

# Detección de indio a partir de espectrometría Raman en esfaleritas del depósito epitermal polimetálico Pingüino, Macizo del Deseado, Patagonia

Sebastián M. JOVIC<sup>1,2</sup>, Luciano LÓPEZ<sup>1,2</sup>, Remigio RUIZ<sup>2,3</sup> y Diego GUIDO<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Recursos Minerales, Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, BA, Argentina.

<sup>2</sup>Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Argentina.

<sup>3</sup>YPF Tecnología, Berisso, BA, Argentina.

Email: sjovic@inremi.unlp.edu.ar

Editor: Mónica López de Luchi

## RESUMEN

El indio (In), considerado como un metal crítico, está presente en diferentes minerales, pero la esfalerita es la principal fuente y el mineral portador más importante de este metal. En la Patagonia argentina, el depósito Pingüino presenta un sistema de vetas polimetálicas con importantes anomalías de In relacionadas al sulfuro de Zn. Estas vetas contienen pulsos con sulfuros masivos donde se depositaron tres generaciones de esfalerita. El pulso más importante, debido al volumen de esfalerita y el contenido de indio, es la esfalerita del segundo pulso (Sph II), con hasta 2,56% en peso de In, alta concentración de Fe y moderada concentración de Cu y Cd. La introducción de In y Cd en la red del sulfuro de Zn produce modificaciones identificables en los espectros de Raman, a partir del pico de 325-335 cm<sup>-1</sup>, asignado a los enlaces In-S. La espectroscopía Raman representa una técnica alternativa y novedosa en la caracterización de minerales permitiendo determinar rápidamente la presencia de cationes sustitutos como el In y otros elementos en su estructura cristalina.

**Palabras clave:** *Indio, esfalerita, Raman, Pingüino, Patagonia.*

## ABSTRACT

*Indium detection by Raman spectrometry in sphalerites from Pingüino polymetallic epithermal deposit, Macizo del Deseado, Patagonia.* Indium (In), considered as a critical metal, is present in different minerals but the sphalerite is the main source and the most important mineral carrier of this metal. The Pingüino deposit, located in the Argentinian Patagonia, is a polymetallic massive sulphide vein system containing In-bearing sphalerite. Three generation of sphalerite were deposited at different mineralization stages. The most important stage due to the volume of sphalerite and the In content is the second stage, Sphalerite II, with up to 2.56 wt% in In and moderate concentration of copper, iron and cadmium. The introduction of indium and cadmium modifies the sphalerite lattice which can be observed in the Raman spectra as a 325-335 cm<sup>-1</sup> peak that can be assigned to the In-S bonds. Raman spectroscopy represents an alternative and novel technique in the determination of substitute cations such as indium and other elements in the crystalline structure. defined as a flat roof-lava rise that was generated by a local inflation process. It is proposed that this cave was formed through the emptying of a cavity with still liquid lava, during an advanced stage of solidification of the inflated structure.

**Keywords:** *Indium, Sphalerite, Raman, Pingüino, Patagonia.*

## INTRODUCCIÓN

La provincia auroargentífera del Deseado (Schalamuk *et al.* 1999), se ubica en la provincia de Santa Cruz, importante productor de Au-Ag de la Argentina, con 7 minas en operación, un proyecto en eta-

pa de construcción avanzada y una mina recientemente cerrada (Fig. 1a). Esta provincia metalogenética está caracterizada por la presencia de depósitos epitermales de baja e intermedia sulfuración de edad jurásica media a tardía (Schalamuk *et al.*

1999). Pingüino representa un depósito atípico para la mencionada provincia porque combina mineralizaciones epitermales de sulfuración intermedia con la presencia de una mineralización polimetálica más antigua, de edad jurásica temprana,

donde se determinaron importantes anomalías de indio (>1000 ppm In), lo que ha llevado a Jovic *et al.* (2011a) a clasificar a esta mineralización polimetálica del proyecto Pingüino como un depósito polimetálico rico en In, similar a los importantes depósitos de Bolivia, Japón y Alemania (Schwarz-Schampera y Herzig 2002). Está caracterizado por una compleja mineralogía con anomalías geoquímicas de Zn, Ag, Pb, Au, Cu, Sn, W, Bi e In. Presenta tres pulsos de precipitación mineral, y los mayores valores de In se asocian al segundo pulso mineralizante formado principalmente por esfalerita.

