



APLICACIÓN DE LA ESPECTROSCOPIA RAMAN PARA LA CARACTERIZACIÓN DE ESFALERITAS RICAS EN INDIRIO DEL PROYECTO PINGÜINO, SANTA CRUZ, ARGENTINA

Remigio RUIZ^{1*}, Luciano LÓPEZ², Sebastián M. JOVIC², Diego M. GUIDO², Gerardo N. PÁEZ², Conrado PERMUY VIDAL²

¹ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.
YPF Tecnología (Y-TEC). Av. del Petróleo Argentino s/n, Berisso, Bs. As., Argentina.
* remigio.ruiz@ypftecnologia.com

² Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas. Instituto de Recursos Minerales.
Facultad de Ciencias Naturales y Museo. Universidad Nacional de La Plata,
Paseo del Bosque s/n, B1900FWA, La Plata, Argentina.

RESUMEN

La esfalerita es la principal fuente de indio a nivel mundial, un metal que su demanda está en un lento pero continuo aumento debido a sus usos en productos de tecnología avanzada. El proyecto Pingüino posee una mineralización vetiforme polimetálica, en donde las concentraciones de indio en esfaleritas alcanzan valores de hasta 1.184 ppm. Numerosas investigaciones definieron mediante estudios de espectroscopía Raman las sustituciones catiónicas entre el Fe y el Zn en esfaleritas. Este trabajo se focalizó en la respuesta del espectro en esfaleritas ricas en indio, identificando el espectro Raman de la sustituciones Fe-Zn-In, reconociendo la presencia de los cationes de indio en la red estructural atómica de la esfalerita en las bandas $\sim 325\text{-}335\text{ cm}^{-1}$.

Palabras clave: espectrometría raman, polimetálicos, esfalerita rica en hierro.

ABSTRACT

Use of Raman spectroscopy to characterize In-rich sphalerite in the Pingüino deposit. Santa Cruz, Argentina. Sphalerite is the main source of indium in the world, a metal demanded due its uses in advanced technology products. The Pingüino project is a In-bearing polymetallic vein mineralization, where the concentration of In in sphalerites reach concentrations up to 1,184 ppm. Numerous Raman spectroscopy studies defined the cationic substitutions between Fe and Zn in sphalerites. This work focus on the Raman spectrum response in In-rich sphalerites. The Raman spectrum allows to identify substitutions of Fe-Zn-In and to define the presence of Indium cations in the sphalerite atomic structural network in the $\sim 325\text{-}335\text{ cm}^{-1}$.

Keywords: raman spectrometry, polymetallic, fe-rich sphalerite.

INTRODUCCIÓN

La esfalerita, el polimorfo cúbico (Fe,Zn)S, puede alojar una amplia variedad de elementos traza, algunos de ellos alcanzando concentraciones económicamente relevantes (Cook *et al.*, 2009). El indio es uno de estos elementos y se encuentra vinculado a las esfaleritas ricas en hierro de acuerdo a la sustitución $2\text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^{+} + \text{In}^{+3}$ (Cook *et al.*, 2009, 2011; Murakami e Ishihara, 2013). La esfalerita es la principal fuente de indio del mundo y

la obtención de prácticamente todo este metal se produce como subproducto del refinamiento del zinc. Por lo tanto, la producción y el abastecimiento se encuentra íntimamente vinculado a las variaciones del mercado del zinc. El indio es un metal utilizado principalmente como semiconductor, en celdas fotovoltaicas y en la producción de pantallas de cristal líquido, con una producción anual de aproximadamente 700 t. En los últimos años, su utilización presenta un incremento lento pero continuo. Debido a la vulnerabilidad de su producción ha sido in-

cluido recientemente junto a otros metales en la lista de metales críticos (IAGOD, 2013; EU Commission, 2014).

