



# Bobierrita y zodacita de las pegmatitas La Empleada y San Luis II, San Luis, Argentina

Julio OYARZÁBAL<sup>1</sup> e Ignacio GIMÉNEZ DE TOMÁS<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Ciencias Polares, Ambiente y Recursos Naturales, UNTDF, Ushuaia, Argentina.

Email: joyarzabal@untdf.edu.ar

Editores invitados: Fernando Colombo, Raúl Lira y Manuel Demartis

Recibido: 4 de octubre de 2019

Aceptado: 31 de mayo de 2020

## RESUMEN

Bobierrita y zodacita fueron halladas en las pegmatitas La Empleada y San Luis II, respectivamente, distrito pegmatítico Totoral, en el sector sur de las Sierras de San Luis, Argentina. Bobierrita es transparente, de color azul, frágil, con brillo vítreo y raya blanca, y presenta clivaje perfecto según {010}, forma cristales prismáticos subhedrales a euhedrales de ~ 1.5 x 0.5 mm, elongados según [001] y aplanados en {010}. Se halla en la zona intermedia de la pegmatita berilífera La Empleada, en nódulos alterados de fosfatos, asociada a litiofilita-zavallíaita, reddingita y fluorapatita. Zodacita aparece como agregados cristalinos prismáticos de hasta 2 mm de longitud, subparalelos a radiales, de color amarillo, en nódulos alterados de litiofilita, en asociación con ferrisicklerita, mitridatita, strunzita, bermanita, dufrénita, hureaulita, fluorapatita y criptomelano, en la pegmatita litífera San Luis II. Bobierrita es monoclinica, C2/c; con  $a$  4.668(1),  $b$  27.858(2),  $c$  10.052(3) Å,  $\beta$  104.92(2)° y  $V$  1263.01(4) Å<sup>3</sup>, biáxica (+), con  $\alpha$  1.509,  $\beta$  1.511,  $\gamma$  1.540,  $\delta$  0.031 y  $2V\gamma$  72°; su fórmula empírica es  $(\text{Mg}_{2.90}\text{Fe}^{2+}_{0.11}\text{Ca}_{0.06})_{\Sigma 3.08}(\text{PO}_4)_{1.96} \cdot 8.02\text{H}_2\text{O}$ . Zodacita es monoclinica, C2/c; con  $a$  10.145(3),  $b$  24.149(4),  $c$  6.287(3) Å,  $\beta$  91.25(8)° y  $V$  1539.88(9) Å<sup>3</sup>, biáxica (-), con  $2V\alpha \sim 65^\circ$  y  $\alpha$  1.596,  $\beta$  1.600 y  $\gamma$  1.601; su fórmula empírica es  $\text{Ca}_{3.93}(\text{Mn}^{2+}0.83\text{Mg}_{0.10})_{\Sigma 0.93}(\text{Fe}^{3+}_{3.10}\text{Al}_{1.25})_{\Sigma 4.35}(\text{PO}_4)_{5.83}(\text{OH})_{3.89} \cdot 12.08\text{H}_2\text{O}$ . Bobierrita y zodacita se consideran como minerales hidrotermales, formados a partir de litiofilita primaria, y constituyen fases de formación muy tardía.

**Palabras clave:** fosfatos pegmatíticos, distrito pegmatítico Totoral.

## ABSTRACT

*Bobierrite, and zodacite, from La Empleada and San Luis II pegmatites, San Luis, Argentina.*

Bobierrite and zodacite were found in La Empleada and San Luis II pegmatites, Totoral pegmatitic field, in the southern region of the San Luis range. Bobierrite is transparent, clear blue, brittle, with vitreous luster and white streak, and has a perfect cleavage on {010}; it forms subhedral to euhedral prismatic crystals ~ 1.5 x 0.5 mm, elongated along [001] and flattened on {010}, in the inner zone of La Empleada Be-bearing pegmatite, associated with relic exsolutions of zavallíaita within lithiophilite, reddingite and fluorapatite. Zodacite occurs as aggregates of subparallel to radiating yellow prismatic euhedral crystals up to 2 mm long in a hydrothermally reworked lithiophilite nodule in association with ferrisicklerite, mitridatite, strunzite, bermanite, dufrénite, hureaulite, fluorapatite and cryptomelane in the San Luis II Li-bearing pegmatite. Bobierrite is monoclinic, C2/c;  $a$  4.668(1),  $b$  27.858(2),  $c$  10.052(3)Å,  $\beta$  104.92(2)°,  $V$  1263.01(4)Å<sup>3</sup>, biaxial (+), with  $\alpha$  1.509,  $\beta$  1.511,  $\gamma$  1.540,  $\delta$  0.031 and  $2V\gamma$  72°; its empirical formula is  $(\text{Mg}_{2.90}\text{Fe}^{2+}_{0.11}\text{Ca}_{0.06})_{\Sigma 3.08}(\text{PO}_4)_{1.96} \cdot 8.02\text{H}_2\text{O}$ . Zodacite is monoclinic, C2/c;  $a$  10.145(3),  $b$  24.149(4),  $c$  6.287(3)Å,  $\beta$  91.25(8)°,  $V$  1539.88(9)Å<sup>3</sup>, biaxial (-), with  $2V\alpha \sim 65^\circ$  and  $\alpha$  1.596,  $\beta$  1.600,  $\gamma$  1.601; its empirical formula is  $\text{Ca}_{3.93}(\text{Mn}^{2+}_{0.83}\text{Mg}_{0.10})_{\Sigma 0.93}(\text{Fe}^{3+}_{3.10}\text{Al}_{1.25})_{\Sigma 4.35}(\text{PO}_4)_{5.83}(\text{OH})_{3.89} \cdot 12.08\text{H}_2\text{O}$ . Bobierrite

