

REVIEW ARTICLE

Distribución y concentración de Indio, Germanio y Galio en depósitos epitermales de Argentina: un enfoque metaanalítico

*Morena Pagola^{1,2}, Sabina Chiacchiera^{1,2}, Sebastián Jovic^{1,2,3}, Luciano López^{1,2}, Diego Guido^{1,2}

¹ Instituto de Recursos Minerales, Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata, Argentina. Calle 64 e/ 120 y 121, La Plata (1900), Buenos Aires, Argentina.

morenapagola@gmail.com, sabina.chiacchiera@gmail.com, sebastianjovic@gmail.com, luchoge@ymail.com, diegoguido@yahoo.com

² Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (Conicet). Godoy Cruz 2290 (C1425FQB), CABA, Argentina.

³ Departamento de Geología, Universidad de Buenos Aires. Intendente Güiraldes 2160 (C1428EHA), Pabellón 2, Buenos Aires, Argentina.

*Autor de correspondencia: morenapagola@gmail.com

RESUMEN. El In, Ga y Ge son metales críticos debido al riesgo asociado a su suministro y a la creciente demanda impulsada por tecnologías emergentes. Esta contribución presenta un análisis estadístico, basado en técnicas no paramétricas, de datos mineralógicos obtenidos mediante microsonda electrónica (EMPA) y ablación láser (LA-ICP-MS), recopilados de la literatura científica. El estudio se enfoca en la presencia y concentración de In, Ga y Ge en depósitos epitermales de alta (HS), intermedia (IS) y baja sulfuración (LS), así como en depósitos epitermales polimetálicos (EP) y zonas de transición pórfito-epitermal (P-HS) en Argentina. Los resultados obtenidos muestran diferencias significativas entre tipos de depósitos, con las concentraciones más altas de In, Ga y Ge en los depósitos tipo IS, donde minerales como roquesita, sakuraiita, ishiharaite, omariniita, catamarcaita y putzita actúan como principales fases portadoras. Los depósitos EP, en tanto, presentan altas concentraciones de In y Ge asociados a minerales de Sn y esfalerita, mientras que los depósitos HS y P-HS destacan por su potencial de Ge, con baja presencia de In y Ga. La matriz de correlación indica una relación positiva moderada entre In y Ga ($r = 0,55$), una asociación negativa entre In y Ge ($r = -0,04$), y ninguna relación significativa entre Ge y Ga. Este estudio demuestra la utilidad de las herramientas estadísticas para identificar tendencias de concentración de estos metales críticos en distintos tipos de depósitos epitermales, lo que representa una herramienta valiosa para su exploración futura.

Palabras clave: Metales críticos, Depósitos epitermales, Prospección mineralógica.

ABSTRACT. Distribution and concentration of Indium, Germanium, and Gallium in epithermal deposits of Argentina: a meta-analytic approach. In, Ga, and Ge are considered critical metals due to the risks associated with their supply and the growing demand driven by emerging technologies. This contribution presents a statistical analysis, based on non-parametric techniques, of mineralogical data obtained through electron microprobe analysis (EMPA) and laser ablation (LA-ICP-MS), compiled from scientific literature. The study focuses on the presence and concentration of In, Ga, and Ge in high (HS), intermediate (IS), and low sulfidation (LS) epithermal deposits, as well as in polymetallic epithermal (EP) deposits and porphyry-epithermal transition zones (P-HS) in Argentina. The results show significant differences among deposit types, with the highest concentrations of In, Ga, and Ge found in IS-type deposits, where minerals such as roquesite, sakuraiite, ishiharaite, omariniite, catamarcaite, and putzite act as the main carrier phases. EP deposits exhibit high concentrations of In and Ge associated with Sn-bearing minerals and sphalerite. Meanwhile, HS and P-HS deposits stand out for their Ge potential, with low In and Ga contents. The correlation matrix indicates a moderate positive correlation between In and Ga ($r = 0.55$), a negative association between In and Ge ($r = -0.04$), and no significant correlation between Ge and Ga. This study demonstrates the usefulness of statistical tools in identifying concentration trends of these critical metals across different types of epithermal deposits, representing a valuable tool for their future exploration.

Keywords: Critical metals, Epithermal deposits, Mineral exploration.

1. Introducción

El In, Ga y Ge han sido identificados como materias primas críticas debido a su riesgo de suministro y la creciente demanda que experimentan (Cook *et al.*, 2011). Estos factores están impulsados por nuevas políticas y tecnologías diseñadas para mitigar las emisiones de gases de efecto invernadero, en respuesta a las preocupaciones ambientales. Además, estos materiales son esenciales en la fabricación de tecnologías emergentes en los sectores de telecomunicaciones y entretenimiento. Según Zappettini (2021), los minerales críticos son aquellos cuyo riesgo de suministro es mucho mayor que el de otras materias primas, lo que los convierte en una prioridad para los países industrializados y una oportunidad de negocio para los países proveedores. En el caso de Argentina, la falta de depósitos con concentraciones significativas de In, Ge y Ga hace que estos metales sean considerados críticos, ya que la disponibilidad de recursos internos para su extracción es limitada. En el ámbito internacional, estos metales son clasificados como críticos en países como Estados Unidos, China y la Unión Europea (Andersson, 2020; Departamento de Energía de EE.UU, 2023; Unión Europea, 2023). Esta criticidad internacional subraya la importancia estratégica de estos metales, lo que impulsa su exploración y posible explotación en Argentina.

Estos metales son casi exclusivamente recuperados como subproductos de la minería de metales base (Zn-Pb) en depósitos tipo SEDEX (*sedimentary exhalative*, por sus siglas en inglés; Burke y Kieft, 1980), skarn (Ishihara *et al.*, 2006), VHMS (*volcanic-hosted massive sulfide*, por sus siglas en inglés; Ishihara *et al.*, 2006), vetas epitermales (Carrillo-Rosúa *et al.*, 2008) y vetas polimetálicas relacionadas con granitos (Zhang *et al.*, 2007). En los últimos años, a partir de estudios mineralógicos detallados, se han descubierto importantes contenidos de estos metales en distintos depósitos hidrotermales de Argentina (e.g., Paar *et al.*, 1998; Jovic *et al.*, 2011; Márquez-Zavalía y Heinrich, 2016; Gallard-Esquível *et al.*, 2018; Bouhier *et al.*, 2024). El aumento del interés por estos metales ha puesto en relieve la necesidad de una mejor comprensión de su distribución mineralógica, metalogénesis y variables geológicas que controlan su enriquecimiento en distintas tipologías de depósitos hidrotermales. El objetivo del presente trabajo, por lo tanto, consiste en

analizar la presencia de estos metales en los sistemas epitermales de Argentina mediante la revisión de estudios de detalle realizados por diversos autores, con el fin de visualizar la ubicación, distribución y posibles controles de la precipitación y concentración anómala de estos metales en estos sistemas.

2. Metales estratégicos

2.1. Indio

La producción mundial de In ha pasado de unas 50 t/año en la década de 1970 a 920 t/año en 2021 (Bortnikov *et al.*, 2022) y es previsible que esta siga en aumento, en particular ante la creciente demanda de ITO (*Indium tin oxide*) para la fabricación de pantallas planas y células solares de película fina. Aunque los minerales de In, como roquesita (CuInS_2), son relativamente raros, este elemento se encuentra en esfalerita tanto en trazas como en cantidades significativas (hasta un 25% en peso; Márquez-Zavalía *et al.*, 2024), la cual es actualmente la mayor fuente primaria de In. Además, también se encuentra en menor cantidad en calcopirita y bornita (Schwarz-Schampera y Herzig, 2002). Los yacimientos más importantes para la producción de In son aquellos de sulfuros masivos ricos en Zn, skarns y yacimientos polimetálicos (e.g., Werner *et al.*, 2017; Mejías *et al.*, 2023; Zhao *et al.*, 2023).

2.2. Galio

La producción mundial de Ga experimentó un aumento gradual de 10 t/año en la década de 1970 a 79 t/año en 2009 (Di Francesco *et al.*, 2014). Desde entonces, la aceleración ha sido notable, con un aumento a 280 t/año en 2013 y un total de 610 t/año en 2024 (Servicio Geológico de Estados Unidos, 2024). Este incremento se debe en gran medida al rápido crecimiento en la producción de teléfonos inteligentes que utilizan arseniuro de galio (GaAs) (Jaskula, 2012). Los minerales de Ga, como galita (CuGaS_2), son raros y solo se han descrito en yacimientos polimetálicos del tipo Kipushi en Lubumbashi (República Democrática del Congo) y Tsumeb (Namibia) (Butcher y Brown, 2014). El Ga se encuentra comúnmente en cantidades traza en sulfuros, en particular en esfalerita, la que presenta en ocasiones concentraciones de hasta cientos de ppm en algunos depósitos epitermales y del tipo MVT

(*Mississippi Valley-Type*; Cook *et al.*, 2009). Sin embargo, sólo una pequeña parte de la producción primaria mundial de Ga deriva del procesamiento de sulfuros de Zn. En la actualidad, casi toda la producción primaria de Ga es por extracción como subproducto durante el procesamiento de bauxita (Butcher y Brown, 2014). Asumiendo contenidos promedios de Ga en bauxita de aproximadamente 50 ppm, los recursos mundiales se han estimado en más de un millón de toneladas (Jaskula, 2014). Si bien con las tecnologías actuales solo se recupera una pequeña parte del Ga presente en la bauxita, es probable que estos depósitos sigan siendo la principal fuente de producción primaria de este metal en el futuro cercano (Butcher y Brown, 2014).

2.3. Germanio

De acuerdo con los datos más recientes, la producción mundial de Ge se estimó en aproximadamente 130 t/año (Servicio Geológico de Estados Unidos, 2024), en comparación con menos de 50 t/año a principios de los años sesenta. Los principales usos del germanio incluyen su aplicación en la industria electrónica, en la fibra óptica y en la producción de celdas solares, entre otros. La mayor parte del Ge se produce como subproducto de la minería de Zn, a partir de concentrados de esfalerita que contienen entre 50 y 3.000 ppm de Ge. La producción actual procede principalmente de yacimientos tipo SEDEX en China y Estados Unidos (e.g., Red Dog, Alaska), con concentraciones de Ge que oscilan entre 15 y 100 ppm (Melcher y Buchholz, 2014). Otra fuente importante de producción primaria de Ge es la ceniza obtenida de depósitos de lignito en China y Rusia (Melcher y Buchholz, 2014). Junto con yacimientos tipo SEDEX, otros yacimientos que contienen Zn con potencial para la producción de Ge son los de tipo MVT alojados en carbonatos (e.g., Gordonsville/Elmwood, Tennessee) y aquellos enriquecidos y polimetálicos tipo Kipushi (Melcher y Buchholz, 2014).

