

Barbosalita y lipscombite en Cerro Blanco, Córdoba (Argentina): descripción y génesis de fosfatos secundarios en pegmatitas con triplita y apatita

**Fernando Colombo^{1,*}, Elisa V. Pannunzio-Miner², Hebe D. Gay¹,
Raúl Lira¹ y Michael J. Dorais³**

¹ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Museo de Mineralogía "Dr. Stelzner" –
Universidad Nacional de Córdoba, Av. Vélez Sarsfield 299, 5000 Córdoba, Argentina.

² Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Instituto de Investigaciones en Físico-Química de Córdoba,
Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria s/n, 5000 Córdoba, Argentina.

³ Department of Geology, Brigham Young University, PO Box 24606,
Provo, Utah 84602-4606, Estados Unidos de Norteamérica.

* fcolombo@com.uncor.edu

RESUMEN

Los dimorfos barbosalita y lipscombite, idealmente $Fe^{2+}Fe^{3+}_2(PO_4)_2(OH)_2$, se presentan en la pegmatita El Criollo (64°39'9''W, 31°21'28''S), Cerro Blanco, Córdoba, Argentina. En una de las zonas intermedias de esta pegmatita se encuentra un nódulo de triplita bordeado discontinuamente por la asociación portadora de barbosalita y lipscombite. La paragénesis primaria consiste en cuarzo con cristales euhedrales de flúor-apatita, zircón y sulfuros intersticiales (pirita >> calcopirita). La apatita está corroída y los sulfuros están reemplazados por una masa negra verdosa compuesta por granos anhedrales de barbosalita y lipscombite con numerosas inclusiones de fluorita, hematita y escasa fosfoserita. Los parámetros de celda, obtenidos mediante refinamiento Rietveld, son (en Å): barbosalita (grupo espacial $P2_1/n$): $a=7.326(2)$, $b=7.446(2)$, $c=7.401(2)$, $\beta=118.79(2)^\circ$; lipscombite (grupo espacial $P4_32_1$): $a=b=7.388(2)$, $c=12.924(6)$. Análisis químicos de la barbosalita y lipscombite (microsonda de electrones, $n=4$) dieron (% en peso) P_2O_5 : 35.72, SiO_2 : 0.07, FeO : 17.98, Fe_2O_3 : 39.96, MnO : 0.40, Al_2O_3 : 0.22, Na_2O : 0.18, CaO : 0.12, MgO : 0.01, F : 0.27, H_2O (calculado como 2-F): 4.45, Cl no detectado, total corregido por $F=O$ (99.27). La cantidad de FeO y Fe_2O_3 se calculó para dar una relación $Fe^{2+}:Fe^{3+}$ de 1:2 en la fórmula estructural. En general, los fosfatos secundarios en estas pegmatitas indican ambiente oxidante y ácido y un fuerte control de la mineralogía primaria, subrayando la importancia del ambiente a escala muy local en las asociaciones de especies secundarias. Los minerales que cristalizan están muy influenciados por los aspectos cinéticos de las reacciones de disolución y precipitación, y no sólo por las configuraciones estructurales termodinámicamente estables. Las fases secundarias con H_2O indican que la alteración continuó hasta temperaturas por debajo de los 250°C.

Palabras clave: fosfatos de hierro, pegmatita, composición química, alteración hidrotermal, Cerro Blanco, Argentina.

ABSTRACT

The dimorphs lipscombite and barbosalite, ideally $Fe^{2+}Fe^{3+}_2(PO_4)_2(OH)_2$, occur in El Criollo pegmatite (64°39'9''W, 31°21'28''S), Cerro Blanco, Córdoba, Argentina. In one of the intermediate zones of this pegmatite there is a nodule of triplite discontinuously rimmed by the lipscombite-barbosalite-bearing assemblage. The primary paragenesis consists of quartz with euhedral fluorapatite crystals, zircon, and interstitial sulfides (pyrite >> chalcopyrite). Apatite is corroded and sulfides have been replaced by a greenish black mass of anhedral grains of lipscombite and barbosalite, with myriads of inclusions of

fluorite, hematite, and scarce phosphosiderite. Cell parameters, obtained by Rietveld refinement, are (in Å): barbosalite (space group $P2_1/n$): $a=7.326(2)$, $b=7.446(2)$, $c=7.401(2)$, $\beta=118.79(2)^\circ$; lipscombite (space group $P4_32_12$): $a=b=7.388(2)$, $c=12.924(6)$. Chemical analyses of barbosalite and lipscombite (electron microprobe, $n=4$) gave (wt. %) P_2O_5 : 35.72, SiO_2 : 0.07, FeO : 17.98, Fe_2O_3 : 39.96, MnO : 0.40, Al_2O_3 : 0.22, Na_2O : 0.18, CaO : 0.12, MgO : 0.01, F : 0.27, H_2O (calculated as 2-F): 4.45, Cl not detected, total corrected for $F=O$ (99.27). The amounts of FeO and Fe_2O_3 were calculated to give a $Fe^{2+}:Fe^{3+}$ ratio of 1:2 in the structural formula. In general, secondary phosphates in these pegmatites indicate an oxidizing and acidic environment and a strong control of the primary mineralogy, stressing the importance of the environment at a very local scale in determining the secondary species assemblage. Crystallizing minerals are very influenced by kinetic aspects of the dissolution and precipitation reactions, and not only by the thermodynamically stable structural configurations. Secondary phases containing H_2O indicate that alteration continued to temperatures below 250°C.

Key words: iron phosphates, pegmatite, chemical composition, hydrothermal alteration, Cerro Blanco, Argentina.

INTRODUCCIÓN

La Provincia Pegmatítica Pampeana agrupa distritos pegmatíticos en el centro y noroeste de Argentina, extendiéndose aproximadamente entre los 24° 30' y 33° 30' de latitud sur (Galliski, 1994a, 1994b). A pesar de ser poco conocida en la literatura internacional, ha producido una gran cantidad de materia prima para la industria (principalmente cuarzo, feldespatos y moscovita) y fue una fuente importante de berilo en las décadas de 1950 y 1960 cuando este mineral registraba altos precios en el mercado. Otros minerales beneficiados, si bien en menor escala, han sido óxidos de Nb-Ta (1940-45, 1950-55, 1965-1975), espodumeno-montebrosita (1960-64) y minerales de Bi (1940-45, 1950-1960) y U (Galliski, 1994a). En particular, las reservas en Cerro Blanco (incluyendo a las pegmatitas El Criollo y El Gaucho) han sido estimadas en 219,000 t de cuarzo, 181,000 t de feldespato potásico, 88,000 t de albita y 33,000 t de muscovita (Gallagher y Jutorán, 1971).

El Distrito Pegmatítico Punilla (Galliski, 1994a, 1994b) es uno de los más orientales dentro de la Provincia Pegmatítica Pampeana. Abarca un área en el noroeste de la provincia de Córdoba, agrupando pegmatitas relacionadas al batolito de Achala (Figura 1). La triplita ($Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ca_2(PO_4)(F,OH)$) es un accesorio frecuente en las pegmatitas de este distrito, como cristales mayormente anhedrales de grandes dimensiones (hasta cerca de 2 m de diámetro).

La disolución hidrotermal de los fosfatos primarios (representados en este distrito principalmente por apatita y triplita) libera P, el cual reprecipita formando asociaciones de fosfatos secundarios. Los más frecuentes son los fosfatos de hierro hidratados (fosfosiderita y strengita) y bermanita, productos típicos de la alteración de triplita (Moore, 1973), asociados a varias especies con metales de transición, Al, K, Ca y U.

La mineralogía de los fosfatos del Distrito Punilla ha sido estudiada con mayor detalle en las pegmatitas ubicadas en Cerro Blanco, departamento Punilla (provincia de Córdoba), las cuales se conocen desde fines del siglo

XIX y presentan un fácil acceso. Diferentes autores (por ejemplo, Gay, 1968, 1973, 1993; Hurlbut y Aristarain, 1968; Schalamuk, 1970; Gay y Lira, 1987; Demartin *et al.*, 1997; Mas *et al.*, 1999) se han concentrado en describir la morfología y propiedades físicas y ópticas de algunas de las especies menos comunes, pero los aspectos genéticos han sido mayormente soslayados.

El objetivo de esta contribución es describir la asociación barbosalita-lipscombite, dos especies cuya existencia ya había sido mencionada (Angelelli *et al.*, 1983; Gay, 1993; Schalamuk y Logan, 1993) pero que no habían sido estudiadas, y examinar el proceso que condujo a la precipitación de esta paragénesis. Posteriormente, se hacen algunas consideraciones sobre las condiciones genéticas generales de los fosfatos secundarios hallados en pegmatitas del Cerro Blanco.