and zodacite are considered to have been formed by hydrothermal replacement of primary lithiophilite and are among the last minerals to form.

**Keywords:** *pegmatite phosphate, Totoral pegmatitic field.*

## INTRODUCCIÓN

Bobierrita es un fosfato hidratado de magnesio, de fórmula general  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ . Fue hallada y descrita por primera vez por Pierre Adolphe Bobierre (1823-1881) en unas muestras de guano provenientes de península Mejillones, Antofagasta, Chile (Dana y Brush 1868). Según la clasificación sistemática de Strunz (Strunz y Nickel 2001), pertenece a la clase fosfatos, arseniatos y vanadatos, subdivisión 08.CE: fosfatos hidratados, sin aniones adicionales, con cationes de radio iónico medio y relación  $RO_4/H_2O$  cercana a 1/2.5, respectivamente. Esta especie mineral es dimorfa con bariquita (el término magnesiano análogo de vivianita,  $C2/m$ , Sturman y Mandarino 1976), y junto con otras diez especies integra el grupo vivianita, conformado por arseniatos o fosfatos de fórmula general  $A^{2+}_3(XO_4)_2 \cdot 8H_2O$  con  $A = Fe, Mg, Ni, Co$  o  $Zn$  (Barth 1937, Takagi et al. 1986, Frost et al. 2002). El hallazgo de bobierita en la mina La Empleada constituye la primera cita de esta especie mineral en Argentina.

Zodacita, de fórmula ideal  $Ca_4Mn^{2+}Fe^{3+}_4(PO_4)_6(OH)_4 \cdot 12H_2O$ , constituye el término análogo en  $Mn^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  de sus especies isoestructurales montgomeryita y kingsmountita. Fue descubierta y descrita en la pegmatita Mangualde, Portugal (Dunn et al. 1988) y denominada como tal en honor al Dr. Peter Zodac (1894-1965), fundador y editor de la revista *Rocks and Minerals*. Acorde a Strunz y Nickel (2001), integra la subdivisión 08.DH: fosfatos con cationes de radio iónico grande o medio y relación  $(OH)/RO_4 < 1/1$ ; la *Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification* de la *International Mineralogical Association*, a través del IMA proposal 19-B, impulsó y aprobó el reconocimiento del grupo calcioferrita,  $Ca_4AD_4(PO_4)_6(OH)_4 \cdot 12H_2O$  y la inclusión de zodacita dentro del subgrupo homónimo, en el cual D es  $Fe^{3+}$  (Grey et al. 2019). Esta especie mineral solo fue hallada en su localidad tipo y en la pegmatita Hühnerkobel, Bavaria, Alemania (Habel 2006), por lo que su hallazgo en la mina San Luis II constituye la tercera cita al presente.

## YACENCIA

Bobierrita fue hallada en la mina La Empleada, una peg-

matita de clase elementos raros, tipo berilo, subtipo berilo-columbita-fosfatos perteneciente al grupo Cerro La Torre del distrito pegmatítico Totoral (Fig. 1), localizada en el sector sur de las Sierras de San Luis, a  $32^\circ 53' 42.4''$  latitud S y  $65^\circ 55' 46.1''$  longitud O (Oyarzábal 2004). El yacimiento está conformado por cuatro afloramientos lenticulares, subverticales, emplazados con rumbo casi N-S de manera concordante a subconcordante con la esquistosidad de la roca de caja, una secuencia de esquistos micáceos de composición Qz-Ms-Bt-Pl-Al-Crd $\pm$ Sil, de edad cámbrica a ordovícica y formados a partir de protolitos psamopelíticos, pertenecientes al Complejo Metamórfico Pringles (Steenken et al. 2006). Esta secuencia fue intruida por leucogranitos y pegmatitas de signatura LCT (Li-Cs-Ta) genéticamente vinculados entre sí (Oyarzábal et al. 2009). La estructura interna de la pegmatita es compleja, reconociéndose zonas de borde (Qz-Ab-Kfs-Ms $\pm$ Tur-Ap), externa (Qz-Ab-Kfs-Ms $\pm$ Ap), intermedia (bloques de Kfs en Qz-Ab-Ms $\pm$ Brl) y núcleo (Qz-Ms), más diferentes unidades de relleno y de reemplazo. En la zona intermedia de este yacimiento se han identificado diversos nódulos decimétricos de fosfatos primarios, con diversos grados de alteración hidrotermal, sobre los cuales Hatert et al. (2012) reconocieron la presencia de zavaláita lamelar incluida en litiofilita como fases primarias, más reddingita y sicklerita como productos de alteración.

