

# Contenido y distribución de elementos traza en fosfatos de Fe-Mn asociados a la pegmatita Palermo nº1 (New Hampshire, EEUU)

/ E. Roda(1\*), A. Pesquera(1), S. García de Madinabeitia(2), J.I. Gil Ibarguchi(1), J. Nizamoff(3), W. Simmons(3), A. Falster(3)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea, Apdo. 644, 48080, Bilbao

(2) SGIker-Geocronología y Geoquímica Isotópica, Universidad del País Vasco UPV/EHU, Spain

(3) Dept. of Earth and Environmental Sciences, University of New Orleans, USA

## INTRODUCCIÓN

Normalmente los fosfatos de Fe-Mn se presentan en las pegmatitas como pequeños cristales accesorios dispersos entre los silicatos mayoritarios. No obstante, también pueden aparecer en mayor proporción, dando lugar a masas subredondeadas decimétricas que constituyen hasta el 10 % en volumen del cuerpo pegmatítico, especialmente en las pegmatitas del subtipo berilo-columbita-fosfatos (Černý & Ercit, 2005). El tamaño de grano fino y la complejidad de las texturas que presentan la mayoría de los fosfatos de Fe-Mn asociados a pegmatitas, han dificultado en gran medida la determinación de su contenido en elementos traza. La puesta a punto del método de análisis por ablación láser e ICP-MS (LA-ICP-MS) sobre sección petrográfica, en combinación con el análisis de elementos mayores por microsonda electrónica, ha permitido la caracterización química in situ de trifilita, ferrisicklerita y graffonita asociadas a la pegmatita Palermo nº 1. En este estudio hemos determinado la concentración de elementos traza en estas fases y su distribución entre los dos minerales primarios trifilita y graffonita, los cuales supuestamente constituían una sola fase a mayor temperatura. Se discuten por último los posibles controles que rigen el contenido en elementos traza de estos fosfatos.

## PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS DE LA PEGMATITA PALERMO nº 1

Este cuerpo pertenece al campo pegmatítico de Grafton en el cinturón orogénico Acadiense de los Apalaches (Nueva Inglaterra, EEUU). En este campo, los cuerpos pegmatíticos encajan en rocas metamórficas con Sill-MS de la unidad superior de la formación Littleton y muestran un grado bajo a intermedio de

evolución química y mineralógica; cf. Nizamoff & Whitmore, (2012). Palermo nº 1, perteneciente al subtipo berilo-fosfatos, es un cuerpo de forma bulbosa, más o menos concordante con la roca encajante, y muestra una zonación interna bien desarrollada que incluye cinco zonas principales, las cuales, del contacto hacia adentro, son: zona de borde, zona de pared, zona intermedia, zona marginal de núcleo y zona de núcleo. Los silicatos más abundantes son cuarzo, feldespatos, moscovita y granate, con biotita y turmalina minoritarias. En el caso de los fosfatos, si bien se han descrito más de 90 fases secundarias en esta pegmatita, la asociación de fosfatos primarios es muy simple, incluyendo principalmente trifilita, graffonita y, en menor proporción, sarcópsido.

## MÉTODOS ANALÍTICOS

Para la determinación de los elementos mayores y traza in situ de los fosfatos se elaboraron secciones petrográficas pulidas de unas 80 µm de espesor (láminas 'gruesas'). Los elementos mayores de trifilita, ferrisicklerita y graffonita se analizaron mediante una microsonda electrónica Cameca SX50 en la Universidad Paul Sabatier (Toulouse, Francia).

Los análisis de elementos traza se realizaron en el SGIker de la UPV/EHU utilizando un sistema de ablación láser Nd:YAG 213 nm New Wave conectado a un espectrómetro de masas cuadrupolar con fuente de plasma (Q-ICP-MS) XSeries 2 de Thermo Fisher. El espectrómetro está equipado con antorcha apantallada, interfase Xt y sistema de control de flujo de gas para la dosificación del He como gas de transporte. Para mejorar la sensibilidad se utilizó una segunda bomba de vacío en la interfase del sistema. La celda de ablación es una SuperCell de

New Wave modificada para la introducción simultánea de la lámina delgada y las probetas con patrones. Para la calibración del equipo se emplearon los vidrios NIST612 y NIST614. Estos materiales presentan una matriz diferente de las muestras problema, por lo que se emplea un patrón secundario, el apatito gema Durango (México) que permite la evaluación de los resultados para una matriz fosfatada. Para la obtención de las concentraciones elementales, los resultados obtenidos fueron tratados con Iolite 2.3 (Paton et al., 2011, Woodhead et al., 2007) utilizando el contenido en Ca determinado mediante microsonda como estándar interno.