GEOLOGÍA REGIONAL

El batolito de Achala se encuentra al oeste de la Provincia de Córdoba, en el centro de Argentina. Es un cuerpo elíptico elongado en sentido N-NE intruido en un complejo metamórfico constituido por gneis tonalítico, esquisto, migmatita, anfibolita, mármol y cuarcita (Gordillo y Lencinas, 1979) de edad precámbrica a cámbrica (Sims *et al.*, 1998). Sus dimensiones máximas son 105 km por 43 km y abarca una superficie cercana a los 2,500 km². Es un cuerpo calcialcalino peraluminoso, caracterizado por su alto contenido promedio de K_2O y elementos traza incompatibles, baja relación K/Rb y ausencia de rocas ricas en Ca y pobres en SiO_2 (Rapela, 1982). Demange *et al.* (1996) han dividido al batolito en cinco series o dominios, basándose en datos radimétricos y geoquímicos. Los contactos entre series son tectónicos o intrusivos, y en cada una pueden hallarse varias facies comagmáticas.

El petrotipo más abundante en el batolito es un monzogranito porfírico perteneciente a la serie Achala, llamado *facies B* por Lira (1987). Su edad ha sido calculada en $368 \pm$

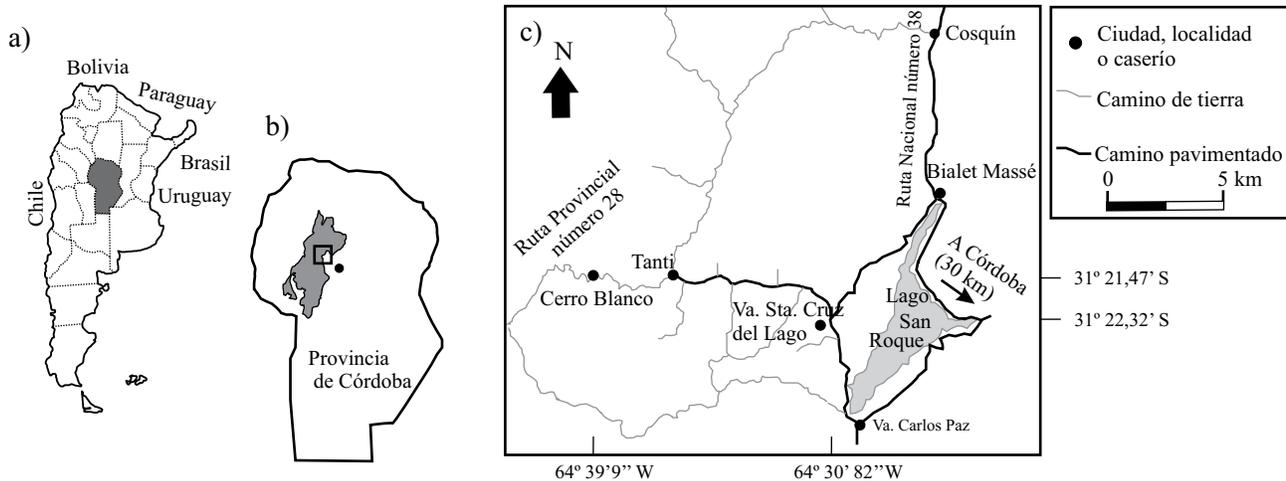


Figura 1. Ubicación del área de estudio y el sitio de la muestra estudiada. a) Ubicación de la provincia de Córdoba (gris) en Argentina. b) Provincia de Córdoba, con el batolito de Achala (sombreado). El punto negro es la ciudad de Córdoba. El recuadro en el borde oriental del batolito es el área representada en c. c) Detalle del área recuadrada en b, con la ubicación de Cerro Blanco. El área sombreada corresponde al embalse San Roque.

2 Ma (U/Pb en zircones, Dorais *et al.*, 1997), mientras que isocronas Rb/Sr obtenidas de rocas de la serie Characato (la más septentrional del batolito) arrojan una edad de 358 ± 9 Ma (Rapela *et al.*, 1991).

El batolito es postorogénico y ha sido relacionado a una fase post-ciclo Famatiniano (Rapela *et al.*, 1998) o a la etapa terminal de la orogenia Achaliana (Sims *et al.*, 1998). Su intrusión provocó un halo discontinuo de metamorfismo térmico, donde la presencia de andalucita, antofilita y cordierita indican un emplazamiento en niveles poco profundos de la corteza (Gordillo y Lencinas, 1979; Baldo, 1992). La erosión ha dejado al descubierto la parte superior del batolito, como lo evidencian los abundantes fragmentos de metamorfitas encajonantes.

UBICACIÓN Y GEOLOGÍA LOCAL

La muestra estudiada proviene de la pegmatita “El Criollo” (Long $64^{\circ}39'9''$ W, Lat $31^{\circ}21'28''$ S), una de las varias explotadas en la zona conocida como Cerro Blanco (Departamento Punilla, Provincia de Córdoba). Dista unos 8 km al oeste de la localidad de Tanti, desde donde se accede a través de la ruta provincial número 28 (Figura 1).

Las pegmatitas en Cerro Blanco son cuerpos intragraníticos alojados en monzogranito porfírico (facies B de Lira, 1987). Poseen típicamente formas elípticas tendientes a esféricas y están compuestas por una zona de borde, varias zonas intermedias y un núcleo cuarzoso (Galliski, 1999). Los minerales principales de las diferentes zonas son cuarzo, feldespato potásico, albita y moscovita; los accesorios más frecuentes, concentrados en las zonas intermedias y de borde de núcleo, son berilo, columbita, apatita (fluoroapatita y carbonato-apatita), triplita y biotita. Dispersos en pequeñas cantidades se encuentran fluorita, pachenolita, sulfuros

y sulfotelururos (pirita, calcopirita, calcosina, digenita, covellina y tetradimita), uraninita, hematita, criptomelano, pirolusita, goethita, anatasa, genthelvita, ópalo-CT, clorita, crisocola, riebeckita, zircón y fosfatos, carbonatos y sulfatos secundarios.

Linares y Latorre (1969) reportaron una edad aproximada de 350 ± 30 Ma para la pegmatita El Criollo, obtenida con el método K-Ar en biotita, la cual se superpone (dentro del alto error experimental) con la edad obtenida para la facies monzogranítica encajonante.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

El patrón de difracción de rayos X de polvo de los fosfatos de Fe se hizo con un difractómetro Philips PW 1710 con radiación $\text{CuK}\alpha$ y monocromador de grafito (FAMAF, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina), operando a 40 kV y 30 mA. El difractograma de la apatita se tomó en un equipo Rigaku Mini-Flex (INFIQ, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina), con radiación $\text{CuK}\alpha$ filtrada con Ni, producida con un voltaje de 30 kV y corriente de 15 mA.

El patrón completo de los fosfatos de Fe fue modelado mediante el método Rietveld (Rietveld 1969), usando el programa FullProf v 2.1 (Rodríguez-Carbajal, 2003). Se refinaron los parámetros de celda, del perfil, escalas, cero y background, pero las posiciones estructurales y ocupaciones se mantuvieron como aparecen en las publicaciones de donde fueron extraídas (ver Tabla 1). Las dimensiones de celda de la apatita se calcularon usando técnicas de ajuste del patrón completo (método de LeBail; LeBail *et al.*, 1988) con el mismo programa. Tanto el método Rietveld como el de LeBail tienden a subestimar los errores, por lo que éstos han sido multiplicados por el factor de corrección Scor propuesto por Bézar y Lelann (1991). El número entre

paréntesis al final de algunos valores (como dimensiones de celda unidad o índices de refracción) representa el error asociado al cálculo o medición, aplicable a la última cifra antes del paréntesis. Las muestras fueron estudiadas en secciones delgadas por luz transmitida y reflejada. Los índices de refracción de la apatita se midieron con líquidos Cargille usando luz blanca.

Los análisis de microsonda de electrones (dispersivos en longitudes de onda) se realizaron con una CAMECA-SX50 en el Department of Geology, Brigham Young University (Utah, EUA). Se midió la línea $K\alpha$ de los siguientes estándares: MgO (Mg), apatita (Ca, P, F), egirina (Na), anortita (Al), wollastonita (Si), escapolita (Cl), spessartina (Mn) y biotita (Fe). Las condiciones analíticas fueron: haz de electrones de 10 μm de diámetro, potencial 15 kV, 20 s de conteo en el pico y 10 s en el fondo. Los datos fueron procesados con los factores de corrección de Pouchou y Pichoir (1985). Se usó el mismo equipo para obtener análisis cualitativos por espectrometría dispersiva de energía (EDS).