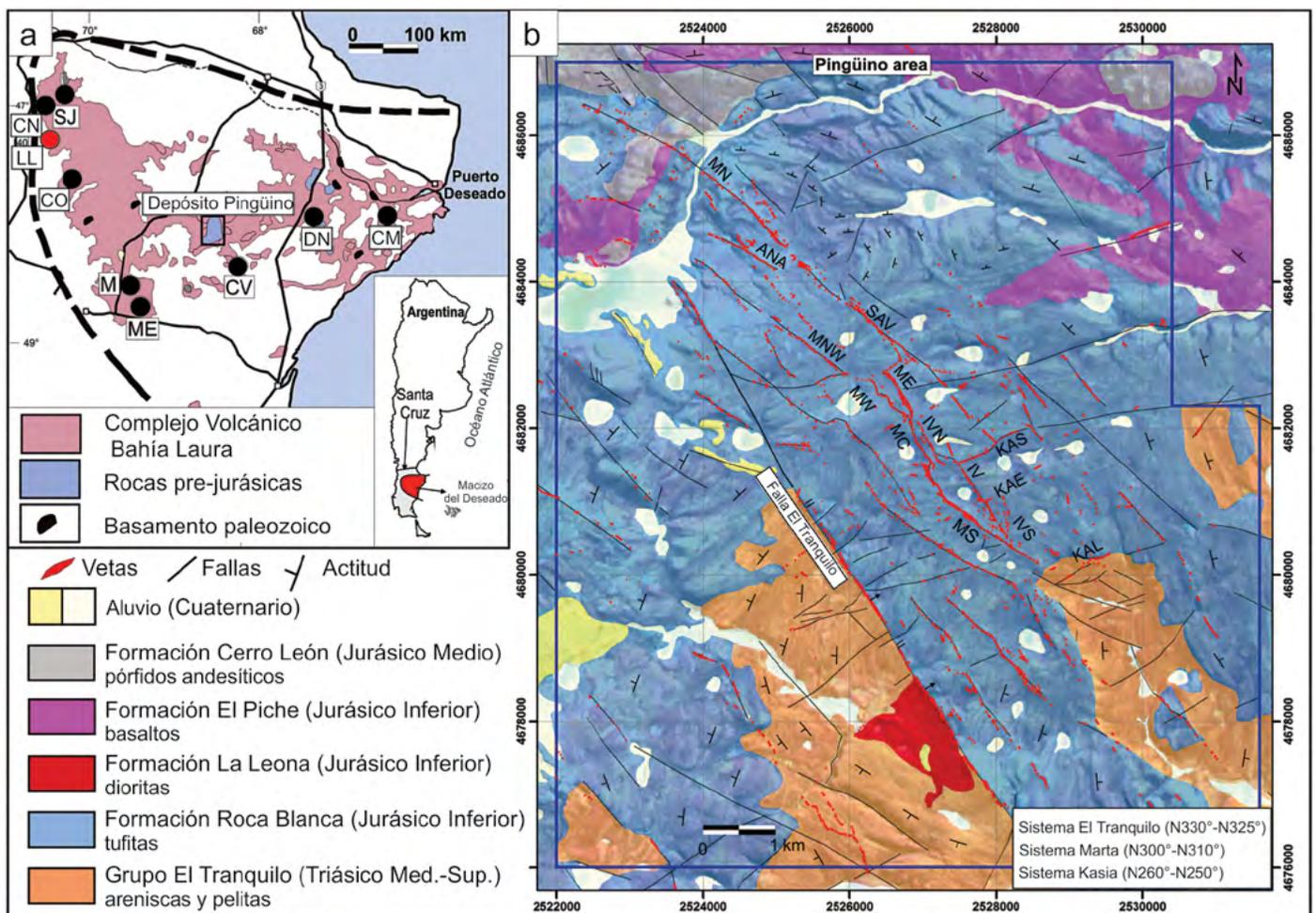
El objetivo de esta contribución es mostrar la determinación de cationes sustitutos como el In y otros elementos en la estructura atómica de la esfalerita a partir de espectrometría Raman, la cual repre-

senta una técnica alternativa novedosa no-destructiva con rápida adquisición de datos que puede ser utilizada previamente a estudios más complejos y costosos como microscopía electrónica (SEM) y microsonda (EMPA).

## INDIO EN ESFALERITAS

La esfalerita ( $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ ) es un mineral que puede incorporar dentro de su estructura cristalina contenidos elevados de elementos traza, en algunos casos con concentraciones que pueden ser económicamente relevantes (Cook *et al.* 2009). Entre estos elementos, los económicamente más significativos son el Ga, Ge e In, debido al uso de estos metales en productos asociados a nuevas tecnologías (Frenzel *et al.* 2016).

El indio tiene una concentración promedio en la corteza continental superior de 0,05 mg/kg, similar a la plata (Ladenberger *et al.* 2015), sin embargo, los minerales de In son muy raros, siendo la esfalerita su principal portador y del cual es recuperado. Las concentraciones económicas de este metal en la estructura de la esfalerita tienen en general valores promedio entre decenas a cientos ppm (Cook *et al.* 2011) con algunas excepciones como 8,86% en peso en Toyoha, Japón; 6,9% en peso en Mount Pleasant, Canadá; 2,0% en peso en San Vicente, Bolivia y 3,4% en peso en Sarvllaxviken, Finlandia, entre otros (Murakami y Ishihara 2013, Valkama *et al.* 2016). La recuperación del In es casi enteramente como subproducto del procesamiento de menas de Zn, pero solo el 25% del In contenido en las menas es refinado,



**Figura 1.** a) Mapa geológico simplificado del Macizo del Deseado mostrando la ubicación del depósito Pingüino y minas activas en círculos negros y noactivas en círculos rojos (CV: Cerro Vanguardia, ME: Manantial Espejo, SJ: San José, CN: Cerro Negro, M: Mina Martha, CO: Cap Oeste, DN: Don Nicolás, CM: Cerro Moro, y LL: Lomada de Leiva); b) Mapa geológico y de mineralizaciones del depósito Pingüino. Vetas: MN Marta Norte, ANA Ana, SAV Savary, MNW Marta Noroeste, ME Marta Este, MW Marta Oeste, MC Marta Centro, IVN Ivonne Norte, IV Ivonne, KAS Kasia, MS Marta Sur, IVS Ivonne Sur, KAL Kalia.

debido a que los concentrados son tratados en refinerías que no tienen la capacidad de extraer indio. La producción anual de In es de aproximadamente 700 toneladas y presenta un lento pero continuo crecimiento en los últimos años. Debido al aumento de la demanda, su importancia económica y el posible riesgo en su suministro, el In fue incluido en la lista de metales críticos (IAGOD 2013; EU Commission 2014). Los usos de este metal crecieron exponencialmente desde los años setenta y actualmente se utiliza como semiconductores, células fotovoltaicas y pantallas de cristal líquido (LCDs).