La espectroscopía Raman es una técnica no destructiva, rápida y de alta resolución que permite obtener valiosa información química y estructural, ya sea de compuestos sólidos, líquidos o gaseosos. En la última década, y con el desarrollo de equipos de espectroscopía Raman de mayor resolución, se ha realizado un gran avance en la caracterización de fases minerales por esta técnica que ha permitido generar grandes repositorios libres de espectros Raman disponibles en la web como RUFF Database, Romanian Database of Raman Spectroscopy, Lyon Handbook of Minerals Raman Spectra, entre otros. En particular, se han realizado numerosas investigaciones respecto a las sustituciones catiónicas de Fe-Zn en esfaleritas (Hope *et al.*, 2001, Kharbish S., 2007, Osadchii y Gorbaty, 2010, Buzatu *et al.*, 2013). Sin embargo, ninguno de estos trabajos abordan la respuesta de la espectroscopía Raman a esfaleritas naturales con altos contenidos de indio. En el presente trabajo se presentan los primeros resultados de la caracterización de estas esfaleritas bajo esta técnica.

MARCO GEOLÓGICO REGIONAL

El depósito Pingüino se encuentra ubicado en el sector central del Macizo del Deseado a 150 km, al NO de la ciudad de San Julián. En este proyecto minero han sido reconocidas dos tipologías de mineralización, una polimetálica, portadora de indio, con una geoquímica rica en Zn, Ag, Pb, Au, Cu, Sn, W y Bi (Jovic *et al.*, 2011), y la otra corresponde a una mineralización de tipo epitermal argento-aurífera. La mineralización polimetálica es previa a la argento-aurífera y en numerosas ocasiones las vetas que alojaron la mineralización polimetálica fueron reactivadas y reutilizadas por la mineralización epitermal.

Este trabajo hará foco en las esfaleritas de la mineralización polimetálica debido a que es la portadora de indio. Esta mineralización se presenta como vetas sulfuros con textura masiva y brechas con una compleja mineralogía, donde pudo definirse tres pulsos en su evolución genética (Jovic *et al.*, 2011). El indio está vinculado al estaño en el pulso P1 dentro de la kesterita