En la pegmatita San Luis II, los fosfatos minerales forman una extensa secuencia generada por modificaciones metasomáticas e hidrotermales de minerales de la serie litiofilita-trifilita, quienes junto con fluorapatita, constituyen las únicas fases primarias presentes. En un estudio integral de la mina San Luis, fueron inicialmente identificadas y estudiadas las siguientes especies: fluorapatita, litiofilita-trifilita, ferrisicklerita, robertsita, dufrénita e hidroxilapatita (Oyarzábal 1992). La presencia de robertsita fue desestimada más tarde, y posteriormente reclasificada como mitridatita (Galliski et al. 1998). Strunzita, bermanita y hureaulita fueron descubiertas y estudiadas con posterioridad (Oyarzábal, 2004, Oyarzábal 2006 y Oyarzábal y Galliski 2007). El yacimiento San Luis comprende dos pegmatitas yuxtapuestas de diferentes tipos (Oyarzábal y Galliski 1993), localizado 28 km al N de la localidad de La Florida, provincia de San Luis, a  $32^\circ 59' 20''$  latitud S y  $65^\circ 59' 30''$  longitud O, y a una altitud comprendida entre 1300 y

1350 msnm, figura 1. La pegmatita San Luis I es de tipo albita-espodumeno y se manifiesta a lo largo de una corrida de más de 1000 m con un espesor variable de 2-12 m, mientras que la restante, en la cual se han reconocido los nódulos de fosfatos estudiados, se denomina San Luis II, es de tipo com-

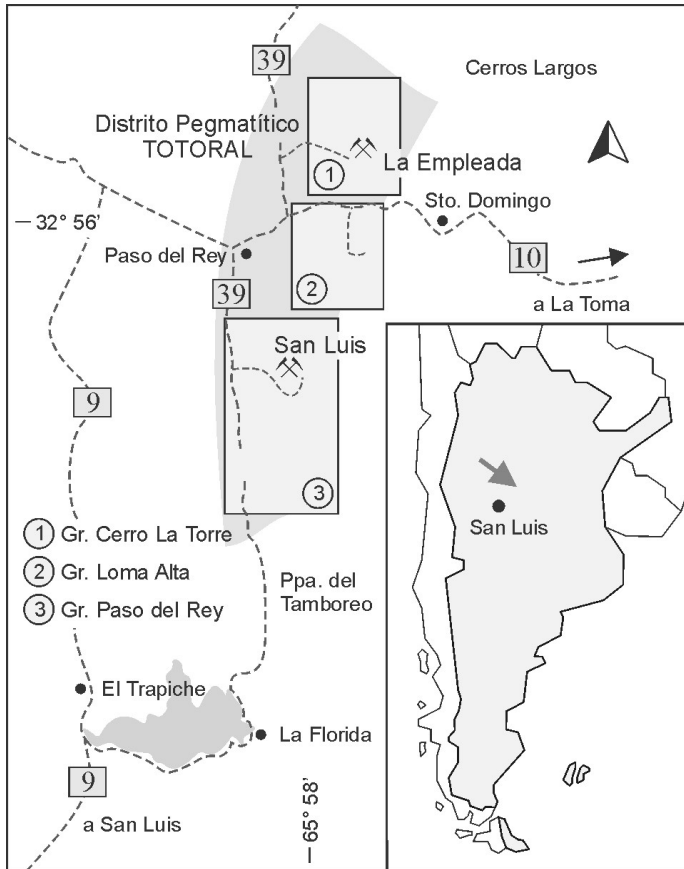
plejo, subtipo espodumeno y se halla emplazada invariablemente en el sector central, sobre los núcleos de los pliegues de San Luis I, donde las deformaciones son extremas.

La pegmatita San Luis II constituye un depósito de estructura interna compleja, en el cual se han reconocido las zonas de borde (Ms-Qz±Bt-Grt-Ap), externa (Mc-Qz-Spd-Ms±Ap), intermedia (Mc-Qz-Spd-Ms-Ab), de borde de núcleo (Qz-Spd-Mc-Pho) y núcleo (Qz), más diversas unidades de reemplazo y de relleno.