3. Sistemas epitermales portadores de In-Ge-Ga en Argentina

Los depósitos epitermales constituyen una tipología mineral de gran relevancia económica en Argentina. En la actualidad, existen 36 yacimientos metalíferos, de los cuales 21 corresponden a minas activas y 15 a proyectos avanzados. La mitad de

estos yacimientos (18) son de tipo epitermal, cifra que asciende al 67% si se consideran únicamente las minas activas (Guido y Jovic, 2019). El resto de los yacimientos se distribuye entre otras tipologías, como evaporitas (Olaroz y Fénix; Alonso, 1999), SEDEX (Aguilar; Sureda, 1999), pórfitos (Bajo La Alumbrera; Angera, 1999) y Carlin (Gualcamayo; Logan, 1999), entre otros. Aunque en Argentina los depósitos epitermales son numerosos y abarcan distintas provincias geológicas, muchos de ellos no han sido analizados geoquímica para identificar In, Ge y Ga (Angelelli *et al.*, 1973). Prospectos, no obstante, hay varios (14; Fig. 1). Por ejemplo, en el noroeste del país, las Sierras Pampeanas Orientales albergan tres depósitos epitermales de sulfuración intermedia: Capillitas, La Carolina y Farallón Negro-Alto de la Blenda, junto con un depósito tipo pórfito, Agua Rica, que presenta manifestaciones epitermales de alta sulfuración (Malvicini y Llambías, 1972; Sasso, 1997; Sasso y Clark, 1998; Márquez-Zavalía, 1999; Gallard-Esquivel *et al.*, 2012). En la provincia geológica de Famatina, en tanto, se localiza el depósito epitermal de alta sulfuración La Mejicana, mientras que el proyecto Altar, en la Cordillera Principal, es un pórfito Cu-(Au) que también presenta *ledges* epitermales de Au-(Ag-Cu) (Losada-Calderón y McPhail, 1996; Maydagán *et al.*, 2011). Además, en la Puna se encuentra la mina epitermal polimetálica de tipo boliviano Pirquitas (Malvicini, 1978). Todos estos depósitos están relacionados con el volcanismo generado por la migración del arco hacia el antepaís, como resultado de la subducción de la dorsal oceánica de Juan Fernández por debajo de la placa Sudamericana durante el Neógeno (Sasso y Clark, 1998; Zappettini *et al.*, 1999).

Más al sur, numerosos depósitos epitermales se presentan en el Macizo del Deseado asociados a la provincia volcánica Chon Aike (Pankhurst *et al.*, 2000). Entre ellos, los depósitos epitermales Cerro Moro (de baja sulfuración) y Pingüino (polimetálico) destacan por ser los únicos que, hasta el momento, han reportado la presencia de In, Ga y Ge (Jovic, 2010; Lobos *et al.*, 2020). El Macizo Norpatagónico, por su parte, contiene al depósito epitermal San Roque como el más importante (Dill *et al.*, 2013), además de otras pequeñas manifestaciones como los proyectos La Luz (Trendix Mining S.A., 2006), Toruel (Marifil Mines Ltd., 2007), Gonzalito (Korzeniewski *et al.*, 2011; Pugliese *et al.*, 2021) y Ángela (Angelelli *et al.*, 1973), todos relacionados con las provincias Choiyoi y Chon Aike.

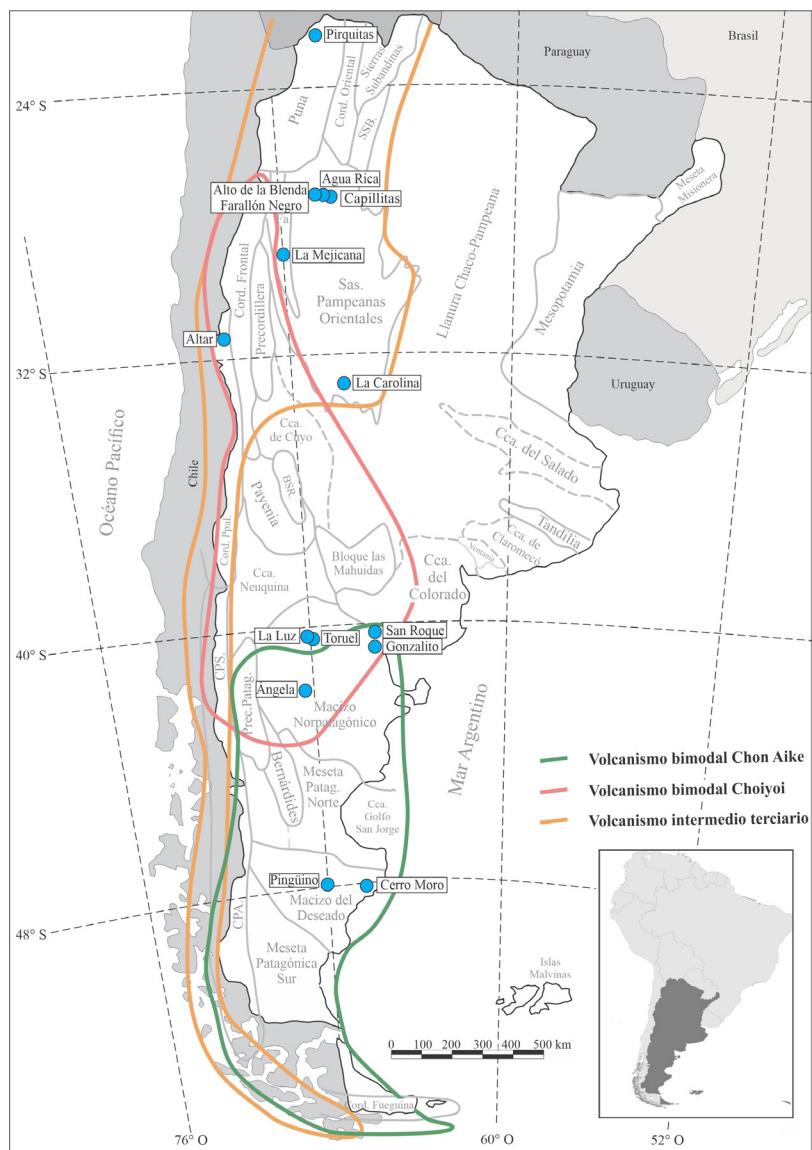


FIG. 1. Yacimientos epitermales con presencia de In, Ge y Ga mencionados en el texto, sobrepuertos a las provincias geológicas principales. Se muestran también otros depósitos con pequeñas manifestaciones como Gonzalito, Toruel, La Luz y Ángela, así como la extensión de las provincias volcánicas paleozoicas, mesozoicas y cenozoicas. Figura modificada de Ramos (1999) y Guido y Jovic (2019). BSR: Bloque San Rafael; Cca: Cuenca; Cord: Cordillera; CPA: Cordillera Patagónica Austral; CPS: Cordillera Patagónica Septentrional; Fa: Famatina; Patag: Patagónica; Ppal: Principal; Prec: Precordillera; Sas: Sierras; SSB: Sistema de Santa Bárbara.

Los principales depósitos descritos en este capítulo se presentan a continuación y se resumen en la tabla 1. Se incluye información sobre roca de caja, contenidos de In, Ge, y Ga determinados por EMPA o LA-ICP-MS, los minerales hospedantes de los elementos de interés y las fuentes bibliográficas.

3.1. Depósitos de alta sulfuración asociados a porfidos

3.1.1. Altar

El distrito de Altar se ubica al oeste de la provincia de San Juan, en la Cordillera Principal de los Andes. Ha sido clasificado como un depósito

TABLA 1. PRINCIPALES DEPÓSITOS EPITERMALES DE ARGENTINA CON PRESENCIA DE IN, GE Y GA DETERMINADOS POR EMPA Y LA-ICP-MS.

Depósito	Tipo de depósito	Roca de caja	Elementos de interés
Altar, San Juan	P Cu-(Au) – HS Au-(Ag-Cu)	Complejo Volcánico Inferior	Ge en pirita, calcopirita, enargita y tennantita [1]**
La Mejicana, La Rioja	HS Cu-Au-(As-Sb-Te)	Metasedimentitas de la Fm. Negro Peinado	In, Ga y Ge en enargita [2]*
Agua Rica, Catamarca	P Cu-(Mo-Au) – HS	Basamento metamórfico y Complejo Intrusivo Melcho	Ge en pirita y marcasita epitermal, y en pirita del pórfito [3]**
Capillitas, Catamarca	HS - IS Au-Ag-Cu	Diatrema Capillitas, rocas extrusivas e intrusivas riolíticas a dacíticas	Ge en catamarcaita, putzita y omariniita [4,5,6]. In en esfalerita, tennantita-(Zn) e ishiharaita [7,8]*
La Carolina, San Luis	IS Au-Ag	Rocas volcánicas/piroclásticas y basamento metamórfico	Ge en argirodita y alburnita. In, Ga y Ge en esfalerita [9]*
Farallón Negro-Alto de la Blenda, Catamarca	IS Cu-Au	Andesitas y monzonitas del Complejo Volcánico Farallón Negro	In en esfalerita. Ga en tetraedrita [10]*
San Roque, Río Negro	IS Au-Cu-Zn-Pb-Ag	Rocas volcánicas riolíticas de la Fm. Marifil y metasedimentitas de la Fm. Nahuel Niyeu.	In en esfalerita, roquesita y dzhalindita, mottramita, hematita y plumbojarosita [11]. Ga en mottramita [12]*
Cerro Moro, Santa Cruz	LS Au-Ag	Rocas volcánicas félasicas y volcano-sedimentarias del Gr. Bahía Laura	Ge en argirodita y esfalerita [13]*
Pingüino, Santa Cruz	EP Zn-Ag-Pb-Au-Cu-Sn-W-Bi	Sedimentitas continentales del Gr. El Tranquilo	In en esfalerita, casiterita, ferrokésterita y greenockita [14]*
Pirquitas, Jujuy	EP Sn-Ag-(Zn)	Metasedimentitas de la Fm. Acoite	In y Ge en esfalerita [15]** e In en petrukita y sakuraiita [16]*

P: pórfito; **HS:** alta sulfuración; **IS:** sulfuración intermedia; **LS:** baja sulfuración; **EP:** epitermal polimetálico

*EMPA; **LA-ICP-MS

[1]: Maydagán *et al.* (2013); [2]: Sahlström *et al.* (2017); [3]: Franchini *et al.* (2015); [4]: Putz *et al.* (2006); [5]: Paar *et al.* (2004); [6]: Bindi *et al.* (2017); [7]: Márquez-Zavalía *et al.* (2015); [8]: Márquez-Zavalía *et al.* (2020); [9]: Gallard-Esquível *et al.* (2018); [10]: Márquez-Zavalía y Heinrich (2016); [11]: Dill *et al.* (2013); [12]: Bouhier *et al.* (2024); [13]: Lobos *et al.* (2020); [14]: Jovic *et al.* (2011); [15]: Slater *et al.* (2019); [16]: Paar *et al.* (1998).

tipo pórfito de Cu-(Au) y *ledges* epitermales de Au-(Ag-Cu) asociadas (Maydagán *et al.*, 2015). En Altar, la mineralización de Cu-(Au) se presenta diseminada en rocas con alteración hidrotermal y en vetas de cuarzo y sulfuros. Transversalmente a estas últimas, existen vetas con sulfuros de Cu y sulfosales formadas a temperaturas equivalentes o transicionales al ambiente epitermal (<300 °C; Maydagán *et al.*, 2011, 2014, 2015). Maydagán *et al.* (2013), mediante ablación láser (LA-ICP-MS), detectaron Ge en sulfuros dispersos en las zonas de alteración potásica (pirita con un promedio de 0,83 ppm y calcopirita con un promedio de 1,14 ppm) y alteración argílica avanzada (pirita con 1,37 ppm, enargita con 1.372 ppm y tennantita con 1,27 ppm, valores promedio) asociadas al pórfito. Además, se identificaron concentraciones promedio de Ge de 4,09 ppm en enargita de la etapa epitermal (Tabla 1).