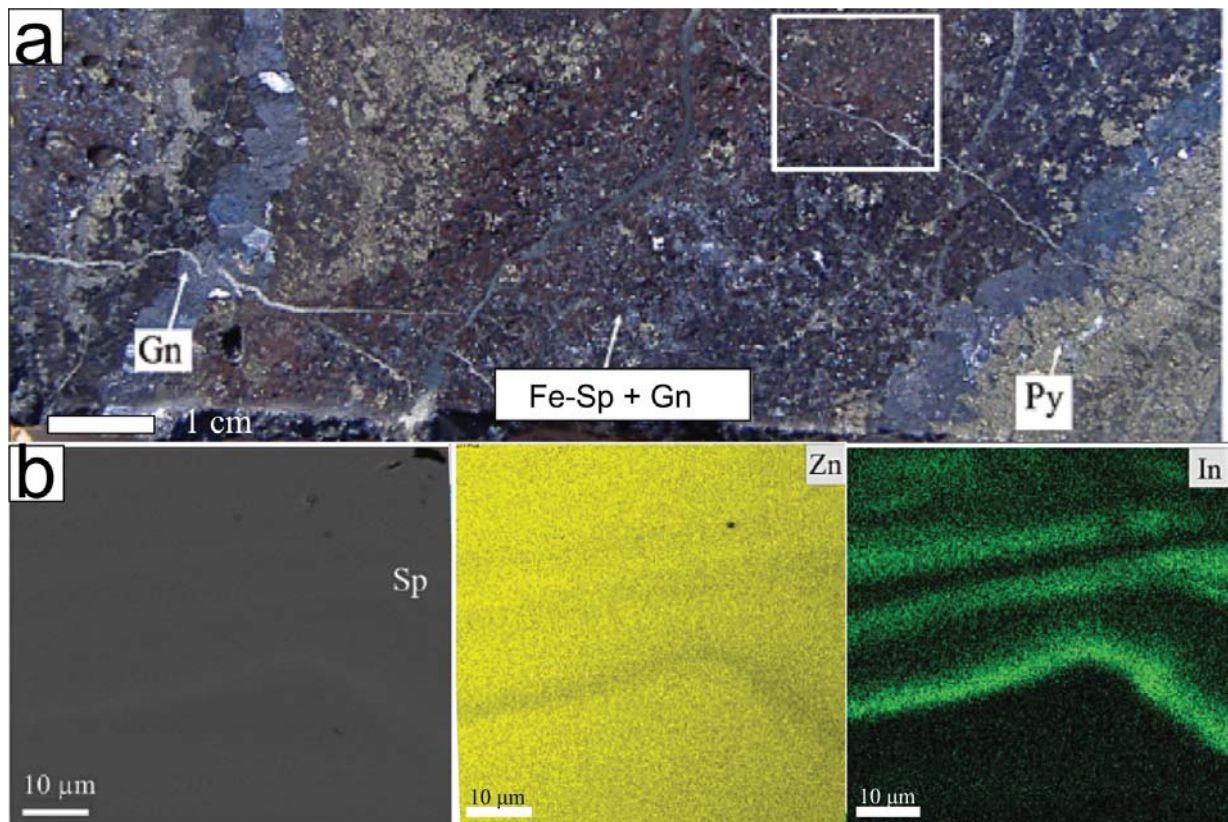


Figura 1. a) Muestra de mano de un testigo de la mineralización polimetálica correspondiente a la veta Marta Centro del proyecto Pinguino. **b)** Imagen de electrones retrodispersados de esfalerita rica en hierro con bandeamiento y mapas de distribución de Zn e In.