Los procesos metalogénicos que permiten la concentración de In en la naturaleza son complejos y los mecanismos de transporte y precipitación son objeto de estudios actuales (Schwarz-Schampera y Herzig 2002). Si bien este elemento se encuentra en una amplia gama de depósitos minerales, las concentraciones más altas conocidas se reconocieron en depósitos de sulfuros masivos (Schwarz-Schampera y Herzig 2002) y vetas polimetálicas ricas en Sn y Zn (Murakami y Ishihara 2013).

En esfaleritas ricas en Fe (mayor a 3% en peso; Murakami y Ishihara 2013), se reconoce una correlación positiva entre el In, el Fe y el Cd, y una correlación negativa entre estos elementos y el Zn, por lo tanto se ha propuesto una sustitución acoplada en esfaleritas ricas en Fe:  $(2Zn^{2+}) \leftrightarrow (Fe^{2+}, Cd^{2+})$  y  $(2Zn^{2+}) \leftrightarrow (Cu^+, In^{3+})$  (Cook *et al.*, 2009, 2011; Murakami y Ishihara 2013).

Los primeros estudios de fluidos (inclusiones fluidas, microsonda y ablación laser) en esfaleritas con altos contenidos de elementos trazas, sugieren que el Co y el In precipitan en menas hipo a mesotermales mientras que las esfaleritas ricas en Ga y Ge están relacionadas con fluidos de temperaturas más bajas (Cook *et al.* 2009).

Es destacable que, a pesar de la creciente importancia económica del In, los estudios respecto a los controles geológicos y las condiciones de fluidos que permiten su concentración en la esfalerita son todavía incipientes.

## DEPÓSITO PINGÜINO

El depósito Pingüino está localizado en

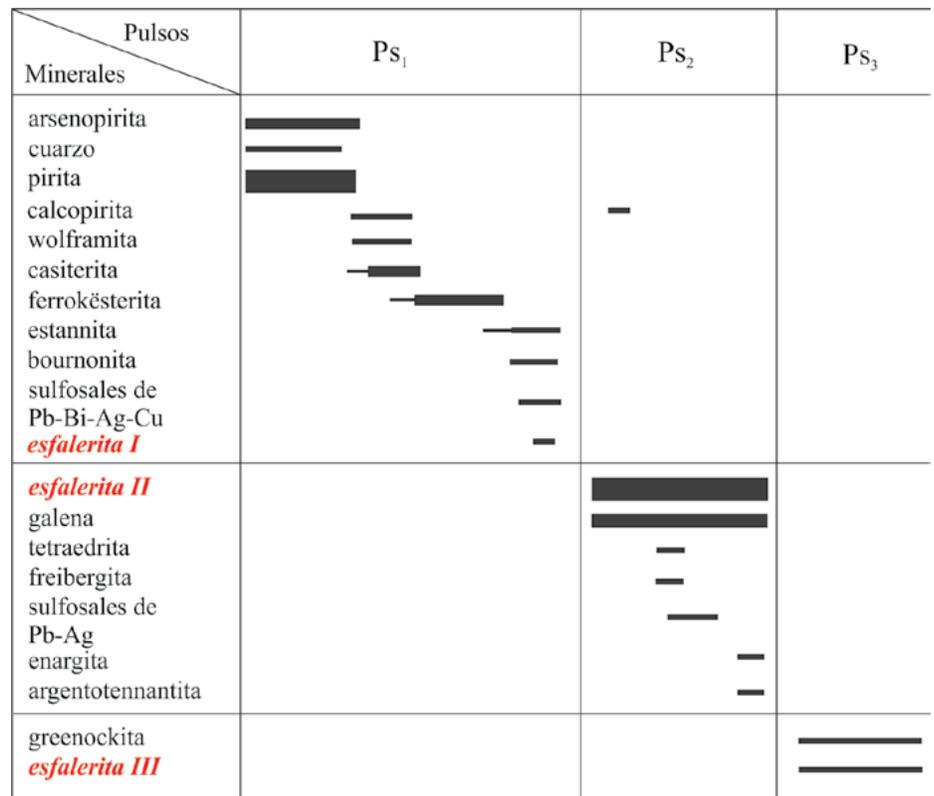
el sector central del Macizo del Deseado (Fig.1a). El área está caracterizada por la presencia de rocas y unidades geológicas con escasa representación en el Macizo del Deseado, y representa una “ventana geológica” que permite el estudio del intervalo Triásico Superior - Jurásico Inferior. La secuencia estratigráfica (Fig. 1b) de este sector se inicia con las sedimentitas continentales, areniscas a conglomerados con intercalaciones de pelitas, del Grupo El Tranquilo, del Triásico Medio a Superior (Jalfin y Herbst 1995). Por encima, se presentan las rocas volcanoclásticas de la Formación Roca Blanca, del Jurásico Inferior. Esta es la litología más desarrollada en el área y está compuesta por tufitas, areniscas y sabulitas ricas en componentes volcánicos. Intruyendo a las sedimentitas y tufitas continentales, se disponen rocas básicas a intermedias del Jurásico inferior, que se presentan como filones capa y diques dioríticos correspondientes a la Formación La Leona (Jovic 2010). Intercaladas en las tufitas se reconocieron lavas basálticas de edad jurásica inferior definidas como Formación El Piche (Jovic

2010). Finalmente, la secuencia es intruída por pórfidos andesíticos de morfologías subcirculares de la Formación Cerro León (Panza 1995).

