



Caracterización de los minerales de la Serie Montebrasita-Ambligonita (Li) y su paragénesis, Distrito Pegmatítico El Quemado, noroeste argentino

Characterization of minerals of the Montebrasite-Ambligonite series (Li) and its paragenesis, El Quemado Pegmatite District, northwest Argentina

Vanina L. LÓPEZ^{1*}, María de las Mercedes ORTEGA PÉREZ¹, Miguel B. AZAREVICH¹, Lidia G. PEÑALOZA¹⁻², Marcos E. TOLABA²

¹ Centro de Estudios Geológicos Andinos, Instituto Superior de Correlación Geológica, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CEGA-INSUGEO-CONICET), Universidad Nacional de Salta, Argentina. Av. Bolivia 5150 (Salta).

² Cátedra de Química Analítica Instrumental, Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de Salta, Argentina. Av. Bolivia 5150 (Salta).

E-mails: <vaninalucrecialopez@gmail.com> <merortega001@gmail.com> <miguel_azarevich@yahoo.com.ar> <lidia.guada.pe@gmail.com> <marcosex21@gmail.com>

* Autor corresponsal: <vaninalucrecialopez@gmail.com>

RESUMEN

Las pegmatitas de Mina Santa Elena (El Quemado, Salta, Argentina) pertenecen a la familia LCT, clase de elementos raros, tipo berilo, subtipo berilo-columbita-fosfato. La paragénesis de estadio pegmatítico incluye fosfatos de Li-Al-F-OH (montebrasita), Li-Mn-Fe (litiofilita), Ca-Mn-Fe-OH (jahnsita?), Ca-F-OH-Cl (apatita), Mn-Fe-Mg-Ca (triplita) y Al-Fe-Mg-OH (scorzalita); óxidos de Nb-Ta (columbita-tantalita), U (uraninita) y Zn (gahnita); silicatos de Li (Li-muscovita, lepidolita, elbaíta, espodumeno); y otros silicatos no litíferos tales como zircón, berilo, muscovita, chorlo, granate, feldespatos (albita, microclino) y cuarzo. La montebrasita contiene F entre <1% y 2,3%, y Li₂O de 7,47-9,86%. El fundido, enriquecido en P, F y H₂O, promovió la cristalización de montebrasita más que espodumeno, a temperaturas inferiores a los 400°C. Las fases minerales en paragénesis compitieron por diversos elementos

► Ref. bibliográfica: López, V. L.; Ortega Pérez, M. M.; Azarevich, M. B.; Peñaloza, L. G.; Tolaba, M. E. 2024. "Caracterización de los minerales de la Serie Montebrasita-Ambligonita (Li) y su paragénesis, Distrito Pegmatítico El Quemado, noroeste argentino". *Acta Geológica Lilloana* 35 (1): 15-36. doi: <https://doi.org/10.30550/j.agl/2023.34.2/1884>

► Recibido: 31 de diciembre 2023 – Aceptado: 5 de abril 2024



► URL de la revista: <http://actageologica.lillo.org.ar>

► Esta obra está bajo una Licencia Creative Commons Atribución – No Comercial – Sin Obra Derivada 4.0 Internacional.

químicos, de los cuales el F fue consumido preferencialmente por las micas y el Mn por columbita-tantalita. La removilización de Li, Ca, Mn y Fe durante el estadio hidrotermal contribuyó al desarrollo de venillas de triplita, apatita, litiofilita y souzalita, y al emplazamiento de una zona de reemplazo con lepidolita. Se interpreta que el incremento de la actividad del F constituyó un mecanismo efectivo en el fraccionamiento de Fe-Mn en la serie columbita-tantalita.

Palabras clave — Montebrasita, actividad de F, enriquecimiento en P, pegmatitas LCT, Mina Santa Elena, Salta (Argentina).

ABSTRACT

Pegmatites of Santa Elena Mine (El Quemado, Salta, Argentina) belong to the LCT family, rare elements class, beryl type, beryl-columbite-phosphate subtype. Paragenesis of the pegmatitic stage includes phosphates of Li-Al-F-OH (montebrasite), Li-Mn-Fe (lithiophilite), Ca-Mn-Fe-OH (jahnsite?), Ca-F-OH-Cl (apatite), Mn-Fe-Mg-Ca (triplite) and Al-Fe-Mg-OH (scorzalite); oxides of Nb-Ta (columbite-tantalite), U (uraninite) and Zn (gahnite); Li-silicates (Li-muscovite, lepidolite, elbaite, spodumene); and other non-lithiferous silicates as zircon, beryl, muscovite, schorl, garnet, feldspars (albite, microcline) and quartz. Montebrasite contains F between <1% and 2,3 wt%, and Li_2O 7,47-9,86 wt%. The melt, enriched in P, F and H_2O , promoted crystallization of montebrasite prior to spodumene, at temperatures below 400°C. The mineral phases in paragenesis competed for diverse chemical elements, of which F was consumed preferentially by micas and Mn by columbite-tantalite. There mobilization of Li, Ca, Mn and Fe during the hydrothermal stage contributed to development of veinlets of triplite, apatite, lithiophilite and souzalite, and to the emplacement of a replacement zone with lepidolite. It is interpreted that increment of F activity constituted an effective mechanism in the Fe-Mn fractionation in the columbite-tantalite series.

Keywords — Montebrasite, F activity, enrichment in P, LCT pegmatites, Santa Elena Mine, Salta (Argentina).

INTRODUCCIÓN

Las pegmatitas graníticas son portadoras de minerales considerados estratégicos y de importancia económica, entre los que se destacan los portadores de Li, Nb-Ta, Be, U (COFEMIN, 2022). La composición química global de una pegmatita es la de un granito con los componentes Li_2O , Rb_2O , B_2O_3 , $\text{F} \pm \text{Cs}_2\text{O}$, en proporciones superiores al 1% (Evans, 1993). El enriquecimiento en LILE aumenta con el grado de diferenciación del fundido, así como también la proporción de volátiles susceptibles de contribuir a la cristalización de minerales cuya estructura incluye F, OH, B.

La evolución del sistema pegmatítico comprende un estadio inicial supercrítico fundido-fluido (Thomas y Davidson, 2016) y un estadio final hidrotermal. Los

fundidos supercríticos difieren de los fluidos acuosos supercríticos en que presentan mayor densidad y se encuentran enriquecidos en solutos y en sílice, y de los fundidos convencionales en que están más enriquecidos en volátiles, particularmente agua. Los elementos P, F, B y Na contribuyen a la fluidez del fundido (Thomas *et al.*, 2012), y en función de la baja viscosidad y la elevada movilidad y solubilidad de elementos incompatibles, promueven la difusión iónica y condicionan la paragénesis mineral. Así mismo, la disminución de la relación molar Al/(Na+K+Li) genera un fuerte descenso en la viscosidad, y aquellos fundidos con una relación Al/(Na+K+Li) de $\sim 0,8$ (baja) desarrollan un comportamiento reológico cercano al de los fluidos supercríticos, pudiendo generar difusión como un gas o disolución como un líquido (Bartels *et al.*, 2011).

La contribución relativa de los procesos magmáticos e hidrotermales a la mineralización de elementos raros comprende la suma de distintos mecanismos metalogénicos: i) cristalización fraccionada, ii) inmiscibilidad magmática, iii) mezcla fundido/fluido supercrítico, iv) refinamiento zonal (Shearer *et al.*, 1992; Veksler y Thomas, 2002; Kaeter *et al.*, 2008; Thomas y Davidson, 2016; Wu *et al.*, 2017; London, 2018). El comportamiento de ciertos elementos durante el estadio supercrítico (entre ellos F, P, Rb, Sn, Cs y Ta) son determinantes de las fases minerales que cristalizan en los estadios pegmatítico supercrítico e hidrotermal, a lo cual se suma la competencia por algunos elementos en dichos estadios (F, OH, Mn, Fe), derivando en una paragénesis función de los elementos disponibles para cada sustitución factible en la estructura cristalina.

En relación a la mineralización de Li, las actividades absolutas y relativas de $(\text{PO}_4)^{3-}$, F^- , H^+ , Na^+ y K^+ , condicionan la proporción de Li^+ que puede incorporarse en las tres asociaciones minerales principales de las pegmatitas complejas (Černý *et al.*, 1985): alúmino-silicatos anhidros, fosfatos y micas. El incremento de P en el fundido es consecuencia de la cristalización de las fases silicatadas, y es acompañado por aumento de la fase fluida. La presencia de algunos extremos de serie como es el caso de montebrasita preferente a ambligonita contribuyen a identificar la composición del fluido en los estadios finales de la evolución del sistema pegmatítico, en cuanto a su contenido de H_2O o F (London y Burt, 1982). En adición, el mecanismo de inmiscibilidad de un fundido fosfatado queda evidenciado por la paragénesis montebrasita+litiofilita (Xu *et al.*, 2019); mientras que la presencia de micas (lepidolita) es un indicio petrogenético de la actividad de H^+ y F^- en la fase enriquecida en Li^+ .

Esta contribución tiene por objetivo caracterizar mineralógica y químicamente los fosfatos del Grupo de la Ambligonita y analizar su paragénesis junto con la química mineral de fases litíferas (silicatadas y fosfatadas) para identificar los procesos genéticos ocurridos en los estadios pegmatítico e hidrotermal, considerando la actividad de elementos que pudieron condicionar los mecanismos de cristalización (F, OH, P) en la zona intermedia del dique pegmatítico de Santa Elena, Distrito El Quemado, Salta.

MARCO GEOLÓGICO DE LAS PEGMATITAS DE EL QUEMADO

El Distrito Pegmatítico El Quemado, NO de Argentina, se ubica en el extremo norte de las Sierras Pampeanas Noroccidentales, y constituye un grupo de diques pegmatíticos alojados en esquistos cordieríticos neoproterozoico-cámbricos de la Formación La Paya (Hongn *et al.*, 2014). Estos diques pertenecen a la Formación Cachi, unidad estratigráfica que integra dos suites magmáticas: una compuesta por gabros, dioritas, tonalitas y trondhjemitas, de signatura tipo I; y otra compuesta por granodioritas, granitos peraluminosos y pegmatitas, de signatura tipo S. Las edades obtenidas son de $477,5 \pm 3,9$ Ma para las primeras y de $472,1 \pm 11$ Ma para los granitos (Hongn y Seggiaro, 2001; Galliski, 2007; Hongn *et al.*, 2014; Miller *et al.*, 2019).