3.1.2. La Mejicana

El depósito La Mejicana se ubica en la provincia de La Rioja, en la provincia geológica de Famatina. El distrito contiene vetas epitermales de Cu-Au-(As-Sb-Te) de alta sulfuración y pequeños pórfitos mineralizados de Cu-Mo-Au-(As-Sb-Te) de edad pliocena temprana (Losada-Calderón *et al.*, 1994). Las vetas epitermales se encuentran alojadas en las metasedimentitas de la Formación Negro Peinado (Losada-Calderón, 1992). Sahlström *et al.* (2017) analizaron muestras de enargita mediante microsonda electrónica (EMPA) y obtuvieron concentraciones medias de Ge de 717 ppm (valor máximo de 2.679 ppm), y bajas anomalías de In y Ga (hasta 18 ppm y 15 ppm, respectivamente).

3.1.3. Agua Rica

El depósito Agua Rica corresponde a un sistema de pórfitos de Cu-Mo-Au, con un evento de mineralización epitermal de alta sulfuración parcialmente superpuesto, localizado en el sector sur de la Sierra de Aconquija, Sierras Pampeanas Orientales, provincia de Catamarca (Roco y Koukharsky, 1999). Franchini *et al.* (2015) analizaron pirita y marcasita de las etapas porfídica y epitermal con LA-ICP-MS y encontraron concentraciones promedio de Ge de 1,2 ppm en pirita de la etapa porfídica y de hasta 3,08 ppm en pirita y 2,02 ppm en marcasita de la etapa epitermal.

3.2. Depósitos de sulfuración intermedia

3.2.1. Capillitas

El distrito minero Capillitas se localiza en las Sierras Pampeanas Orientales, provincia de Catamarca, hospedado en rocas subvolcánicas y extrusivas del Complejo Volcánico Farallón Negro, de edad miocena (Llambías, 1970). En este depósito, Putz (2005) reconoció manifestaciones epitermales de alta sulfuración superpuestas a eventos de sulfuración intermedia, con mineralización de Au-Ag-Cu. A través de análisis EMPA se han identificado sulfuros portadores de Ge, entre los cuales se encuentran putzita ($(Cu_{4,7}Ag_{3,3})GeS_6$; Paar *et al.*, 2004), catamarcaita (Cu_6GeWS_8 ; Putz *et al.*, 2006), y omariniita ($Cu_8Fe_2ZnGe_2S_{12}$; Paar *et al.*, 2004; Putz *et al.*, 2006; Bindi *et al.*, 2017). Además, en la veta Restauradora, se definió una paragénesis portadora de In por Márquez-Zavalía *et al.* (2015), quienes también describieron isiharaita ($Cu, Ga, Fe, In, Zn)S$). Más recientemente, Márquez-Zavalía *et al.* (2020) documentaron la presencia de In en esfalerita en las vetas Nueva Esperanza y Restauradora (0,42 a 21,81% en peso) y en tennantita-(Zn) (hasta 0,24% en peso). De manera complementaria, Márquez-Zavalía *et al.* (2024) reportaron concentraciones aún más elevadas de In en esfalerita (entre 10 y 30% en peso).

3.2.2. La Carolina

El distrito de Au-Ag de La Carolina está situado en el extremo occidental del Cinturón Metalogénico de San Luis, en las Sierras Pampeanas Orientales, y está genéticamente relacionado con el volcanismo del Mioceno-Pleistoceno (Urbina y Sruoga, 2009). Las manifestaciones minerales están representadas por yacimientos vetiformes alojados en rocas metamórficas del basamento y por otros pequeños prospectos en rocas volcánicas y volcanoclásticas terciarias (Gallard-Esquível, 2015), como Puesto La Estancia y Cerro Mogote, entre otros. Gallard-Esquível *et al.* (2018), mediante EMPA, reportaron Ge formando minerales como argirodita (Ag_8GeS_6), con 6,02% promedio de Ge, y alburnita ($Ag_8GeTe_2S_4$), con 2,07% promedio de Ge, además de Ga (0,2% promedio), Ge (0,03% promedio) e In (entre 0,01 y 0,016%) en esfalerita.

3.2.3. Farallón Negro-Alto de la Blenda

Este depósito epitermal de Au-Ag, también ubicado en las Sierras Pampeanas Orientales, es parte del Complejo Volcánico Farallón Negro (Llambías, 1970, 1972; Sasso, 1997; Sasso y Clark, 1998). Abarca un

conjunto de vetas de rumbo NO-SE formadas en las últimas etapas de actividad volcánica, fechadas entre 8,5 y 5,5 Ma (Sasso, 1997; Sasso y Clark, 1998). Márquez-Zavalía y Heinrich (2016) analizaron mediante EMPA tetraedrita y esfalerita, obteniendo concentraciones de hasta 0,35% de Ga y 0,1% de In, respectivamente.

3.2.4. San Roque

De posible edad jurásica y ubicado en el sector oriental del Macizo Norpatagónico, en la provincia de Río Negro, el distrito de San Roque se caracteriza por formar vetas, vetillas y *stockworks* de cuarzo, sulfuros y en menor medida sulfosales correspondientes a un sistema de sulfuración intermedia (Dill *et al.*, 2013). Las vetas se encuentran alojadas en rocas volcánicas y volcanoclásticas de composición riolítica de la Formación Marifil (Jurásico; Dill *et al.*, 2013) y en metasedimentitas de la Formación Nahuel Niyeu (Paleozoico; Cortés, 1981; Dill *et al.* 2013; Greco *et al.*, 2015). El contenido de In alcanza valores mayores de 1.500 ppm en mena primaria y casi 15.000 ppm en mena oxidada (Dill *et al.*, 2013). En la zona primaria, el In se encuentra principalmente en esfalerita (hasta 7,32%) y minoritariamente en roquesita, mientras que en la zona oxidada se presenta en dzhalindita (In(OH)_3), hematita (hasta 1,3%), mottramita y plumbojarosita (hasta 0,4%) (análisis EMPA). Se han observado también concentraciones menores de Ga asociadas a mottramita (Bouhier *et al.*, 2024).

3.3. Depósitos de baja sulfuración

3.3.1. Cerro Moro

Cerro Moro es un yacimiento epitermal de Au-Ag de baja sulfuración situado en el Macizo de Deseado, en la provincia de Santa Cruz. La mineralización se encuentra alojada en vetas de cuarzo de orientación NO-SE, hospedadas en rocas volcánicas félasicas y volcanosedimentarias pertenecientes al Grupo Bahía Laura de edad jurásica (Pankhurst *et al.*, 2000). Lobos *et al.* (2020), mediante EMPA, informaron por primera vez de la presencia de argirodita (Ag_8GeS_6), con contenidos de Ge promedio de 6%, así como de esfalerita, con un promedio de 0,08% de Ge.

3.4. Depósitos epitermales polimetálicos

3.4.1. Pingüino

Ubicado en el Macizo del Deseado, en la provincia de Santa Cruz, se trata de un sistema de vetas que

rellena fallas de orientación NO y ENE alojadas en las sedimentitas continentales del Grupo El Tranquilo, de edad triásica media a superior y genéticamente asociadas con intrusiones dioríticas de la Formación La Leona (Jurásico Inferior; Jovic, 2010). Este depósito se caracteriza por vetas de sulfuros masivos de mineralogía compleja con firma geoquímica. En el primer pulso rico en Cu, Au, As, Sn(In), W y Bi, ferrokésterita (Cu_2FeSnS) y casiterita son los portadores más importantes de In con contenidos que pueden alcanzar hasta 3,02%. En el segundo pulso rico en Zn(In), Pb, Ag, Cd y Sb, se presentan concentraciones de In de hasta 2,56% asociadas a esfalerita rica en Fe. En el tercer pulso de Zn-Cd-In, el In se encuentra asociado a greenockita (CdS), con concentraciones de hasta 3,63% (análisis EMPA; Jovic *et al.*, 2011).

3.4.2. Pirquitas

Se trata de un depósito epitermal polimetálico de Sn-Ag-(Zn) situado en la Puna, provincia de Jujuy, y es considerado el límite austral del cinturón de Sn boliviano. La mineralización se presenta en forma de vetas polimetálicas con abundante casiterita, sulfuros y sulfosales complejas de Ag, Sn, Sb, As, Fe, Cu, Zn y Bi (Malvicini, 1978), brechas ricas en Fe-Zn con asociaciones complejas de sulfuros y sulfosales, y diseminada. La mineralización intruye a metasedimentitas ordovícicas de la Formación Acote. La primera mención de minerales con In (esfalerita, petrukita ($\text{Cu,Fe,Zn,Ag}_3(\text{Sn,In})\text{S}_4$) y sakuraiita ($\text{Cu,Zn,Fe}_3(\text{In,Sn})\text{S}_4$) en este sistema fue hecha por Paar *et al.* (1998) mediante EMPA. Slater *et al.* (2019) analizaron la variación composicional de esfalerita con variaciones de color mediante LA-ICP-MS y encontraron que las mayores concentraciones de Ge (63 ppm) e In (2.240 ppm) se asociaban a esfalerita rica en hierro (6,81%).

4. Metodología

4.1. Base de datos

El análisis estadístico realizado comprende 127 datos de estudios mineralógicos provenientes de análisis EMPA y LA-ICP-MS llevados a cabo por diversos autores y recopilados en este estudio. Estos datos fueron obtenidos de publicaciones científicas en las cuales se han presentado resultados de química mineral en depósitos epitermales de

Argentina. Aunque los mismos incluyen información sobre elementos mayores, el análisis se centró exclusivamente en In, Ge y Ga. La información resumida (disponible en el Material Suplementario) está organizada según el tipo de depósito, el nombre del depósito, la ubicación geográfica y el mineral hospedante.

4.2. Análisis estadístico y multivariado

La base de datos presenta valores faltantes, cuya caracterización es fundamental para un análisis riguroso. Una clasificación comúnmente aceptada distingue tres tipos: valores faltantes al azar (MAR, *missing at random*), valores faltantes completamente al azar (MCAR, *missing completely at random*) y faltante no al azar (MNAR, *missing not at random*) (Rubin, 1976). En este trabajo se identifican dos de estos tipos: los valores MCAR, que surgen debido a la falta de información relacionada con la ausencia del valor, y los valores MNAR, asociados a limitaciones de cuantificación (LQ) o detección (LD) propias de las técnicas analíticas. Estos últimos se consideran valores reales, comprendidos entre 0 y el límite (LQ o LD), y se conocen como valores censurados (Gelman y Hill, 2006; Helsel, 2012; Mellado *et al.*, 2022).