LOS FOSFATOS HIDROXILADOS DE HIERRO (LIPSCOMBITE Y BARBOSALITA): RESEÑA GENERAL

La barbosalita fue descrita por Lindberg y Pecora (1955) en muestras de la pegmatita Sapucaia, Minas Gerais, Brasil. Su fórmula química idealizada es $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ y es dimorfa con la lipscombite. Ambas pueden incluir cantidades importantes de Mn^{2+} sustituyendo al Fe^{2+} (Lindberg, 1962; Vochten *et al.*, 1983). Pertenece al grupo de la lazulita $\text{MgAl}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$, junto con la hentschelita $\text{Cu}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ y la scorzalita $(\text{Fe}^{2+},\text{Mg})\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$.

El material análogo a la lipscombite fue descubierto primero en laboratorio (Geith, 1953). Variando las condiciones experimentales obtuvo una serie de compuestos con fór-

mulas variables entre $\text{Fe}^{2+}_8(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_4$ y $\text{Fe}^{3+}_{5.3}(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_4$. El primer hallazgo natural del mineral fue en la pegmatita Sapucaia, Minas Gerais, Brasil (Lindberg, 1962), la misma localidad tipo de la barbosalita. La lipscombite de esta pegmatita tiene 7.91% de Mn, pero la especie con $\text{Mn}^{2+}>\text{Fe}^{2+}$ no ha sido formalmente descrita.

BARBOSALITA Y LIPSCOMBITE EN CERRO BLANCO

Antecedentes

La primera mención de barbosalita en Cerro Blanco corresponde a Angelelli *et al.* (1983), quienes la identifican por difracción de rayos X. El descubrimiento posterior de hentschelita, bien documentado por Gay (1993), plantea dudas sobre la existencia de barbosalita, ya que las características estructurales y químicas de ambas especies hacen complicada su distinción mediante difracción de rayos X. Esto se debe a que la posición de los picos e intensidad de cada uno en un diagrama de difracción de rayos X (los dos parámetros usados para identificación de minerales mediante esta técnica) dependen de la distribución tridimensional de los átomos en la estructura y de los elementos presentes. En el caso de la hentschelita y barbosalita, las estructuras cristalinas son muy similares entre sí y los iones de Fe y Cu dan una respuesta parecida a los rayos X, lo que dificulta la identificación de estos dos fosfatos. Los datos químicos y estructurales expuestos en la presente contribución confirman la presencia de barbosalita en la pegmatita El Criollo.

Breves descripciones de la lipscombite aparecen en Angelelli *et al.* (1983) y Gay (1993). Schalamuk y Logan (1993) mencionaron "manganolipscombite" en esta pegmatita, pero sin presentar datos químicos. La "manganolipscombite" no ha sido reconocida como especie por la International Mineralogical Association, y varios análisis químicos realizados por EDS en lipscombites de Cerro

Tabla 1. Datos del patrón de difracción de rayos X de polvos y del refinamiento Rietveld.

	Intervalo angular Paso	10-78° 2 θ 0.02° 2 θ	Fase	R_{Bragg} (%)	Parámetros de celda unidad ²			β (°)
					a (Å)	b (Å)	c (Å)	
Tiempo/paso	5 s		lipscombite	7.86	7.388 (2)	7.388 (2)	12.924 (6)	90
Nro. de puntos	3401		hematita	4.01	5.0340 (7)	5.0340 (7)	13.755 (2)	90
Señal máx./fondo	~ 9.3		fluorita	3.89	5.466 (1)	5.466 (1)	5.466 (1)	90
Núm. fases	6		barbosalita	8.34	7.326 (2)	7.446 (2)	7.401 (2)	118.79 (2)
Parám. refinados	73		fosfosiderita	17.6	5.32 (2)	9.79 (3)	8.72 (2)	90 (1)
Rp ¹	6.91 – 19.8		cuarzo	5.64	4.914 (2)	4.914 (2)	5405 (3)	90
Rwp	8.89 – 19.4							
Rexp	6.65 – 14.52							
χ^2	1.79 – 1.79							
Estadística DW	1.2171							

¹ Los pares de factores de acuerdo (R_p , R_{wp} , R_{exp} y χ^2) incluyen los índices no corregidos por background (izquierda) y con corrección por background (derecha). Incluyen todos los puntos del patrón de difracción de rayos X de polvo con contribuciones de reflexiones. ² ya multiplicados por el factor Scor (= 1.9157). Las estructuras empleadas en el cálculo fueron: lipscombite: Vencato *et al.* (1989); hematita: Yu *et al.* (1999); fluorita: Cheetham *et al.* (1971); barbosalita: Redhammer *et al.* (2000); fosfosiderita: Fanfani y Zanazzi (1966); cuarzo: Kihara (1990).

Blanco indican que el material se caracteriza por contenidos muy bajos de Mn, muchas veces por debajo del límite de detección de la técnica (~1.0 a 0.5 % en peso).

Descripción mineralógica

En una de las zonas intermedias de la pegmatita El Criollo, cercana a la zona de borde de núcleo, aparece una masa subredondeada de triplita de tamaño cercano a los 2 m. La asociación portadora de barbosalita-lipscombite que se describe a continuación bordea discontinuamente este nódulo en sus márgenes inferior y derecho, como masas irregulares de espesor decimétrico y contornos sinuosos, que en algunos lugares muestran textura esponjosa. Debido a la imposibilidad de diferenciar química o texturalmente a la lipscombite de la barbosalita, en la descripción siguiente se hará referencia a ellos como L-B.

La paragénesis primaria consiste en una asociación de cuarzo con triplita, apatita y sulfuros intersticiales. El cuarzo se presenta como masas anhedaes, blancas a grisáceas. La apatita forma cristales prismáticos cortos de hasta 20 mm de largo por unos 10 mm de ancho, de color blanco con tintes grises o verdosos, ocasionalmente con núcleos verde oliva. La mayoría de los cristales están alterados, mostrando una textura esponjosa a trabecular y reemplazados parcial o totalmente por fosfosiderita asociada a cantidades subordinadas de hentschelita.

Los índices de refracción de la apatita son $\epsilon = 1.633(3)$, $\omega = 1.637(3)$. Empleando el triángulo de Deer *et al.* (1962) se la clasifica como fluoroapatita. Las dimensiones de celda (en Å) son $a = 9.3651(3)$, $c = 6.8648(3)$, $V = 521.42 \text{ Å}^3$. Las fórmulas propuestas por Knudsen y Gunter (2002) para estimar el contenido de $(\text{CO}_3)^{2-}$ proporcionan resultados ligeramente negativos, lo que se interpreta aquí como que el contenido de carbonato es nulo.

Raramente se encuentran cristales prismáticos pardos oscuros de zircón de hasta 2 mm de longitud incluidos en apatita. Mediante EDS se detectaron cantidades muy reducidas de Hf (probablemente inferiores al 2 ó 3 % en peso), lo que implica un nivel evolutivo bajo de la pegmatita.

La triplita forma masas compactas de color variable entre pardo claro con tinte rosado y pardo casi negro. Los análisis químicos presentados por Schalamuk (1970) y Mas *et al.* (2002) confirman que se trata de triplita y no de su análogo ferroso zwieselita.

Entre los sulfuros predomina la pirita en masas anhedaes que rellenan intersticios entre cristales de apatita. Ocasionalmente aparecen cristales euhedrales cúbicos. La calcopirita es menos abundante, en granos anhedaes intercrecidos con pirita. Como sulfuros secundarios se encuentran escasas masas poligranulares de covellina que engloban relictos de calcopirita. La pirita puede presentar bordes de hematita compacta o en agregados de cristales finos radiales. Gay (1993) mencionó además digenita en esta

asociación. Algunos sulfuros han sido alterados a agregados limoníticos porosos.

