

Distribución de elementos traza en minerales de mena en yacimientos peruanos: potenciales sub-productos y herramienta de exploración

Lisard Torró^{1*}, Diego Benites¹

¹ Especialidad Ingeniería Geológica, Facultad de Ciencias e Ingeniería, Pontificia Universidad Católica del Perú Av. Universitaria 1801, San Miguel, Lima 15088, Perú. (lisardtorro@hotmail.com)

1. Abstract

In this communication, new data on the concentration, mineralogy and distribution of high-tech elements occurring in trace and minor amounts in sulfide deposits from the Central Andes in Peru will be presented. Studied mineralizations belong to the porphyry Cu (Ayawilca deposit and Morococha district) and volcanogenic massive sulfide (María Teresa) systems. These data are used to assess the potential of the studied deposits as a source of critical elements (e.g., In, Ge and Ga) and to describe element distribution patterns that can be used to both vector magmatic-hydrothermal centers and reconstruct the original geometry of tectonically dismembered sulfide bodies.

2. Introducción

El crecimiento exponencial de las economías emergentes y la innovación tecnológica han propiciado un aumento en la demanda mundial de las denominadas materias primas “críticas”. Aproximadamente 30 elementos son considerados indispensables para la sostenibilidad de la sociedad moderna y futura a la vez que presentan riesgo en su suministro según diferentes organismos internacionales (Skirrow et al. 2013; Comisión Europea 2020). Muchos de los metales y metaloides incluidos en este grupo son masivamente utilizados para la fabricación de tecnologías verdes y por consiguiente, cualquier aspiración global para una reducción o sustitución de los combustibles fósiles pasa por un mejor reconocimiento de sus yacimientos y mecanismos de concentración en la corteza terrestre.

De entre los elementos catalogados como críticos para la economía global encontramos la triada compuesta por indio (In), germanio (Ge) y galio (Ga), base de nuestra investigación. Son empleados industrialmente como arseniuro o nitruro de galio (GaAs o GaN), tetracloruro o dióxido de germanio (GeCl₄ o GeO₂) y óxido de indio y estaño (ITO) (Foley et al. 2017; Shanks et al. 2017).

Dentro de sus numerosos usos, estos compuestos son masivamente empleados para la fabricación de *smartphones* (In, Ga), dispositivos optoelectrónicos (In, Ge, Ga) y fibra óptica (In, Ge). La producción de celdas fotovoltaicas involucra aleaciones de selenio, cobre, indio y galio (CIGS), y germanio de manera individual o aleado (Bleiwass 2010).

El In, Ge y Ga no forman yacimientos propios y su extracción se da como subproductos a partir del procesamiento de menas de Al (en el caso del Ga, subproducto del procesamiento de bauxitas), Ag, Cu, Pb y Zn (Shanks et al. 2017). Dada su afinidad calcófila, estos elementos suelen concentrarse en yacimientos minerales de sulfuros de diferentes tipologías. Si bien existen algunos minerales en los que alguno de estos tres elementos aparece de forma nominal en su fórmula estructural, su presencia en yacimientos de sulfuros es mayoritariamente en solución sólida en la estructura cristalina de sulfuros y sulfosales tales como esfalerita, calcopirita y estannita, entre otros (Cook et al. 2009; George et al. 2015, 2018).

Además de su importancia geoestratégica, la variación en la concentración del In, Ge y Ga, así como de otros elementos traza, en la estructura de minerales de mena también puede ser usada para determinar condiciones fisicoquímicas de cristalización. A modo de ejemplo, la concentración de elementos traza, incluyendo In, Ge y Ga, en esfalerita está fuertemente controlada por la temperatura de cristalización (ver geotermómetro *GGIMFis* de Frenzel et al. 2016). La correlación entre las concentraciones de estos elementos traza en minerales de mena y las condiciones de cristalización (temperatura, presión, salinidad, origen de los fluidos, entre otras) ha abierto un campo de investigación en el que se busca determinar patrones de distribución elemental que puedan ser usados para vectorizar centros magmático-hidrotermales o restituir la estructura y morfología de cuerpos minerales en distritos con fuerte deformación tectónica.