Este distrito comprende diversos grupos de pegmatitas ordovícicas de la familia LCT (Li, Cs, Ta), clase Elementos Raros, que constituyen la expresión más septentrional de la Provincia Pegmatítica Pampeana (Putzer, 1976; Galliski, 1981, 1994, 2009). Los minerales de interés económico se asocian principalmente a cuerpos pegmatíticos de Tipo berilo, Subtipo berilo-columbita-fosfato, en los que montebrasita-ambligonita pueden coexistir con otras fases de fosfatos (litíferos y no litíferos) y silicatos de Li.

En el sector de Mina Santa Elena (Distrito El Quemado) se encuentran diversos cuerpos pegmatíticos entre 0,50 y 30 m de espesor, que registran una zonación de: i) Borde, con cristales de grano fino de cuarzo-albita-muscovita-microclino; ii) Intermedia, que incluye accesorios del Grupo de columbita, berilo, fosfatos y silicatos de Li, turmalina azul oscuro y zircón; iii) Núcleo, compuesto por cuarzo blanco grisáceo (López de Azarevich *et al.*, 2021a). El cuerpo principal de Santa Elena ($24^{\circ}50'S - 66^{\circ}20'30''O$), explotado en la década de los '40, desarrolla una zona intermedia de 8 m de espesor, que se prolonga a lo largo de 450 m de longitud. La asociación paragenética allí analizada permite reconocer una evolución hacia composiciones altamente diferenciadas cuyos principales exponentes son silicatos de Li (lepidolita, elbaíta, espodumeno), fosfatos de Li, Mn y Ca (Grupos de la Ambligonita, de la Triplita, de la Trifilita, de la Apatita), óxidos de Zn (gahnita) y óxidos de Ta-Nb (Figura 1). La asociación de mena cristalizó a partir de fundidos más evolucionados que los involucrados en la génesis de pegmatitas de la Región Pampeana Central (sierras de Córdoba y San Luis), mientras que las temperaturas de cristalización se encuentran por debajo de los $400^{\circ}C$ (López de Azarevich *et al.*, 2021a).

MATERIALES Y MÉTODOS

Con el propósito de caracterizar los fosfatos del Grupo de la Ambligonita se analizaron muestras de la zona intermedia de la pegmatita, correspondientes a muestras monominerales y poliminerales, a través de diferentes técnicas espectroscópicas cuantitativas y microscópicas.

La paragénesis mineral y la sucesión paragenética se analizaron en muestras poliminerales mediante análisis de microscopía de transmisión y mediante BSE en la

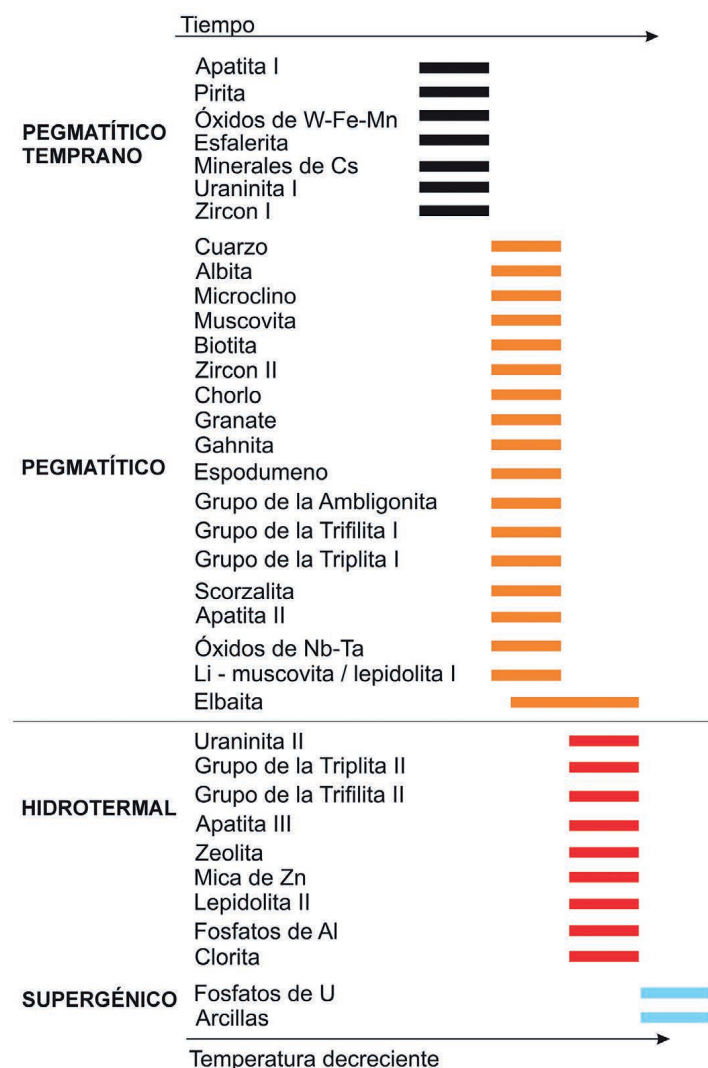


Figura 1. Asociación paragenética de la pegmatita estudiada, en los estadios pegmatítico temprano (inclusiones en minerales del estadio pegmatítico), pegmatítico, hidrotermal y supergénico Modificado de López de Azarevich *et al.* (2021a).

Universidad de Pisa (Italia), este último utilizando un equipo Quanta 450 FE-SEM equipado con EDS (20 kV, distancia de trabajo 10 mm, magnificación hasta 16.000x).

Algunas muestras minerales fueron analizadas por Difracción de Rayos X -DRX en un equipo Rigaku D/MAX IIIC a 35kV y 15 mA, con radiación de Cu $K\alpha$ y monocromador de grafito, en el Departamento de Geología de la Universidad Nacional del Sur, Argentina.

En el caso del Grupo de Ambligonita, se llevaron a cabo análisis semicuantitativos para determinación de flúor, a partir de un cristal de dimensión superior a los 10 μm , por Espectrofotometría UV visible – Método indirecto usando el reactivo Eriocromocianina R/ZrO₂, previa disgregación alcalina con carbonato de sodio. Las mediciones se realizaron en un espectrofotómetro UV visible KIMADI UV 1800 PC ($\pm 0.002A$), en el Departamento de Química, Universidad Nacional de Salta, Argentina.

Se realizaron estudios de FTIR y Raman sobre muestras con paragénesis fosfatos+plagioclasa+cuarzo, utilizando el equipo SPECTRUM GX (Perkin Elmer: FTIR-RAMAN), en la Facultad de Ciencias Exactas – INIQUI, Universidad Nacional de Salta, Argentina. Para el análisis FTIR, las muestras se pulverizaron y trataron con KBr (1 en 10) para generar una pastilla. Para Raman, se utilizaron directamente los cristales, midiendo con un láser de 9395 cm^{-1} ($1.604\text{ }\mu\text{m}$).

Los análisis cuantitativos de química mineral se realizaron mediante microsonda electrónica (EMPA) en un equipo JEOL JXA-8200 SuperProbe en el Departamento de Ciencias de la Tierra “Ardito Desio” en la Universidad de Milán (Italia). El instrumento está equipado con 5 espectrómetros de longitud de onda dispersivos (WDS) con un rango de cristales LiF, PET y TAP, y un detector adicional EDS en el cual el filamento de tungsteno opera con alto vacío ($<5\cdot 10^{-6}$ Torr), voltaje 15 kV, corriente 5 nA, tamaño de punto nominal $3\text{ }\mu\text{m}$ y conteo de pico de 20 s y 10 s en el background. Na y K fueron asignados a espectrómetros WDS separados para minimizar la dispersión de álcalis.

Considerando que elementos ultraligeros B, Li y H₂O no son detectados debido a las características de registro del equipo y naturaleza de los componentes (Melgarejo *et al.*, 2010), su contribución en los minerales fue recalculada por estequiometría en el Grupo de Ambligonita según Chen *et al.* (2022).

RESULTADOS

Paragénesis

La paragénesis en la zona intermedia analizada comprende cuatro estadios principales: pegmatítico temprano, pegmatítico, hidrotermal y supergénico (Figura 1). La cristalización pegmatítica temprana está representada por óxidos (ilmenita, uraninita I, óxidos de W), sulfuros (pirita, esfalerita), escasos fosfatos (apatito I) y silicatos como zircón (zircón I) y mica de Cs, que se encuentran como inclusiones en las fases posteriores, principalmente en cuarzo, albita, microclino, muscovita, biotita y fosfatos, formados en el estadio pegmatítico (Figuras 2 y 3). Los minerales accesorios comunes que acompañan esta paragénesis son granate, turmalina variedad chorlo, gahnita, espodumeno, óxidos de columbio-tantalio, zircón II, uraninita II, Grupo de la Ambligonita, Grupo de la Lazulita, Grupo de la Triplita I, apatito II, mica de Zn. Se reconocen algunas fases litíferas cristalizando hasta etapas algo más tardías (tardío-pegmatíticas) como son Li-muscovita y elbaíta (Tablas 1 y 2, Figuras 2, 3 y 4).

Diversas fases de fosfatos secundarios son reconocidas en los bordes de cristales, en venillas o sectores de reemplazo selectivo, cuya génesis corresponde al estadio hidrotermal. Incluyen una nueva generación de minerales de los Grupos de la Triplita, Trifilita y Apatita (triplita II, trifilita II, apatita III); zeolitas y cloritas, estas últimas con temperaturas de cristalización de $\sim 250^{\circ}\text{C}$ (López de Azarevich *et al.*, 2021a) (Figura 3).

Como representantes del estadio supergénico se encuentran U-fosfatos desarrollando texturas en abanico, entre cristales de montebrasita-ambligonita (Figura 4).

Tabla 1. Análisis químico semi-cuantitativo de fases de fosfatos analizados con SEM-EDS, en %peso.
* Cálculo por estequiometría según Chen et al. (2022).