Los sulfuros de la muestra estudiada están casi totalmente reemplazados por una masa compacta de color negro verdoso y con brillo casi mate. En sección delgada son prácticamente opacos, lo que Moore (1970) atribuyó a la fuerte absorción causada por la transferencia de carga entre iones Fe^{2+} y Fe^{3+} . A pesar de que la difracción de rayos X muestra que hay dos fases diferentes (lipscombite y barbosalita), las propiedades ópticas no permiten diferenciarlas por microscopía de reflexión. En sección pulida, con luz reflejada, se observa que el agregado está formado principalmente por una masa de granos anhedaes de L-B sin clivaje (Figura 2), con pleocroísmo de reflexión débil, de pardo rosado a gris azulado y baja reflectancia (mucho

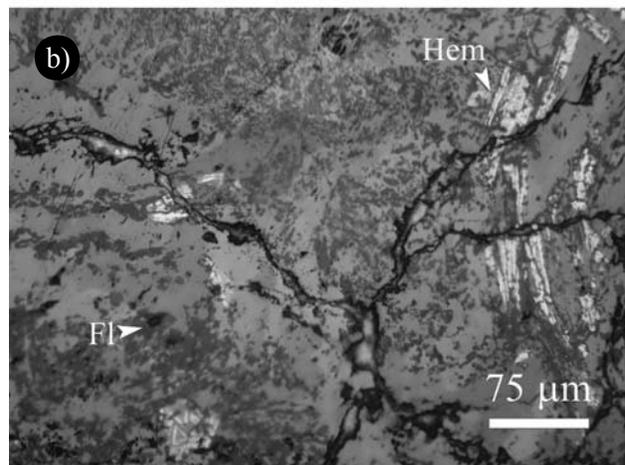
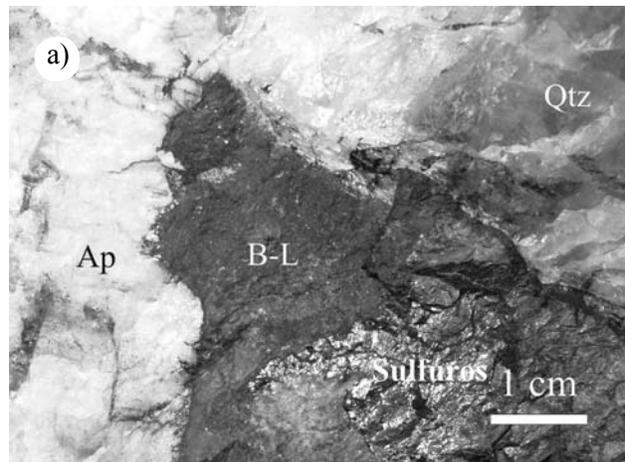


Figura 2. Fotografías de muestras portadoras de barbosalita y lipscombite. a) Cristales de apatita (Ap) incluidos en cuarzo (Qtz) con sulfuros intersticiales. Estos han sido parcialmente reemplazados por una masa negra verdosa constituida por lipscombite, barbosalita, hematita, fluorita y fosfosiderita (B-L). b) Fotomicrografía con polarizadores cruzados de los minerales secundarios, tomada con luz reflejada. La lipscombite y barbosalita forman un mosaico granular y alojan numerosas inclusiones de minerales transparentes (fluorita y fosfosiderita) y cristales tabulares de hematita. Fl: fluorita, Hem: hematita.

menor que la de la hematita). No se observa birreflectancia ni reflejos internos. Con polarizadores cruzados se observa anisotropía moderada, en tonos similares a los anteriores pero más intensos. Hay numerosas inclusiones de minerales transparentes (mayormente fluorita) y cristales de hematita euhedrales a subhedrales.

Un refinamiento del patrón de difracción de rayos X completo permitió identificar lipscombite, barbosalita, hematita, fluorita, fosfosiderita y cuarzo. A pesar de haber sido descrita en la misma paragénesis, en la muestra estudiada no se detectó hentschelita. La presencia de goethita no pudo confirmarse, debido al sobreposicionamiento de sus picos con los de otras fases presentes en mayor cantidad, por lo que fue excluida del refinamiento final. Las dimensiones de celda reportadas para la lipscombite son levemente diferentes de las presentadas en un resumen anterior [$a = 7.389(2)$, $c = 12.961(5)$, Colombo *et al.* 2005], debido a que se ha trabajado con un nuevo patrón de difracción de rayos X de mayor calidad.

En la Tabla 1 aparecen los datos del refinamiento Rietveld y los resultados obtenidos para las diferentes fases. La Figura 3 muestra el gráfico del refinamiento. Los porcentajes en peso de lipscombite y barbosalita obtenidos del refinamiento Rietveld son, respectivamente, 17(1) y 24(1) %. Debido a la presencia de cuarzo, fluorita y otros minerales con coeficientes de absorción tan distintos en la misma mezcla, estos valores no deben ser tomados de manera absoluta, sino como una indicación de que el contenido de barbosalita en la mezcla es aproximadamente una vez y media el de lipscombite.

La composición química de las muestras de L-B analizadas es bastante homogénea y se ajusta bien a la fórmula estructural teórica $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ (Tabla 2). La microsonda de electrones no discrimina el estado de oxidación del hierro; ante la imposibilidad de separar una fase de la otra para efectuar un análisis convencional, se ha calculado una fórmula empírica bajo la suposición de una relación $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ fija (1:2), pero debe tenerse en cuenta que esta relación puede ser variable, como se mencionó al tratar las generalidades de la lipscombite. A pesar de que las estructuras admiten Mn, en la muestra estudiada este elemento es escaso (máximo 0.55% en peso). Se ha detectado F (máximo 0.30% en peso, lo que representa 0.06 átomos por unidad de fórmula), el cual debe entrar en los sitios estructurales del (OH).

Debe aclararse que no todas las masas oscuras asociadas a sulfuros alterados son L-B, ya que se han descrito además (entre otras) dufrénita, rockbridgeita y hentschelita (Gay, 1973, 1993).

GÉNESIS DE FOSFATOS SECUNDARIOS DE HIERRO EN PEGMATITAS PORTADORAS DE TRIPLITA Y APATITA

Los fosfatos primarios identificados en la pegmatita El Criollo son triplita y apatita. Los productos de alteración están localizados directamente sobre ellos, en fracturas que los atraviesan, en cavidades dejadas por disolución y en reemplazos de sulfuros en contacto con fosfatos primarios.

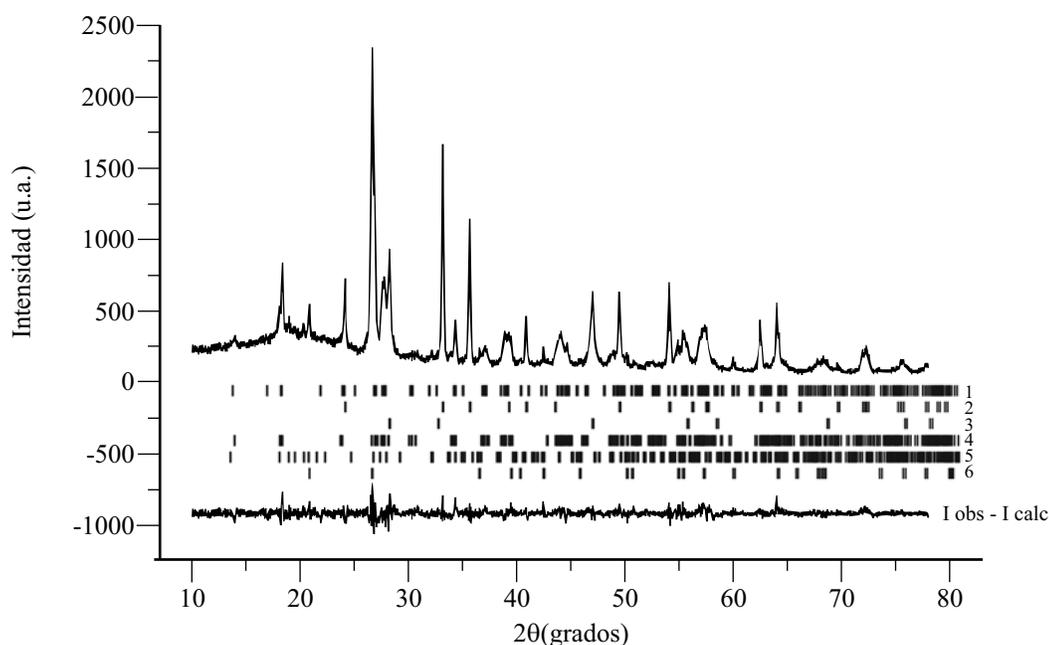


Figura 3. Diagrama de difracción de rayos X. Gráfico del diagrama de difracción de rayos X (línea continua superior). Las hilas de segmentos verticales indican las posiciones permitidas de reflexiones de Bragg para cada una de las fases (1: lipscombite, 2: hematita, 3: fluorita, 4: barbosalita, 5: fosfosiderita, 6: cuarzo) incluidas en el refinamiento Rietveld. La línea continua inferior es la diferencia entre las intensidades observadas y las calculadas. La intensidad está expresada en unidades arbitrarias (u.a.).

Tabla 2. Análisis químicos por microsonda de electrones de lipscombbita-barbosalita.