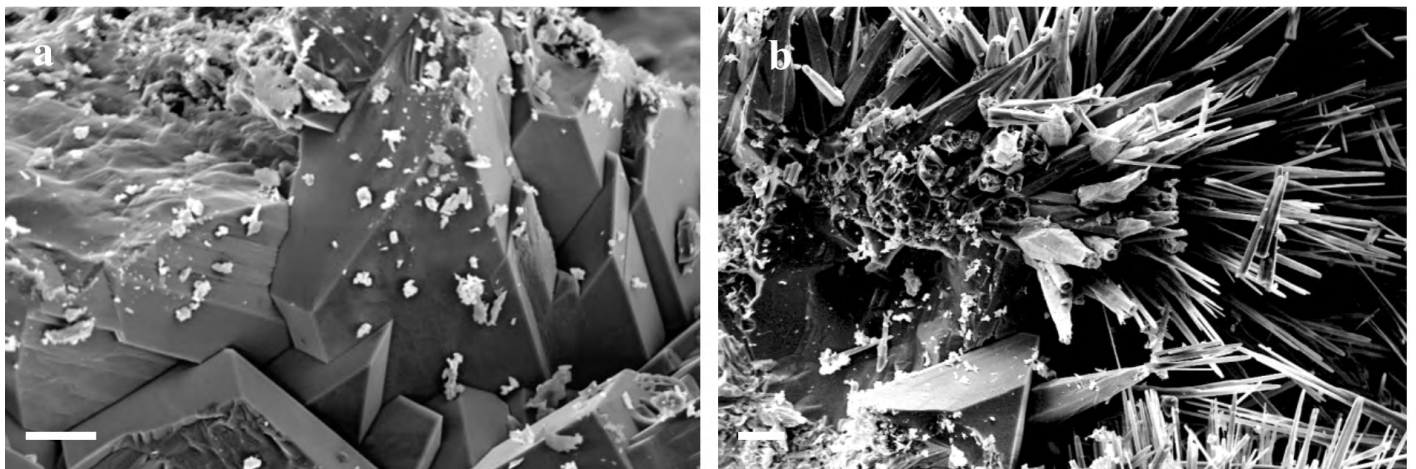
## PROPIEDADES FÍSICAS

Bobierrita ocurre como agrupaciones paralelas de cristales prismáticos euhedrales de hasta 1.5 mm de longitud, elongados según [001] y aplanados según el 2° pinacoide {010}, exhibiendo notable desarrollo de las formas {010}, {0kl} y {hk0}, en fragmentos de nódulos de fosfatos alterados, en asociación con litiofilita-zavaláita, reddingita y fluorapatita. Los cristales son transparentes, de brillo vítreo y color azul, con clivaje perfecto en una dirección, según {010} (Oyarzábal y Giménez De Tomás 2019; Fig. 2).

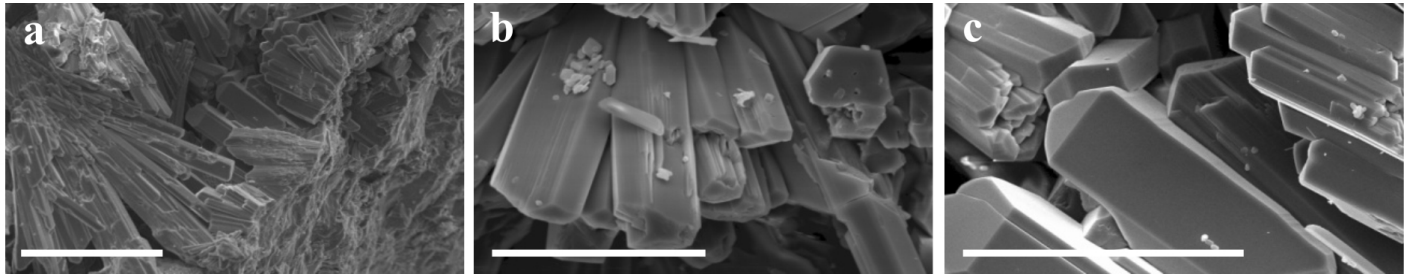
Zodacita se desarrolla en algunas oquedades de nódulos de fosfatos metasomáticos e hidrotermales generados a partir de litiofilita-trifilita, en asociación con ferrisicklerita, mitridatita, strunzita, bermanita, dufrénita, hureaulita, fluorapatita y criptomelano, formando agrupaciones subparalelas a radiales de cristales prismáticos euhedrales, con secciones basales pseudo-hexagonales, de hasta 1.5-2 mm de longitud, figura 3. El mineral tiene color amarillo limón y brillo vítreo, y desarrolla exfoliación pinacoidal perfecta según {010} (Oyarzábal 2019).



**Figura 1.** Croquis de ubicación de los yacimientos La Empleada y San Luis, y de los diferentes grupos pegmatíticos que integran el distrito Totoral.



**Figura 2.** Imágenes de microscopía electrónica de electrones secundarios de: a) agrupaciones paralelas de cristales prismáticos de bobierrita exhibiendo combinaciones de prismas monoclinicos y pinacoides; b) cristales aciculares euhedrales de fluorapatita sobre bobierrita. La barra representa 10 micrómetros.