Fosfatos de Li-Al-F-OH: Grupo de la Ambligonita							
ID	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	F	Li ₂ O*	HO*	Total	Mineral
11-17	49,21	31,97	2,30	9,86	5,83	99,17	Montebrasita
7-4	48,05	32,12	0,99	9,76	5,36	96,28	Montebrasita
7-14	41,55	26,80		8,30	4,47	81,12	Montebrasita
13-8	43,38	25,20		8,30	4,20	81,08	Montebrasita
Fosfatos de Al-Fe-Mg-OH							
ID	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	F	Li ₂ O*	HO*	Total	Mineral
13-1	45,68	34,26	5,5	12,58	5,74	97,87	Scorzalita
13-3	42,90	28,65	12,4	13,02	6,70	89,12	Souzalita
13-5	40,49	25,42	5,50	9,82	9,21	81,41	Scorzalita
13-14	41,52	26,95	5,50	11,15	7,10	83,76	Scorzalita
Fosfatos de Ca-F-OH-Cl: Grupo de la Apatita							
ID	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	F	Li ₂ O*	HO*	Total	Mineral
3-6	36,84		2,53	54,37	1,33	95,08	Apatita I
4-5	36,48		3,89	48,49		88,86	Apatita III
7-8	30,94	0,34		46,28	5,81	83,37	Apatita III
12-7	35,24			50,40	5,41	91,05	Apatita III

Tabla 2. Análisis químico semi-cuantitativo de fases de fosfatos analizados con SEM-EDS, en %peso.
** Valor máximo teórico no utilizado para sumatoria de óxidos. Jahnsita: registra un máximo teórico de H₂O=18,5 %peso.

Fosfatos de Mn-Fe-Li: Grupo de la Trifilita, Mn-Fe-Mg-Ca: Grupo de la Triplita, y Mn-Fe-Ca-OH												
ID	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Li ₂ O	CaO	MnO	FeO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SrO	Total	Mineral
7-7	29,81		10**	0,92	45,55	9,70	2,73				88,71	Litiofilita
7-12	36,47			10,53	8,29	24,45					79,74	Jahnsita?
13-4	38,71	2,83		1,30	8,30	31,77	4,45	0,45	6,60	5,08	98,76	Triplita I
13-15	32,00				2,99	63,74	0,79		0,47		100,00	Triplita I
13-16	39,16	2,34		2,18	4,46	36,66	2,77	1,44	7,57	1,77	96,18	Triplita II

Fosfatos de Li-Al-F-OH: Grupo de Ambligonita

Los cristales del Grupo de Ambligonita fueron reconocidos a partir de análisis químicos semicuantitativos, DRX y FTIR. Son fases de fosfatos primarios que en SEM muestran picos característicos para P-Al-O, reconociéndose algunos cristales con una sustitución de OH por F dentro de la serie montebrasita-ambligonita. El contenido de F varía entre 0,99 y 2,30 % y analizado en mineral único por DRX, considerando los estudios de Černá *et al.* (1973), sugieren un contenido de F < 1% (Tabla 3, Figura 5). Realizando un tratamiento estadístico a los valores obtenidos por espectrometría UV, la contribución de F en el mineral es (0,07 ± 0,01) %.

Los espectrogramas de FTIR y Raman (Figura 6) muestran señales coincidentes con el mineral montebrasita y también ambligonita. Con respecto a las señales FTIR de la serie (Tabla 4), éstas coinciden en ν_3 y ν_1 con ambligonita. La señal que se observa en 3384 cm⁻¹, se atribuye a la presencia del grupo OH, en el mineral

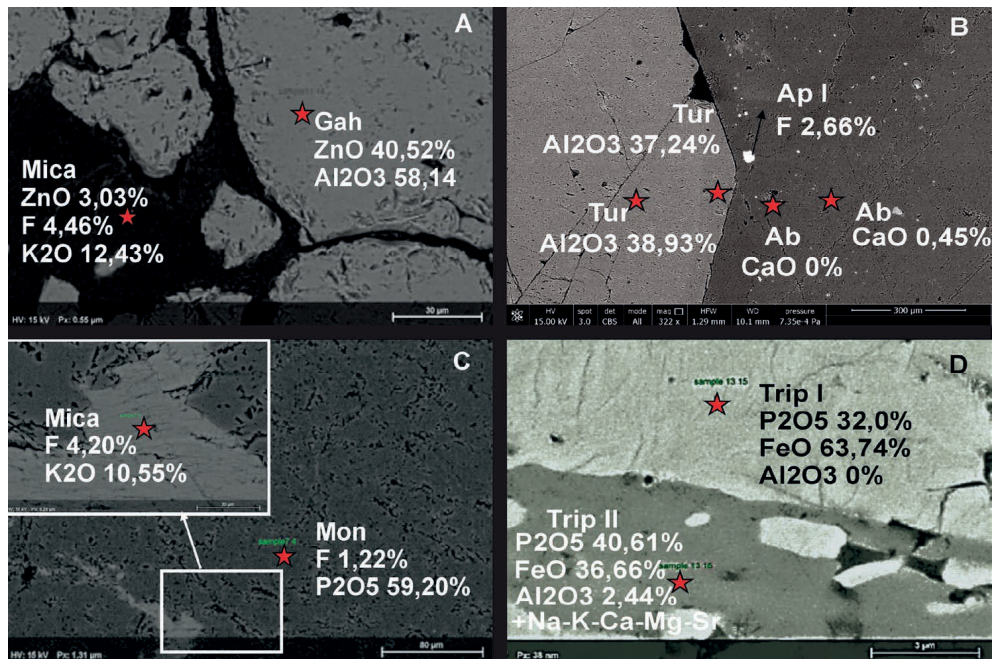


Figura 2. Imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM), de la paragénesis de estadios pegmatítico temprano, pegmatítico e hidrotermal, y composiciones químicas relevantes obtenidas mediante EDS. A: Gahnita (pegmatítico) - mica de Zn (hidrotermal); B: Apatita I (pegmatítico temprano) y Ab-turmalina chorlo (pegmatítico); C: Grupo de Ambligonita (montebbrasita) en paragénesis con muscovita; D: Triplita de generación I (pegmatítico) y II (hidrotermal, en venilla). Mon: montebbrasita, Ab: albita, Tur: turmalina, Trip: triplita, Ap: apatita, Gah: gahnita.

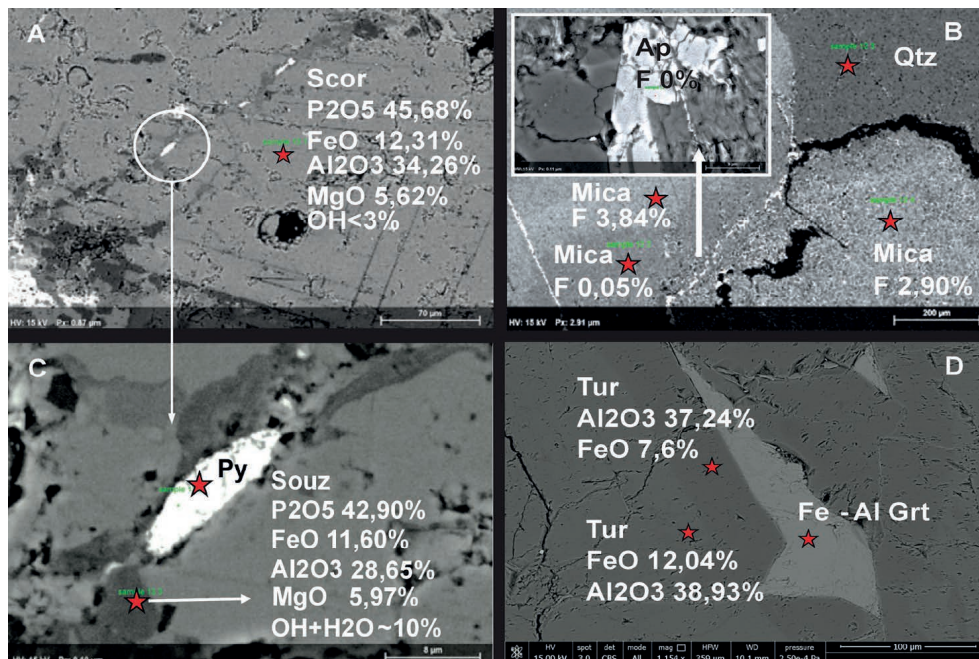


Figura 3. Imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM), de la paragénesis de estadios pegmatítico temprano, pegmatítico e hidrotermal, y composiciones químicas relevantes obtenidas mediante EDS. A: Pirita (pegmatítico temprano) incluida en Scorzalita (pegmatítico); B: Variaciones en contenido de F en mica en paragénesis con cuarzo, y venilla de apatito (posiblemente Cl u OH-apatito); C: Detalle de pirita (pegmatítico temprano) en scorzalita, y removilización de fosfatos de Al (souzalita) en venillas durante estadio hidrotermal; D: Turmalina (elbaíta) en paragénesis con granate. Scor: scorzalita, Souz: souzalita, Grt: granate, Py: pirita, Qtz: cuarzo, Ap: apatita.

