.027 |
| Nb <sup>5+</sup>               | 1.358           | 1.127 | 1.382 | 1.367 | 0.485 | 1.176 | 1.326         | 1.368 | 0.684 | 1.085 | 1.178       | 1.523 |
| Ta <sup>5+</sup>               | 0.073           | 0.160 | 0.048 | 0.028 | 0.906 | 0.325 | 0.033         | 0.274 | 0.614 | 0.484 | 0.119       | 0.131 |
| Ti <sup>4+</sup>               | 0.048           | 0.063 | 0.102 | 0.025 | 0.404 | 0.236 | 0.263         | 0.159 | 0.079 | 0.201 | 0.305       | 0.035 |
| Sn <sup>4+</sup>               | 0.000           | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.001 | 0.001         | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000       | 0.000 |
| Si <sup>4+</sup>               | 0.343           | 0.435 | 0.125 | 0.157 | 0.060 | 0.068 | 0.164         | 0.114 | 0.252 | 0.070 | 0.216       | 0.173 |
| Zr <sup>4+</sup>               | 0.000           | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.004 | 0.000         | 0.004 | 0.000 | 0.000 | 0.000       | 0.000 |
| Fe <sup>3+</sup>               | 0.141           | 0.203 | 0.260 | 0.301 | 0.140 | 0.169 | 0.195         | 0.047 | 0.347 | 0.129 | 0.147       | 0.111 |
| Σ B                            | 2.001           | 2.001 | 2.000 | 2.000 | 2.001 | 2.000 | 1.999         | 1.999 | 2.001 | 2.000 | 1.999       | 2.000 |

**Cuadro 3 Cont.** Análisis químicos representativos de minerales del grupo del pirocloro.

| Punto           | Plumbopirocloro |       |       |       |       | Kenopirocloro |       |       |       |       | U-pirocloro |       |
|-----------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|---------------|-------|-------|-------|-------|-------------|-------|
|                 | 2B              | 2C    | 7BB   | 8AB   | 9A    | 10            | 25    | 26    | 8AA   | 9C    | 3A          | 5B    |
| K <sup>+</sup>  | 0.028           | 0.087 | 0.007 | 0.011 | 0.014 | 0.028         | 0.017 | 0.028 | 0.013 | 0.033 | 0.114       | 0.097 |
| Cs <sup>+</sup> | 0.000           | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000         | 0.001 | 0.001 | 0.000 | 0.000 | 0.000       | 0.000 |
| F <sup>-</sup>  | 0.000           | 0.009 | 0.014 | 0.012 | 0.010 | 0.003         | 0.003 | 0.006 | 0.005 | 0.035 | 0.039       | 0.035 |
| OH <sup>-</sup> | 0.972           | 0.904 | 0.979 | 0.977 | 0.976 | 0.969         | 0.979 | 0.965 | 0.982 | 0.932 | 0.847       | 0.868 |
| Σ Y             | 1.000           | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000         | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000       | 1.000 |
| O <sup>2-</sup> | 6.292           | 5.598 | 5.921 | 5.974 | 5.896 | 5.517         | 5.204 | 5.933 | 5.114 | 5.582 | 8.203       | 8.312 |


**Figura 4.** Diagramas ternarios de los minerales del supergrupo del pirocloro analizados: a) diagrama microlita-betafita-pirocloro con las composiciones obtenidas; b) diagrama Ca-U-Pb con las composiciones de las especies descriptas.

pirocloro que en microlita; su participación máxima, acotada por utilizar sólo el 50% de SiO<sub>2</sub> para su cálculo, alcanza a 0.435 *apfu*.

**Sitio Y:** Los elementos medidos en esta posición son F, K y Cs. Todos se encuentran siempre en muy poca cantidad. En consecuencia, la posición estructural estaría dominada por OH, O, vacante, H<sub>2</sub>O o Rb. Es poco probable que Rb se encuentre en cantidades significativas porque la pegmatita es muy poco evolucionada, y entonces las posibilidades de ocupación dominante corresponderían a O, OH, H<sub>2</sub>O, o vacante. La determinación de estas variables no fue posible pero en los cuadros 2 y 3 se consignó sólo OH por conveniencia, aunque no se individualizaron las especies minerales a nivel del primer prefijo que hace referencia a este sitio estructural.