## Mineralización

La mineralización de Pingüino está caracterizada por un sistema de más de 70 vetas que combina vetas epitermales de sulfuración intermedia de edad jurásica media con vetas polimetálicas más antiguas, de edad jurásica inferior, caracterizada por una compleja mineralogía de sulfuros con indio. Ambos tipos de vetas se alojan en fallas y diaclasas de rumbos NO, NNO y ENE de una estructura anti-forme definida como un domamiento por intrusión (Peñalva *et al.* 2008). Las vetas polimetálicas se alojan principalmente en las fracturas de rumbo ENE, las epitermales de sulfuración intermedia en el rumbo NO, y finalmente en las estructuras NNO se encuentran ambos eventos de mineralización superpuestos.

La mineralización polimetálica se presenta en más de 20 vetas con texturas masivas, bandeadas y brechas de sulfuros de hasta



**Figura 2.** Diagrama paragenético de los estadios de precipitación de minerales en las vetas polimetálicas del depósito Pingüino. En las vetas de sulfuros se ha determinado tres pulsos mineralizantes sucesivos, PS<sub>1</sub>, PS<sub>2</sub> y PS<sub>3</sub>. Se indica la mineralogía de cada uno y la abundancia relativa se indica con el espesor de las líneas. Modificado de Jovic *et al.* (2011b).

13 metros de espesor. Estas menas están caracterizadas por una compleja mineralogía y presentan anomalías geoquímicas de Zn, Ag, Pb, Au, Cu, Sn, W, Bi e In, en este último han sido registrados valores de hasta 1184 ppm (Jovic *et al.* 2011a). En las vetas polimetálicas fueron definidos tres pulsos de precipitación mineral (Fig. 2; Jovic *et al.* 2011a, b). El primer pulso (Ps<sub>1</sub>) presenta valores anómalos en Au, Cu, In, Sn, W y Bi, y está caracterizado por una paragénesis compleja compuesta por piritita, arsenopiritita, calcopiritita, wolframita, ferrokösterita [Cu<sub>2</sub>(Fe,Zn)SnS<sub>4</sub>], casiterita, y estanita (Cu<sub>2</sub>FeSnS<sub>4</sub>), con un estadio final representado por bournonita (PbCuSbS<sub>3</sub>), sulfuros y sulfosales de Pb, Bi y Ag, acompañados de galena. El segundo pulso mineralizante (Ps<sub>2</sub>) está caracterizado por una paragénesis de Zn, Pb, Ag, In, Cd y Sb. Este pulso brecha al anterior, reemplazando a los sulfuros del Ps<sub>1</sub> con esfalerita y galena bandeada, tetraedrita, freibergita, argentotennantita y sulfosales de Pb-Ag. Un tercer pulso mineralizante (Ps<sub>3</sub>) fue reconocido, solo a escala microscópica, caracterizado por un intercrecimiento de bandas botroidales de esfalerita y greenockita (CdS), con cristales idiomórficos del sulfuro de Cd (Jovic *et al.* 2011b).

### Química mineral

El cuadro 1 muestra la composición y contenidos de In en las esfaleritas de los

distintos pulsos. La esfalerita del pulso 1 (esfalerita I) presenta valores altos de Fe (7,06 % en peso promedio) y anomalías de Cd (0,43% en peso promedio) y Mn (0,35% en peso promedio), mientras que las anomalías de In varían entre 0,36 y 0,11% en peso con un promedio de 0,22% en peso. La esfalerita del pulso 2 (esfalerita II) muestra altos valores de Fe (8,29 % en peso promedio), Cd (0,50% en peso promedio), Mn (0,56% en peso promedio) y Cu (1,11% en peso promedio). Los contenidos de In varían entre 0,01 y 2,56% en peso con un promedio de 0,47% en peso. Existen correlaciones negativas entre el Zn+Fe versus In ( $r = -0,87$ ) y entre el Cu versus Zn+Fe ( $r = -0,98$ ; Fig. 3a y b), mientras que el In se correlaciona positivamente con el Cu ( $r = 0,82$ ; Fig. 3c) y Cd ( $r = 0,60$ ; Fig. 3d), lo que refleja una sustitución estructural entre Zn+Fe, por In, Cu y Cd en la esfalerita según la sustitución  $(2Zn^{2+}) \leftrightarrow (Fe^{2+}, Cd^{2+})$  y  $(2Zn^{2+}) \leftrightarrow (Cu^+, In^{3+})$  (Cook *et al.* 2009, 2011, Murakami y Ishihara 2013). Mediante microsonda electrónica se obtuvo un mapeo cuantitativo en un cristal de esfalerita II (Fig. 4a y b). La esfalerita registra una zonación incipiente (Fig. 4c); particularmente la distribución espacial del In marca una clara zonación concentrándose en bandas paralelas. Las mayores concentraciones se asocian a las bandas claras de la microfotografía (Fig. 4d). El Zn y Fe presentan una distribución homogénea pero con menores concentra-