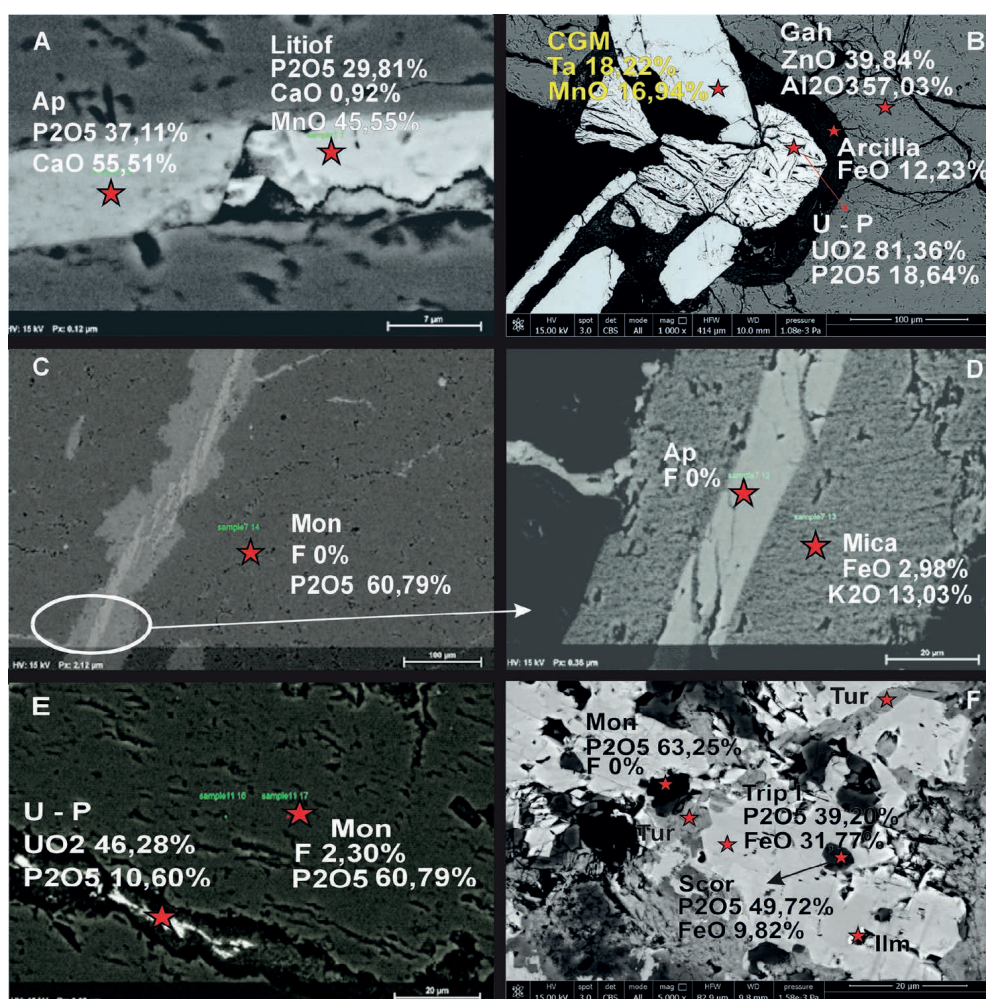


Figura 4. Imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM), de la paragénesis de los diferentes estadios, y composiciones químicas relevantes obtenidas mediante EDS. A: vena hidrotermal de Apatito III y Litoiilita II; B: U-fosfato pseudomórfico de uraninita II, rodeado de arcillas ferruginosas (estadio supergénico) en contacto con gahnita; C-D: venilla de apatito III y mica en montebrasita; E: venilla de U-fosfato (supergénico) en montebrasita. F: Paragénesis de los estadios pegmatítico temprano (Ilm), pegmatítico (Mon+Trip I+Scor) e hidrotermal (Tur). Mon: montebrasita, Gah: gahnita, Ap: apatita, Litiof: litoiilita, Jahn: jahnsenita, U-P: fosfato de U. CGM: Grupo de la columbita.

montebrasita (LiAlPO_4OH). Las señales en 3692 y 3621 cm^{-1} podrían atribuirse a estiramientos de grupos OH- aislados- en silicatos, posiblemente plagioclasa (Farmer, 1974). Para el caso del espectrograma Raman, las señales (Tabla 4) también se corresponden con minerales de ambligonita y montebrasita, posiblemente miembros intermedios debido a la variación de los valores entre ambos extremos. Nuevamente, la presencia de señales en 3356 cm^{-1} es un indicativo claro de la presencia de montebrasita (Farmer, 1974).

El contenido de Li_2O en el mineral calculada por estequiometría oscila entre $7,47\%$ y $9,13\%$, considerando la cantidad de Al, y entre $8,30-9,86\%$ considerando el P en el mismo. Este rango se encuentra en concordancia con el análisis de montebrasita informado en “Mineral Data Publishing” para el yacimiento Tanco (Li_2O $9,52\%$).

Todos estos resultados son compatibles con la composición montebrasita de la serie.

Tabla 3. DRX de fosfatos de Li de Santa Elena (El Quemado). Rango $2\theta = 26^\circ\text{--}30^\circ$. 1 <http://mindat.org>; 2 ASTM en Dubois et al. (1972); 3 Melgarejo (1997); 4 Brodtkorb (2006). M: montebrazita; A: amblygonita; H: intensidad en %. * F = ~5% estimado por difracción asociada a {101}.

Muestra 1 - Santa Elena	M ¹ - Oxford County Mine		A ^{1*} - Monteb.		A ²		M ²		A ³		M ³		A ⁴	M ⁴
	d.Å	H	d.Å	H	d.Å	H	d.Å	H	d.Å	H	d.Å	H	d.Å	d.Å
19,010	4,6648	38,8	4,642	80									4,64	4,68
26,841	3,3188	50,1	3,87	80									3,87	3,33
27,324	3,2612	50,1	3,300	50									3,30	3,27
27,762	3,2108	50,1	3,237	60	4,64	100	4,68	90	4,64	80	4,672	70	3,24	3,23
28,273	3,1539	100	3,151	100	3,15	100	3,22	60	3,15	100	3,164	90	3,15	3,20
30,165	2,9603	98,3	2,955	80	2,92	100	2,97	100	2,96	80	2,968	100	2,96	3,16
37,563	2,3925	38,1	2,384	50									2,38	2,97
46,413	1,9548	21,7											1,935	2,40
57,640	1,5979	28,8												

Fosfatos de Li-Mn-Fe: Grupo de la Trifilita

Se han atribuido a estos fosfatos de Li de acuerdo a análisis químicos semicuantitativos por su proporción de Mn y Fe y carencia de contenidos de Al; mientras que la pérdida de masa en el análisis químico se asocia con los contenidos de Li, que puede superar el 10% en los análisis químicos teóricos (mindat.org). Dentro de este grupo, los fosfatos son litíferos e incorporan cantidades variables de Mn, Fe, Ca y Mg, entre los extremos trifilita (Fe) y litiofilita (Mn). Se encuentran dentro de la paragénesis primaria del estadio pegmatítico y en venas como minerales de segunda generación por removilización durante el estadio hidrotermal, en ocasiones acompañados por otros fosfatos no litíferos (Figura 4A). En función de la composición química de litiofilita, que registra MnO 45,55% (Tabla 2), comparada con datos estándares de hasta 43,16% MnO (mindat.org), se interpreta cierto enriquecimiento de Mn^{2+} acompañado de una pérdida de P_2O_5 y de Fe en el estadio hidrotermal representado por la venilla o por una alteración parcial al mineral Huréaulita ($\text{Mn}_5(\text{PO}_3\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Fosfatos de Ca-Mn-Fe

Este fosfato fue identificado en una venilla a partir de análisis químicos semicuantitativos por su proporción de Ca, Mn y Fe, carencia de contenidos de Al y Mg. La pérdida de masa en el análisis SEM está asociada con los contenidos de $\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$, que puede superar el 18,5% en los análisis químicos teóricos (mindat.org). El mineral analizado podría corresponder a jahnsita (Tabla 2).

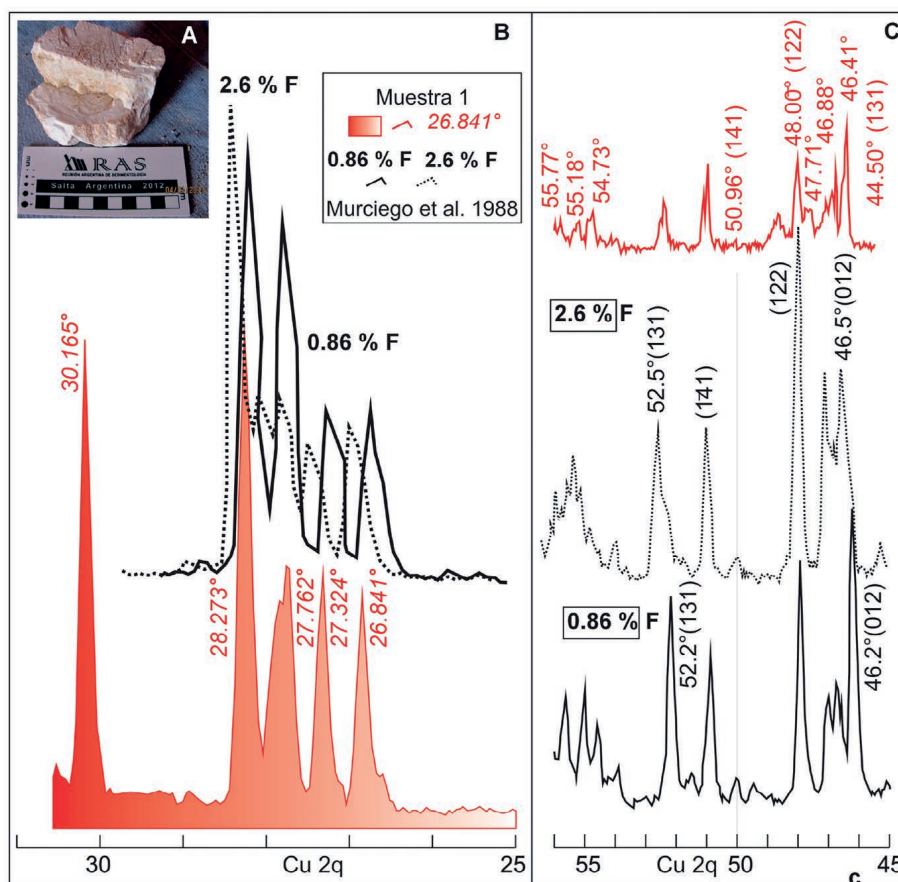


Figura 5: A. Cristal único del Grupo de Ambligonita analizado. B. Picos de reflexión entre 25-31° para muestras calibradas de montebrasita (Murciego *et al.*, 1988) y muestra 1 analizada en este trabajo (rojo) (López de Azarevich *et al.*, 2021b). C. Picos de reflexión entre 45-56° para muestras calibradas de montebrasita y muestra 1 analizada en este trabajo (rojo).

Fosfatos de Al-Fe-Mg

Estos fosfatos fueron registrados a partir de análisis de SEM (Figura 3A-C), y corresponden a variedades hidratadas con contenidos de $\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$ entre ~ 2 -18%. Se encuentran formando parte de la paragénesis pegmatítica (interpretado como scorzalita) y de la paragénesis hidrotermal (interpretado como souzalita).