## DISCUSIÓN

Se considera que el origen de la asociación mineral estudiada es el resultado de procesos diferentes que deben expli-

carse por separado. La mineralogía primaria de la pegmatita María Elena es compatible con la de una pegmatita de clase elementos raros, de tipo berilo, de familia petrogenética LCT, y de origen posiblemente orogénico. Por lo tanto, el hidrotermalismo que la afecta, y que generó las unidades de relleno con fluorita y los carbonatos, no es atribuible a un proceso tardiomagmático de la pegmatita sino a un evento posterior. Este proceso afectó parcialmente a la pegmatita ya cristalizada y se interpreta que fue posiblemente derivado de los últimos estadios de cristalización de las intrusiones cercanas de granitos postorogénicos más ricos en flúor y CO<sub>2</sub>, como los que forman el batolito Las Chacras-Piedras Coloradas.

La interpretación de las relaciones texturales in situ y en muestras de mano sugiere que columbita-(Mn) cristalizó cuando el fundido alcanzó su saturación en este componente (Linnen y Keppler 1997), como una fase magmática primaria, en la parte interna de la zona intermedia en contacto con el núcleo de la pegmatita, en lo que se denomina asociación de borde de núcleo. Asimismo, bajo el microscopio óptico y electrónico se observa que posteriormente la columbita-(Mn)

sufrió brechamiento y formación de venillas de albita, y de parches y guías de minerales del supergrupo del pirocloro (Fig. 3a, b).

La asociación de plumbopirocloro, plumbomicrolita, kenopirocloro, kenomicrolita y pirocloro rico en U y Ca posiblemente se ha formado a partir de la alteración primaria parcial de columbita-(Mn) producida por una solución hidrotermal enriquecida en U y Pb. Si bien es posible suponer la lixiviación de Nb, Ta, Ti y U de columbita-(Mn) por ese fluido hidrotermal, la presencia de Pb es más difícil de entender. Respecto a su procedencia, cabe mencionar que plumbomicrolita y plumbopirocloro, exceptuando algunos yacimientos particulares, por lo general se presentan en pegmatitas de elementos raros, ocasionalmente ricas en Li, como las de Ploskaya Mountain, Rusia (Stepanov et al. 1982), que tienen abundante galena, o en el distrito Sahatany, Madagascar, Uto, Suecia, o Mumba, Congo (Cf. Uher et al. 1998). Varios de estos yacimientos son cuerpos enriquecidos en Pb con presencia de amazonita y con evidentes indicadores de parentesco alcalino y signatura NYF (Martin et al. 2008).

Como la pegmatita María Elena es de signatura LCT, la procedencia del Pb podría deberse a un aporte de las cajas de la pegmatita como ha sido explicado, en otro yacimiento de plumbomicrolita, por ejemplo en Prašivá, Eslovaquia (Uher et al. 1998), aunque no puede ser excluida totalmente la posibilidad de proveniencia del Pb por lixiviación de minerales pegmatíticos o por decaimiento de U. Se considera que el proceso hidrotermal que generó los minerales secundarios del supergrupo del pirocloro está desvinculado del que formó la fluorita porque los primeros son pobres en F y Ca. Los minerales del supergrupo del pirocloro no muestran una zonación definida y pasan de áreas con mayor predominio de Nb a otras donde Ta es más abundante. Una distribución equivalente sucede con los contenidos de Pb y U. Esta distribución aleatoria y la existencia localizada de grietas concoidales (Fig. 3d) sugieren que, al menos parcialmente, estas fases podrían haber cristalizado por desecación de un gel. Asimismo, las delgadas venillas de color amarillo de kenopirocloro finamente cristalino, que cubren o rellenan grietas en los cristales de columbita-(Mn) o atraviesan dominios de plumbopirocloro (Fig. 3d), pueden haberse formado por alteración secundaria, en el sentido de Lumpkin y Ewing (1992), producida por meteorización subsuperficial.