Trabajos recientes sobre la distribución de metales de alta tecnología en sistemas magmático-

hidrotermales de los Andes centrales se han centrado en gran medida en los depósitos subepitermales y epitermales del cinturón estannífero de Bolivia, con conspicuos enriquecimientos en In (p.ej., [Murakami e Ishihara 2013](#); [Torró et al. 2019a,b](#)). En cambio, se han realizado pocas investigaciones sobre la distribución de estos elementos en sistemas magmático-hidrotermales de cualquier índole en el Perú, que básicamente se limitan a determinaciones elementales realizadas por [Soler \(1987\)](#) en concentrados de zinc.

En esta comunicación presentaremos nuevos datos sobre concentraciones de elementos traza de alta tecnología en yacimientos magmático-hidrotermales peruanos obtenidos en el marco del proyecto de investigación "Exploración de metales estratégicos (In, Ge y Ga) en los Andes Centrales: abastecimiento sostenible de materias primas para la fabricación de tecnologías verdes" [107-2018-FONDECYT-BM—IADT-AV], actualmente en desarrollo. El objetivo de esta investigación es doble: i) evaluar si mineralizaciones magmático-hidrotermales en el Perú alcanzan concentraciones económicas de elementos de alta tecnología, y ii) determinar su expresión mineralógica y distribuciones temporal y espacial para la descripción de patrones útiles durante exploración. Los resultados obtenidos, además, pueden ser de interés para el diseño de procesos metalúrgicos optimizados para el beneficio de sub-productos.

3. Metodología

A partir de muestras de roca representativas de las diferentes características paragenéticas y estructurales de la mineralización metálica en los yacimientos estudiados, se prepararon 158 secciones pulidas en el laboratorio QEMSCAN de la Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP). Éstas fueron analizadas mediante microscopía óptica de luz reflejada y microscopía electrónica de barrido con analizador de energías (SEM-EDS; equipo Quanta 650 FEI en el Centro de Caracterización de Materiales de la PUCP). El estudio de la geoquímica mineral se llevó a cabo mediante microsonda electrónica (EPMA; equipo JEOL JXA-8230 en la Universidad de Barcelona) y ablación laser acoplada a espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (LA-ICP-MS; equipo de ablación laser excimérico RESOLUTION S-155 [ASI/Applied Spectra] de 193 nm acoplado a un ICP-MS de campo Element XR [Thermo] en ETH Zürich).

4. Resultados y discusión

4.1. Yacimientos en sistemas tipo pórfido Cu

4.1.1. Yacimiento de Ayawilca

El yacimiento de tipo cordillerano de Ayawilca en Pasco, Perú, es representativo de yacimientos polimetálicos en los que uno de estos tres metales estratégicos, en este caso el In, alcanza concentraciones económicas como sub-producto del beneficio metalúrgico de otros metales (Zn, Pb y Sn). Ayawilca alberga un recurso indicado de 11,7 Mt con leyes de 6,9% Zn, 0,16% Pb, 15 g/t Ag y 84 g/t In, equivalente a 983 t de In asumiendo una recuperación metalúrgica del 75%. Además, cuenta con un recurso inferido 45,0 Mt con leyes de 5,6 % Zn, 0,23 % Pb, 67 g/t In y 17 g/t Ag, equivalente a 3003 t de In. Análisis puntuales revelan contenidos de In en esfalerita de hasta 17372 ppm, en estannita, de hasta 1908 ppm y en calcopirita, de hasta 1185 ppm. De acuerdo a correlaciones entre las concentraciones de elementos traza en esfalerita y a perfiles de ablación ([Figura 1](#)), el In se incorporó en la red cristalina a través de sustituciones acopladas como $(\text{Cu}^+ + \text{In}^{3+}) \leftrightarrow 2\text{Zn}^{2+}$ y/o $(\text{Sn}, \text{Ge})^{4+} + (\text{Ga}, \text{In})^{3+} + (\text{Cu} + \text{Ag})^+ \leftrightarrow 4\text{Zn}^{2+}$.