**Figura 3.** Imágenes de microscopía electrónica de electrones secundarios de zodiacita de la pegmatita San Luis II: a) desarrollo de cristales en oquedades sobre ferrisicklerita; b) agrupaciones de cristales euhedrales con secciones pseudo-hexagonales exhibiendo clivaje según {010}; c) detalle de los cristales. La barra representa 50 micrómetros.

## PROPIEDADES ÓPTICAS

Los parámetros ópticos de ambos minerales fueron determinados 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 Mertié. Los índices de refracción de los líquidos de inmersión fueron controlados mediante el uso de un microrrefractómetro de Jelley, usando luz monocromática de sodio. Los datos ópticos de ambos minerales se presentan en el Cuadro 1 junto con datos citados en trabajos previos para especies de otras localidades.

**Cuadro 1.** Parámetros ópticos para bobierrita y zodiacita.

Bobierrita (1)	Bobierrita (2)	Zodiacita (3)	Zodiacita (4)
$\alpha$ 1.509	$\alpha$ 1.508-1.512	$\alpha$ 1.596	$\alpha$ 1.598
$\beta$ 1.511	$\beta$ 1.514-1.520	$\beta$ 1.600	$\beta$ 1.601
$\gamma$ 1.540	$\gamma$ 1.541-1.543	$\gamma$ 1.601	$\gamma$ 1.602
$\delta$ 0.031		$\delta$ 0.016	
Bx(+), $2V\gamma$ 72°	Bx(+), $2V\gamma$ 70°	Bx(-), $2V\alpha \sim 65^\circ$	Bx(-), $2V\alpha$ 60°
Y=[b]; Z^[c] 26°	Y=[b]; Z^[c] 27-29°	X=[b]; Y^[c] 21°	X=[b]; Y^[c] 24°
X>Y=Z	Z>Y>X	X=Z>Y	Z>Y
X azul		X=Z amarillo verdoso	Y verde muy pálido
Y=Z azul muy pálido		Y amarillo pálido	Z verde pálido
r<v débil	r<v débil		

(1) Este trabajo; (2) Anthony et al. 2000; (3) Dunn et al. 1988. Este trabajo; (2) Anthony et al. 2000; (3) Dunn et al. 1988.

## DIFRACTOMETRÍA DE RAYOS X

Los difractogramas de polvo de rayos X fueron realizados con un equipo Rigaku, modelo 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° para un intervalo de  $\Delta 2\theta = 10^\circ$ -60°, NaCl p/a

fue utilizado como patrón de calibración interno. 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 solo las difracciones en la que  $2\theta_{obs} - 2\theta_{calc} < 0.02^\circ$  (para bobierrita) y  $< 0.01^\circ$  (para zodiacita).

Bobierrita cristaliza en el sistema monoclinico y su grupo espacial es C2/c (Takagi et al. 1986). La lectura del difractograma de polvo de rayos X obtenido para los especímenes estudiados y sus parámetros de celda se muestran en los Cuadros 2 y 3, respectivamente.

Zodiacita es monoclinica, C2/c o Cc (Dunn et al. 1988), su

**Cuadro 2.** Datos difractométricos de bobierrita de la pegmatita La Empleada.

La Empleada † San Luis, Argentina			Wodgina mine ‡		
$d_{obs}$	$d_{calc}$	$l/l_0$	$d$	$l/l_0$	$hkl$
13.76	13.93	12	13.94	9.16	020
7.89	7.96	45	7.97	31.26	021
6.87	6.96	100	6.97	100	040
4.08	4.09	15	4.10	10.19	-131
3.79	3.80	8	3.80	5.37	-112
3.53	3.53	9	3.53	7.10	-151
3.15	3.15	5	3.16	5.05	023
3.00	3.01	20	3.01	14.87	-113
2.928	2.932	15	2.934	11.91	112
2.552	2.552	15	2.554	10.57	190
2.408	2.408	25	2.411	14.91	-192
2.402	2.404	6	2.407	6.66	-114
2.135	2.135	12	2.137	8.24	192
2.058	2.059	5	2.061	2.72	221
1.6894	1.6895	6	1.6914	4.33	-2103
1.5775	1.5768	5	1.5781	2.21	046

†  $R_1$ ;  $R_2 = 0.063$ ; 0.059. Se omiten reflexiones con  $l/l_0 \leq 3$

‡  $R_1$ ;  $R_2 = 0.041$ ; 0.053. Reflexiones equivalentes obtenidas por Takagi et al. 1986.



difractograma de polvo de rayos X obtenido se muestra en el Cuadro 4, mientras que sus parámetros de celda se exhiben en el Cuadro 3.

**Cuadro 3.** Parámetros de celdas unidad de bobierrita y zodacita de los yacimientos La Empleada y San Luis II comparados con los de otras localidades.