El sarcópsido, también fosfato primario que coexiste con los fosfatos estudiados, no pudo ser analizado mediante LA-ICP-MS dado que las dimensiones de las lamelas que forma son inferiores al tamaño mínimo requerido para los análisis (ca. 100 µm).

## PETROGRAFÍA Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS FOSFATOS DE FE-MN

La trifilita,  $\text{Li}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+})\text{PO}_4$ , es frecuentemente el único fosfato primario dentro de los nódulos de la zona marginal de núcleo de la pegmatita (asociación TS). También es común que la trifilita aparezca intercrecida junto con graffonita,  $(\text{Ca}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+})_3(\text{PO}_4)_2$ , generalmente en los nódulos más externos (asociación GTS). En ambos casos, la trifilita suele albergar finas lamelas de sarcópsido. Además, no es raro que la trifilita se encuentre pseudomorfizada por ferrisicklerita,  $\text{Li}_{1-x}(\text{Fe}^{3+}_x, \text{Mn}^{2+}_{1-x})\text{PO}_4$ . Esta fase se supone que se origina por el reemplazamiento topotáctico de aquella con lixiviación de parte del Li, paralelamente a una oxidación del Fe a

**palabras clave:** fosfatos Fe-Mn, elementos traza, pegmatitas, Palermo nº 1

**key words:** Fe-Mn phosphates, trace elements, pegmatites, Palermo n#1

fin de mantener el equilibrio de cargas. En lo sucesivo, consideraremos a ambas fases por igual. Estos fosfatos dan lugar a distintos intercrecimientos: (1) graffonita conteniendo gruesas lamelas de trifilita/ferrisicklerita (Fig. 1a). La mayoría de las lamelas son tabulares y forman un único grupo con una orientación óptica uniforme, albergado por graffonita monocristalina, lo que da lugar a un intercrecimiento de láminas paralelas; (2) graffonita y trifilita/ferrisicklerita muestran una textura granular, donde las lamelas de trifilita no son tan regulares, y la orientación cristalográfica única se pierde (Fig. 1b); (3) en ambos casos, las lamelas de trifilita pueden, a su vez, contener lamelas de sarcópsido (Fig. 1c).

Todos los fosfatos analizados pertenecen al miembro final rico en Fe. En la asociación GTS, los valores de Fe/(Fe+Mn) están en el rango 0,57-0,73 para la graffonita y 0,74-0,89 para la trifilita/ferrisicklerita. En la asociación TS estos valores son inferiores por lo general, dentro del rango: 0,77-0,80 (Roda-Robles et al. In press). En cuanto al contenido en elementos traza, hay que señalar la notable diferencia existente, por un lado, entre la trifilita/ferrisicklerita perteneciente a las dos asociaciones (GTS y TS) y, por otro, entre las dos fases primarias estudiadas, es decir, entre trifilita y graffonita. En cuanto a la trifilita/ferrisicklerita, estas fases son, en general, pobres en elementos traza. Sin embargo, la trifilita/ferrisicklerita que coexiste con graffonita en la asociación GTS es notablemente más rica en algunos elementos que la trifilita/ferrisicklerita de la asociación TS. Así, el contenido en Zn varía entre 800-961 ppm y 628-750 ppm para la trifilita/ferrisicklerita de las asociaciones GTS y TS, respectivamente. Los contenidos en Sc, Sr, Y y U son prácticamente nulos (0 ppm) para la trifilita/ferrisicklerita de la asociación TS, y apreciables: 8-10 ppm, 37-40 ppm, 7-17 ppm, y 19-21 ppm, respectivamente, para la trifilita/ferrisicklerita que coexiste con graffonita. En cuanto a la graffonita, cabe destacar el contenido relativamente alto en tierras raras, sobre todo si tenemos en cuenta que las pegmatitas graníticas suelen estar extremadamente empobrecidas en estos elementos. Para este fosfato, los valores de  $\Sigma$ LREE son 164-208 ppm, mientras que  $\Sigma$ HREE varía entre 78 y 277 ppm. Otro elemento que aparece enriquecido en la graffonita, al igual que en la trifilita/ferrisicklerita, es el Zn, con valores de 2078-2434 ppm. En menor proporción se encuentran el Y (156-510

ppm), Pb (6-8 ppm), Sc (4-5 ppm), Sr (2-6 ppm) y U (0-8 ppm).