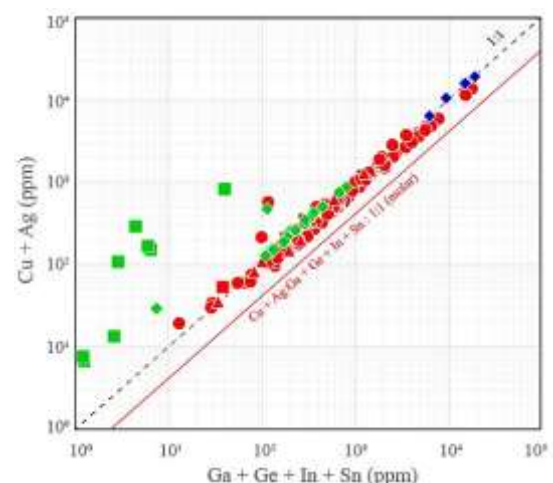


Fig. 1. Diagrama binario Cu+Ag vs Ga+Ge+In+Sn (ppm) en esfalerita del depósito de Ayawilca.

En contraste con la esfalerita, los mecanismos de incorporación de In y otros elementos traza en la red cristalina de la calcopirita y de la estannita son poco conocidos y, por lo general, no existe consenso. [Wittmann \(1974\)](#) sugirió que la calcopirita puede alojar concentraciones significativas de In por ser isoestructural con la roquesita $[\text{CuInS}_2]$. En los granos estudiados de calcopirita y estannita en Ayawilca no se pudieron determinar correlaciones elementales claras.

4.1.2. Distrito de Morococha

Las tipologías de mineralización analizadas en este distrito incluyen skarns, así como “mantos” (i.e., cuerpos de reemplazamiento) y vetas epitermales polimetálicas (de tipo "Cordillerano"). Entre los minerales analizados, las mediciones indicaron que tanto el In como el Ga se concentran principalmente en esfalerita (rango intercuartil [RIQ] 209-1 ppm In y hasta 4618 ppm In; RIQ 61-2 ppm Ga y hasta 2137 ppm Ga) y calcopirita (RIQ 112-32 ppm In y hasta 1071 ppm In; RIQ 62-2 ppm Ga y hasta 630 ppm Ga). En generaciones coetáneas de esfalerita y calcopirita, la concentración de In y Ga en el primer mineral es por lo menos de dos a tres veces mayor con respecto al segundo. La concentración de Ge, en cambio, es sistemáticamente baja en los cuatro minerales analizados (RIQ 1.2-0.2 ppm), con algunos valores anómalos de hasta 701 ppm registrados en esfalerita de tipo coloforne. Los datos obtenidos sugieren que el In, Ge y Ga se incorporaron en la red cristalina de esfalerita a través de sustituciones acopladas que involucran Cu y, subordinadamente, también Sn y Ag. La disponibilidad de Cu en los fluidos mineralizantes es, por tanto, clave para el enriquecimiento de estos tres elementos en esfalerita. El indio se encuentra enriquecido en esfalerita perteneciente a una asociación de baja sulfuración que sobreimprime a un skarn magnésico prógado, así como en vetas epitermales de alta sulfuración que sobreimprimen el stock de Toromocho. En esfalerita perteneciente a asociaciones de sulfuración intermedia a lo largo del distrito se observa enriquecimiento de In en mineralizaciones proximales al centro magmático-hidrotermal causativo (zonas metalíferas de Cu y Zn-Cu) con respecto a mineralizaciones distales (zonas Zn-Pb-Ag y Pb-Ag); además, la concentración de In disminuye progresivamente desde las generaciones tempranas a las generaciones tardías de esfalerita, mientras que la concentración de Ge aumenta.