## CONCLUSIONES

Los minerales de Nb-Ta-U de la pegmatita de elementos

raros de tipo berilo y familia petrogenética LCT María Elena, constituyen una asociación desarrollada por, al menos, dos procesos superpuestos. El primero originó columbita-(Mn) en la asociación de borde de núcleo por cristalización magmática. El segundo es un proceso subsólido de alteración hidrotermal primaria de la fase previa, que cristalizó pequeñas cantidades de plumbopirocloro, kenopirocloro, pirocloro rico en U y Ca, plumbomicrolita y kenomicrolita. Es improbable que el origen del segundo proceso esté vinculado a la generación de unidades de relleno con fluorita y carbonatos presentes.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores dedican este trabajo en reconocimiento a la Dra. Hebe D. Gay por sus importantes contribuciones a la investigación de minerales pegmatíticos y por haber iniciado a los dos primeros en el estudio de ellos. El trabajo analítico fue hecho durante dos estancias en el Department of Geological Sciences, University of Manitoba. Se agradece el auspicio de Petr Černý durante su desarrollo y las enseñanzas de Ron Chapman en el manejo y en la obtención de datos con la microsonda electrónica. Los autores agradecen al Sr. Ricardo Blanco por la autorización para estudiar la pegmatita, la constructiva y fructífera revisión del manuscrito de los árbitros Fernando Colombo y Pura Alfonso, y el enriquecedor trabajo editorial realizado por Manuel Demartis, Fernando Colombo y Raúl Lira.

## REFERENCIAS

- Atencio, D., Andrade, M.B., Christy, A.G., Gieré, R. y Kartashov, P.M. 2010. The pyrochlore supergroup of minerals: nomenclature. *The Canadian Mineralogist* 48: 673-698.
- Atencio, D., Andrade, M.B., Neto, A.C.B. y Pereira, V.P. 2017. Ralstonite Renamed Hydrokenoralstonite, Coulsellite Renamed Fluornatrocoulsellite, and Their Incorporation Into the Pyrochlore Supergroup Hydrokenoralstonite, Fluornatrocoulsellite: Pyrochlore-supergroup. *The Canadian Mineralogist* 55: 115-120.
- Bindi, L., Zoppi, M. y Bonazzi, P. 2006. Plumbomicrolite from the Ploskaya Mountain, Keivy Massif, Kola Peninsula, Russia: composition and crystal structure. *Periodico di Mineralogia* 75: 51-58.
- Černý, P. y Ercit, T.S. 1989. Mineralogy of niobium and tantalum: crystal chemical relationships, paragenetic aspects and their economic implications. En: Möller, P., Černý, P. y Saupé, F. (eds.), *Lanthanides, Tantalum and Niobium*. Springer-Verlag: 27-79, Berlin.
- Černý, P. y Ercit, T.S. 2005. The classification of granitic pegmatites revisited. *The Canadian Mineralogist* 43: 2005-2026.
- Černý, P., Goad, B.E., Hawthorne, F.C. y Chapman, R. 1986. Fractiona-