**CUADRO 1.** Valores promedios de análisis de microsonda de esfaleritas con indio en minerales de los tres estadios.

	esf. 1	esf. 2	esf. 3
n	14	10	12
S	33.02	33.05	31.8
Mn	0.35	0.56	0.01
Fe	7.06	8.29	0.49
Zn	57.62	56.08	63.54
Cd	0.43	0.5	0.52
In	0.22	0.47	0.06
Sn	-	0.52	-
Cu	-	1.11	-
<b>Total</b>	<b>98.7</b>	<b>100.58</b>	<b>96.42</b>
In Min.	0.11	0.01	0.01
In Max.	0.36	2.56	0.09

n = número de muestras. Los contenidos están expresados en % en peso. esf 1 = esfalerita I, esf 2 = esfalerita II y esf 3 = esfalerita III

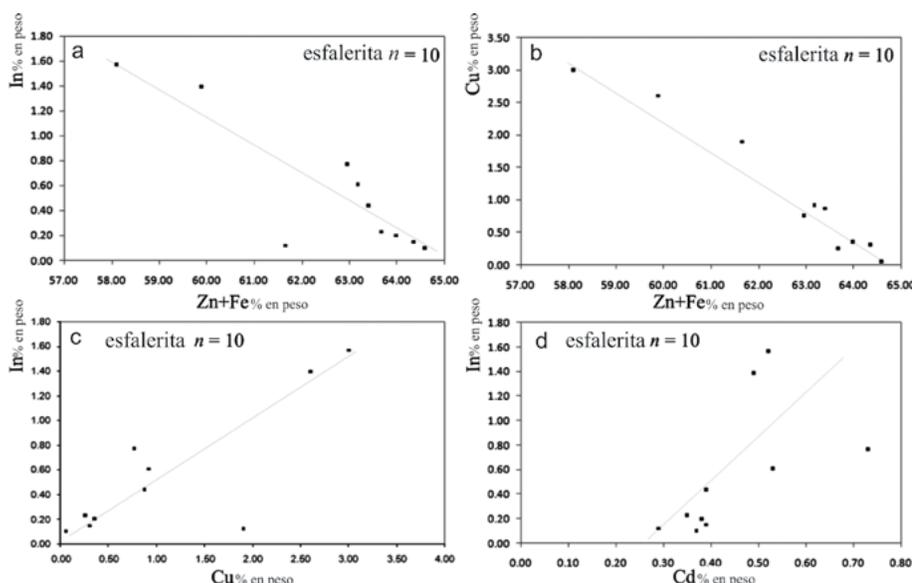
ciones en las bandas ricas en In (Fig. 4e). El Cd se concentra homogéneamente en todo el cristal. El Sn también presenta una distribución homogénea pero con una leve mayor concentración en las bandas ricas en In.

La esfalerita del tercer pulso (esfalerita III) presenta menores valores de Fe (0,49% en peso en promedio) y mayores de Zn (63,54% en peso promedio) en comparación con la esfalerita del estadio II, mientras que el Cd se presenta en iguales proporciones. El In está presente como traza con valores que varían entre 0,01 y 0,09% en peso.

## ESPECTROSCOPIA RAMAN

### Metodología

Los espectros Raman fueron obtenidos en el Laboratorio de Microscopía y Espectrometría Raman de YPF Tecnología (Y-TEC), con un equipo espectrómetro JASCO NRS-4100, equipado con un láser (Nd:YAG) de 532 nm, con una potencia de 20 mW, verticalmente polarizado y con un set de filtros holográficos, acoplados a un sistema de microscopía Olympus que