4.2. Yacimientos tipo VMS

4.2.1. María Teresa

Los perfiles de ablación sugieren que, en esfalerita de María Teresa, el Fe, Mn, Cd, Hg, Cr, Ag, Sb, Se, In, Ge y Ga están incorporados en solución sólida en la red cristalina, mientras que el Sn, Tl, Bi y Pb aparecerían al menos en parte como microinclusiones minerales. Las concentraciones de In (RIQ 42,1-1,6 ppm, hasta 415,0 ppm) y Ga (RIQ 31,05-5,90 ppm, hasta 95,70 ppm) son

normalmente mucho más altas que las de Ge (RIQ 0.846-0.164 ppm, hasta 9.310 ppm). Las tendencias de correlación positiva entre In, Ga y Cu sugieren sustituciones acopladas del tipo $Cu^{+} + In^{3+} \leftrightarrow 2Zn^{2+}$ y $Cu^{+} + Ga^{3+} \leftrightarrow 2Zn^{2+}$. En relación con la esfalerita, la calcopirita se encuentra empobrecida en In (RIQ 28,29-8,39 ppm, hasta 49,49 ppm) y Ga (RIQ 8,25-2,87 ppm, hasta 23,63 ppm) y enriquecida en Ge (RIQ 5,92-0,70 ppm, hasta 79,60 ppm). La distribución espacial de elementos traza fue estudiada en el cuerpo de sulfuros masivos de Sofía-D. Los patrones de distribución elemental son más evidentes para esfalerita que para calcopirita. En esfalerita, éstos incluyen un enriquecimiento progresivo en In, Cu, Mn y Se, y un empobrecimiento en Ge desde la parte alta (menor temperatura de cristalización) a la parte baja (mayor temperatura de cristalización) del cuerpo de sulfuros (Figura 2).

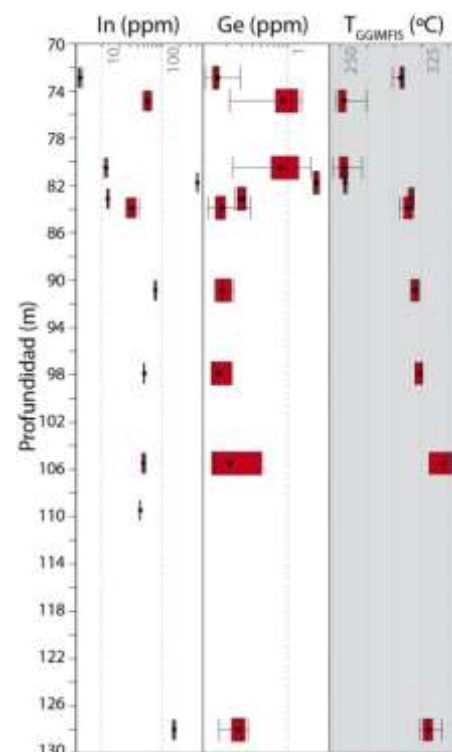


Fig. 2. Diagramas boxplots de las concentraciones de In y Ge en esfalerita y de temperatura de cristalización según geotermómetro GGIMFIS de Frenzel et al. (2016) vs. profundidad para el cuerpo de sulfuros masivos de Sofía-D en el depósito de María Teresa.

5. Conclusiones y desarrollos futuros

El estudio in situ de la geoquímica mineral de fases de mena en los yacimientos asociados a sistemas tipo pórfido Cu revelan que i) yacimientos de tipo Cordillerano pueden alcanzar concentraciones de In económicas para su

recuperación como sub-producto (p.ej., Ayawilca), y ii) que la concentración de estos elementos muestra patrones de distribución zonales alrededor de los centros magmático-hidrotermales causativos. En cuerpos de sulfuros masivos volcanogénicos (VMS), la distribución espacial de elementos traza en solución sólida en esfalerita (p.ej., Cu, In, Ge) se mantiene a pesar de la intensa deformación y metamorfismo. La investigación, actualmente en marcha, busca extender la metodología de estudio a otros yacimientos de sulfuros en el Perú, como aquellos del tipo Mississippi Valley.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por el CONCYTEC-FONDECYT en el marco de la convocatoria E041-01 [número de contrato 107-2018-FONDECYT-BM—IADT-AV] y por la Dirección de Gestión de la Investigación de la PUCP en el marco del proyecto FONCAI-0023-2019. D.B. disfruta de una beca doctoral Huiracocha otorgada por la PUCP. Agradecemos a Tinka Resources Ltd., Minera Colquisiri y Pan American Silver Corp. por garantizar el acceso a las muestras y por su importante apoyo logístico y técnico. Agradecemos el apoyo técnico de X. Llovet (CCiT-UB) durante la adquisición de datos de EPMA y de O. Laurent y C. Chelle-Michou (ETHZ) durante la adquisición de datos de LA-ICP-MS. A los profesores L. Fontboté, K. Kouzmanov, J. Vallance, J. Sáez y S. Rosas por la discusión sobre aspectos geológicos de los yacimientos estudiados. A los tesisistas Pablo Valverde, Patrick Quispe, Brayam Ortiz y Johann Culqui (PUCP) por su valioso apoyo.