Fosfatos de Ca-F-OH-Cl: Grupo de Apatita

Se reconoce en los tres estadios endógenos. Se presenta como inclusiones (apatita I), en paragénesis con los minerales de mena de la fase pegmatítica (apatita II); y en el hidrotermal (apatita III) formando venas tardías que cortan fosfatos y silicatos formados previamente (montebrasita o micas), o a lo largo de bordes cristalinos principalmente de las micas (Figura 3B). La composición química obtenida no reviste diferencias notables entre apatita I y III, la proporción de F se encuentra entre 0-3,89 %, registrándose pérdidas de hasta $\sim 17\%$ en el análisis, probablemente por contenidos de Cl y OH (Tabla 1).

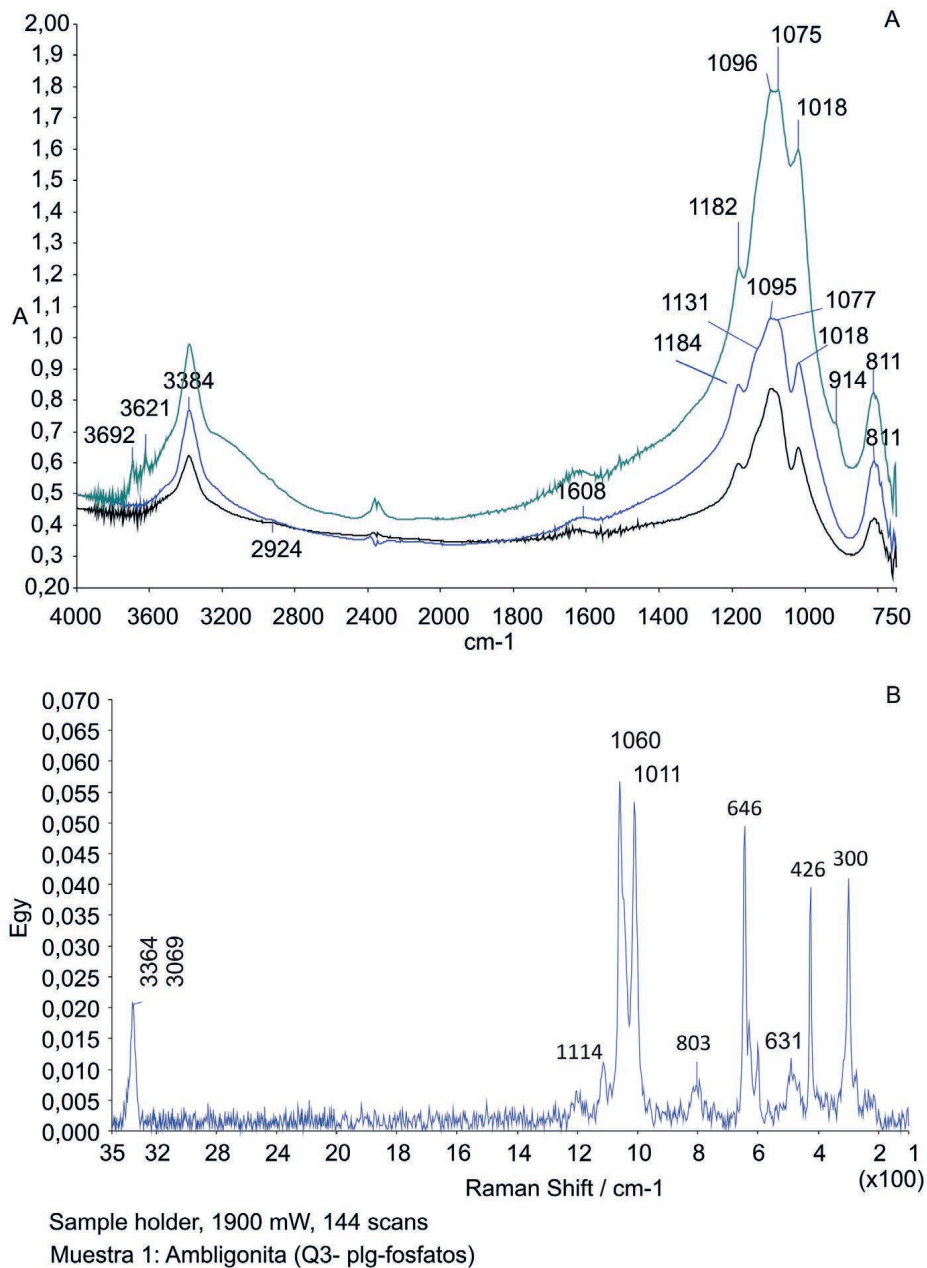


Figura 6. A. Espectrograma FTIR de fosfatos de Li. B. Espectrograma RAMAN de fosfatos de Li. Distrito El Quemado (Mina Santa Elena).

Fosfatos de Mn-Fe-Mg-Ca: Grupo de Triplita

Estos fosfatos se encuentran en paragénesis con montebrazita, albita, cuarzo; presentan inclusiones de óxidos y fosfatos de Al-Fe-Mg (posiblemente scorzalita, Figura 4), y registran removilización tardía en venas de triplita dentro de cristales de la misma especie (Figura 2D). En las fases tardías se reconoce una disminución de FeO y aumento de MnO con respecto al cristal huésped. Algunas venas compuestas por turmalina variedad elbaíta se encuentran cortando triplita, o entre montebrazita y triplita (Figura 4F).

Tabla 4. FTIR y señales Raman de fosfatos de Li de Santa Elena (El Quemado).

FTIR de fosfatos de Li de Santa Elena (El Quemado)			
Tipo de señal	Ambligonita LiAlPO ₄ F	Montebrasita LiAlPO ₄ OH	Observaciones
	Número de onda (cm ⁻¹)	Número de onda (cm ⁻¹)	
v ₃	1188, 1105, 1025	1100, 1030	PO ₄ ⁻³
v ₄	630, 600, 540	600, 575, 545	PO ₄ ⁻³
v ₂	485, 420	490, 430	PO ₄ ⁻³
v ₁	815 (fuerte)	832 (media)	Puede deberse al grupo AlO ₄
v		3350	Estiramiento del grupo HO-

Señales Raman de fosfatos de Li de Santa Elena (El Quemado)		
Señal (cm ⁻¹)	Se atribuye a:	Observaciones
3356	Estiramiento de enlace H-O	Grupos H-O- libres. No se espera esta señal para la fórmula de Ambligonita LiAl(PO ₄)F, sí para Montebrasita, LiAl(PO ₄)OH. Montebrasita: 3350 cm ⁻¹ y probablemente en 655 cm ⁻¹ .
1114 1008	Estiramiento v ₃ del grupo PO ₄	Montebrasita: 1100 y 1030 cm ⁻¹ (*). Ambligonita: 1188, 1105 y 1025 cm ⁻¹ (*).
803	Presencia de AlO ₄ (tetraedros) Deformación v ₄ del grupo PO ₄	Ambligonita: 815 cm ⁻¹ (intensa) Montebrasita : 832 cm ⁻¹ (media)
646 629 601		Ambligonita: 630, 640, 540 cm ⁻¹ (*) Montebrasita: 600, 575, 545 cm ⁻¹ (*)
424	Deformación v ₂ del grupo PO ₄	Ambligonita: 485, 420 cm ⁻¹ (*) Montebrasita: 490, 430 cm ⁻¹ (*)

DISCUSIONES

La cristalización del cuerpo pegmatítico principal de Mina Santa Elena tuvo lugar a partir de fundidos altamente diferenciados, en estado supercrítico, desde un estadio pegmatítico temprano hacia uno pegmatítico y finalmente hidrotermal, atestiguado por las relaciones texturales y paragénesis mineral. La comprensión de los mecanismos de mineralización constituye una clave no solamente en la determinación de la génesis de la pegmatita, sino también en el ámbito de la exploración de las pegmatitas LCT, brindando también información para optimizar procesos en el beneficio industrial.

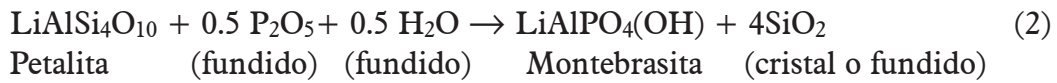
La pegmatita estudiada corresponde al subtipo berilo-columbita-fosfato, conteniendo fases fosfatadas de Li (Grupos de Ambligonita y Trifilita) coexistiendo con las silicatadas de Li (espodumeno, elbaíta, micas). El contenido de P en el fundido es almacenado de acuerdo con el equilibrio entre los silicatos y fosfatos de Li (London *et al.*, 1999) según la reacción:



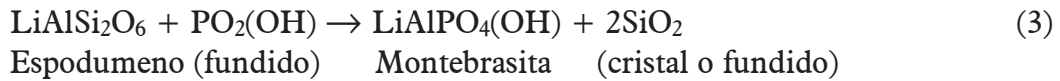
La presencia de fosfatos en la paragénesis pegmatítica revela un enriquecimiento de P en el magma fuente, con contenidos por sobre la capacidad de almacenamiento del fundido, promoviendo la cristalización del Grupo de Ambligonita (montebrasita) sobre los silicatos de litio (petalita, espodumeno) (London *et al.*, 1999). En función

que la solubilidad del fosfato de Li aumenta con la temperatura, la paragénesis con montebrasita es indicadora de condiciones de más bajas temperaturas que la paragénesis que incluye petalita o espodumeno.

La temperatura de formación de las pegmatitas de Santa Elena fue calculada en $\sim 340^\circ\text{C}$, a partir de geotermómetros de dos feldespatos siguiendo a Fuhrman y Lindsley (1988) y Elkins y Grove (1990) (López de Azarevich *et al.*, 2021a). Considerando los datos experimentales de London *et al.* (1999) sobre la estabilidad de petalita+montebrasita (a 525°C , 200 MPa y 1,4 % peso P_2O_5 en el fundido) y espodumeno+montebrasita, la presencia de montebrasita en ausencia de petalita, sugieren que ocurrió un incremento en P_2O_5 en el fundido favoreciendo las reacciones:



ó



Al analizar la composición química de los fosfatos de Al-Li, la presencia de montebrasita indica un decrecimiento en la relación de actividad de los volátiles ($a_{\text{H}_2\text{O}}$ / a_{HF}) en la fase fluida residual. Los mecanismos de exsolución de agua del fundido en el estado *subsólido* al descender la temperatura, sumado a la baja disponibilidad de F como consecuencia de la cristalización de otros minerales (principalmente micas), contribuyeron así mismo a estas condiciones genéticas.