En el caso de los valores MNAR por debajo del límite de detección (LD), dado que representan menos del 3% de los datos, se imputaron aleatoriamente siguiendo una distribución normal con media y desviación estándar iguales al LD (Van den Boogaart y Tolosana-Delgado, 2013). Para los valores MCAR, en cambio, dado que constituyen un porcentaje considerable (81% para el Ga, 47% para el In y 34% para el Ge), se aplicaron métodos específicos, descritos en el siguiente párrafo. Sin embargo, en el caso del Ga, la alta proporción de datos imputados limita su significancia estadística, por lo que sus resultados deben interpretarse con cautela.

El análisis se realizó utilizando el entorno de software RStudio versión 2024.4.2, empleando los paquetes readxl, ggplot2, factoextra, dplyr, NADA y tidyverse, tanto para el tratamiento inicial de la información como para los análisis estadísticos posteriores. Para la imputación, los datos se procesaron mediante métodos que incluyeron la imputación aleatoria basada en distribuciones normales (Frenzel *et al.*, 2016; Mellado *et al.*,

2022), el método de regresión sobre estadísticas de orden (ROS, *regression on order statistics*; Helsel y Cohn, 1988; Helsel, 2012) y el método de Kaplan-Meier (Kaplan y Meier, 1958; Helsel, 2012). Para evaluar la distribución de las variables luego de la imputación, se construyeron histogramas y gráficos Q-Q. En la figura 2 se muestran, primero, las distribuciones originales de In, Ge y Ga (Fig. 2A, D, G), luego las distribuciones obtenidas tras el tratamiento mediante el método de Kaplan-Meier y su posterior transformación logarítmica (Fig. 2B, E, H), y finalmente los gráficos Q-Q correspondientes (Fig. 2C, F, I). Estos últimos, junto con la prueba de Shapiro-Wilk, confirman que las variables no siguen una distribución normal aun después de la transformación. Debido a esta falta de normalidad, se emplearon pruebas no paramétricas, específicamente la prueba de Kruskal-Wallis (1952) para la comparación entre grupos, seguida de la prueba *post hoc* Dunn (1964).

Conjuntamente, se efectuaron análisis descriptivos mediante histogramas de frecuencias para evaluar la distribución, por provincia geológica, de depósitos epitermales que contuvieran In, Ge y/o Ga (Fig. 3), así como para investigar la presencia de estos tres elementos en cada uno de los minerales recopilados en la revisión bibliografía (Fig. 4). Asimismo, con el fin de explorar la dispersión y los valores atípicos en los datos originales para cada tipo de depósito, se elaboraron diagramas de caja (*boxplots*) para In, Ge y Ga antes de la imputación (Fig. 5). Los bigotes de los diagramas se calcularon a partir del rango intercuartílico (Q1-Q3), lo cual facilitó la detección de posibles *outliers* en contextos de alta variabilidad. Dado que algunas concentraciones presentaban rangos muy amplios, se utilizó una transformación logarítmica en base 10 en la ordenada. En algunos casos, no obstante, la construcción de *boxplots* fue limitada por el bajo número de observaciones disponibles en ciertos depósitos. Finalmente, se utilizó el análisis de componentes principales (ACP) como método de ordenamiento multivariado para inspeccionar los datos, destacando las tendencias más relevantes de la distribución de información (Winderbaum *et al.*, 2012) (Fig. 6). Este análisis incluyó la normalización de los datos mediante estandarización (media=0, desviación estándar=1) y la evaluación de las concentraciones en función de los depósitos analizados.

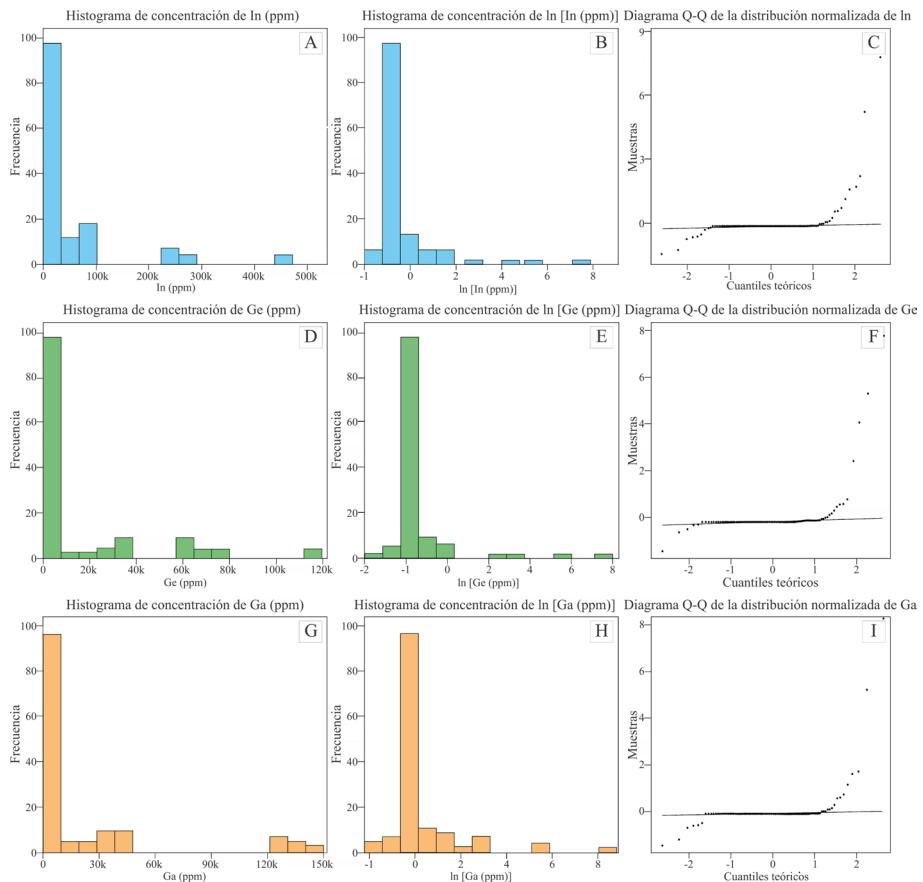


FIG. 2. Histogramas y gráfico Q-Q de las concentraciones de In, Ge y Ga. **A, D y G.** Histograma de las concentraciones In, Ge y Ga, respectivamente, sin tratamiento. **B, E y H.** Histograma de las concentraciones de In, Ge y Ga, respectivamente, con tratamiento mediante el método Kaplan-Meier y una posterior transformación logarítmica. **C, F e I.** Diagrama Q-Q para In, Ge y Ga, respectivamente, que muestra la desviación de la normalidad según la prueba de Shapiro-Wilk, confirmando la no naturalidad de la distribución aun después de su tratamiento.

5. Resultados

La provincia geológica con la mayor cantidad de menciones de In, Ge y Ga en depósitos epitermales es el Macizo Norpatagónico, con un total de cinco depósitos (Fig. 3). Estos depósitos son mayormente epitermales de IS (La Luz, Ángela y San Roque) y, en menor medida, EP (Toruel y Gonzalito). En segundo lugar, se encuentran las Sierras Pampeanas Orientales con cuatro depósitos, de los cuales tres son IS (Farallón Negro-Alto de la Blenda, Capillitas y La Carolina) y un depósito tipo P con un HS parcialmente superpuesto (Agua Rica) (Fig. 3).

A partir del histograma de frecuencias de las observaciones de In, Ge y Ga por mineral (Fig. 4), se determinó que el número de datos por cada elemento

no era estadísticamente robusto, lo cual impidió realizar una comparación por mineral.

Los resultados de la prueba de Shapiro-Wilk (1965) indicaron un valor p menor al nivel de significancia (0,05), lo que sugiere que los datos analizados no siguen una distribución normal (Fig. 2C, F, I). De igual modo, los resultados de la prueba de Kruskal-Wallis mostraron valores p inferiores al nivel de significancia, lo que permite rechazar la hipótesis nula y sugiere que existen diferencias significativas en los niveles de In, Ge y Ga entre los depósitos.

Para identificar las diferencias entre pares de grupos, se realizó la prueba de Dunn como prueba *post hoc* y se empleó el método de Benjamini-Hochberg (1995) para ajustar los valores p . La prueba de Dunn reveló variaciones significativas en varias

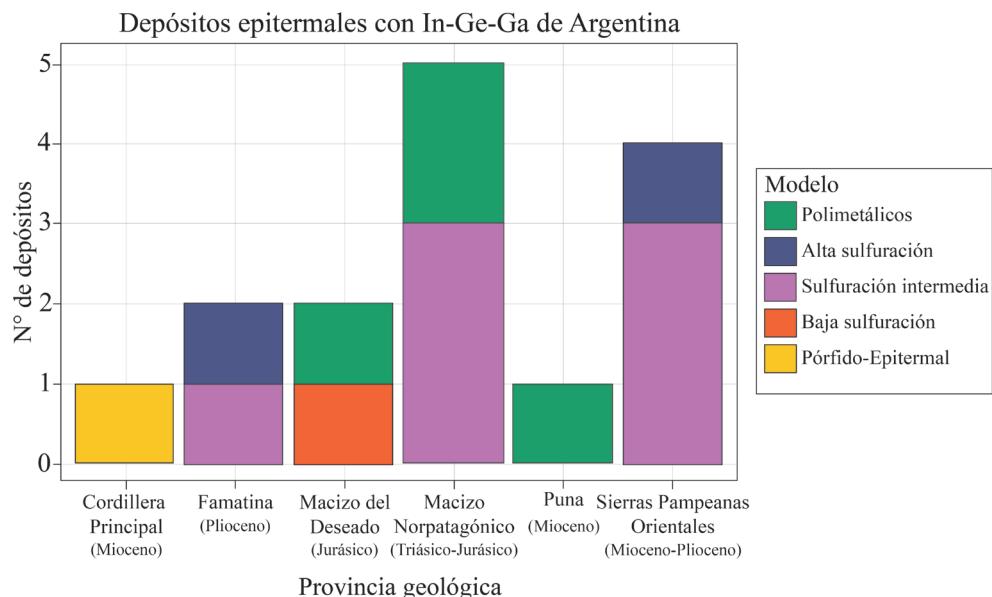


FIG. 3. Histograma de frecuencias de depósitos epitermales con mención de In, Ge y/o Ga vs. Provincia geológica. Edades de las mineralizaciones entre paréntesis.