	Bobierrita		Zodacita	
	(1)	(2)	(1)	(3)
a(Å)	4.668(1)	4.667(1)	10.145(3)	10.152(8)
b(Å)	27.858(2)	27.926(8)	24.149(4)	24.14(3)
c(Å)	10.052(3)	10.067(3)	6.287(3)	6.308(6)
β(°)	104.92(2)	105.01(2)	91.25(8)	91.14(7)
a:b:c	0.168:1:0.361	0.167:1:0.360	0.420:1:0.260	0.420:1:0.261
V(Å <sup>3</sup> )	1263.01(4)	1267.27	1539.88(9)	1545.59

1) Este trabajo; (2) Takagi et al. 1986; (3) Dunn et al. 1988. Las relaciones axiales y el volumen de celda para (2) y (3) fueron calculados en este trabajo a partir de los datos publicados por los autores citados.

## COMPOSICIÓN QUÍMICA

La inclusión preliminar de ambas especies dentro de la clase fosfatos fue inducida por la paragénesis con la que se encuentran asociados, y posteriormente corroborada mediante la reacción de reconocimiento de su oxoanión por reacción de caracterización con  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ .

Los análisis puntuales semi-cuantitativos fueron realizados mediante el empleo de detector dispersivo en energía, y obtenidos con un equipo Philips MOD 515 perteneciente a la U. A. Tecnología de Materiales y Dispositivos del Centro Atómico Bariloche, 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. Los análisis químicos cuantitativos fueron realizados vía microsonda electrónica en cristales individuales montados sobre resina y pulidos con pasta diamantada *Meta DI Diamond Paste* (Buehler), usando agua destilada como lubricante y ejecutados con una microsonda de electrones JEOL JXA-8230 del *Laboratório de Microsonda Eletrônica* del *Instituto de Geociências* de la Universidad de Brasilia (IG-UnB), Brasilia. Para cada uno de los elementos fueron usados los siguientes estándares: P y Ca - Apatita Artimex, Al - Corindón, Fe y Mg - Olivino y Mn - Rodonita; los análisis obtenidos con WDS (espectrometría dispersiva en longitud de onda) fueron obtenidos a un voltaje de 15 kV y a 10 nA. Los análisis termo-gravimétricos (ATG), destinados a cuantificar el contenido de H<sub>2</sub>O, fueron realizados en un equipo Shimadzu TGA-51 del Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI), San Luis, con un programa de calentamiento

de 5°C/min y ΔT= 22-1000°C, en atmósfera de N<sub>2</sub> con una velocidad de flujo de 50 mL/min y con muestras de mi= 9.078 mg y 10.446 mg para bobierrita y zodacita, respectivamente.

En las muestras de bobierrita de la mina La Empleada, su composición química semicuantitativa, determinada por EDS, evidenció la presencia de las líneas KαO, KαMg, KαP, KαCa y KαFe, con relaciones Fe/Mg ~ 0.07 y Ca/Mg ~ 0.03. El promedio de 5 análisis químicos obtenidos con microsonda de electrones, junto con la pérdida de agua determinada por ATG se muestran en el Cuadro 5. Por termogravimetría se determinó una pérdida de masa del 35.01 %p entre 114° y 122°C, equivalente al desprendimiento de ~ 8 moléculas de H<sub>2</sub>O. La fórmula empírica, calculada sobre la base de 16 oxígenos, es:  $(\text{Mg}_{2.90}\text{Fe}_{0.11}\text{Ca}_{0.06})_{\Sigma 3.08}(\text{PO}_4)_{1.96} \cdot 8.02\text{H}_2\text{O}$ .

En las muestras de zodacita de la pegmatita San Luis II, el espectro característico EDS evidenció los picos correspondientes a KαO, KαMg, KαAl, KαP, KαCa, KαMn y KαFe; con relaciones Mg/Fe ~ 0.01 y Al/Fe ~ 0.21. El promedio de 4 análisis químicos obtenidos con microsonda de electrones, junto con la pérdida de agua determinada por ATG se exhiben en el cuadro 6. Su diagrama térmico evidencia que la pérdida de masa total por calentamiento, -ΔmT = 2.091 mg, correspondiente al 20.02 %p, sucede en dos etapas comprendidas entre 132° y 512°C, y que puede ser correlacionada con el va-

**Cuadro 4.** Datos difractométricos de zodacita de la pegmatita San Luis II.

San Luis II † San Luis, Argentina			Pegmatita Mangualde ‡ Mesquitella, Portugal		
d <sub>obs</sub>	d <sub>calc</sub>	I/I <sub>0</sub>	d	I/I <sub>0</sub>	hkl
12.04	12.07	45	12.07	60	020
9.35	9.35	15	9.36	20	110
6.30	6.31	35	6.30	30	130
5.57	5.58	12	5.59	20	021
5.17	5.16	100	5.18	100	111
3.601	3.599	8	3.60	10	-151
3.156	3.153	30	3.154; 3.152	40	002; 260
2.981	2.982	12	2.984	20	-311
2.907	2.906	60	2.907	50	-171
2.650	2.651	35	2.655	40	202
2.594	2.593	5	2.593; 2.593	10	222; 190
2.408	2.407	5	2.407; 2.402	10	-281; -191
2.195	2.196	4	2.197	10	332
1.9295	1.9293	7	1.931; 1.931	10	-223; -372
1.8469	1.8464	3	1.848	10	481