Con respecto a las variaciones en las composiciones minerales que se presentan en paragénesis, éstas pueden ser analizadas en función de las competencias de las diferentes fases minerales por elementos disponibles de sustitución, incluyendo los componentes de la fase gaseosa que integren la estructura cristalina. La presencia de fosfatos en dicha paragénesis puede hacer aún más complejo el marco de sustituciones catiónicas. En función de los fosfatos identificados, éstos pueden dividirse en aquellos que incluyen volátiles y aquellos que no (Figura 7 A-B), resultando la

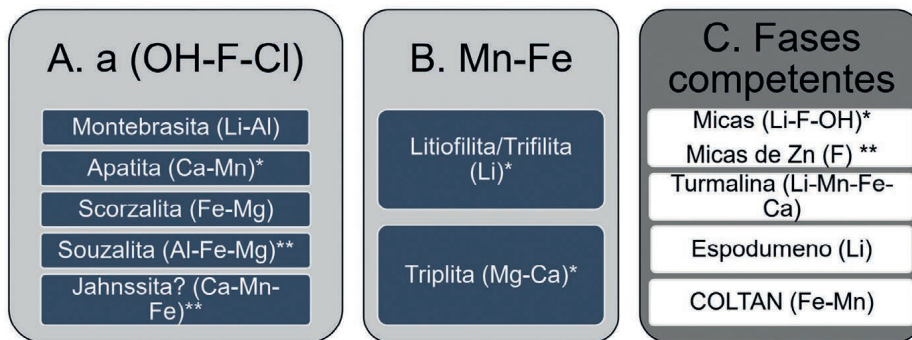
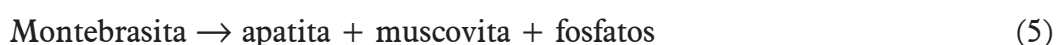
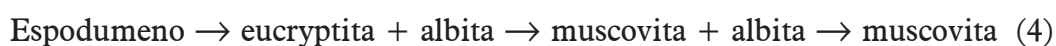


Figura 7. A. B. División de fosfatos en función de las condiciones químicas del fundido, necesarias para su formación: volátiles y Mn-Fe respectivamente. C. Otras fases minerales competentes por elementos químicos. * Presentes en estadios pegmatítico e hidrotermal. ** Presentes en estadio hidrotermal.

cristalización de los primeros dependiente de las actividades de volátiles (a_{OH} , a_F , a_{Cl}) y competencia principalmente con las micas, y los segundos un conflicto por otros elementos como Mn y Fe como es el caso de columbita-tantalita y la turmalina (Figura 7C).

Es importante destacar que las sustituciones selectivas son factibles de estabilizar ciertas fases minerales, a lo cual contribuye la presencia de otros iones en el fundido, derivados de la desestabilización (alteración, disolución) de fases minerales tempranas. En este sentido, espodumeno y montebrasita tempranas pueden reaccionar para formar (London y Burt, 1982):



La reacción (5) queda evidenciada en Mina Santa Elena representando los estadios pegmatítico e hidrotermal. El espodumeno, identificado por DRX (López de Azarevich *et al.*, 2021a), se encuentra subordinado con respecto a los fosfatos y las evidencias de reacción (4) no se reconocieron en el presente estudio. Las reacciones (4) y (5) junto a otras reacciones como es la alteración de trifilita-litiofilita, capaz de reaccionar para formar diversas fases minerales litíferas hasta llegar a Mn-Cl-apatita en presencia de cuarzo o albita (London y Burt, 1982), producen liberación de Li^+ acompañada por intercambio OH-F y metasomatismo de Ca y K. En función de la proporción de Li^+ liberado en solución, la muscovita variará su composición hacia el extremo trilitionita-polilitionita (-lepidolita). El desarrollo de lepidolita en las zonas de reemplazo hidrotermal constituye una evidencia de la removilización de Li^+ entre el estadio pegmatítico y el hidrotermal.

La proporción de elementos como F, OH, Mn y Fe en el fundido, promueve la formación selectiva de miembros en alguno de los extremos de las series minerales, como ser ambligonita o montebrasita, F- o Cl-apatita, Mn- o Fe-tantalita / Mn- o Fe-columbita. La paragénesis del Grupo de la Ambligonita + Li-muscovita + lepidolita + apatita estudiada, es testigo de la competencia por el F al momento de la cristalización. La incorporación de F por parte de las micas y apatita tuvo la capacidad de generar deficiencia de HF en el sistema, condicionando y promoviendo la cristalización de un fosfato de Li más enriquecido en OH que en F. La cristalización de montebrasita con nulo a muy bajo contenido en F (1,22%) en paragénesis con Li-muscovita que contiene 4,2 % de F, o de contenidos de F hasta 3,84% en micas coexistiendo con hidroxilapatita o cloro-apatita (0% F), son ejemplos de estos mecanismos en Mina Santa Elena (Figuras 2C, 3B; Tabla 1). En ambos casos, el F contribuyó a la estabilización de las micas más que a los fosfatos de Li, mientras que las composiciones de apatita en este grupo indican que el F también fue consumido preferencialmente por las micas (pegmatíticas o hidrotermales) en detrimento de su contribución en el fosfato de Ca (Figura 2B).

Si bien London *et al.* (1988) hallaron experimentalmente que el F es retenido de manera preferencial en el fundido más que en el fluido, y esta situación es reconocida en la composición de las micas del estadio pegmatítico, la removilización de Li^+ en el

estadio hidrotermal fue acompañada por cierta proporción de F, que derivó en la formación de lepidolita en las zonas de reemplazo. Esta mineralización significa la circulación de fluidos hidrotermales relativamente ácidos, con un metasomatismo (K+H).

La presencia de Cl- o F-apatita dependerá de las condiciones de a_{Cl} vs a_F en los fluidos tardío-magmáticos. A su vez, la proporción de MnO en el mineral es condicionada por la $a_{Mn^{2+}}$, a su vez dependiente de los contenidos en el fundido y de otras fases en cristalización (turmalina, triplita, columbita-tantalita) o de la liberación de este elemento a partir de la alteración de otros minerales, incluso de manera local, como se reconoce en el enriquecimiento de Mn en la litiofilita del estadio hidrotermal. En este último caso, una relación inicial (MnO/(MnO+FeO)) alta será propicia para los intercambios (London y Burt, 1982). En otro sentido, el desarrollo de venillas tardías de fosfatos de Fe-Mn cortando montebrasita (Figura 4 C-D) es evidencia de la relativamente alta movilidad del P en presencia de Fe y Mn en el estadio hidrotermal.

Para analizar otros mecanismos de sustitución durante el fraccionamiento en el estadio magmático principal se consideran los elementos diagnósticos (para la paragénesis en estudio) Fe y Mn, que se encuentran en los minerales del Grupo de la Columbita y en los fosfatos primarios y secundarios de los Grupos de la Trifilita y Triplita. En el caso de los primeros las variaciones implican removilización catiónica hacia miembros más enriquecidos en Mn (Figura 8A), mostrando una evolución desde pegmatitas de elementos raros del subtipo berilo-columbita-fosfato hacia subtipo lepidolita con enriquecimiento en F (Černý, 1989). La evolución geoquímica de los minerales del grupo de la columbita en las pegmatitas estudiadas muestra una marcha o “trend” manganesiano del tipo interpretado en las pegmatitas de Separation Rapids (Tindle y Breaks, 2000), con un incremento en el contenido de Mn/(Mn+Fe) acompañado por aumento en la relación Ta/(Ta+Nb) (López de Azarevich *et al.*, 2021a). La sustitución de Fe reconocida puede estar relacionada a:

- una competencia de otras fases minerales en paragénesis por este elemento, como turmalina y fosfatos ferrosos, durante el fraccionamiento del fundido (Raimbault, 1998; Linnen y Cuney, 2005; Van Lichtenvelde *et al.*, 2006, 2007; Beurlen *et al.*, 2008; Neiva, 2013);
- o un incremento en la actividad álcali-F que promueve el extremo fraccionamiento de Fe-Mn hasta alcanzar el enriquecimiento en Ta (Tindle y Breaks, 2000; Černý *et al.*, 2004; Wise *et al.*, 2012).

Al comparar las muestras que presentan mayor y menor grado de fraccionamiento, se reconoce que en las primeras la paragénesis es columbo-tantalita acompañada por elbaíta (>Mn), mientras que en las segundas se encuentra la variedad chorlo (>Fe) (Figura 8). En el caso de este par mineral, no se reconoce una competencia por el Fe y el Mn, ya que los mismos elementos se encuentran enriquecidos en la paragénesis Grupo de Columbita-turmalina. En el caso de las composiciones que implican mayor evolución (tantalita), la proporción de F en la Li-muscovita (4,37%, Figura 8C) evidencia que corresponden a un sistema con mayor a_F , reconociéndose esta actividad como un mecanismo que resultó efectivo en el fraccionamiento de