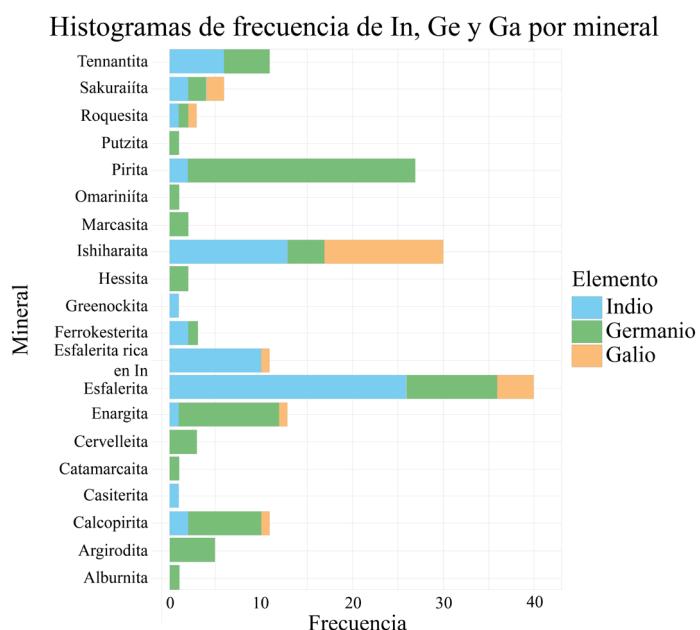


FIG. 4. Histograma de frecuencias que indica en qué minerales se han detectado In, Ge y/o Ga, según el número de observaciones registradas.

comparaciones (Fig. 5). Por ejemplo, en el caso del In (Fig. 5A), los depósitos de tipo IS concentran la mayor cantidad de observaciones ($n=50$) y presentan

valores muy elevados, con una mediana de $8,6 \times 10^4$ ppm y una media de $9,9 \times 10^4$ ppm, lo que refleja la influencia de algunos valores extremos (hasta

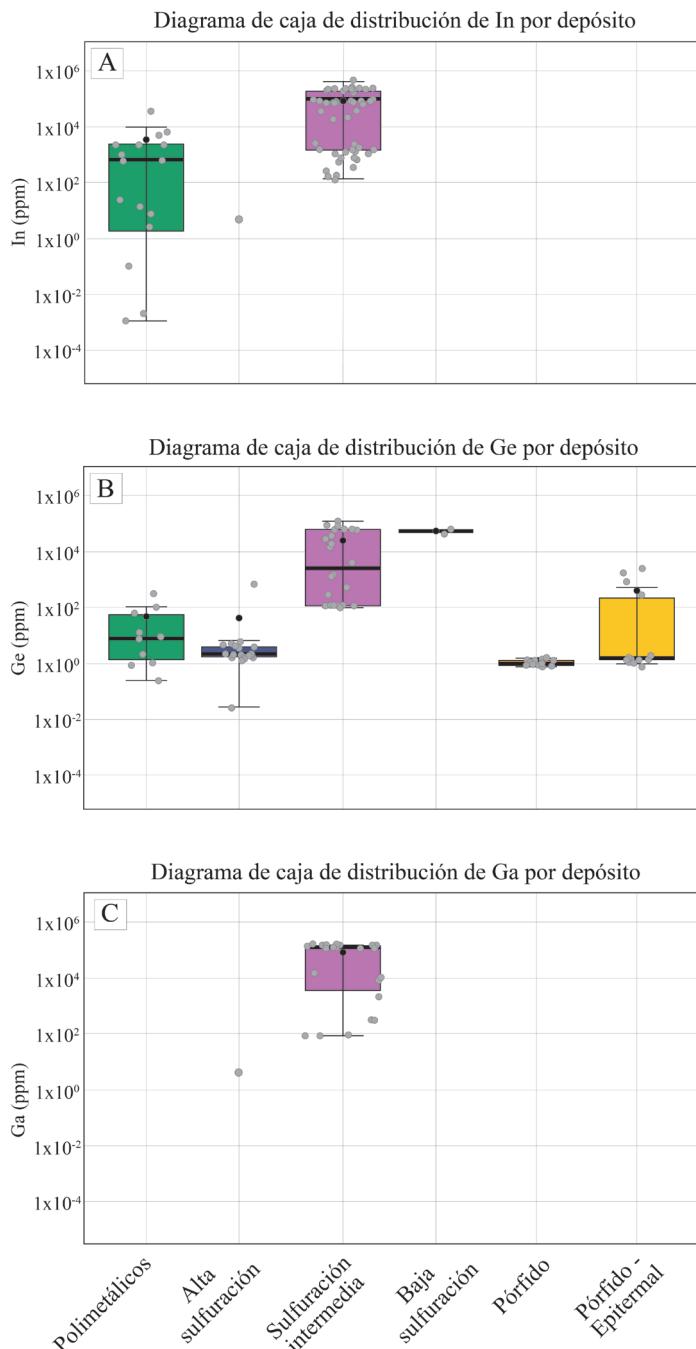


FIG. 5. Diagramas de caja del logaritmo en base 10 de las concentraciones en ppm de A: In, B: Ge y C: Ga. Los puntos negros indican la media, los puntos grises corresponden a los valores individuales y las líneas negras horizontales marcan la mediana.

$4,5 \times 10^5$ ppm). En contraste, los depósitos de tipo EP (n=16) muestran valores mucho más bajos, con una mediana de 600 ppm y una media de 3.081 ppm, aunque con gran dispersión, mientras que el único análisis disponible para los depósitos de tipo HS arrojó un valor de concentración de 5,2 ppm. Por otra parte, el comportamiento del Ge (Fig. 5B) es el más heterogéneo entre los tres elementos, con concentraciones que varían varios órdenes de magnitud según el tipo de depósito. Para los depósitos LS (n=2) se registraron los valores más altos, con una mediana de $5,5 \times 10^4$ ppm. Los depósitos IS (n=24) muestran también valores elevados, aunque mucho más dispersos (mediana=2.550 ppm; rango: 10^2 a 10^5 ppm). Los depósitos EP (n=10) y de alta sulfuración (n=20) presentan valores moderados (medianas de 8,1 y 2,03 ppm, respectivamente), mientras que los depósitos P (n=13) y P-HS (n=14) concentran valores muy bajos, con medianas cercanas a 1 ppm, pese a que en este último grupo algunos análisis alcanzaron hasta 2.510 ppm. Finalmente, en el caso del Ga (Fig. 5C), únicamente los depósitos IS (n=22) presentan concentraciones importantes, con una mediana de $1,2 \times 10^5$ ppm y una media de

$7,9 \times 10^4$ ppm. El único análisis en depósitos HS posee una concentración de 4,2 ppm.

5.1. Análisis de componentes principales (ACP)

De acuerdo con el análisis de componentes principales (ACP), el 74,7% de la varianza total se explica por la componente principal 1 (CP1) y la componente principal 2 (CP2), mientras que el 69,6% corresponde a CP1 y a la componente principal 3 (CP3) (Fig. 6A, B). Si bien, CP1 y CP2 representan la mayor explicación de la varianza, la distribución de las observaciones está mejor representada en CP1 y CP3 (Fig. 6C, D). A través de los biplots se observa que el In posee una correlación positiva con CP1 y una negativa con CP3; el Ge se correlaciona negativamente con CP1 y con CP3 (aunque en este último caso de manera más leve); y el Ga muestra una correlación positiva y más proporcionada entre ambas componentes (Fig. 6C, D).

Respecto a los tipos de depósitos (Fig. 6C), los de tipo IS son los que muestran mayor dispersión con distribuciones mayores hacia los cuadrantes de la derecha del gráfico, lo cual sugiere concentraciones

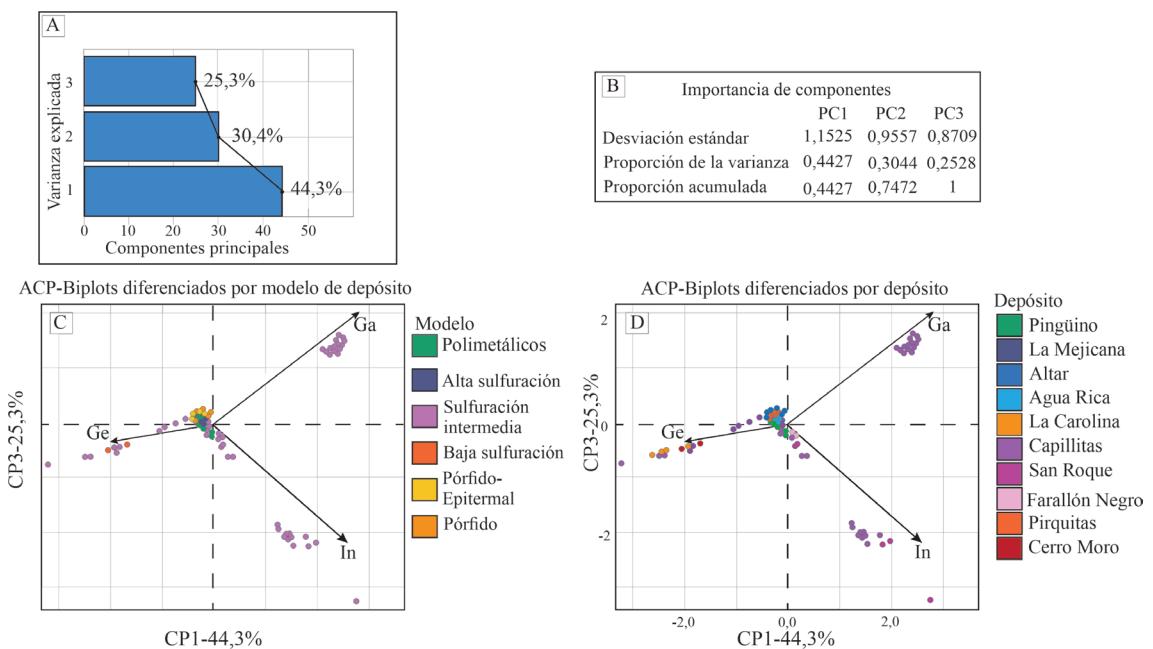


FIG. 6. Representación gráfica de los resultados del análisis de componentes principales (ACP). **A.** Histograma de la varianza explicada de cada componente principal. **B.** Desviación estándar y proporción de la varianza de cada componente principal. **C.** Biplot que compara las componentes principales 1 y 3, diferenciadas por tipo de depósito. **D.** Biplot que compara las componentes principales 1 y 3, diferenciadas por depósito.

más altas en In y Ga, aunque también se observa alguna correlación con el Ge. Esto podría indicar que este tipo de depósito es más heterogéneo en términos de las concentraciones de estos metales. Los depósitos de tipo EP se ubican en el cuadrante inferior izquierdo del diagrama. A pesar de su distribución restringida y su ubicación en la base del vector, muestran una correlación que va de valores bajos de Ge hacia el vector de In. Asimismo, también se superponen a algunos valores de IS, sugiriendo similitudes entre ambos depósitos (Fig. 6C). Los depósitos HS, P, y la transición entre ellos, también se encuentran sobre la CP1 vinculados al vector del Ge sin mostrar variabilidad por otros vectores, lo cual podría indicar que son depósitos más favorables para la concentración de este elemento. Se encuentran levemente superpuestos con los depósitos EP, lo que sugiere que podrían tener características similares. Finalmente, los depósitos LS presentan una tendencia similar a los HS y P pero más relacionados al vector del Ge. La limitada cantidad de análisis sugiere que esta correlación podría ser estadísticamente más representativa con un muestreo más extenso.