#### DISCUSIÓN

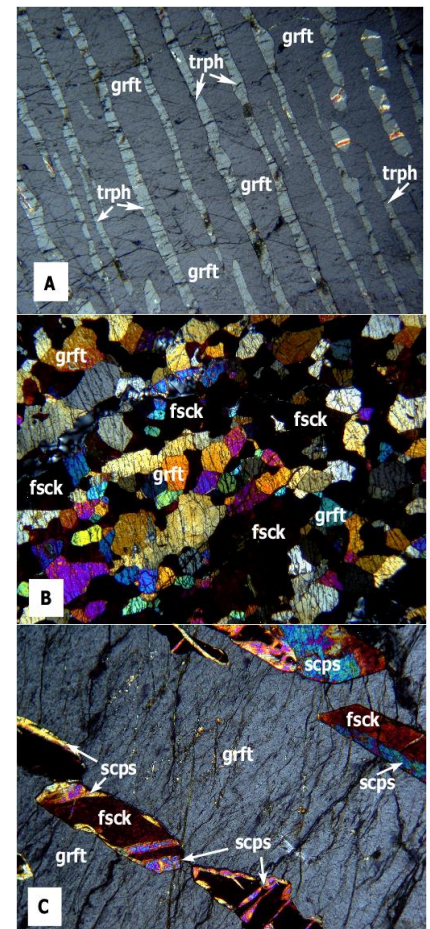
La composición química de los fosfatos, al igual que la de algunos silicatos (ej. micas, Kfs, turmalina), ha sido utilizada frecuentemente para establecer el grado de evolución de las pegmatitas a las que se asocian. Generalmente se considera que un descenso en la proporción Fe/(Fe+Mn) en los fosfatos corresponde a un aumento del grado de evolución de la pegmatita (Keller et al. 1994; Roda-Robles et al. 2010). La caracterización química de estas fases, incluyendo el contenido en elementos traza, podría ayudar a un mayor conocimiento de los procesos que contribuyen a la evolución pegmatítica.

Tanto la zonación interna que presenta la pegmatita Palermo nº 1, como las diferentes texturas que se observan, sugieren que este cuerpo cristalizó desde los bordes hacia la zona de núcleo (Nizamoff & Whitmore, 2012). Por ello, teniendo en cuenta la localización relativa de las dos asociaciones de fosfatos (más exterior para GTS que para TS), y que la razón Fe/(Fe+Mn) es, en general, mayor para GTS que para TS, podemos deducir que la asociación GTS cristalizó antes, a mayor temperatura que TS. La variación en el contenido de elementos traza observada entre la trifilita/ferrisicklerita de ambas asociaciones es notable para algunos elementos (Sc, Sr, Y y U), con un contenido claramente más elevado en la asociación de mayor temperatura. Este hecho sugiere que durante la cristalización del magma pegmatítico, estos elementos fueron introducidos en la estructura de la trifilita durante la cristalización de los primeros nódulos de fosfatos, de manera que durante la posterior cristalización de la asociación TS, estos elementos ya no se encontraban disponibles. Por otra parte, la notable diferencia en la distribución de elementos traza, principalmente REE, entre graffonita y trifilita/ferrisicklerita coexistiendo en los intercrecimientos lamelares de GTS, podría estar controlada por factores cristalocímicos, con las REE reemplazando al Ca en la estructura de la graffonita.

#### AGRADECIMIENTOS

A Robert Withmore por las facilidades para el acceso a la mina Palermo nº 1 y la información proporcionada sobre la pegmatita. Trabajo llevado a cabo con

subvención de los proyectos CGL2008-01130/BTE (MEC), GIU09/61 (UPV/EHU) y CGL2012-31356.



**fig 1.** Microfotografías de intercrecimientos de fosfatos de Fe-Mn asociados a la pegmatita Palermo nº 1. Para descripción, ver texto. Abreviaturas: trph: trifilita; grft: graffonita; fsck: ferrisicklerita; scps: sarcópsido. Todas las fotografías tomadas con nicoles paralelos. Escala A y B: 1,7 x 2,6 mm; C: 0,4 x 0,6 mm.

#### REFERENCIAS

- Černý, P. & Ercit, T. S. et al. (2005): *Canadian Mineralogist*, vol. 43, pp 2005-2026
- Keller et al. (1994) *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 118, 239-248
- Nizamoff & Whitmore (2012) *Guidebook to field trips, 104<sup>th</sup> annual New England Intercollegiate Geological Conference, Newbury, New Hampshire*, 165-182
- Paton et al. (2011) *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26, 2508-2518
- Roda-Robles et al. (2010): *Mineralogy and Petrology* 100, 23-34
- Roda-Robles et al. (2013): *PEG2013 Abstracts volume*.
- Woodhead et al. (2007) *Journal of Geostandards and Geoanalytical Research*, 31, p. 331-343