† R<sub>1</sub>; R<sub>2</sub> = 0.0109; 0.0093. Se omiten reflexiones con I/I<sub>0</sub> ≤ 3  
‡ Reflexiones equivalentes obtenidas por Dunn et al. 1988.

**Cuadro 5.** Análisis químico de bobierrita del yacimiento La Empleada.

	Bobierrita Yacimiento La Empleada (1)			Composición ideal
	%p	rango	apfu	%p
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	33.77	32.56-34.51	1.960	34.88
FeO	2.01	1.87-2.21	0.115	
MgO	28.32	27.01-28.99	2.900	29.71
CaO	0.83	0.66-1.03	0.061	
H <sub>2</sub> O	35.01		16.044	35.44
	99.87		21.082	100.00

(1) Datos de composición sobre el promedio de 5 análisis realizados con microsonda de electrones. El contenido de H<sub>2</sub>O fue analizado mediante ATG.

**Cuadro 6.** Análisis químico de zodacita del yacimiento San Luis II.

	Bobierrita Yacimiento La Empleada (1)			Composición ideal	Zodacita Mangualde (2)
	%p	rango	apfu	%p	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	32.80	29.99-33.20	5.833	32.94	34.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.07	4.89-5.88	1.255		7.7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.62	18.30-21.02	3.101	24.71	14.1
MnO	4.67	4.00-5.92	0.831	5.49	4.8
MgO	0.31	0.19-0.41	0.097		0.2
CaO	17.44	16.02-19.51	3.925	17.35	18.0
H <sub>2</sub> O	20.02		28.054	19.51	20.4
	99.93		100.00	100.00	100.0

(1) Datos de composición sobre el promedio de 4 análisis realizados vía microsonda de electrones. El contenido de H<sub>2</sub>O fue analizado mediante ATG. (2) Dunn et al. 1988.

lor estequiométrico del agua total comprendida en su fórmula ideal. El desprendimiento de ~ 12 moléculas de H<sub>2</sub>O sucede en una primera etapa, comprendida entre los 132° y 154°C que exhibe una pendiente abrupta correspondiente a una rápida velocidad de deshidratación, mientras que la liberación de los grupos oxidrilos (~ 4 en relación a su fórmula unidad) se genera de manera más lenta, entre los 429° y 512°C. A partir de los 512°C el mineral pareciera haber alcanzado su estabilidad térmica; el remanente de muestra, obtenido por sobre los 1000°C está formado por un polvo clinkerizado, de color pardo rojizo, de nula cristalinidad e índice de refracción ~ 1.682. La fórmula empírica de zodacita, calculada sobre la base de 40 oxígenos es: Ca<sub>3.93</sub>(Mn<sup>2+</sup><sub>0.83</sub>Mg<sub>0.10</sub>)<sub>Σ0.93</sub>(Fe<sup>3+</sup><sub>3.10</sub>Al<sub>1.25</sub>)<sub>Σ4.35</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>5.83</sub>(OH)<sub>3.89</sub>·12.08H<sub>2</sub>O.

## GÉNESIS

En el yacimiento La Empleada han sido identificadas litiofilita y zavaláita desarrollando texturas de exsolución, más

sicklerita y finalmente reddingita generada por lixiviación de Li e hidratación parcial (Hatert et al. 2012). El hallazgo de cristales de bobierrita, tapizando oquedades en fragmentos de nódulos de fosfatos, permite interpretar que esta fase se genera como producto de alteración hidrotermal tardía.

En la pegmatita San Luis II, la secuencia de cristalización de fosfatos se inicia con la formación de litiofilita, de la cual deriva una abundante serie de fases metasomáticas e hidrotermales que concluye con hureaulita y bermanita como especies enriquecidas en Mn (Oyarzábal 2006). La cristalización de zodacita, temporalmente asociada con dufrénita y strunzita, es interpretada como parte de un proceso hidrotermal intermedio a tardío de generación de fosfatos secundarios predominantemente ferríferos.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento a los árbitros Dres. Jorge Sfragulla y Daniel Atencio y a los editores por sus sugerencias que contribuyeron a mejorar sustancialmente la edición del manuscrito final.