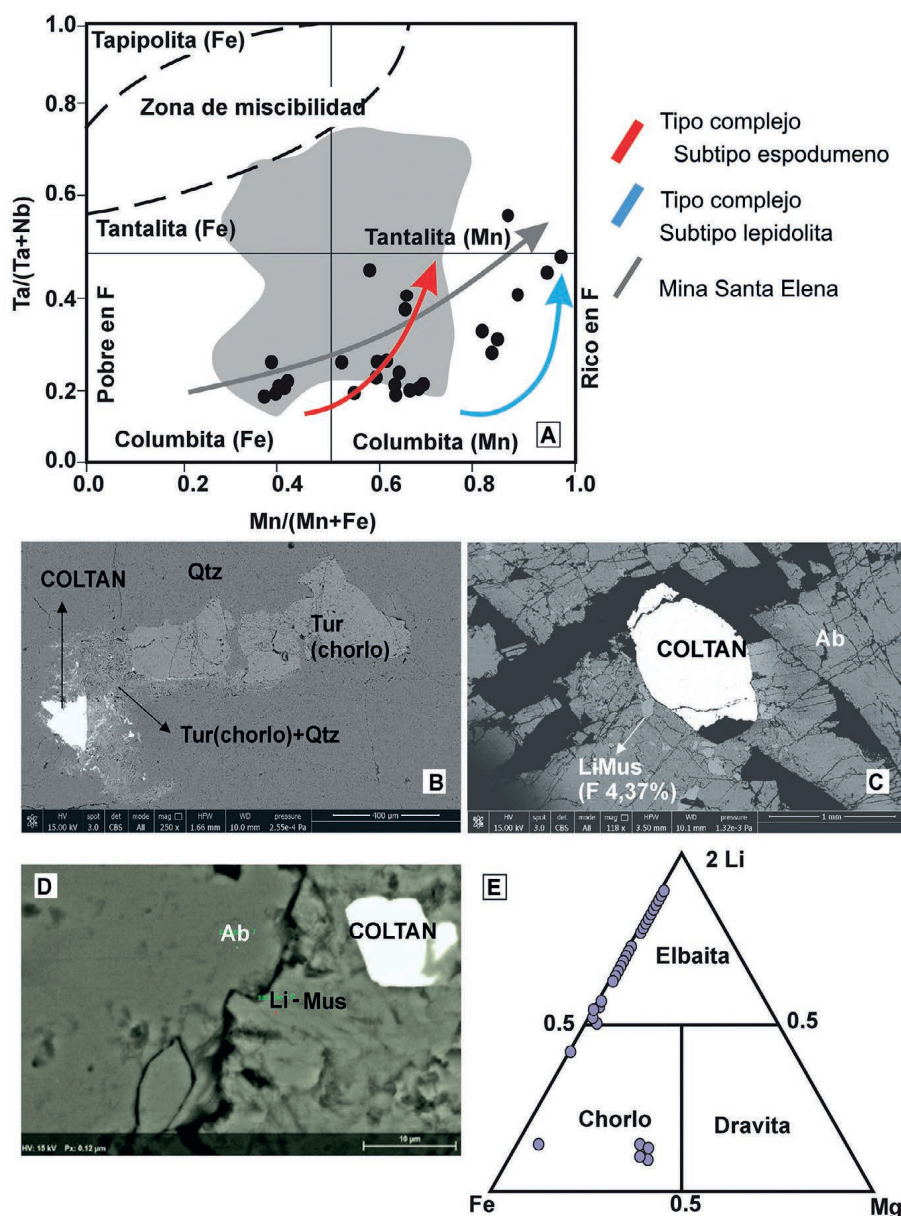


Figura 8. A. Evolución de la pegmatita de Mina Santa Elena considerando la variación composicional de Grupo de columbita (López de Azarevich *et al.*, 2021a). Campo gris: Pegmatitas Totoral, San Luis (Galliski *et al.*, 2019). Líneas evolutivas según subtipo de pegmatita acorde a Černý (1989). B. Relación paragenética entre Grupo de columbita-chorlo-cuarzo. C.D. Relación paragenética entre Grupo de columbita-Li-muscovita-albita. E. Composición de turmalinas en Mina Santa Elena donde se observa el enriquecimiento en Fe en la turmalina (López de Azarevich *et al.*, 2021a). Tur: turmalina, Li-Mus: Li-muscovita, Ab: albita, COLTAN: Grupo de la columbita, Qtz: cuarzo, Ab: albita.

Fe-Mn en la serie columbita-tantalita. Stepanov *et al.* (2014) demostraron también que la relación $Ta/(Ta+Nb)$ en el coltan puede ser controlada por la fusión parcial y cristalización fraccionada de las micas.

Adicionalmente, la solubilidad de algunos elementos incompatibles en los fundidos graníticos (como Li, Cs, U, Ta, Hf) se ve incrementada por la mezcla con F (Van Lichtervelde *et al.*, 2010), por lo cual la incorporación de este elemento en los minerales actuará como mecanismo controlador de la precipitación de las fases

minerales que los incluyen. En Santa Elena se reconoció que el zircón de segunda generación contiene 1,31% HfO₂ y muestra enriquecimiento en Hf en la zona de reemplazo hasta 4,94% HfO₂. La ausencia de Ti en el zircón en paragénesis con los óxidos de Nb-Ta indica una temperatura por debajo del punto *subsólido* en el cual el Ti es estable en su estructura (entre 500-850°C, considerando Watson *et al.*, 2006; Chen *et al.*, 2022).

Con respecto a la temperatura de cristalización, Jahns y Burnham (1969) sugieren temperaturas máximas para los fundidos hidratados de 600°C, mientras que estudios experimentales más recientes demostraron que los fundidos pegmatíticos enriquecidos en Li, Cs, B, P y F tienen el potencial de deprimir la temperatura de *líquido* y *sólido*, y la de cristalización (Černý, 1991; London, 1992; Simmons y Webber, 2008). Para las pegmatitas de El Peñón-Santa Elena, Distrito Pegmatítico El Quemado, Galliski *et al.* (1999) reconocieron temperaturas de 350-400°C y una evolución con incremento de las actividades de HF, KF y LiF (análisis en micas). Para los sectores de Tres Tetras – Santa Elena del mismo Distrito, López de Azarevich *et al.* (2021a) calcularon temperaturas de cristalización de las pegmatitas inferiores a los 400°C para el estadio pegmatítico (termómetro en feldespato potásico) y de 250°C para el estadio hidrotermal (termómetro en cloritas). Los minerales en las pegmatitas de la clase de elementos raros de Mina Santa Elena precipitaron a partir de un fundido enriquecido en P, F y H₂O, elementos capaces de producir descenso de las temperaturas de cristalización.

Finalmente, a partir de los estudios experimentales en Maneta *et al.* (2015), se estima que un contenido de ~1% Li en el fundido granítico pudo haber generado saturación y precipitación tanto de silicatos como de fosfatos de Li.

CONCLUSIONES

El Distrito Pegmatítico El Quemado (NO de Argentina) aloja pegmatitas de la familia LCT, de edad ordovícica, caracterizadas por una mineralización litífera (silicatos y fosfatos), berilífera y de óxidos de Nb-Ta. La génesis del cuerpo pegmatítico principal de Mina Santa Elena, clasificado como sub-clase berilo-columbita-fosfato, deriva de un fundido hipercrítico, enriquecido en componentes con capacidad de decrecer la temperatura de formación por debajo de los 450°C, como P, F, H₂O-OH, facilitando la cristalización de montebrasita antes que espodumeno.

El principal mineral de Li del estadio pegmatítico es la montebrasita, que contiene F entre <1% y 2,3 %, y Li₂O de 7,47-9,86 %; siendo los bajos contenidos de F producto de la competencia con las micas (muscovita, Li-muscovita, lepidolita). Un marcado fraccionamiento de Fe-Mn en la serie columbita-tantalita indica un enriquecimiento de Mn en la fase tardía del estadio pegmatítico, influenciada por la cristalización fraccionada de las micas en los extremos enriquecidos en F (hasta 4,37% F), y la competencia por el Fe ejercida por los fosfatos de Fe-Mn y turmalina. Venillas de triplita, apatita, litiofilita y souzalita, y el emplazamiento de una zona de reemplazo con lepidolita evidencian la removilización de Li, Ca, Mn y Fe durante el estadio hidrotermal.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo académico de la Universidad Nacional de Salta (Argentina), la Universidad de Pisa (Italia) y el Instituto Superior de Correlación Geológica – Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (INSUGEO-CONICET). A los comentarios y sugerencias de los revisores, que contribuyeron a este artículo. Este trabajo fue desarrollado en el marco del Convenio de Cooperación Internacional entre la Universidad Nacional de Salta y la Universidad de Pisa (Expte. 25.541/11, UNSa) y del proyecto CIUNSa 2733/0.

BIBLIOGRAFÍA

- Bartels, A., Vetere, F., Holtz, F., Behrens, H. and Linnen, R.L. 2011. Viscosity of flux-rich pegmatitic melt. *Contribution to Mineralogy and Petrology* 162: 51–60.
- Beurlen, H., Da Silva, M.R.R., Thomas, R., Soares, D.R. and Olivier, P. 2008. Nb–Ta–(Ti–Sn) oxide mineral chemistry as tracer of rare-element granitic pegmatite fractionation in the Borborema Province, northeastern Brazil. *Minerallium Deposita* 43: 207-228.
- Brodtkorb, M.K. (Ed.). 2006. Las especies minerales de la República Argentina. *Asociación Mineralógica Argentina*, Buenos Aires, 428 p. ISBN 13:978-987-21577-1-5.
- Černá, I., Černý, P. and Ferguson, R.B. 1973. The fluorine content and some physical properties of the Amblygonite-Montebbrasite minerals. *American Mineralogist* 58: 291-301.
- Černý, P. 1989. Characteristics of pegmatite deposits of tantalum. In: Möller, P., Černý, F. y Saupé, F. (Eds.) *Lanthanides, Tantalum and Niobium*. Springer: Berlin, Germany, 1989; pp. 195-239.
- Černý, P. 1991. Rare-element granitic pegmatites. I Anatomy and internal evolution of pegmatite deposits. *Geoscience Canada* 18 (2): 49-67.
- Černý, P., Meintzer, R.E. and Anderson, A.J. 1985. Extreme fractionation in rare-element granitic pegmatites – Selected examples of data and mechanisms. *The Canadian Mineralogist* 23: 381-421.
- Černý, P., Chapman, R., Ferreira, K. and Smeds, S-A. 2004. Geochemistry of oxide minerals of Nb, Ta, Sn and Sb in the Varuträsk granitic pegmatite, swede: the case of an “anomalous” columbite tantalite trend. *American Mineralogist* 89: 505-518.
- Chen, J-Z., Zhang, H., Tang, Y., Lv, Z-H., An, Y., Wang, M-T., Liu, K. and Xu, Y-Sh. 2022. Lithium mineralization during evolution of a magmatic–hydrothermal system: Mineralogical evidence from Li-mineralized pegmatites in Altai, NW China. *Ore Geology Reviews* 149: 105058. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.105058>
- COFEMIN-Consejo Federal de Minería. 2022. Ministerio de Economía, República Argentina, Comunicación, 2 pp.
- Dubois, J., Marchand, J. et Bourguignon, P. 1972. Données minéralogiques sur la série amblygonite-montébrasite. *Annales de la Société géologique de Belgique*, 95: 285-311.