Al segregar estos resultados según las localidades de los depósitos (Fig. 6D), se observa que en Capillitas hay una fuerte correlación positiva con el Ga, lo cual se debe a la presencia de la ishiharaita (Márquez-Zavalía *et al.*, 2015). También se encuentra un grupo con una correlación positiva al In más moderada, correspondiente a tennantita, y un grupo menor de muestras con fuerte correlación positiva al Ge, correspondiente a putzita, catamarcaita y omariniita (Paar *et al.*, 2004; Putz, 2005; Putz *et al.*, 2006; Bindi *et al.*, 2017). En cuanto a las muestras pertenecientes a San Roque, se observa una fuerte correlación positiva con el In, debido a la presencia de sakuraiita, roquesita y a su vinculación dentro de esfalerita y calcopirita (Dill *et al.*, 2013).

6. Discusión

El In, Ge y Ga han adquirido gran relevancia en el campo de la exploración mineral debido a su suministro global limitado y a su alta demanda en industrias clave. Aunque históricamente la información sobre su existencia en Argentina era escasa, estudios recientes han comenzado a revelar su presencia en diversos tipos de depósitos. La implementación de nuevas técnicas analíticas podría dar lugar al

descubrimiento de recursos adicionales de estos metales en depósitos ya conocidos. Esto abre nuevas y prometedoras oportunidades para la industria minera en Argentina. Si bien los resultados obtenidos del análisis de In y Ge son robustos, el Ga, no obstante, presenta una alta proporción de datos imputados, lo que limita su significancia estadística.

Los depósitos de tipo IS, como Capillitas, San Roque, La Carolina y Farallón Negro-Alto de la Blenda, presentan mayores concentraciones promedio de In, Ge y Ga en comparación con otros tipos de depósitos. Esto se evidencia en los diagramas de caja través de las elevadas medianas y rangos intercuartílicos observados (Fig. 5). En estos depósitos, las mayores concentraciones de In, Ge y Ga se observan en minerales como roquesita (26,88%), omariniita (11,62%) e ishiharaita (14,5%), respectivamente, y concentraciones menores en esfalerita, sakuraiita y tennantita, entre otros. El análisis de componentes principales (Fig. 6C) refuerza estas observaciones y muestra que los depósitos IS tienen una distribución dispersa con correlaciones variadas para estos tres elementos, lo que sugiere que este tipo de depósito es más heterogéneo en términos de concentraciones. Se sugiere, por lo tanto, que los depósitos de tipo IS son los más prospectivos para la búsqueda de In, Ge y Ga. Las razones se deben probablemente a sus particulares condiciones de formación (temperaturas entre ~200-300 °C) y a la evolución de los fluidos hacia condiciones más reducidas (Schwarz-Schampera y Herzig, 2002).

Los depósitos de tipo EP muestran altas concentraciones de In y Ge. Al revisar el análisis de componentes principales (Fig. 6C), estos depósitos se ubican cerca del origen, lo que refleja la homogeneidad relativa de sus concentraciones metálicas en comparación con los depósitos IS. En estos sistemas, estos elementos se encuentran asociados a minerales como esfalerita, ferrokësterita, casiterita, greenockita, calcopirita y pirita.

Los depósitos de tipo LS tienen concentraciones de Ge mayores y más homogéneas en comparación con otros tipos de depósitos (Fig. 5B). Es importante destacar que, en Argentina, Cerro Moro es el único depósito LS con presencia de Ge (Lobos *et al.*, 2020). El hallazgo de Ge en un depósito LS abre un campo prometedor para la investigación y exploración de estos elementos en sistemas que, por lo general, no suelen ser considerados como prospectivos para metales raros o de interés específico.

Los depósitos HS y P-HS presentan distribuciones más compactas y concentraciones más bajas de Ge en comparación con los depósitos IS (Fig. 5B). El análisis de componentes principales sugiere que los depósitos HS y P-HS son los más favorables para la prospección de Ge (Fig. 6C). Según Bernstein (1985), esta tendencia puede explicarse por la fugacidad del azufre y la presencia de Cu en el sistema, lo que favorece la incorporación del Ge en la estructura cristalina de sulfosales como enargita o la formación de sus propias fases sulfuradas. En el caso específico del depósito Capillitas, la presencia de minerales de Ge podría estar relacionada con la fase inicial del depósito, que presenta características de alta sulfuración (Putz *et al.*, 2009). Esta fase inicial habría proporcionado las condiciones para la concentración de este metal y explicaría sus altos niveles en el depósito.

Estudios de inclusiones fluidas en esfalerita y cuarzo realizados en distintos tipos de depósitos por diversos autores, revelan que la mineralización de In asociada al Zn se genera a partir de fluidos con temperaturas que varían entre 215 y 312°C (con un promedio de 267°C) y salinidades entre 1,22 y 6,50% en peso equivalente a NaCl (Gómez *et al.*, 2008; Korzeniewski *et al.*, 2011; Dill *et al.*, 2013; Padelletti *et al.*, 2023). En contraste, la mineralización de In asociada al Sn ocurre a temperaturas algo superiores (308 a 327°C) con salinidades que fluctúan entre 4,34 y 8,81% en peso equivalente a NaCl (Jovic *et al.*, 2011). Estas diferencias sugieren que las condiciones fisicoquímicas de los fluidos hidrotermales juegan un rol clave en la concentración de In, influidas tanto por el entorno geológico como por la fuente de los metales.

Finalmente, el Macizo Norpatagónico emerge como un área de especial interés por presentar la mayor cantidad de depósitos epitermales con presencia de In, Ge y Ga (Fig. 3). Esta provincia geológica comprende dos eventos magmáticos-metacárnicos superpuestos: el magmatismo permo-triásico de Choiyoi (Groeber, 1946; Sato *et al.*, 2015) y el magmatismo jurásico de Chon Aike (Pankhurst *et al.*, 1998, 2000). La coexistencia de múltiples estilos de mineralización hidrotermal, representada a través de depósitos tipo Greisen, pórfidos de Cu de bajo volumen, vetas polimetálicas y depósitos epitermales de alta, baja e intermedia sulfuración, resalta su potencial para futuros descubrimientos de sectores con concentraciones anómalas de estos metales críticos.

7. Conclusiones

1. La escasez de datos de Ga limita una evaluación precisa del potencial de este metal en los depósitos analizados. Para avanzar en la comprensión de su distribución y concentraciones, es fundamental incluir el análisis de Ga en estudios futuros de química mineral.
2. Los depósitos epitermales de tipo IS presentan concentraciones significativamente más altas de In, Ga y Ge en comparación con otros modelos de depósitos. Estos elementos se encuentran asociados particularmente a roquesita, sakuraiita y esfalerita.
3. La distribución de In, Ga y Ge en depósitos epitermales de tipo LS en Argentina requiere de estudios adicionales.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) Argentina y a la Universidad Nacional de La Plata por el apoyo en la formación profesional y el desarrollo de esta investigación. Agradecen también a los evaluadores V. Bouhier, O. Mejías y D. Bertin por sus valiosas y acertadas sugerencias y correcciones, las cuales han contribuido significativamente a mejorar el trabajo.

Referencias

- Alonso, R.N. 1999. Los salares de La Puna y sus recursos evaporíticos, Jujuy, Salta y Catamarca. *In Recursos Minerales de la República Argentina* (Zappettini, E.O.; editor). Servicio Geológico Minero Argentino, Instituto de Geología y Recursos Minerales, Anales 35: 1907-1921. Buenos Aires.
- Andersson, P. 2020. Chinese assessments of “critical” and “strategic” raw materials: Concepts, categories, policies, and implications. *The Extractive Industries and Society* 7 (1): 127-137.
- Angellelli, V.; De Brodtkorb, M.K.; De Nicolli, H.B.; Schalamuk, I.B.A. 1973. Estudio sobre blendas argentinas. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 28 (3): 275-291.
- Angera, J.A. 1999. Mina Bajo de la Lumbre, Catamarca. *In Recursos Minerales de la República Argentina* (Zappettini, E.O.; editor). Servicio Geológico Minero Argentino, Instituto de Geología y Recursos Minerales, Anales 35: 1907-1921. Buenos Aires.
- Benjamini, Y.; Hochberg, Y. 1995. Controlling the false discovery rate: a practical and powerful approach to multiple testing. *Journal of the Royal Statistical Society, Series B* 57: 289-303.