## REFERENCIAS

- Altermatt, U. D. y Brown, I. D. 1987. A real-space computer-based symmetry algebra. *Acta Crystallographica A*-43: 125-130.
- Anthony, J. W., Bideaux, R. A., Bladh, K. W. y Nichols, M. C. 2000. *Handbook of Mineralogy*, Mineralogical Society of America, Chantilly, VA 20151-1110
- Barth, T.F.W. 1937. Crystallographic studies in the vivianite group. *American Mineralogist* 22: 325-341.
- Dana, J.D. y Brush, G.J. 1868. *A System of Mineralogy*. 5th edition. John Wiley and Sons, 986 p., New York.
- Dunn, P. J., Grice, J. D. y Metropolis, W. C. 1988. Zodacite, the Mn analogue of montgomeryite from Mangualde, Portugal. *American Mineralogist* 73: 1179-1181.
- Frost, R. L., Martens, W., Williams, P. A. y Klopogge, J. T. 2001. Raman and infrared spectroscopic study of the vivianite-group phosphates vivianite, bariçite, and bobierrite. *Mineralogical Magazine* 66: 1063-1073.
- Galliski, M. A., Márquez Zavalía, M. F., Upton, I. y Oyarzábal, J. 1998. Mitridatite from the San Luis granitic pegmatite, La Florida, Argentina. *Canadian Mineralogist* 36: 395-397.
- Grey, I. E., Kampf, A. R., Smith, J. B., Williams, T. y Mac Rae, C. M. 2019. The calcoferrite group approved and kingsmountite redefined. *European Journal of Mineralogy* 31: 1007-1014.
- Habel, M. 2006. Neues vom Hühnerkobel bei Rabenstein / Zwiesel, Bayerischer Wald. *Mineralien-Welt* 2: 16-32.

- Hatert, F., Roda-Robles, E., de Parseval, P. y Wouters, J. 2012. Zavaláite,  $(\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2$ , a new member of the sarcopsidite group from the La Empleada pegmatite, San Luis Province, Argentina. *The Canadian Mineralogist* 50: 1445-1452.
- 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. 2004. Geología, mineralogía y petrogénesis de yacimientos pegmatíticos del distrito Totoral, Sierra de San Luis, Argentina. Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Córdoba (inédita). 371 p., Córdoba.
- Oyarzábal, J. 2006. Bermanita,  $\text{Mn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Mn}^{3+}_2(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2]$ , del yacimiento San Luis, distrito pegmatítico Totoral, San Luis, Argentina. En: Brodtkorb, M., Koukharsky, M., Montenegro, T., Poma, S. y Quenardelle, S. (eds.), *Avances en Mineralogía, Metalogénia y Petrología 2006*: 155-160, Buenos Aires.
- Oyarzábal, J. 2019. Zodalita,  $\text{Ca}_4\text{Mn}^{2+}\text{Fe}^{3+}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , de la pegmatita San Luis II, Argentina. Congreso de Mineralogía, Petrología Ígnea y Metamórfica, y Metalogénesis (XIII MINMET y IV PIMMA), Acta de Resúmenes: 458-459, Córdoba.
- Oyarzábal, J. y De Tomás, I. 2019. Bobierrita,  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , del yacimiento La Empleada, distrito pegmatítico Totoral, San Luis, Argentina. Congreso de Mineralogía, Petrología Ígnea y Metamórfica, y Metalogénesis (XIII MINMET y IV PIMMA), Acta de Resúmenes: 460-461, Córdoba.
- 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. 12° Congreso Geológico Argentino, Actas 5: 167-174, Mendoza.
- Oyarzábal, J. y Galliski, M. A. 2007. Hureaulita,  $\text{Mn}^{2+}_5(\text{H}_2\text{O})_4[\text{PO}_3(\text{OH})_2](\text{PO}_4)_2$ , de diferentes yacimientos del distrito pegmatítico Totoral. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 62: 210-216.
- Oyarzábal, J., Galliski, M.A. y Perino, E. 2009. Geochemistry of K-feldspar and Muscovite in Rare-element Pegmatites and Granites from the Totoral Pegmatite Field, San Luis, Argentina. *Resource Geology* 59: 315-329.
- Steenken, A., Siegesmund, S., López de Luchi, M., Frei, R. y Wemmer, K. 2006. Neoproterozoic to Early Paleozoic events in the Sierra de San Luis: implications for the Famatinian geodynamics in the Eastern Sierras Pampeanas (Argentina). *Journal of the Geological Society* 163: 965-982.
- Strunz, H. y Nickel, E.H. 2001. *Strunz mineralogical tables: chemical-structural mineral classification system*. 9th Ed., Schweizerbart'sche Verlagbuchhandlung, 870 p., Stuttgart.
- Sturman, B.D. y Mandarino, J.A. 1976. Bariçite, the magnesium analogue of vivianite, from Yukon Territory, Canada. *The Canadian Mineralogist* 14: 403-406.
- Takagi, S., Mathew, M. y Brown, W.E. 1986. Crystal structures of bobierrite and synthetic  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . *American Mineralogist* 71: 1229-1233.