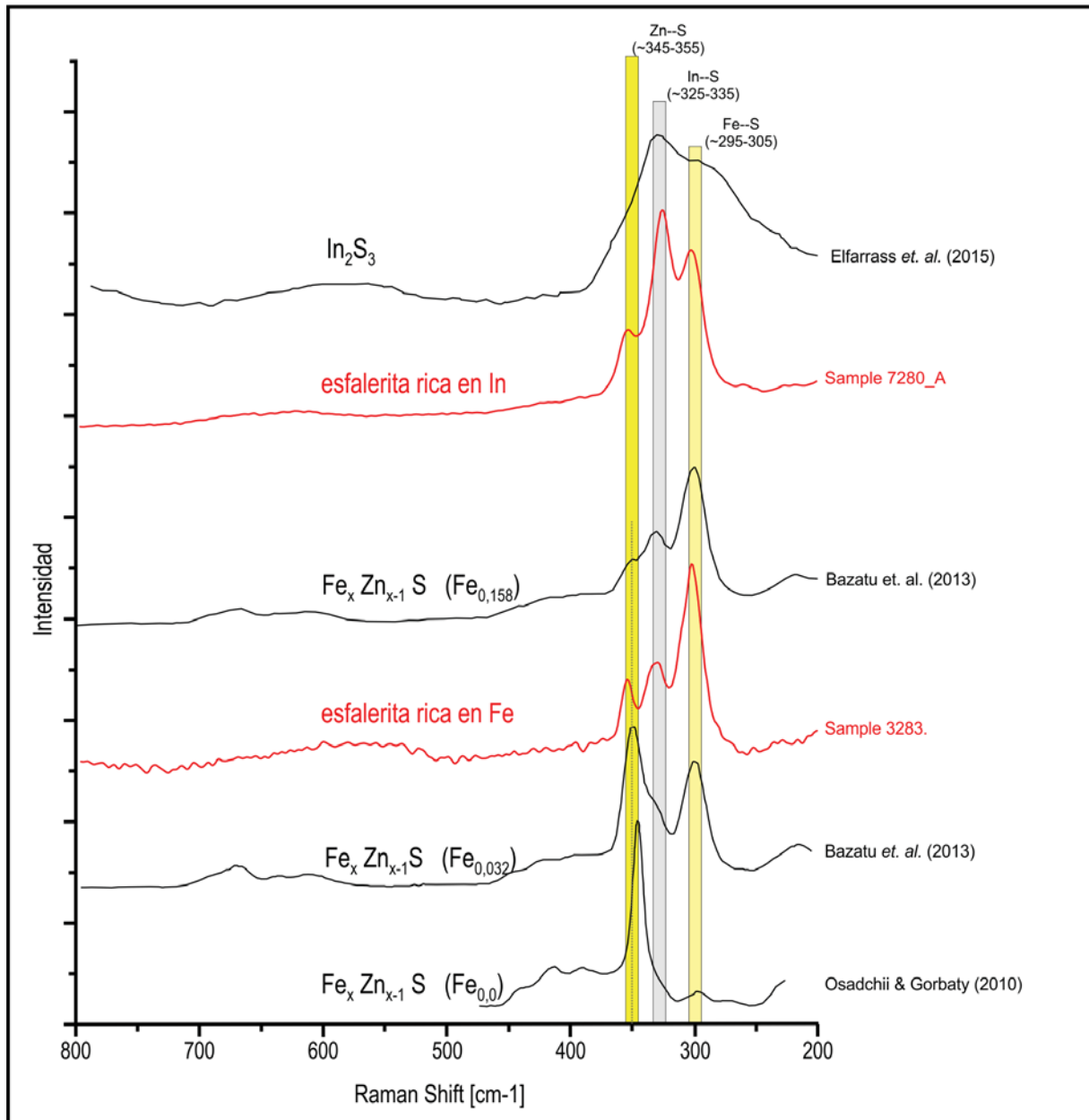


Figura 2. Espectros Raman en esfaleritas, reflejando los distintos picos característicos de la presencia de Zn, Fe e In, con bandas verticales definiendo los picos principales de los enlaces Fe-S, Zn-S e In-S. En rojo se destacan los espectros obtenidos en este trabajo.

[Cu₂(Fe,Zn)SnS₄], estanita [Cu₂FeSnS₄] y casiterita.

Sin embargo, el pulso que aporta el mayor volumen de indio es el segundo (P2) donde el In se aloja dentro de la estructura cristalina de la esfalerita rica en hierro, con valores máximos de hasta 1.184 ppm. El tercer pulso (P3) fue identificado microscópicamente y está formado por wurtzita y greenokita (Jovic *et al.*, 2011).

La esfalerita portadora de indio (Fig. 1^a y b), se presenta a muestra de mano de color negra y en secciones

delgadas se la reconoce con cristales alotriomorfos a idiomorfos de hasta 2 cm. Algunos cristales presentan pequeñas inclusiones esféricas de calcopirita.

METODOLOGÍA

Para este trabajo se seleccionó un conjunto de muestras con esfaleritas que reflejan las variaciones en el contenido de Fe y In determinados previamente con micro-

sonda electrónica (Jovic 2010).

Los espectros Raman fueron obtenidos con un equipo espectrómetro JASCO NRS-4100, equipado con un láser (Nd:YAG) de 532 nm, con una potencia de 20mW, verticalmente polarizado y con un set de filtros holográficos, acoplados a un sistema de microscopía Olympus que 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 aprox. $1\mu\text{m}$, 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 de Silíceo para la calibración del equipo.

RESULTADOS

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 hierro 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 espectroscopia Raman sobre esfaleritas sintéticas y naturales (Hope *et al.*, 2001, Kharbush S., 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 ~ 300 y $\sim 330\text{ cm}^{-1}$ se asignan a los modos de vibración Fe-S.