Referencias

- Bleiwas, D. 2010. Byproduct Mineral Commodities Used for the Production of Photovoltaic Cells. U.S. Geological Survey Circular. Reston, Virginia, number 1365, p. 1-6.
- Comisión Europea. 2020. Critical Raw Materials. Disponible en línea: https://rmis.jrc.ec.europa.eu/uploads/CRM_2020_Report_Final.pdf (acceso 7 noviembre 2020).
- Cook, N.J., Ciobanu, C.L., Pring, A., Skinner, W., Shimizu, M., Danyushevsky, L.V., Saini-Eidukat, B., Melcher, F. 2009. Trace and minor elements in sphalerite: a LA-ICPMS study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 73, p. 4761–4791.
- Foley, N., Jaskula, B., Kimball, B., Schulte, R. 2017. Gallium, chap H. En: Schulz, K.J., DeYoung, J.H., Jr Seal, R.R. II Bradley, D.C. (Eds) Critical mineral resources of the United States Economic and environmental geology and prospects for future supply: U.S. Geological Survey. Professional Paper 1802, p. H1 – H26.
- Frenzel, M.F., Hirsch, T., Gutzmer, J., 2016. Gallium, germanium, indium and other trace and minor elements in sphalerite as a function of the deposit type – A meta-analysis. *Ore Geology Reviews*, v. 76, p. 52-78.
- George, L.L., Cook, N.J., Ciobanu, C.L., Wade, B.P. 2015. Trace and minor elements in galena: A reconnaissance LA-ICP-MS study. *American Mineralogist*, v. 100, p. 548-569.
- George, L.L., Cook, N.J., Crowe, B.B.P., Ciobanu, C.L. 2018. Trace elements in hydrothermal chalcopyrite. *Mineralogical Magazine*, v. 82, p. 59-88.
- 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*, v. 53, p. 223-243.
- Shanks, W., Kimball, B., Tolcin, A., Guberman, D. 2017. Germanium and Indium, chap I. En: Schulz, K.J., DeYoung, J.H., Jr Seal, R.R. II Bradley, D.C. (Eds) Critical mineral resources of the United States Economic and environmental geology and prospects for future supply: U.S. Geological Survey. Professional Paper 1802, p. I1 – I26.
- Skirrow, R.G., Huston, D.L., Mernagh, T.P., Thorne, J.P., Dulfer, H., Senior, A.B. 2013. Critical Commodities for a High-Tech World: Australia's Potential to Supply Global Demand. Geoscience Australia: Canberra, Australia.
- Soler, P. 1987. Variations des teneurs en éléments mineurs (Cd, In, Ge, Ga, Ag, Bi, Se, Hg, Sn) des minerais de Pb-Zn de la province polymetallique des Andes du Pérou Central. *Mineralium Deposita*, v. 22, p. 135–143.
- Torró, L., Melgarejo, J., Gemmrich, L., et al. 2019a. Spatial and Temporal Controls on the Distribution of Indium in Xenothermal Vein Deposits: The Huari Huari District, Potosí, Bolivia. *Minerals*, v. 9, p. 304–340.
- Torró, L., Cazorla, M., Melgarejo, J., Camprubí, A., et al. 2019b. Indium Mineralization in the Volcanic Dome-Hosted Ánimas–Chocaya–Siete Suyos Polymetallic Deposit, Potosí, Bolivia. *Minerals*, v. 9, p. 604-642.
- Wittmann, A. 1974. Indium. 49-A Crystal chemistry. En: Wedepoh, K.H. (Ed) Handbook of geochemistry, Berlin, Springer-Verlag, v. II/4, p. 49-A-1 - 49-A-8.