- Elkins, L.T. and Grove, T.L. 1990. Ternary feldspar experiments and thermodynamic models. *American Mineralogist* 75: 544-559.
- Evans A.M. 1993. *Ore geology and industrial minerals*. 3° Ed. Blackwell Scientific Publications. Oxford, 390 pp.
- Farmer, V. C. 1974. The Infrared Spectra of Minerals. *Mineralogical Society, Monograph* 4: 407-408.
- Fuhrman M.L. and Lindsley, D.H. 1988. Ternary-feldspar modelling and thermometry. *American Mineralogist* 73: 201-215.
- Galliski, M.A. 1981. *Estructura, Mineralogía y Génesis de las Pegmatitas de El Quemado, Salta, República Argentina*. Tesis doctoral. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad Nacional de Córdoba, 143 pp.
- Galliski, M. 1994. La Provincia Pegmatítica Pampeana. I: Tipología y distribución de sus distritos económicos y II: Metalogénesis de sus distritos económicos. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 49 (1-2): 99-122.
- Galliski M.A. 2007. Geoquímica de las Formaciones Puncoviscana y Cachi, Sierra de Cachi, Salta. Discusión. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 62: 475-477.
- Galliski M.A. 2009. The Pampean Pegmatite Province, Argentina: a review. *Estudios Geológicos* 19: 30-34.
- Galliski, M.A., Saavedra, J. y Márquez-Zavalía, M.F. 1999. Mineralogía y geoquímica de las micas en las pegmatitas Santa Elena y el Peñón, Provincia Pegmatítica Pampeana, Argentina. *Revista Geológica de Chile* 26: 125-137.
- Galliski, M.A., Márquez-Zavalía, M.F. and Pagano, D.S. 2019. Metallogenesis of the Totoral LCT rare-element pegmatite district, San Luis, Argentina: a review. *Journal of South American Earth Sciences* 90: 423-439.
- Hongn, F.N. y Seggiaro, R.E. 2001. *Hoja Geológica Cachi, 2566-III, Provincias de Salta y Catamarca, República Argentina*, Instituto Geología y Recursos Minerales, Servicio Geológico Minero Argentino, Buenos Aires 248, 87pp.
- Hongn, F.N., Tubia, J.M., Esteban, J.J., Aranguren, A., Vegas, N., Sergeev, S., Laktionov, A. and Basei, M. 2014. The sierra de Cachi (Salta, NW Argentina): geological evidence about a Famatinian retro-arc at mid crustal levels. *Journal of Iberian Geology* 40: 225-240.
- Jahns, R.H. and Burnham, C.W. 1969. Experimental studies of pegmatite genesis: I. a model for the derivation and crystallization of granitic pegmatites. *Economic Geology* 64: 843-864.
- Kaeter, D., Barros, R., Menuge, J. and Chew, D. 2008. The magmatic-hydrothermal transition in rare-element pegmatites from southeast Ireland: LA-ICP-MS chemical mapping of muscovite and columbite-tantalite. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 240: 98-130.
- Linnen, R.L. and Cuney, M. 2005. Granite-related rare-element deposits and experimental constraints on Ta-Nb-W-Sn-Zr-Hf mineralization. En: Linnen R.L. y Samson I.M. (eds.) *Rare-element geochemistry and mineral deposits*, V. 17, Geological Association of Canada Short Course Notes, 45-68.
- London, D. 1992. The application of experimental petrology to the genesis and crystallization of granitic pegmatites. *The Canadian Mineralogist* 30: 499-540.

- London, D. 2018. Ore-forming processes within granitic pegmatites. *Ore Geology Reviews* 101: 349-383.
- London, D. and Burt, D.M. 1982. Alteration of spodumene, montebrasite and lithiophilite in pegmatites of the White Picacho District, Arizona. *American Mineralogist* 67: 97-113.
- London, D., Hervig, R.L. y Morgan, G.B., VI. 1988. Melt-vapor solubilities and elemental partitioning in peraluminous granite-pegmatite systems: Experimental results with Macusani glass at 200 MPa. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 99: 360-373.
- London, D., Wolf, M.B., Morgan, G.B. and Garrido, M.G. 1999. Experimental silicate phosphate equilibria in peraluminous granitic magmas, with a case study of the Albuquerque batholith at Tres Arroyos, Badajoz, Spain. *Journal of Petrology* 40: 215-240.
- López de Azarevich, V., Fulignati, P., Gioncada, A. and Azarevich, M. 2021a. Rare element minerals' assemblage in El Quemado pegmatites (Argentina): insights for pegmatite melt evolution from gahnite, columbite-group minerals and tourmaline chemistry and implications for mineral genesis. *Mineralogy and Petrology* 115: 497-518.
- López de Azarevich, V.L., Azarevich, M.B. y Ortega Pérez, M.M. 2021b. Consideraciones sobre los minerales de la serie montebrasita-ambligonita (Li), Distrito Pegmatítico El Quemado, NO argentino. *XVI Reunión Anual de Cristalografía*. Universidad Nacional del Litoral, Santa Fé. Actas PO31.
- Maneta, V., Baker, D.R. and Minarik, W. 2015. Evidence for lithium-aluminosilicate supersaturation of pegmatite-forming melts. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 170. <https://doi.org/10.1007/s00410-015-1158-z>
- Melgarejo, J-C. 1997 (Coord.). *Atlas de asociaciones minerales en lámina delgada*. Universitat de Barcelona. 1071 pp. Barcelona, España.
- Melgarejo, J-C., Proenza, J.A., Galí, S. y Llovet, X. 2010. Técnicas de caracterización mineral y su aplicación en exploración y explotación minera. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana* 62 (1): 1-23.
- Miller, H., Lork, A., Toselli, A.J. y Aceñolaza, F.G. 2019. Geoquímica y geocronología de las rocas ígneas de la Formación Cachi, en el Valle Calchaqui, Argentina. *Serie Correlación Geológica* 35: 41-75.
- Murciego, A., García Sánchez, A., Martín Pozas, J. y Pellitero, E. 1988. Métodos para la determinación del contenido de flúor de la serie ambligonita-montebrasita. Aplicación a algunos yacimientos del centro-oeste de España. *Anuario CEBAS*, Salamanca, XIII: 231-245.
- Neiva, A.M.R. 2013. Micas, feldspars and columbite-tantalite minerals from the zoned granitic lepidolite-subtype pegmatite at Namivo, Alto Ligonha, Mozambique. *European Journal of Mineralogy* 25: 967-985.
- Putzer, H. 1976. Metallogenetische Provinzen in Suedamerika, Stuttgart. *E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung*, 318p.
- Raimbault, L. 1998. Compositions of complex lepidolite-type pegmatites and of constituent columbite-tantalite, Chédeville, Massif Central, France. *The Canadian Mineralogist* 36: 563-583.

- Shearer, C.K., Papike, J.J. and Jolliff, B.L. 1992. Petrogenetic links among granites and pegmatites in the Harney Peak rare-element granite pegmatite system, Black-Hills, South-Dakota. *The Canadian Mineralogist* 30: 785-809.
- Simmons, W.B. and Webber, K.L. 2008. Pegmatite genesis: state of the art. *European Journal of Mineralogy* 20: 421-438.
- Stepanov, A., A. Mavrogenes, J., Meffre, S. and Davidson, P. 2014. The key role of mica during igneous concentration of tantalum. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 167: 1009-1017.
- Thomas, R. and Davidson, P. 2016. Revisiting complete miscibility between silicate melts and hydrous fluids, and the extreme enrichment of some elements in the supercritical state - Consequences for the formation of pegmatites and ore deposits. *Ore Geology Reviews* 72: 1088-1101.
- Thomas, R., Davidson, D. and Beurlen, H. 2012. The competing models for the origin and internal evolution of granitic pegmatites in the light of melt and fluid inclusion research. *Mineralogy and Petrology* 106: 55-73.
- Tindle, A.G. and Breaks, F.W. 2000. Columbite-tantalite mineral chemistry from rare-element granitic pegmatites: separation Lake area, N.W. Ontario, Canada. *Mineralogy and Petrology* 70:165-198
- Van Lichtenvelde, M., Linnen, R.L., Salvi, S. and Beziat, D. 2006. The role of meta-gabbro rafts on tantalum mineralization in the Tanco granitic pegmatite, Manitoba. *The Canadian Mineralogist* 44: 625-644.
- Van Lichtenvelde, M.V., Beziat, S.S.D. and Linnen, R.L. 2007. Textural features and chemical evolution in tantalum oxides: magmatic versus hydrothermal origins for Ta mineralization in the Tanco lower pegmatite, Manitoba, Canada. *Economic Geology* 102: 257-276.
- Van Lichtenvelde, M., Holtz, F. and Hanchar, J.M. 2010. Solubility of manganotantalite, zircon and hafnon in highly fluxed peralkaline to peraluminous pegmatitic melts. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 160: 17-32.
- Veksler, I.V. and Thomas, R. 2002. An experimental study of B-, P- and F-rich synthetic granite pegmatite at 0.1 and 0.2 GPa. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 143: 673-683.
- Watson, E.B., Wark, D.A. and Thomas, J.B. 2006. Crystallization thermometers for zircon and rutile. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 151: 413-433.
- Wise, M.A., Francis, C.A. and Černý, P. 2012. Compositional and structural variations in columbite-group minerals from granitic pegmatites of the Brunswick and Oxford fields, Maine: differential trends in F-poor and F-rich environments. *The Canadian Mineralogist* 50: 1515-1530.
- Wu, F.Y., Liu, X.C., Ji, W.Q., Wang, J.M. and Yang, L. 2017. Highly fractionated granites: Recognition and research. *Science China-Earth Sciences* 60: 1201-1219.
- Xu, Y., Lu, H. and Rao, C. 2019. Mineralogical behavior of lithium and its implications from the Xiekusite Pegmatite, Altay, Xinjiang. *Geological Journal of the China University* 25: 321-332.