En esfaleritas que aumentan su contenido de hierro, se reconoce la respuesta de dos picos en ~ 295 y $\sim 330\text{ cm}^{-1}$. Osadchii y Gorbaty (2010) reconocen que la intensidad del pico ~ 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 (Fig. 2).

Se analizó el conjunto de muestras de esfaleritas del proyecto Pingüino tomándose múltiples adquisiciones con el equipo Raman que permitieron reconocer y definir la presencia de los cationes Fe, Zn e In.

Las esfaleritas ricas en Fe (Fig. 2 - muestra 3283) presentan picos similares a los reportados en la literatura, mostrando la tendencia natural a disminuir el pico $\sim 350\text{ cm}^{-1}$ mientras aumenta el ~ 295 , y en menor medi-

da el $\sim 330\text{ cm}^{-1}$.

Por otra parte, en las esfaleritas ricas en In (Fig. 2 - muestra 7280-A) es posible reconocer una disminución en el pico de Zn-S, pero no se reconoce el aumento fuerte en el pico ~ 295 correspondiente al enlace Fe-S, mientras que la banda $\sim 330\text{ cm}^{-1}$ muestra una notable intensificación.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Elfarrass *et al.* (2015) estudiaron el efecto de diferentes relaciones S/In sobre las propiedades de las películas de In_2S_3 puras e identificaron dos picos correspondientes a las posiciones de los enlaces In-S en ~ 302 y $\sim 329\text{ cm}^{-1}$. Considerando las variaciones identificadas entre los picos Zn-S (~ 350) y Fe-S (~ 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 (~ 329) poseen en los espectros raman en las películas de In_2S_3 , nos permite sugerir que este pico en las esfaleritas corresponde a los enlaces In-S y no Fe-S (Fig. 2).

El análisis de Raman muestra 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 indio 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.

El estudio de las variaciones en la composición química por espectroscopia Raman en la caracterización mineral de la esfalerita representa una técnica alternativa y novedosa, al ser una metodología no-destructiva y de rápida adquisición que permite determinar la presencia de cationes sustitutos como el indio y otros elementos en su estructura atómica.

LISTA DE TRABAJOS CITADOS EN EL TEXTO

Buzatu A., Buzgara N., Damiana, G., Vasilachec, V. e 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., Melcher, F. 2009. Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study. *Geochimica et cosmochimica acta* 73: 4761-4791.

Cook, N.J., Sundblad, K., Valkama, M., Nygård, R., Ciobanu, C.L., Danyushevsky, L., 2011. Indium mineralisation in A-type granites in southeastern Finland: Insi-



ghts into mineralogy and partitioning between coexisting minerals. *Chemical Geology* 284: 62–73.

Elfarrass S., Hartiti B., Ridah A., Thevenin P. 2015. Effect of different S/In ratio of In₂S₃ films prepared by chemical spray pyrolysis method. *Journal of Materials and Environmental Science* 6 (2): 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

Hope G. A., Woods R., Munce C. G. 2001. Raman microprobe mineral identification. *Minerals Engineering* 14(12): 1565-1577.

International Association on the Genesis of Ore Deposits (IAGOD). 2013. <http://www.iagod.org>.

Jovic, S. 2010. *Geología y Metalogénesis de las mi-*

neralizaciones 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), La Plata. 278p.

Jovic, S.M., Guido, D.M., Melgarejo, J.C., Páez, G.N., Ruiz, R., Schalamuk, I.B. 2011. The indium-bearing minerals of the Pingüino polymetallic vein system, Deseado Massif, Patagonia, Argentina. *Canadian Mineralogy* 49: 931–946.

Kharbish S. 2007. A Raman spectroscopic investigation of Fe-rich sphalerite: effect of Fe-substitution. *Physics and Chemistry of Minerals* 34: 551-558.

Murakami, H., 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., Gorbaty Y. E. 2010. Raman spectra and unit cell parameters of sphalerite solid solutions (FexZn1-xxS). *Geochimica et cosmochimica acta* 74: 568-573.