% peso	Análisis				Composición (n=4)**	
	L-B 1	L-B 2	L-B 3	L-B 4	media	desv. estándar
P ₂ O ₅	35.57	35.78	35.86	35.69	35.72	0.12
SiO ₂	0.13	0.06	0.00	0.08	0.07	0.05
FeO [§]	18.16	17.96	17.97	17.82	17.98	0.14
Fe ₂ O ₃ [§]	40.35	39.93	39.93	39.62	39.96	0.30
Al ₂ O ₃	0.25	0.19	0.21	0.22	0.218	0.025
MnO	0.55	0.05	0.45	0.54	0.40	0.24
MgO	0.03	0.02	0.01	0.00	0.015	0.013
CaO	0.14	0.18	0.10	0.06	0.12	0.05
Na ₂ O	0.22	0.13	0.16	0.22	0.182	0.045
F	0.30	0.30	0.23	0.24	0.268	0.038
H ₂ O*	4.46	4.43	4.47	4.44	4.450	0.018
-O≡F	0.13	0.13	0.10	0.10	0.115	0.017
Total	(100.03)	(98.91)	(99.29)	(98.84)	(99.3)	0.5
Fórmula estructural calculada con base en 8O + 2(F,OH)						
apuf						
P	1.96	1.99	1.99	1.99	1.982	0.015
Si	0.01	0.00	0.00	0.00	0.002	0.005
Fe ²⁺	0.99	0.99	0.98	0.98	0.985	0.006
Fe ³⁺	1.98	1.97	1.97	1.96	1.97	0.008
Al	0.02	0.01	0.02	0.02	0.0175	0.005
Mn	0.03	0.00	0.02	0.03	0.02	0.014
Mg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca	0.01	0.01	0.01	0.00	0.008	0.005
Na	0.03	0.02	0.02	0.03	0.025	0.006
F	0.06	0.06	0.05	0.05	0.055	0.006
OH*	1.94	1.94	1.95	1.95	1.945	0.006

Límites de detección cercanos a 0.02 % en peso. Cl por debajo del límite de detección. apuf: átomos por unidad de fórmula. §: Fe²⁺ y Fe³⁺ calculados para dar una relación 1:2 en la fórmula estructural. *: OH⁻ calculado como 2-F (apuf). **: Los datos geoquímicos de las cuatro mediciones fueron evaluados por la posible presencia de valores desviados o discordantes mediante las pruebas de discordancia N1, N2, N7, N8 y N9, para muestras normales, usando los valores críticos recientemente reportados por Verma y Quiroz-Ruiz (2006a, 2006b); cabe señalar que no se encontró ningún valor desviado. Por lo tanto se calcularon los parámetros de tendencia central (media) y de dispersión (desviación estándar). Se reportan los datos redondeados de acuerdo con los criterios establecidos en Verma (2005).

Algunos de los hallazgos de fosfatos secundarios publicados hasta la fecha están incluidos en la Tabla 3.

Entre los fosfatos secundarios predominan los que contienen Fe (lipscombbita, dufrénita, strengita, fosfosiderita, rockbridgeíta y fosfoferrita/reddingita¹), reflejando la dominancia de la piritita entre los sulfuros y la liberación de Fe por alteración de la triplita.

Como es típico de las zonas de alteración, cavidades muy cercanas pueden contener paragénesis distintas. Aún así, varios minerales se encuentran en distintas asociaciones,

¹ No se dispone de análisis químicos; por su color verde oscuro presumiblemente domina Fe²⁺. En adelante se hará referencia a ella como fosfoferrita.

especialmente los dimorfos de Fe(PO₄)·2H₂O (strengita y fosfosiderita).

El fosfato secundario más abundante es la fosfosiderita (monoclínica), pero es común la presencia de strengita (ortorrómbica), frecuentemente intercrecida. Estudios de síntesis de fosfatos hidratados de Fe (Reale *et al.*, 2003; Delacourt *et al.* 2004) demostraron que el producto obtenido es, simultáneamente, función del tiempo de reacción y del pH de la solución. La fosfosiderita es favorecida a pH más bajos (≤ 2.5) y a mayores tiempos de reacción. Estos autores encontraron experimentalmente que los campos de estabilidad de la fosfosiderita y strengita están separados por una amplia zona correspondiente a una fase ortorrómbica pobremente cristalina de composición Fe(PO₄)·2H₂O, que se reordena a fosfosiderita al transcurrir el tiempo. A pesar de que la fosfosiderita es la fase termodinámicamente favorecida, una vez formada, la strengita es notablemente estable (Nriagu y Dell, 1974). En conclusión, la presencia de fosfosiderita y strengita (solas o asociadas) indica un ambiente de acidez alta pero variable, menor para el caso de la strengita. Una vez formada, la conversión de uno a otro está impedida por razones cinéticas.

Hasta el momento no se ha encontrado vivianita Fe₃(PO₄)₂·8H₂O en Cerro Blanco. Su ausencia puede estar condicionada por el medio oxidante, donde es inestable y es reemplazada por rockbridgeíta o lipscombbita (Nriagu y Dell, 1974).

Condiciones de formación de la barbosalita-lipscombbita en Cerro Blanco

No se comprende aún cuáles factores condicionan el origen de una estructura con simetría P4₃2₁2 (lipscombbita) o P2₁/n (barbosalita). Geith (1953) no pudo determinar exactamente cuáles factores controlan la formación de lipscombbita o barbosalita en síntesis de laboratorio, si bien notó que influyen la temperatura, la concentración de Fe²⁺ y la relación Fe²⁺/Fe³⁺. Lindberg (1962) propuso la hipótesis de la influencia del pH en la formación de una u otra estructura. Por la paragénesis, la lipscombbita se formaría en condiciones más alcalinas asociada a fosfatos con Na y K, mientras que la barbosalita cristalizaría en ambientes ácidos. Por el contrario, White *et al.* (1967) dedujeron que la lipscombbita del meteorito Wolf Creek se había formado en condiciones ácidas por descomposición de troilita.

Las reacciones que les dan origen son frecuentemente la oxidación y lixiviación de trifilina LiFe²⁺(PO₄) (*e.g.*, Moore, 1973) o bien la alteración conjunta de apatita y sulfuros (*e.g.*, Flicoteaux y Lucas, 1984). El mecanismo operativo en Cerro Blanco se relaciona a la segunda opción, donde la presencia conjunta y relaciones texturales de fluoroapatita, sulfuros de Fe (\pm Cu), óxidos de Fe (\pm OH), fluorita y fosfatos secundarios (L-B > fosfosiderita >> hentschelita) indica que están genéticamente relacionados. Un modelo que explique el origen de esta asociación tiene

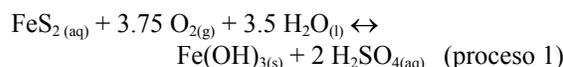
Tabla 3. Fosfatos secundarios más importantes hallados en Cerro Blanco.

Especie	Fórmula química	Referencia
fosfosiderita	Fe ³⁺ (PO ₄) ₂ ·2H ₂ O (monoclínico)	Gay (1968)
barbosalita	Fe ²⁺ Fe ³⁺ ₂ (PO ₄) ₂ (OH) ₂	
lipscombite	Fe ²⁺ Fe ³⁺ ₂ (PO ₄) ₂ (OH) ₂	Gay (1993)
strengita	Fe ³⁺ (PO ₄) ₂ ·2H ₂ O (ortorrómbico)	Gay (1968)
rockbridgeíta	Fe ²⁺ Fe ³⁺ ₄ (PO ₄) ₃ (OH) ₅	Gay (1973)
dufrénita	Fe ²⁺ Fe ³⁺ ₄ (PO ₄) ₃ (OH) ₅ ·2H ₂ O	Gay (1968)
fosfoterrita	Fe ²⁺ ₃ (PO ₄) ₂ ·3H ₂ O	Gay (1973)
bermanita	Mn ²⁺ Mn ³⁺ ₂ (PO ₄) ₂ (OH) ₂ ·4H ₂ O	Hurlbut y Aristarain (1968)
huréaulita	Mn ₅ (PO ₄) ₂ [PO ₃ (OH)] ₂ ·4H ₂ O	Schalamuk (1970)
libethenita	Cu ₂ (PO ₄)(OH)	Schalamuk (1970); Gay (1973)
pseudomalaquita	Cu ₅ (PO ₄) ₂ (OH) ₄ ·H ₂ O (monoclínico)	Mas <i>et al.</i> (1999)
fluellita	Al ₂ (PO ₄) ₂ F ₂ (OH)·7H ₂ O	Gay y Lira (1987)
variscita	Al(PO ₄) ₂ ·2H ₂ O	Schalamuk y Logan (1993)
turquesa	CuAl ₆ (PO ₄) ₄ (OH) ₈ ·5H ₂ O	Schalamuk (1970)
hentschelita	CuFe ³⁺ ₂ (PO ₄) ₂ (OH) ₂	Gay (1993)
eosforita	Mn ²⁺ Al(PO ₄)(OH) ₂ ·H ₂ O	Hurlbut y Aristarain (1968)
metatorbernita	Cu(UO ₂) ₂ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O	Gay (1993)
meta-autunita	Ca(UO ₂) ₂ (PO ₄) ₂ ·2·6H ₂ O	Gay (1993)
benyacarita	(H ₂ O,K,Na) ₂ Ti(Mn ²⁺ ,Fe ²⁺ ,Mg) ₂ (Fe ³⁺ ,Ti ⁴⁺ ,Al)(PO ₄) ₄ (O,F) ₂ ·14H ₂ O	Gay (1990); Demartin <i>et al.</i> (1997)

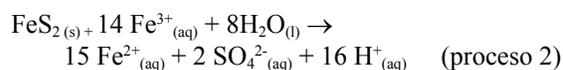
que considerar la destrucción de los sulfuros y de la apatita y la precipitación de fosfatos secundarios, determinados (entre otras variables) por las condiciones de pH, Eh y la concentración e identidad de otros iones en solución.