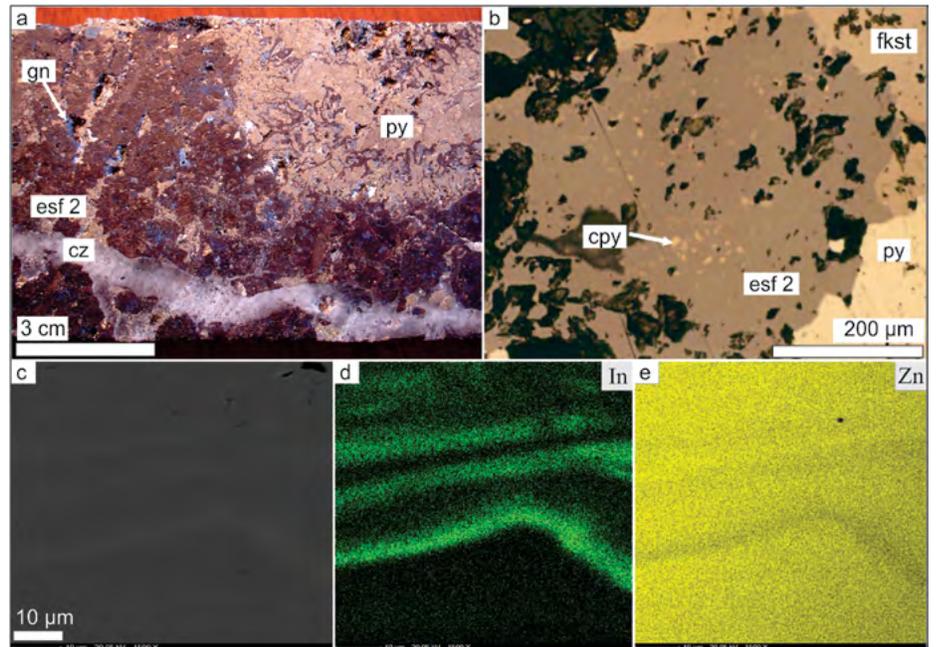


**Figura 3.** Diagramas binarios de Zn+Fe-In, Zn+Fe-Cu, In-Cd, In-Cu de análisis de microsonda en esfalerita del estadio del pulso 2 (Ps<sub>2</sub>). n=10 (Modificado de Jovic 2010).

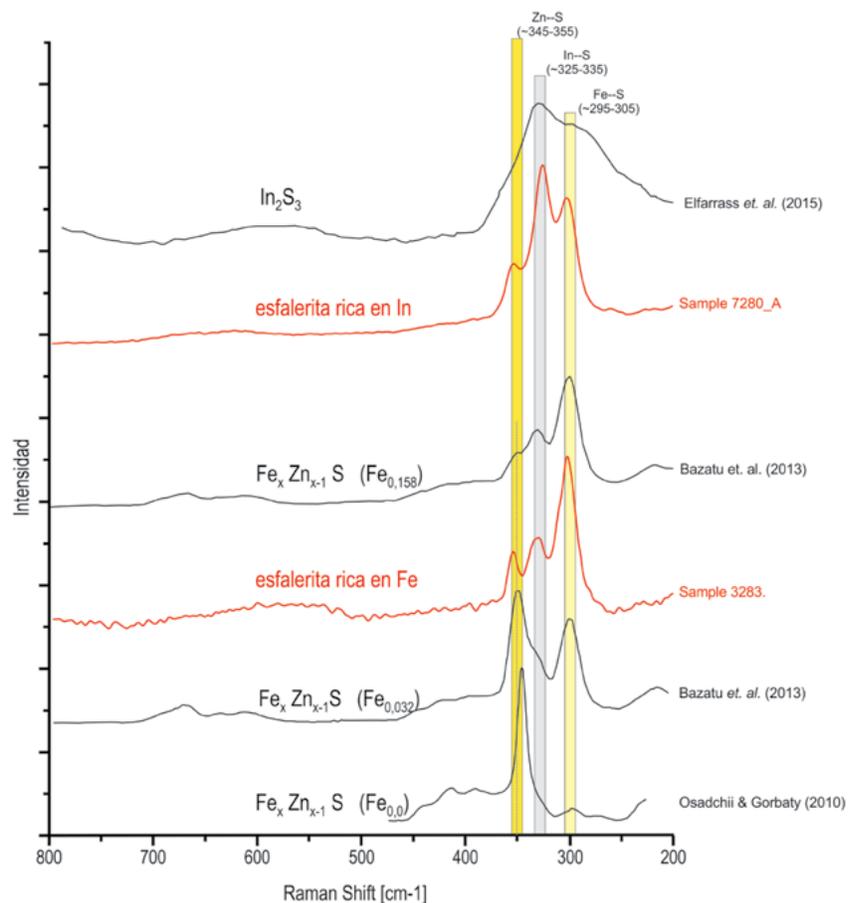
enfoca el láser sobre la muestra utilizando un objetivo de IR-50x (N.A.: 0.65) y colectando la señal Raman de manera retrodispersada. El tamaño del área analizada por el láser es de aproximadamente  $1\mu\text{m}$ , con un rango de medición de  $50\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ , un tiempo de adquisición de 5 segundos y un set de 5-10 acumulaciones para lograr un espectro satisfactorio, optimizando la relación de señal-ruido (S/N). Se utilizó el estándar silíceo para la calibración del equipo.

## Resultados y discusiones

La esfalerita es un mineral que permite procesos de sustitución catiónica del Zn, en coordinación tetraédrica, por otros cationes como Fe, Cd, In, Mn, Cu, Co, y Ge, siendo el Fe el elemento que más contribuye para formar soluciones sólidas de  $(\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x})\text{S}$  (Buzatu *et al.* 2013). En los últimos años, se han realizado numerosos estudios de espectroscopía Raman sobre esfaleritas sintéticas y naturales (Hope *et al.* 2001, Kharbush 2007, Osadchii y Gorbaty 2010, Buzatu *et al.* 2013). Estos trabajos identificaron un espectro de primer orden, que posee dos modos fundamentales: el modo óptico longitudinal (LO) a  $\sim 350\text{ cm}^{-1}$  y el modo óptico transversal (TO) a  $\sim 272\text{ cm}^{-1}$ . Los modos acústicos, tanto en su forma longitudinal como transversal, aparecen a bajas longitudes de onda (LA a  $\sim 216\text{ cm}^{-1}$  y TA a  $\sim 177\text{ cm}^{-1}$  respectivamente). En términos de enlace atómico, el modo LO ( $\sim 350\text{ cm}^{-1}$ ) es asignado a las vibraciones Zn-S, mientras que los picos a  $\sim 300$  y  $\sim 330\text{ cm}^{-1}$  se asignan a los modos de vibración Fe-S. En esfaleritas con mayores contenidos de Fe, se reconoce la respuesta de dos picos en  $\sim 295$  y  $\sim 330\text{ cm}^{-1}$ . Osadchii y Gorbaty (2010) reconocen que la intensidad del pico  $\sim 295$  muestra un claro aumento con la mayor concentración de Fe, mientras que la banda de LO  $\sim 350\text{ cm}^{-1}$  disminuye, siendo el pico de  $\sim 330\text{ cm}^{-1}$  poco sensible a las variaciones de Fe. Para los análisis de esfaleritas del depósito Pingüino fueron seleccionadas 2 muestras, una muestra representativa de esfalerita rica en Fe y otra muestra de esfaleritas con valores de In mayores a 1000 ppm. Sobre estas muestras fueron efectuadas múltiples mediciones con el equipo Raman que permitieron reconocer y defi-