- Society: series B (Methodological) 57 (1): 289-300. <https://doi.org/10.1111/j.2517-6161.1995.tb02031.x>
- Bernstein, L.R. 1985. Germanium geochemistry and mineralogy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49 (11): 2409-2422. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(85\)90241-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90241-8)
- Bindi, L.; Putz, H.; Paar, W.H.; Stanley, C.J.; Mills, S. 2017. Omariniite, Cu₈Fe₂ZnGe₂S₁₂, the germanium analogue of stannoidite, a new mineral species from Capillitas, Argentina. *Mineralogical Magazine* 81 (5): 1151-1159.
- Bortnikov, N.S.; Volkov, A.V.; Galyamov, A.L.; Vykentiev, I.V.; Lalomov, A.V.; Murashov, K.Y. 2022. Fundamental Problems of Development of the Mineral-Resource Base of High-Tech Industry and Energy of Russia. *Geology of Ore Deposits* 64 (6): 313-328. <https://doi.org/10.1134/S1075701522060022>
- Bouhier, V.; Gargiulo, M.F.; Padelletti di Marco, C.; Ferracutti, G. 2024. Supergene minerals with indium (In) in the San Roque polymetallic project, North Patagonian Massif, Argentina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 81 (1): 34-48.
- Burke, E.A.J.; Kieft, C. 1980. Roquesite and copper-indium-bearing sphalerite from Långban, Bergslagen, Sweden. *The Canadian Mineralogist* 18 (3): 361-363.
- Butcher, T.; Brown, T. 2014. Gallium. In *Critical Metals Handbook* (Gunn, G.; editor). Wiley-Blackwell: 150-176. Chichester.
- Carrillo-Rosúa, J.; Morales-Ruano, S.; Fenoll, P. 2008. Textural and chemical features of sphalerite from the Palai-Islica deposit (SE Spain): implications for ore genesis and color. *Neues Jahrbuch Fur Mineralogie, Abhandlungen* 185: 63-78. <https://doi.org/10.1127/0077-7757/2008/0109>
- 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 (16): 4761-4791. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.05.045>
- Cook, N.J.; Sundblad, K.; Valkama, M.; Nygård, R.; Ciobanu, C.L.; Danyushevsky, L. 2011. Indium mineralization in A-type granites in southeastern Finland: Insights into mineralogy and partitioning between coexisting minerals. *Chemical Geology* 284 (1-2): 62-73. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.02.006>
- Cortés, J. 1981. El sustrato precretálico del extremo nordeste de la provincia del Chubut. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 36 (5): 217-235.
- Departamento de Energía de EE.UU. 2023. Critical Materials Assessment. <https://www.energy.gov/eere/articles/us-department-energy-releases-2023-critical-materials-assessment-evaluate-supply>
- Di Francesco, C.A.; Kramer, D.A.; Jaskula, B. 2014. Gallium statistics. U.S. Geological Survey. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/historical-statistics/#gallium>
- Dill, H.G.; Garrido, M.M.; Melcher, F.; Gomez, M.C.; Weber, B.; Luna, L.I.; Bahr, A. 2013. Sulfidic and non-sulfidic indium mineralization of the epithermal Au-Cu-Zn-Pb-Ag deposit San Roque (Provincia Rio Negro, SE Argentina)-with special reference to the “indium window” in zinc sulfide. *Ore Geology Reviews* 51: 103-128. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2012.12.005>
- Dunn, O.J. 1964. Multiple comparisons using rank sums. *Technometrics* 6 (3): 241-252. <https://doi.org/10.1080/00401706.1964.10490181>
- Franchini, M.; McFarlane, C.; Maydagán, L.; Reich, M.; Lentz, D.R.; Meinert, L.; Bouhier, V. 2015. Trace metals in pyrite and marcasite from the Agua Rica porphyry-high sulfidation epithermal deposit, Catamarca, Argentina: Textural features and metal zoning at the porphyry to epithermal transition. *Ore Geology Reviews* 66: 366-387.
- 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 Reviews* 76: 52-78.
- Gallard-Esquivel, M.C. 2015. Metalogéneis y paleovolcanología del distrito aurífero La Carolina, San Luis, Argentina. Tesis Doctoral (Inédito), Universidad Nacional de San Luis: 400 p.
- Gallard-Esquivel, M.C.; Urbina, N.E.; Sruoga, P.; Japas, M.S. 2012. Depósitos epitermales de baja sulfuración ricos en sulfuros de metales base, distrito aurífero La Carolina, San Luis, Argentina. Serie correlación geológica 28 (1): 91-102.
- Gallard-Esquivel C.; Cepedal A.; Fuertes-Fuente M.; Martin-Izard A. 2018. Enrichment in critical metals (In-Ge) and Te-Se in epithermal deposits of the ‘La Carolina’ district, San Luis, Argentina. *Mineralogical Magazine* 82 (S1): 61-87.
- Gelman, A.; Hill, J. 2006. Data analysis using regression and multilevel/hierarchical models. Cambridge University Press: 607 p. Cambridge.
- Gómez, C.; Luna, L.; Garrido, M.; Bonuccelli, R. 2008. Manifestación de indio en el Macizo Nordpatagónico: proyecto San Roque, provincia de Rio Negro. In *Congreso de Mineralogía y Metalogenia*, No. 9, Actas: 125-128. San Salvador de Jujuy.
- Greco, G.A.; González, P.D.; González, S.N.; Sato, A.M.; Basei, M.A.; Tassinari, C.C.; Llambías, E.J. 2015.

- Geology, structure and age of the Nahuel Niyeu formation in the Aguada Cecilio area, North Patagonian Massif, Argentina. *Journal of South American Earth Sciences* 62: 12-32. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2015.04.005>
- Groeber, P. 1946. Observaciones geológicas a lo largo del meridiano 70°. 1. Hoja Chos Malal. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 1 (3): 177-208.
- Guido, D.; Jovic, S. 2019. Relevance of epithermal deposits in Argentina. *In SEG 2019-South American Metallogeny: Sierra to Craton, Actas*: 122. Santiago.
- Helsel, D.R. 2012. Statistics for censored environmental data using Minitab and R. 2nd edition. John Wiley and Sons: 344 p. Hoboken.
- Helsel, D.R.; Cohn, T.A. 1988. Estimation of descriptive statistics for multiply censored water quality data. *Water Resources Research* 24 (12): 1997-2004. <https://doi.org/10.1029/WR024i012p01997>
- Ishihara, S.; Hoshino, K.; Murakami, H.; Endo, Y. 2006. Resource evaluation and some genetic aspects of indium in the Japanese ore deposits. *Resource Geology* 56 (3): 347-364. <https://doi.org/10.1111/j.1751-3928.2006.tb00288.x>
- Jaskula, B. 2012. Gallium. *In Geological Survey Minerals Yearbook* (U.S. Department of the Interior; editor). U.S. Geological Survey 27.1-27.10.
- Jaskula, B., 2014. Gallium. *Mineral Commodity Summaries*, February 2014. U.S. Geological Survey. 2 p.
- Jovic, S.M. 2010. Geología y Metalogénesis de las mineralizaciones polimetálicas del área El Tranquilo (Cerro León), sector central del Macizo del Deseado, Provincia de Santa Cruz. Tesis Doctoral (Inédito), Editorial de la Universidad de La Plata. 278 p.
- Jovic, S.M.; Guido, D.M.; Schalamuk, I.B.; Ríos, F.J.; Tassinari, C.C.; Recio, C. 2011. Pingüino In-bearing polymetallic vein deposit, Deseado Massif, Patagonia, Argentina: characteristics of mineralization and ore-forming fluids. *Mineralium Deposita* 46 (3): 257-271. <https://doi.org/10.1007/s00126-010-0324-5>
- Kaplan, E.L.; Meier, P. 1958. Nonparametric estimation from incomplete observations. *American Statistical Association* 53 (282): 457-481. <https://doi.org/10.1080/01621459.1958.10501452>
- Korzeniewski, L.; Gozalvez, M.; Segal S.; Crosta, S.; Herrmann, C. 2011. El depósito epitermal polimetálico Gonzalito, provincia de Río Negro, Argentina. Estudio de inclusiones fluidas y clasificación de la mineralización. *In Congreso Geológico Argentino*, No. 18, Actas CD. Neuquén.
- Kruskal, W.H.; Wallis, W.A. 1952. Use of ranks in one-criterion variance analysis. *Journal of the American Statistical Association* 47 (260): 583-621. <https://doi.org/10.1080/01621459.1952.10483441>
- Llambías, E.J. 1970. Geología de los Yacimientos Mineros de Agua de Dionisio, Provincia de Catamarca, República Argentina. *Revista de la Asociación Argentina de Mineralogía, Petrología y Sedimentología* 1 (1-2): 2-32.
- Llambías, E.J. 1972. Estructura del Grupo Volcánico de Farallón Negro, Provincia de Catamarca, República Argentina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 27: 161-196.
- Lobos, A.C.M.; Márquez-Zavalía, M.F.; Hernández, L.B. 2020. The Ag-and Au-bearing phases in the Escondida epithermal vein, Cerro Moro deposit, Santa Cruz, Argentina. *The Canadian Mineralogist* 58 (2): 191-201.
- Logan, A.V. 1999. Distritos auríferos de Gualilán y Gualcamayo, San Juan. *In Recursos Minerales de la República Argentina* (Zappettini, E.O.; editor). Servicio Geológico Minero Argentino, Instituto de Geología y Recursos Minerales, Anales 35: 1525-1534. Buenos Aires.
- Losada-Calderón, A.J. 1992. Geology and geochemistry of Nevados del Famatina and La Mejicana deposits, La Rioja province, Argentina. Tesis Doctoral (Inédito), Monash University: 320 p.
- Losada-Calderón, A.J.; McBride, S.L.; Bloom, M.S. 1994. The geology and ⁴⁰Ar/³⁹Ar geochronology of magmatic activity and related mineralization in the Nevados del Famatina mining district, La Rioja Province, Argentina. *Journal of South American Earth Sciences* 7 (1): 9-24. [https://doi.org/10.1016/0895-9811\(94\)90030-2](https://doi.org/10.1016/0895-9811(94)90030-2)
- Losada-Calderón, A.J.; Mcphail, F.C. 1996. Porphyry and high-sulfidation epithermal mineralization in the Nevados del Famatina mining district, Argentina. *In Andean Copper Deposits: New Discoveries, Mineralization, Styles and Metallogeny* (Camus, F.; Sillitoe, R.H.; Petersen, R.; editors). Society of Economic Geologists Special Publication 5: 91-117. Littleton.
- Malvicini, L. 1978. Las vetas de estaño y plata de mina Pirquitas (Pircas), provincia de Jujuy, República Argentina. *Revista de la Asociación Argentina de Mineralogía, Petrología y Sedimentología* 9 (1-2): 1-25.
- Malvicini, L.; Llambías, E.J. 1972. Mineralogía y Origen de los Minerales de Manganese y sus Asociados de Farallón Negro, Altos La Blenda y Los Viscos, Hualfín Catamarca. *Revista de la Asociación geológica Argentina* 18: 177-200.
- Marfil Mines Ltd. 2007. <http://www.marfilmines.com>
- Márquez-Zavalía, M.F. 1999. El yacimiento Capillitas, provincia de Catamarca. *In Recursos Minerales de la República Argentina* (Zappettini E.O.; editor). Servicio