La paragénesis de fluoroapatita y pirita primarios alterados a lipscombite, fosfosiderita y strengita es típica (Flicoteaux y Lucas, 1984). Según estos autores, las reacciones del ión fosfato con los hidróxidos de Fe son mucho más lentas que con los hidróxidos de Al, por lo que los fosfatos de hierro son menos comunes que los de aluminio y sólo se producen cuando no hay minerales arcillosos o sus precursores. En el caso de la pegmatita El Criollo, los feldspatos son muy abundantes, pero las reacciones de alteración y reprecipitación de los fosfatos son controladas por la mineralogía del entorno inmediato (en este caso dominada por pirita y fluoroapatita).

La reacción de descomposición de la pirita es muy compleja; en forma global puede expresarse como (Bigham y Nordstrom, 2002):



El Fe³⁺ en solución no puede permanecer mucho tiempo en contacto con pirita, porque en medios ácidos ocurre la reacción (Jambor *et al.*, 2002):



Esta oxidación de FeS₂ (proceso 2) es considerablemente más rápida que la provocada por O₂ (proceso 1), y es favorecida por las condiciones ácidas generadas en las in-

mediaciones de los granos de pirita. El proceso de oxidación de pirita es muy lento en ausencia de bacterias que aseguren un suministro constante de Fe³⁺. Por ello se considera que la ecuación anteriormente mencionada es la limitante en la oxidación del FeS₂ (Bigham y Nordstrom, 2002).

En la asociación mineral de Cerro Blanco, el incremento en la acidez de la solución causa la disolución de la apatita (evidenciada por la textura esponjosa), aumentando la concentración de fósforo en los fluidos. El pH muy bajo generado por la disolución de pirita estabiliza el FePO₄·2H₂O monoclínico (fosfosiderita) (ver más adelante), el cual precipita en espacios cavernosos de la apatita junto con hentschelita (que incorpora Cu liberado por la calcopirita).

El fosfato en solución reacciona con la pirita en el proceso de oxidación, formando barbosalita-lipscombite. Hongshao y Stanforth (2001) propusieron un modelo de disolución y precipitación en superficie para explicar la adsorción de fosfato sobre goethita. Las analogías entre este modelo y lo hallado en Cerro Blanco sugieren que un mecanismo similar puede haber conducido a la formación de la asociación lipscombite-barbosalita y de otros fosfatos de Fe tales como rockbridgeíta y dufrénita que reemplazan sulfuros.

El modelo de precipitación de aniones en superficie de Hongshao y Stanforth (2001) incluye la disolución del cristal de goethita para proveer los iones de Fe de la estructura cristalina del fosfato que precipita. Según Ler y Stanforth (2003) los pasos son: 1) el fosfato forma un complejo de superficie sobre la goethita; 2) el fosfato adsorbido funciona como un sitio de adsorción para el Fe disuelto, formando un complejo ternario (o precipitado de superficie) y reduciendo la concentración de Fe en solución; 3) la goethita

se disuelve para aumentar el Fe en la solución, que luego se adsorbe sobre el fosfato adsorbido en la superficie; 4) el hierro adsorbido actúa como un sitio de adsorción para el fosfato disuelto, y el proceso continúa. La adsorción del P es aumentada por la presencia de Fe en solución.

Todos los modelos de adsorción consideran al sólido como inerte, excepto en los sitios activos de sorción. Sin embargo, los óxidos de hierro hidratados recristalizan lentamente a minerales con productos de solubilidad menores (goethita, hematita), indicando que los sólidos están en intercambio con el hierro de la solución. Se ha demostrado que la lenta adsorción de fosfato en la goethita no se debe a la difusión dentro del cristal mismo (Hongshao y Stanforth, 2001).

Un punto discutido es la estabilidad de la goethita a $\text{pH} \leq 3.5$, debido a que su existencia es necesaria para la adsorción del fosfato (Elsetinow *et al.*, 2001). Estos autores sostienen que a $\text{pH} \leq 3.5$ los hidróxidos de Fe^{3+} son solubles, justificando de esa forma la no adsorción de fosfato sobre la superficie de granos de pirita. Sin embargo, Hongshao y Stanforth (2001) experimentaron con goethita hasta pH de 2.5, encontrando que el fosfato se adsorbe sobre el hidróxido de Fe^{3+} . Hawthorne (1998) indicó que la formación de fosfatos secundarios en pegmatitas se da en condiciones de no equilibrio. En Cerro Blanco ocurren simultáneamente varias reacciones (disolución, oxidación, adsorción y precipitación), sin que necesariamente se alcance una situación de equilibrio. Es por ello que los productos finales estarán determinados en gran medida por aspectos cinéticos más que termodinámicos. Una evidencia a favor de esto es la presencia frecuente de strengita entre los fosfatos secundarios (*cf.* Delacourt *et al.*, 2004). Aunque la disolución de la pirita genera un ambiente de pH muy bajo donde la goethita probablemente es inestable, la cinética de formación del fosfato de hierro sobre una superficie de goethita supera la cinética de disolución del hidróxido de Fe^{3+} . Esto coincide con lo observado por Ler y Stanforth (2003), quienes determinaron que la precipitación de fosfatos de hierro partiendo de soluciones con $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ y goethita comienza casi inmediatamente con la adición del $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ y se produce a concentraciones muy por debajo de la saturación.

Como resumen se puede decir que la asociación estudiada (lipscombite + barbosalita + fluorita + fosfosiderita + hematita) se formó en condiciones oxidantes y ácidas (evidenciado por la presencia de fosfosiderita) debido a la descomposición y reemplazo de sulfuros (mayormente pirita) por la acción de soluciones fosfatadas derivadas de la disolución de fluoroapatita. El Ca y F precipitaron como fluorita (confirmada por EDS), mientras que el azufre liberado de los sulfuros fue transportado fuera del sistema. Debe mencionarse que en esta pegmatita se han detectado varios sulfatos tales como yeso, antlerita, calcantita y jarosita (Gay, 1993; Brodtkorb y Gay, 1994).

Dos análisis de triplita de Cerro Blanco publicados por Mas *et al.* (2002) arrojaron los siguientes resultados (en % en peso): P_2O_5 30.01–29.34, SiO_2 0.21–0.12, TiO_2 0.16–0.02,

Al_2O_3 0.11–0.08, FeO 22.93–26.08, MnO 36.18–35.18, MgO 0.58–1.04, CaO 2.64–1.93, Na_2O 0.01–0.02, K_2O 0.00–0.05, F 9.4–8.6, residuo insoluble 4.66–3.01, total (corregido por $\text{F} \equiv \text{O}$) 101.45–100.69. Esto demuestra la dominancia del Mn sobre el Fe en este fosfato primario. A pesar de la presencia de abundante triplita a corta distancia, la L-B prácticamente no posee Mn (contenido máximo 0.55% MnO). La asociación de fosfatos-óxidos-fluoruro refleja estrechamente la composición de las fases cercanas y es otra evidencia de la importancia del ambiente a escala muy local en determinar las asociaciones de minerales secundarios (*cf.* Kampf y Foord, 1996).

Finalmente, queremos enfatizar la pequeña escala o distancias muy cortas (del orden de mm o decenas de mm), en las cuales tuvieron lugar los procesos de movilidad de distintos iones. Los elementos liberados durante la alteración de minerales primarios han reprecipitado formando nuevas fases con escasa incorporación de otros elementos presentes en minerales vecinos. Un cálculo de balance de masas no es posible por la gran variabilidad de una muestra a otra y la incertidumbre sobre la composición original de la asociación pegmatítica con fosfatos primarios y sulfuros, pero de manera cualitativa se deduce que el único elemento que fue removido de manera significativa fue el azufre. Considerando a la pegmatita en su conjunto los sulfatos son muy escasos, reduciéndose a unos pocos hallazgos muy localizados y volumétricamente insignificantes (algunos cristales de décimas de mm) de antlerita, brochantita, calcantita, jarosita y yeso, indicando que el S no fue conservado en las inmediaciones de los minerales en proceso de alteración. En este contexto, se pueden mencionar algunos trabajos que han documentado cambios químicos e isotópicos significativos en una pequeña escala de mm (o sea, en una misma muestra de mano) durante alteración marina de baja temperatura (Verma, 1981, 1992; Jochum y Verma, 1996) y alteración hidrotermal de temperatura media del orden de 250°C (Torres-Alvarado *et al.*, 2007).