**Figura 4.** a-b) Testigo de perforación de la mineralización polimetálica y pulido calcográfico correspondientes a la veta Marta Centro del proyecto Pingüino (esf: esfalerita, gn: galena, cz: cuarzo, cpy: calcopirita, fkst: ferrokennethite); c) Imagen de electrones retrodispersados de esfalerita rica en hierro con bandeamiento; d) mapa de distribución de In; e) mapa de distribución de Zn. Modificado de Jovic *et al.* (2011b).



**Figura 5.** Espectros Raman en esfaleritas, con los picos característicos de la presencia de Zn, Fe e In. Las bandas verticales definen los picos principales de los enlaces Fe-S, Zn-S e In-S. En rojo se destacan los espectros obtenidos en este trabajo.

nir la presencia de los cationes Fe, Zn e In. Las esfaleritas ricas en Fe (Fig. 5; muestra 3283) presentan picos similares a los reportados en la literatura, se registra una disminución en el pico  $\sim 350\text{ cm}^{-1}$  mientras que es posible identificar un aumento el pico correspondiente a  $\sim 295$ , y en menor medida el de  $\sim 330\text{ cm}^{-1}$ . Por otra parte, en las esfaleritas ricas en In (Fig. 5 - muestra 7280-A) es posible reconocer una disminución en el pico de Zn-S, sin embargo, no se registra el pico  $\sim 295$  correspondiente al enlace Fe-S, mientras que la banda  $\sim 330\text{ cm}^{-1}$  muestra una notable intensificación. La incorporación del In en la estructura de las esfaleritas es susceptible de ser identificada bajo espectroscopía Raman. Elfarrass *et al.* (2015) estudiaron el efecto de diferentes relaciones S/In sobre las propiedades de las películas de  $\text{In}_2\text{S}_3$  puras e identificaron dos picos correspondientes a las posiciones de los enlaces In-S en  $\sim 302$  y  $\sim 329\text{ cm}^{-1}$ . Considerando las variaciones identificadas entre los picos Zn-S ( $\sim 350$ ) y Fe-S ( $\sim 295$ ), es posible reconocer su relación inversa, no obstante el pico  $\sim 330\text{ cm}^{-1}$  no posee un comportamiento asignable a las variaciones de Fe, lo cual sumado a la posición que los enlaces In-S ( $\sim 329$ ) poseen en los espectros Raman en las películas de  $\text{In}_2\text{S}_3$ , nos permite sugerir que este pico en las esfaleritas corresponde a los enlaces In-S y no Fe-S (Fig. 6). Los análisis de Raman indican en las muestras de esfalerita ricas en Fe picos similares a los informados en la literatura, mostrando la tendencia natural a disminuir el pico de  $\sim 350\text{ cm}^{-1}$ , mientras se incrementan los picos de  $\sim 295\text{ cm}^{-1}$ , con variaciones menores en la banda  $\sim 330\text{ cm}^{-1}$ . La introducción de los cationes de In en la red estructural atómica de la esfalerita produce alteraciones que pueden ser identificadas en espectros Raman al intensificar las bandas  $\sim 325\text{-}335\text{ cm}^{-1}$ , asociándose estos picos a los enlaces In-S.

## CONCLUSIONES

La espectrometría Raman que se aplicó sobre muestras de esfalerita del depósito Pingüino con concentraciones de In previamente determinadas por microscopía electrónica y microsonda, permitió determinar los picos correspondientes al indio.

El estudio de las variaciones en la composición química por espectroscopía Raman en la caracterización mineral de la esfalerita representa una técnica alternativa y novedosa, al ser una metodología no-destructiva con rápida adquisición de datos que permiten determinar la presencia de cationes sustitutos como el In y otros elementos en su estructura cristalina y puede ser utilizada previamente a estudios más complejos y costosos como microscopía electrónica y microsonda.

## AGRADECIMIENTOS

Los editores desean agradecer la labor de revisión de Pablo Leal y un revisor anónimo.