- tion trends of the Nb-and Ta-bearing oxide minerals in the Greer Lake pegmatitic granite and its pegmatite aureole, southeastern Manitoba. *American Mineralogist* 71: 501-517.
- Christy, A.G. y Atencio, D. 2013. Clarification of status of species in the pyrochlore supergroup. *Mineralogical Magazine* 77: 13-20.
- Ercit, T.S. 1986. The simpsonite paragenesis: The crystal chemistry and geochemistry of extreme Ta fractionation. Tesis doctoral, University of Manitoba, 471 p., Winnipeg.
- Galliski, M.A., y Černý, P. 2006. Geochemistry and structural state of columbite-group minerals in granitic pegmatites of the Pampean Ranges, Argentina. *The Canadian Mineralogist* 44: 645-666.
- Galliski, M.A. y Upton I.L. 1992. Composición y propiedades de minerales de niobio y tantalio de las pegmatitas graníticas de El Quemado, Provincia de Salta. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 47: 323-331.
- Galliski, M.A., Márquez-Zavalía, M.F., Černý, P., Martínez, V.A. y Chapman, R. 2008. The Ta–Nb–Sn–Ti oxide-mineral paragenesis from La Viquita, a spodumene-bearing rare-element granitic pegmatite, San Luis, Argentina. *The Canadian Mineralogist* 46: 379-393.
- Galliski, M.A., Márquez-Zavalía, M.F. y Roquet, M.B. 2009. The Nb-Ta-U oxide minerals from María Elena pegmatite, San Luis, Argentina. *Estudios Geológicos* 19: 127-130.
- Galliski, M.Á., Márquez-Zavalía, M.F., Škoda, R., Novák, M., Čopjaková, R. y Pagano, D.S. 2019. A Ta, Ti-rich oxide mineral assemblage from the Nancy beryl–columbite–phosphate granitic pegmatite, San Luis, Argentina. *Mineralogy and Petrology* 113: 687-701.
- Hogarth, D.D. 1977. Classification and nomenclature of the pyrochlore group. *American Mineralogist* 62: 403-410.
- Linnen, R.L. y Keppler, H. 1997. Columbite solubility in granitic melts: consequences for the enrichment and fractionation of Nb and Ta in the earth's crust. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 128: 213-227.
- Lumpkin, G.R. y Ewing, R.C. 1992. Geochemical alteration of pyrochlore group minerals: Microlite subgroup. *American Mineralogist* 77: 179-188.
- Lumpkin, G.R., Chakoumakos, B.C. y Ewing, R.C. 1986. Mineralogy and radiation effects of microlite from the Harding pegmatite, Taos County, New Mexico. *American Mineralogist* 71: 569-588.
- Mackay, D.A. y Simandl, G.J. 2014. Geology, market and supply chain of niobium and tantalum—a review. *Mineralium Deposita* 49: 1025-1047.
- Martin, R.F., De Vito, C. y Pezzotta, F. 2008. Why is amazonitic K-feldspar an earmark of NYF-type granitic pegmatites? Clues from hybrid pegmatites in Madagascar. *American Mineralogist* 93: 263-269.
- Muecke, A. y Strunz, H. 1978. Petscheckite and liandratite, two new pegmatite minerals from Madagascar. *American Mineralogist* 63: 941-946.
- Pouchou, J.-L. y Pichoir, F. 1985. "PAP" (phi-rho-z) procedure for improved quantitative microanalysis. En: Armstrong, J.T. (ed.), *Microbeam Analysis*. San Francisco Press, 104-106, San Francisco.
- Roquet, M.B. 2010. Mineralogía, geoquímica tipología y relación con los granitoides de las pegmatitas del grupo Villa Praga-Las Lagunas, distrito Conlara, sierra de San Luis. Tesis doctoral, Universidad Nacional de Córdoba (inédita), 439 pp., Córdoba.
- Roquet, M.B. 2012. Mineralización del depósito pegmatítico María Elena, distrito Conlara, San Luis, Argentina. *Serie Correlación Geológica* 28: 23-38.
- Sims, J.P., Skirrow, R.G., Stuart-Smith, P.G. y Lyons, P. 1997. Informe geológico y metalogenético de las Sierras de San Luis y Comechingones (provincias de San Luis y Córdoba), 1:250.000. Instituto de Geología y Recursos Minerales, SEGEMAR, Anales XXVIII, Buenos Aires.
- Sosa, G.M., Augsburger, M.S. y Pedregosa, J.C. 2002. Columbite-group minerals from rare-metal granitic pegmatites of the Sierra de San Luis, Argentina. *European Journal of Mineralogy* 14: 627-636.
- Spilde, M.N. y Shearer, C.K. 1992. A comparison of tantalum – niobium oxide assemblages in two mineralogically distinct rare-element granitic pegmatites, Black Hills, South Dakota. *The Canadian Mineralogist* 30: 719-737.
- Stepanov, V.I., Bukanov, V.V. y Bykova, A.V. 1982. Plumbomicrolite from amazonite pegmatite of Mount Ploskaya, its first find in USSR. *Doklady Akademii Nauk SSSR* 263: 183-185.
- Uher, P., Černý, P., Chapman, R., Határ, J. y Miko, O. 1998. Evolution of Nb,Ta-oxide minerals in the Prašivá granitic pegmatites, Slovakia. II. External hydrothermal Pb,Sb overprint. *The Canadian Mineralogist* 36: 535-545.