CONCLUSIONES

Las condiciones prevalecientes durante la alteración de las fases primarias y precipitación de minerales secundarios (haluros, fosfatos y óxidos) en las pegmatitas de Cerro Blanco fueron oxidantes. La huréaulita y fosfoferrita indican condiciones menos oxidantes pero son extremadamente raras en Cerro Blanco.

La descomposición de los sulfuros causó un descenso del pH , estabilizando preferencialmente las fases que cristalizan a pH ácido. Las concentraciones y movilidad de distintos iones y las condiciones químicas (como Eh y pH) producidas por la alteración de la mineralogía primaria, condicionan fuertemente las asociaciones secundarias, que pueden variar en distancias muy cortas.

Los minerales que cristalizan están muy influenciados por los aspectos cinéticos de las reacciones de disolución

y precipitación, y no sólo por las configuraciones estructurales termodinámicamente estables. La alteración continuó hasta temperaturas <250°C, lo cual es evidenciado por la abundancia de fases con H₂O.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue realizado merced al apoyo financiero brindado por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina (PIP 0652) y de la SECyT (Universidad Nacional de Córdoba, Argentina). Agradecemos a C. Delacourt y a M.A. Galliski por enviarnos copias de trabajos. Asimismo, expresamos nuestro agradecimiento a I.S. Torres-Alvarado, a un revisor anónimo y al editor de la Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, S.P. Verma, por la detallada revisión y las críticas constructivas que permitieron mejorar el manuscrito original.

REFERENCIAS

- Angelelli, V., Brodtkorb, M.K. de, Gordillo, C.E., Gay, H.D., 1983, Las Especies Minerales de la República Argentina: Buenos Aires, Servicio Minero Nacional, 528 p.
- Baldo, E.G.A., 1992, Estudio petrológico y geoquímico de las rocas ígneas y metamórficas entre Pampa de Olaen y Characato, extremo norte de la Sierra Grande de Córdoba, Córdoba, República Argentina: Córdoba, Argentina, Universidad Nacional de Córdoba, Tesis doctoral (inédita).
- Béar, J.-F., Lelann, P., 1991, E.S.D.'s and estimated probable error obtained in Rietveld refinements with local correlations: *Journal of Applied Crystallography*, 24, 1-5.
- Bigham, J.M., Nordstrom, D.K., 2002, Iron and Aluminum Hydroxysulfates from Acid Sulfate Waters, *en* Alpers, C.N., Jambor, J.L., Nordstrom, D.K. (eds.) *Sulfate Minerals – Crystallography, Geochemistry and Environmental Significance*: Washington, Mineralogical Society of America, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 40, 453-479.
- Brodtkorb, M.K. de, Gay, H.D., 1994, Las Especies Minerales de la República Argentina. Anexo 1981-1994: La Plata, Argentina, Instituto de Recursos Minerales, Editorial Universitaria La Plata, Publicación N°4, 114 p.
- Cheetham, A.K., Fender, B.E.F., Cooper, M.J., 1971, Defect structure of calcium fluoride containing excess anions, I. Bragg scattering: *Journal of Physics C*, 4, 3107-3121.
- Colombo, F., Pannunzio Miner, E.V., Gay, H.D., Lira, R., Dorais, M.J., 2005, Lipscombite from Cerro Blanco, Córdoba, Argentina: description and genesis (resumen): Nueva York, EE.UU., 32nd Rochester Mineralogical Symposium, 9-10.
- Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J., 1962, *Rock-Forming Minerals*. Volumen 5. Non-Silicates: Thetford, Ed. Longman, 371 p.
- Delacourt C., Wurm, C., Reale, P., Morcrette, M., Masquelier, C., 2004, Low temperature preparation of optimized phosphates for Li-battery applications: *Solid State Ionics*, 173, 113-118.
- Demange, M., Álvarez, J.O., López, L., Zarco, J.J., 1996, The Achala Batholith (Córdoba, Argentina): a composite intrusion made of five independent magmatic suites. Magmatic evolution and deuterial alteration: *Journal of South American Earth Sciences*, 9(1-2), 11-25.
- Demartin, F., Gay, H.D., Gramaccioli, C.M., Pilati, T., 1997, Benyacarite, a new titanium-bearing phosphate mineral species from Cerro Blanco, Argentina: *Canadian Mineralogist*, 35, 707-712.
- Dorais, M.J., Lira, R., Chen, Y., Tingey, D., 1997, Origin of biotite-apatite-rich enclaves, Achala batholith, Argentina: *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 130, 31-46.
- Elsetinow, A.R., Schoonen, M.A.A., Strongin, D.R., 2001, Aqueous geochemical and surface science investigation on the effect of phosphate on pyrite oxidation: *Environmental Science & Technology*, 35, 2252-2257.
- Fanfani, L., Zanazzi, P.F., 1966, La struttura cristallina della metastrengite: *Atti della Accademia Nazionale dei Lincei, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali, Rendiconti, Serie 8*, 40, 889-889.
- Flicoteaux, R., Lucas, J., 1984, Weathering of phosphate minerals, *en* Nriagu, J.O., Moore, P.B. (eds.), *Phosphate Minerals*: Giessen, Springer, 292-317.
- Gallagher, M. J., Jutorán, A., 1971, Geología de las pegmatitas El Criollo y El Gaucho, departamento Punilla, provincia de Córdoba: San Juan, Argentina, 1er Simposio Nacional de Geología Económica, Actas, tomo 1, 213-226.
- Galliski, M.A., 1994a, La Provincia Pegmatítica Pampeana. I: Tipología y distribución de sus distritos económicos: *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 49(1-2), 99-112.
- Galliski, M.A., 1994b, La Provincia Pegmatítica Pampeana. II: Metalogénesis de sus distritos económicos: *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 49(1-2), 113-122.
- Galliski, M.A., 1999, Distrito pegmatítico Punilla, *en* Zappettini, E.O. (ed.), *Recursos Minerales de la República Argentina*: Buenos Aires, Instituto de Geología y Recursos Minerales, Servicio Geológico Minero Argentino (SEGEMAR), Anales, 35, 547-550.
- Gay, H.D., 1968, Fosfatos en las pegmatitas del Cerro Blanco, Tanti (Provincia de Córdoba): *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 23(4), 279-286.
- Gay, H.D., 1973, Libethenita, rockbridgeíta y fosferrita del Cerro Blanco, Tanti, Provincia de Córdoba, *en* Quinto Congreso Geológico Argentino, Buenos Aires: Buenos Aires, Asociación Geológica Argentina, 135-140.
- Gay, H.D., 1990, Una nueva especie mineral relacionada a la paulkenita, en el Cerro Blanco, Tanti, Córdoba, Rep. Argentina: Buenos Aires, Asociación Argentina de Geólogos Economistas, Publicación Especial, 1, 13-17.
- Gay, H.D., 1993, Hentschelita en Cerro Blanco, Tanti, Córdoba: *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 48(3-4), 277 - 282.
- Gay, H.D., Lira, R., 1987, Fluellita del Cerro Blanco, Tanti, Córdoba: *Revista de la Asociación Argentina de Mineralogía, Petrología y Sedimentología*, 18(1-4), 27-32.
- Geith, M.A., 1953, Lipscombite, a new synthetic "iron lazulite": *American Mineralogist*, 38, 612-628.
- Gordillo, C.E., Lencinas, A.N., 1979, Sierras Pampeanas de Córdoba y San Luis *en* II Simposio de Geología Regional Argentina: Córdoba, Academia Nacional de Ciencias, 557 - 650.
- Hawthorne, F.C., 1998, Structure and chemistry of phosphate minerals: *Mineralogical Magazine*, 62, 141-164.
- Hongshao, Z., Stanforth, R., 2001, Competitive adsorption of phosphate and arsenate on goethite: *Environmental Science & Technology*, 35, 4753-4757.
- Hurlbut, C.S., Arístarain, L.F., 1968, Bermanite, and its occurrence in Córdoba, Argentina: *American Mineralogist*, 53, 416-431.
- Jambor, J.L., Nordstrom, D.K., Alpers, C.N., 2002, Metal-sulfate salts from sulfide mineral oxidation, *en* Alpers, C.N., Jambor, J.L., Nordstrom, D.K. (eds.), *Sulfate Minerals – Crystallography, Geochemistry and Environmental Significance*: Washington, Mineralogical Society of America, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 40, 305-350.
- Jochum, K.P., Verma, S.P., 1996, Extremely high enrichment of Sb, Tl and other trace elements in altered MORB: *Chemical Geology*, 130, 289-299.
- Kampf, A.R., Foord, E.E., 1996, Calcioaravipaite, a new mineral, and associated lead fluoride minerals from the Grand Reef mine, Graham County, Arizona: *The Mineralogical Record*, 27, 293-300.
- Knudsen, A.C., Gunter, M.E., 2002, Sedimentary phosphorites – An