## REFERENCIAS

- Bodnar, R.J. y Vityk, M.O. 1994. Interpretation of microthermometric data for  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{NaCl}$  fluid inclusions. En: De Vivo, B., Frezzotti, M.L. (eds), Fluid inclusions in minerals, methods and applications. Virginia Tech, 117-130, Blacksburg.
- Buzatu, A., Buzgara, N., Damiana, G., Vasilechec, V. y Ionut, A. 2013. The determination of the Fe content in natural sphalerites by means of Raman spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy* 68: 220-224.
- Cook, N.J., Ciobanu, C.L., Pring, A., Skinner, W., Shimizu, M., Danyushevsky, L., Saini-Eidukat, B. y Melcher, F. 2009. Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73: 4761-4791.
- Cook, N.J., Ciobanu, C.L., Williams, T. 2011. The mineralogy and mineral chemistry of indium in sulphide deposits and implications for mineral processing. *Hydrometallurgy* 108: 226-228.
- Elfarrass, S., Hartiti, B., Ridah, A. y Thevenin, P. 2015. Effect of different S/In ratio of  $\text{In}_2\text{S}_3$  films prepared by chemical spray pyrolysis method. *Journal of Materials and Environmental Science* 6: 487-490.
- EU Commission 2014. Report on critical raw materials for the EU. Report of the Ad-hoc Working Group on Defining Critical Raw Materials ([http://ec.europa.eu/enterprise/policies/raw-materials/critical/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/enterprise/policies/raw-materials/critical/index_en.htm)).
- Frenzel, M., Hirsch, T., Gutzmer, J. 2016. Gallium, germanium, indium, and other trace and minor elements in sphalerite as a function of deposit type - A meta-analysis. *Ore Geology Review* 76: 52-78.
- Hope, G.A., Woods, R. y Munce, C.G. 2001. Raman microprobe mineral identification. *Minerals Engineering* 14: 1565-1577.
- IAGOD International Association on the Genesis of Ore Deposits. 2013. <http://www.iagod.org>.
- Jalfin, G. y Herbst, R. 1995. La Flora triásica del Grupo El Tranquilo, provincia de Santa Cruz (Patagonia). *Estratigrafía. Ameghiniana* 32: 211-229.
- Jovic, S. 2010. Geología y Metalogénesis de las mineralizaciones polimetálicas del área El Tranquilo (Cerro León), sector central del Macizo del Deseado, Provincia de Santa Cruz. (1ra ed.) Editorial de la Universidad de La Plata (EDULP), 278 p., La Plata.
- Jovic, S., Guido, D., Schalamuk, I., Ríos, F., Tassinari, C., Recio, C. 2011a. Pingüino In-bearing polymetallic vein deposit, Deseado Massif, Argentina: Characteristics of mineralization and ore-forming fluids. *Mineralium Deposita* 46: 257-271.
- Jovic, S.M., Guido, D.M., Melgarejo, J.C., Páez, G.N., Ruiz, R. y Schalamuk, I.B. 2011b. The indium-bearing minerals of the Pingüino polymetallic vein system, Deseado Massif, Patagonia, Argentina. *The Canadian Mineralogist* 49: 931-946.
- Kharbush, S. 2007. A Raman spectroscopic investigation of Fe-rich sphalerite: effect of Fe-substitution. *Physics and Chemistry of Minerals* 34: 551-558.
- Ladenberger, A., Demetriades, A., Reimann, C., Birke, M., Sadeghi, M., Uhlbäck, J. y Andersson M. Jonsson, E. 2015. GEMAS: Indium in agricultural and grazing land soil of Europe - Its source and geochemical distribution patterns. *Journal of Geochemical Exploration* 154: 61-80.
- Murakami, H. y Ishihara, S. 2013. Trace elements of Indium-bearing sphalerite from tin-polymetallic deposits in Bolivia, China and Japan: A femto-second LA-ICPMS study. *Ore Geology Reviews* 53: 223-243.
- Osadchii, E.G. y Gorbaty, Y.E. 2010. Raman spectra and unit cell parameters of sphalerite solid solutions ( $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ ). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74: 568-573.
- Panza, J. 1995. Hoja geológica 4969—II Tres Cerros escala 1: 250.000, Provincia de Santa Cruz. Dirección Nacional del Servicio Geológico Boletín 213, 103p.
- Peñalva, G., Jovic S., Chernicoff C., Guido D. y Schalamuk, I. 2008. Cuerpos intrusivos aso-

- ciados a las mineralizaciones polimetálicas del depósito Cerro León, área del anticlinal El Tranquilo, Santa Cruz: Evidencias Geofísicas. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 63:14-23.
- Ríos, J., Alves, J., Perez, C., Costa, E., Rosiere, C., Fuzikawa, K., Correia Neves, J., Chaves A., Prates, S., de Barrio, R. 2006. Combined investigations of fluid inclusions in opaque ore minerals by NIR/SWIR microscopy and microthermometry and synchrotron radiation X-ray fluorescence. *Applied Geochemistry* 21: 813-819.
- Schalamuk, I., de Barrio, R., Zubia, M., Genini, A. y Echeveste, H. 1999. Provincia Auroar-gentífera del Deseado, Santa Cruz. *Recursos Minerales de la República Argentina. Instituto de Geología y Recursos Minerales SEGEMAR*. 35: 1177-1188.
- Schwarz-Schampera, U. y Herzig, P.M. 2002. Indium. *Geology, mineralogy, and economics*. Springer, 257p., Berlin.
- Valkama, M., Sundblad, K., Nygård, R. y Cook, N. 2016. Mineralogy and geochemistry of indium-bearing polymetallic veins in the Sar-vlaxviken area, Lovisa, Finland. *Ore Geology Reviews* 75: 206-219.

Recibido: 15 de febrero, 2018

Aceptado: 2 de mayo, 2019