- Geológico Minero Argentino, Instituto de Geología y Recursos Minerales, Anales 35: 1643-1652. Buenos Aires.
- Márquez-Zavalía, M.F.; Heinrich, C.A. 2016. Fluid evolution in a volcanic-hosted epithermal carbonate-base-metal-gold vein system: Alto de la Blenda, Farallón Negro, Argentina. Mineralium Deposita 51 (7): 873-902. <https://doi.org/10.1007/s00126-016-0639-y>
- Márquez-Zavalía, M.F.; Galliski, M.; Drábek, M.; Vymazalová, A.; Watanabe, Y.; Murakami, H.; Bernhardt, H. 2015. Ishiharaite, (Cu, Ga, Fe, In, Zn)S, a new mineral from the Capillitas mine, Northwestern Argentina. The Canadian Mineralogist 52 (6): 969-980. <https://doi.org/10.3749/canmin.1400064>
- Márquez-Zavalía, M.F.; Vymazalova, A.; Galliski, M.A.; Watanabe, Y.; Murakami, H. 2020. Indium-bearing paragenesis from the Nueva Esperanza and Restauradora veins, Capillitas mine, Argentina. Journal of Geosciences 65: 97-109.
- Márquez-Zavalía, M.F.; Vymazalová, A.; Galliski, M.A.; Laufek, F.; Tuhý, M.; Watanabe, Y.; Bernhardt, H.J. 2024. Indium-copper-rich sphalerite from the Restauradora vein, Capillitas, Catamarca, Argentina. Resource Geology 74 (1). <https://doi.org/10.1111/rge.12325>
- Maydagán, L.; Franchini, M.; Chiaradia, M.; Pons, J.; Impiccini, A.; Toohey, J.; Rey, R. 2011. Petrology of the Miocene igneous rocks in the Altar region, main Cordillera of San Juan, Argentina: a geodynamic model within the context of the Andean flat-slab segment and metallogenesis. Journal of South American Earth Sciences 32 (1): 30-48. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2011.04.007>
- Maydagán, L.; Franchini, M.; Lentz, D.; Pons, J.; McFarlane, C. 2013. Sulfide Composition and isotopic signature of the Altar Cu-Au deposit, Argentina: Constraints on the evolution of the porphyry-epithermal system. The Canadian Mineralogist 51 (6): 813-840. <https://doi.org/10.3749/canmin.51.6.813>
- Maydagán, L.; Franchini, M.; Chiaradia, M.; Dilles, J.; Rey, R. 2014. Intrusion history of the Altar porphyry Cu-(Mo-Au) deposit (Argentina): a complex magmatic hydrothermal system with evidence of recharge processes. Economic Geology 109 (3): 621-641. <https://doi.org/10.2113/econgeo.109.3.621>
- Maydagán, L.; Franchini, M.; Rusk, B.; Lentz, D.R.; Impiccini, A.; Ríos, F.J.; Rey, R. 2015. Porphyry to Epithermal Transition in the Altar Cu-(Au-Mo) Deposit, Argentina, Studied by Cathodoluminescence, LA-ICP-MS, and Fluid Inclusion Analysis. Economic Geology 110 (4): 889-923. <https://doi.org/10.2113/econgeo.110.4.889>
- Mejías, O.; Parbhakar-Fox, A.; Jackson, L.; Valenta, R.; Townley, B. 2023. Indium in ore deposits and mine waste environments: Geochemistry, mineralogy, and opportunities for recovery. Journal of Geochemical Exploration 255. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2023.107312>
- Melcher, F.; Buchholz, P. 2014. Germanium. In Critical Metals handbook (Gunn, G.; editor). Wiley-Blackwell: 177-203. Oxford.
- Mellado, D.; Giuliani, D.; Demetrio, P.M.; Sánchez, E.Y.; Porta, A.; Lerner, J.E.C. 2022. Influence of vehicular emissions on the levels of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban and industrial areas of La Plata, Argentina. Environmental monitoring and assessment 194 (822). <https://doi.org/10.1007/s10661-022-10496-9>
- Paar, W.H.; De Brodtkorb, M.K.; Sureda, R.J.; Topa, D. 1998. A microprobe study of complex Ag-Sn ores from Pirquitas, Jujuy province, Argentina. In General Meeting of the International Mineralogical Association, No. 17, Symposia, and Special Sessions: A118. Toronto.
- Paar, W.H.; Roberts, A.C.; Berlepsch, P.; Armbruster, T.; Topa, D.; Zagler, G. 2004. Putzite, $(\text{Cu}_{4.7}\text{Ag}_{3.3})\sum_8 \text{GeS}_6$, a new mineral species from Capillitas, Catamarca, Argentina: description and crystal structure. The Canadian Mineralogist 42 (6): 1757-1769. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.42.6.1757>
- Padelletti, C.; Bouhier, V.; Ferracuti, G. 2023. Microtermometría de inclusiones fluidas y análisis textural en esfalerita de las estructuras mineralizadas del Indio y Griselda, Proyecto San Roque, Patagonia Argentina. In Congreso de Mineralogía, Petrología Ígnea y Metamórfica, y Metalogénesis, No. 14, 5: 148-154.
- Pankhurst, R.J.; Leat, P.T.; Srivastava, P.; Rapela, C.W.; Márquez, M.; Storey, B.C.; Riley, T.R. 1998. The Chon Aike province of Patagonia and related rocks in West Antarctica: A silicic large igneous province. Journal of Volcanology and Geothermal Research 81 (1-2): 113-136. [https://doi.org/10.1016/S0377-0273\(97\)00070-X](https://doi.org/10.1016/S0377-0273(97)00070-X)
- Pankhurst, R.J.; Riley, T.R.; Fanning, C.M.; Kelley, S.P. 2000. Episodic silicic volcanism in Patagonia and the Antarctic Peninsula: chronology of magmatism associated with the break-up of Gondwana. Journal of Petrology 41 (5): 605-625. <https://doi.org/10.1093/petrology/41.5.605>
- Pugliese, F.E.; Pugliese, L.E.; Dahlquist, J.A.; Basei, M.A.S.; Dopico, C.I.M. 2021. Intermediate sulfidation epithermal Pb-Zn ($\pm \text{Ag} \pm \text{Cu} \pm \text{In}$) and low sulfidation Au ($\pm \text{Pb} \pm \text{Ag} \pm \text{Zn}$) mineralization styles in the Gonzalito polymetallic mining district, North Patagonian Massif. Journal of South American

- Earth Sciences 110. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2021.103388>
- Putz, H. 2005. Mineralogy and Genesis of Epithermal Ore Deposits at Capillitas, Catamarca Province, NW Argentina. Ph. D Thesis (Unpublished), Salzburg University: 293 p.
- Putz, H.; Paar, W.H.; Topa, D.; Makovicky, E.; Roberts, A.C. 2006. Catamarcaite, Cu_6GeWS_8 , a new germanium sulfide mineral species from Capillitas, Catamarca, Argentina: Description, Paragenesis and Crystal Structure. *The Canadian Mineralogist* 44 (6): 1481-1497. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.44.6.1481>
- Putz, H.; Paar, W. H.; Topa, D. 2009. A contribution to the knowledge of the mineralization at Mina Capillitas, Catamarca. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 64 (3): 514-524.
- Ramos, V.A. 1999. Las Provincias Geológicas del Territorio Argentino. In *Geología Argentina (Caminos, R.; editor)*. Subsecretaría de Minería de la Nación, Servicio Geológico Minero Argentino, Instituto de Geología y Recursos Minerales, Anales 29: 41-96. Buenos Aires.
- Roco, R.; Koukharsky, M. 1999. El pórfito cupromolibdenífero Agua Rica y las manifestaciones epitermales asociadas, Catamarca. In *Recursos Minerales de la República Argentina (Zappettini, E.O.; editor)*. Servicio Geológico Minero Argentino, Instituto de Geología y Recursos Minerales, Anales 35: 1479-1492. Buenos Aires.
- Rubin, D. B. 1976. Inference and missing data. *Biometrika* 63 (3): 581-592. <https://doi.org/10.1093/biomet/63.3.581>
- Sahlström, F.; Arribas, A.; Dirks, P.; Corral, I.; Chang, Z. 2017. Mineralogical distribution of germanium, gallium and indium at the Mt Carlton high-sulfidation epithermal deposit, NE Australia, and comparison with similar deposits worldwide. *Minerals* 7 (11). <https://doi.org/10.3390/min7110213>
- Sasso, A.M. 1997. Geological Evolution and Metallogenic Relationships of the Farallón Negro Volcanic Complex, NW Argentina. Ph.D. Thesis, Queen's University: 843 p.
- Sasso, A.M.; Clark, A.H. 1998. The Farallón Negro group, northwest Argentina: magmatic, hydrothermal and tectonic evolution and implications for Cu-Au metallogeny in the Andean back-arc. *Society of Economic Geology, Newsletter* 34: 1-18. <https://doi.org/10.5382/SEGnews.1998-34fea>
- Sato, A.M.; Llambías, E.J.; Basei, M.A.S.; Castro, C.E. 2015. Three stages in the Late Paleozoic to Triassic magmatism of southwestern Gondwana, and the relationships with the volcanogenic events in coeval basins. *Journal of South American Earth Science* 63: 48-69. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2015.07.005>
- Schwarz-Schampera, U.; Herzig, P.M. 2002. Indium. Geology, mineralogy, and economics. Springer-Verlag Belin: 257 p. Heidelberg.
- Servicio Geológico de Estados Unidos. 2024. Mineral commodity summaries 2024. Servicio Geológico de Estados Unidos: 212 p.
- Shapiro, S.S.; Wilk, M.B. 1965. An Analysis of Variance Test for Normality (Complete Samples). *Biometrika* 52 (3-4): 591-611. <https://doi.org/10.2307/2333709>
- Slater E.; McDonald, A.; Kontak, D. 2019. Resolving primary and retrograde sulfide and sulfosalt textures in the epithermal Ag-Zn-Pb-Sn-rich Cortaderas zone, Pirquitas mine, Argentina. *The Canadian Mineralogist* 57 (1): 117-143. <https://doi.org/10.3749/canmin.1700076>
- Sureda, J.R. 1999. Los yacimientos sedex de plomo y zinc en la Sierra de Aguilar, Jujuy. In *Recursos Minerales de la República Argentina (Zappettini, E.O.; editor)*. Servicio Geológico Minero Argentino, Instituto de Geología y Recursos Minerales, Anales 35: 459-485. Buenos Aires.
- Trendix Mining S.A. 2006. <http://www.trendixmining.com.ar/>
- Unión Europea. 2023. Study on the Critical Raw Materials for the EU 2023-Final Report. Publications Office of the European Union. <https://doi.org/10.2873/725585>.
- Urbina, N. E.; Sruoga, P. 2009. La faja metalogenética de San Luis, Sierras Pampeanas: mineralización y geocronología en el contexto metalogenético regional. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 64 (4): 635-645.
- Van den Boogaart, K.G.; Tolosana-Delgado, R. 2013. Analyzing compositional data with R. Springer Science and Business Media: 200 p. Berlin.
- Werner, T.T.; Mudd, G.M.; Jowitt, S.M. 2017. The world's by-product and critical metal resources part III: A global assessment of indium. *Ore Geology Reviews* 86: 939-956. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.01.015>
- Winderbaum, L.; Ciobanu, C.L.; Cook, N.J.; Paul, M.; Metcalfe, A.; Gilbert, S. 2012. Multivariate analysis of an LA-ICP-MS trace element dataset for pyrite. *Mathematical Geosciences* 44 (7): 823-842. <https://doi.org/10.1007/s11004-012-9418-1>
- Zappettini, E.O.; Godeas, M.; Segal, S.J. 1999. El mapa metalogenético de la República Argentina. In *Recursos Minerales de la República Argentina (Zappettini, E.O.; editor)*. Servicio Geológico Minero Argentino, Instituto de Geología y Recursos Minerales, Anales 35: 105-106. Buenos Aires.
- Zappettini, E.O. 2021. Minerales y metales críticos y estratégicos-Análisis de situación y metodología

de clasificación para la República Argentina. Servicio Geológico Minero Argentino, Instituto de Geología y Recursos Minerales. Serie Contribuciones Técnicas, Recursos Minerales 45: 19 p. Buenos Aires.

Zhang, Q.; Zhu, X.; He, Y.; Zhu, Z. 2007. In, Sn, Pb and Zn contents and their relationships in ore-forming

fluids from In-rich and In-poor deposits in China. Acta Geologica Sinica 81 (3): 450-462. <https://doi.org/10.1111/j.1755-6724.2007.tb00968.x>

Zhao, H.; Shao, Y.; Zhang, Y.; Cao, G.; Zhao, L.; Zheng, X. 2023. Big data mining on trace element geochemistry of sphalerite. Journal of Geochemical Exploration 252. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2023.107254>

Manuscrito recibido: septiembre 02, 2024; revisado/aceptado: septiembre 12, 2025; disponible en línea: septiembre 30, 2025.