- example. Phosphoria Formation, Southeastern Idaho, USA, *en* Kohn, M.J., Rakovan, J., Hughes, J.M. (eds.), Phosphates – Geochemical, Geobiological and Materials Importance: Washington, Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 48, 363-389.
- Kihara, K., 1990, An X-ray study of the temperature dependence of the quartz structure: *European Journal of Mineralogy*, 2, 63-77.
- LeBail, A., Duroy, H., Fourquet, J.L., 1988, Ab-initio structure determination of LiSbWO_6 by X-ray powder diffraction: *Materials Research Bulletin*, 23, 447-452.
- Ler, A., Stanforth, R., 2003, Evidence for surface precipitation of phosphate on goethite: *Environmental Science & Technology*, 37, 2694-2700.
- Linares, E., Latorre, C.O., 1969, Edades potasio-argón y plomo-alfa de rocas graníticas de las provincias de Córdoba y San Luis, *en* IV Jornadas Geológicas Argentinas, Actas, Mendoza: Buenos Aires, 195-204.
- Lindberg, M.L., 1962, Manganoan lipscombite from the Sapucaia pegmatite, Minas Gerais, Brazil. First occurrence of lipscombite in nature: *American Mineralogist*, 47, 353-359.
- Lindberg, M.L., Pecora, W.T., 1955, Tavorite and barbosolite, two new phosphate minerals from Minas Gerais, Brazil: *American Mineralogist*, 40, 952-966.
- Lira, R., 1987, Facies graníticas del batolito de Achala a los 31°26' de Latitud Sur, Provincia de Córdoba, República Argentina, *en* X Congreso Geológico Argentino, San Miguel de Tucumán: San Miguel de Tucumán, Asociación Geológica Argentina, 108-110.
- Mas, G.R., Peral, H.R., Bengochea, L. 1999. Pseudomalaquita de la Pegmatita Cerro Blanco, Córdoba, *en* XIV Congreso Geológico Argentino, Salta: Salta, Asociación Geológica Argentina, 366-368.
- Mas, G., Peral, H., Bengochea, L. 2002. Triplita de Cerro Blanco, Córdoba, Argentina: ¿Triplita o zwiselita?, *en* Brodtkorb, M.K. de, Koukharsky, M., Leal, P.R. (eds.), *Mineralogía y Metalogenia 2002: Buenos Aires*, Universidad Nacional de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, 263-266.
- Moore, P.B., 1970, Crystal chemistry of basic iron phosphates: *American Mineralogist*, 55, 135-169.
- Moore, P.B., 1973, Pegmatite phosphates: descriptive mineralogy and crystal chemistry: *The Mineralogical Record*, 4, 103-130.
- Nriagu, J.O., Dell, C.I., 1974, Diagenetic formation of iron phosphates in recent lake sediments: *American Mineralogist*, 59, 934-946.
- Pouchou, J.L., Pichoir, F., 1985, "PAP" procedure for improved quantitative microanalysis: *Microbeam Analyses*, 20, 104-105.
- Rapela, C.W., 1982, Aspectos geoquímicos y petrológicos del batolito de Achala, provincia de Córdoba: *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 27(3), 313-330.
- Rapela, C.W., Pankhurst, R.J., Kirschbaum, A., Baldo, E.G.A., 1991, Facies intrusivas de edad carbonífera en el batolito de Achala: ¿Evidencia de una anatexis regional en las Sierras Pampeanas? 6º Congreso Geológico Chileno, Viña del Mar: Viña del Mar, Sociedad Geológica de Chile, Resúmenes Ampliados, p. 40-43.
- Rapela, C.W., Pankhurst, R.J., Casquet, C., Baldo, E.G.A., Saavedra, J., Galindo, C., Fanning, C.M., 1998, The Pampean orogeny of the southern proto-Andes: Cambrian continental collision in the Sierras de Córdoba, *en* Pankhurst, R.J., Rapela, C.W. (eds.), *The Proto-Andean Margin of Gondwana: Geological Society, Londres, Special Publication*, 142, 181-217.
- Reale, P., Scrosati, B., Delacourt, C., Wurm, C., Morcrette, M., Masquelier, C., 2003, Synthesis and thermal behavior of crystalline hydrated iron (III) phosphates of interest as positive electrodes in Li batteries: *Chemistry of Materials*, 15, 5051-5058.
- Redhammer, G.J., Tippelt, G., Roth, G., Lottermoser, W., Amthauer, G., 2000, Structure and Mössbauer spectroscopy of barbosolite $\text{Fe}^{(2+)}\text{Fe}^{(3+)}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ between 80 K and 300 K: *Physics and Chemistry of Minerals*, 27, 419-429.
- Rodríguez-Carvajal, J., 2003, FULLPROF. Software de acceso libre para procesamiento de datos de difracción de rayos X y neutrones (en línea): Laboratoire Léon Brillouin, Powder Diffraction Software Site, <<http://www-llb.cea.fr/fullweb/fp2k/fp2k.htm>>
- Rietveld, H.M., 1969, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures: *Journal of Applied Crystallography*, 2, 65-71.
- Schalamuk, I.B., 1970, Contribución al conocimiento de los fosfatos de las pegmatitas de Cerro Blanco, Tanti, Provincia de Córdoba, República Argentina: *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 25(1), 121-137.
- Schalamuk, I. B., de Logan, A. V., 1993, Variscita de Cerro Blanco, Tanti, Provincia de Córdoba, Argentina, *en* XII Congreso Geológico Argentino y II Congreso de Exploración de Hidrocarburos, Mendoza: Mendoza, Asociación Geológica Argentina, 69-72.
- Sims, J.P., Ireland, T.R., Camacho, A., Lyons, P., Pieters, P.E., Skirrow, R.G., Stuart-Smith, P.G., Miró, R., 1998, U-Pb, Th-Pb and Ar-Ar geochronology from the Southern Sierras Pampeanas, Argentina: implications for the Palaeozoic tectonic evolution of the western Gondwana margin, *en* Pankhurst, R.J., Rapela, C.W. (eds.) *The Proto-Andean Margin of Gondwana: Geological Society, Londres, Special Publication*, 142, 259-281.
- Torres-Alvarado, I.S., Pandarinath, K., Verma, S.P., Dulski, P., 2007, Mineralogical and chemical effects due to hydrothermal alteration in the Los Azufres geothermal field, México: *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 24(1), 15-24.
- Vencato, I., Mattievich, E., Mascarenhas, Y.P., 1989, Crystal structure of synthetic lipscombite: A redetermination: *American Mineralogist*, 74, 456-460.
- Verma, S.P., 1981, Sea water alteration effects on $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, K, Rb, Cs, Ba, and Sr in oceanic igneous rocks: *Chemical Geology*, 34, 81-89.
- Verma, S.P., 1992, Seawater alteration effects on REE, K, Rb, Cs, Sr, U, Th, Pb and Sr-Nd-Pb isotope systematics in Mid-Ocean Ridge Basalt: *Geochemical Journal*, 26, 159-177.
- Verma, S.P., 2005, Estadística básica para el manejo de datos experimentales: aplicación en la Geoquímica (Geoquimiometría): México, D.F., Universidad Nacional Autónoma de México, 186 p.
- Verma S.P., Quiroz-Ruiz A., 2006a, Critical values for six Dixon tests for outliers in normal samples up to sizes 100, and applications in science and engineering: *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 23, 133-161.
- Verma S.P., Quiroz-Ruiz A., 2006b, Critical values for 22 discordancy test variants for outliers in normal samples up to sizes 100, and applications in science and engineering: *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 23, 302-319 (with 28 pages of electronic supplement 23-3-01 Critical values for discordancy tests).
- Vochten, R.F., van Acker, P., De Grave, E., 1983, Mössbauer, electrokinetic, and refined parameters study of synthetic manganoan lipscombite: *Physics and Chemistry of Minerals*, 9, 263-268.
- White, J.S., Henderson, E.P., Mason, B., 1967, Secondary minerals produced by weathering of the Wolf Creek meteorite: *American Mineralogist*, 52, 1190-1197.
- Yu, S.-C., Lee, J.-S., Tung, S.-F., Lan, C.-L., 1999, Synthesis and structural features of a flux-grown hematite: *Journal of the Geological Society of China (Taiwan)*, 42, 349-358.

Manuscrito recibido: Octubre 31, 2005

Manuscrito corregido recibido: Diciembre 19, 2006

Manuscrito aceptado: Febrero 15, 2007