

# Boletin de la Sociedad Geologica del Perú

journal homepage: www.sgp.org.pe ISSN 0079-1091

# Esfalerita rica en germanio en el yacimiento MVT de San Vicente, Perú

Andrea J. Millan-Nuñez<sup>1</sup>, Diego Benites<sup>1</sup>, Lisard Torró<sup>1</sup>, Jean Vallance<sup>1</sup>, Silvia Rosas<sup>1</sup>, Lluís Fontboté<sup>2</sup>, Carlos Flores<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Especialidad Ingeniería Geológica, Facultad de Ciencias e Ingeniería, Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP). Av. Universitaria 1801, San Miguel 15088, Lima, Perú (Itorro@pucp.edu.pe)

<sup>2</sup>Department of Earth Sciences, University of Geneva, Switzerland (lluis.fontbote@unige.ch)

<sup>3</sup>Àrea de exploraciones mina, Cía. Minera San Ignacio de Morococha S.A.A., Perú (cflores@simsa.com.pe)

## RESUMEN

El Ge es una materia prima crítica en creciente demanda. Es utilizado en dispositivos electrónicos y tecnologías medioambientalmente sostenibles. Los depósitos de tipo Mississippi-Valley (MVT) representan una fuente importante de Ge. En la presente investigación se presentan datos texturales y composicionales de esfalerita del yacimiento MVT de San Vicente. Se identificaron 7 tipos texturales de esfalerita, que han sido atribuidos a dos etapas de mineralización.

Con la mayoría de los valores entre 40 y 120 ppm, la esfalerita de la primera etapa tiene un contenido de germanio similar a otros depósitos de MVT en otras partes del mundo. La esfalerita de color naranja (perteneciente a la segunda etapa, volumétricamente menor) presenta contenidos más elevados de Ge (hasta 1861 ppm).

Las correlaciones entre contenidos elementales sugieren las siguientes substituciones emparejadas:  $3Zn^{2+} \leftrightarrow Ge^{4+} + 2Ag^+ y (Cu + Ag)^{+1} + Ga^{+3} + (Sn + Ge)^{+4} \leftrightarrow 4Zn^{2+}$ .

**Palabras clave:** Materias primas críticas, depósito MVT, esfalerita, germanio.

# ABSTRACT

Germanium is a critical raw material in growing demand. It is used for the development of digital and environmentally sustainable technologies. Mississippi-Valley type (MVT) deposits represent an important source of Ge. In this abstract we present textural and compositional data of sphalerite from the San Vicente MVT deposit. Seven textural types of sphalerite were recognized, which have been attributed to two mineralization steps.

With most values between 40 and 120 ppm, sphalerite of the main first step has germanium contents similar to other MVT deposits worlswide. Orange sphalerite (belonging to the second mineralization step, volumetrically subordinate), yielded significantly higher Ge contents (up to 1861 ppm).

Element content correlations suggest the following coupled substitutions:  $3Zn^{2+} \leftrightarrow Ge^{4+} + 2Ag^{+}$ and  $(Cu + Ag)^{+1} + Ga^{+3} + (Sn + Ge)^{+4} \leftrightarrow 4Zn^{2+}$ .

**Keywords:** Critical raw materials, MVT deposit, sphalerite, germanium.

# INTRODUCCIÓN

El germanio (Ge) es considerado una materia prima crítica para la economía global (European Commission 2020). Es utilizado como semiconductor, catalizador en la producción de plástico, en dispositivos ópticos infrarrojos, en celdas fotovoltaicas, entre otros. El Ge no forma yacimientos propios, sino que es explotado como subproducto en yacimientos ricos en zinc (p.ej., MVT, SEDEX,

VMS y tipo Kipushi; Shanks et al. 2017), principalmente a partir de esfalerita, en la que se incorpora mediante substituciones acopladas (Cook et al. 2009). En el Perú, muestras de esfalerita del proyecto MVT de Cristal (provincia de Bongará) registran un contenido promedio de Ge de 142 ppm con valores de hasta 386 ppm (Mondillo et al. 2018). En este trabajo, se presentan nuevos datos sobre la composición elemental, con especial atención en el Ge, de esfalerita del depósito MVT de San Vicente. El estudio se ha realizado a partir de 22 secciones pulidas de las zonas Ayala Inferior y Orcopunco, la cámara 8909W y la rampa 630 de la zona Norte. Las secciones se estudiaron bajo microscopio óptico y la composición de la esfalerita fue determinada mediante microsonda electrónica (EPMA; Universidad de Barcelona) y ablación láser acoplada a espectrometría de masas de campo magnético con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (LA-ICP-SF-MS; ETH Zúrich).

# **CONTEXTO GEOLÓGICO**

El depósito San Vicente se encuentra en el distrito de Vitoc, provincia de Chanchamayo, región Junín, a 300 km al este de Lima (11º14' S, 75º22' O). Este depósito se encuentra en la parte oriental de la cuenca Pucará, la cual se formó entre el Triásico Superior y el Jurásico Inferior por subsidencia regional (Rosas et al. 2007). Badoux et al. (2001) dan evidencias de que el vacimiento de San Vicente es sintectónico, probablemente sincrónico con los primeros sobre-escurrimientos en la región Subandina, que según Baby et al. (2019) ya habrían tenido lugar en el Cretácico Superior - Paleoceno. Esta estimación es compatible con las edades Rb-Sr de 86-83 Ma obtenidas para yacimientos MVT en Bongará por Oliveira et al. (2020). En San Vicente, los cuerpos minerales se presentan en forma de mantos alojados en carbonatos del Grupo Pucará. El volumen principal de la mena se encuentra en las unidades dolomíticas San Judas, San Vicente y Alfonso (Fontboté y Gorzawski 1990; Dávila et al. 2000). Las texturas principales incluyen: i) textura "cebra" (Figura 1A); ii) bandeado coloforme (Figura 1B); iii) brechas hidráulicas de sobre-presión de fluidos con clastos de dolomita y esfalerita; iv) reemplazamiento entre distintos tipos de esfalerita y carbonatos (Figura 1C); y v) "snow-on-the-roof" (i.e., sulfuros que recubren la parte superior de cristales o clastos, Figura 1B).



Figura 1: Fotografías de muestras de mano con mineralización de esfalerita de San Vicente. A) Textura tipo "cebra", conformada por bandas de sl 1bl, 1rb y 1yb (primera etapa). Las bandas de color blanco grisáceo corresponden a WSD 1, las cuales cortan ocasionalmente las bandas de esfalerita. B) Brecha con clastos compuestos por crecimientos bandeados coloformes de sl 1rb y 1yb sobrecrecidos por sl 1y con texturas "snow-on-the-roof"; los clastos están rotados y cementados por WSD 1. C) Reemplazamiento de clastos de DRD en brecha por esfalerita 20, 2y y 2w con cemento de WSD 2. Abreviaciones: sl = esfalerita; WSD = White Sparry Dolomite; DRD = Dark Replacement Dolomite.

## **RESULTADOS**

La mineralización en San Vicente está compuesta principalmente por esfalerita y proporciones menores de galena, pirita y marcasita. El principal mineral de ganga es dolomita hidrotermal, de la que se han discriminado, en las muestras estudiadas, hasta tres generaciones: dolomita oscura de reemplazamiento (DRD; Dark Replacement Dolomite), y dolomita "sparry" blanca 1 y 2 (WSD 1 y 2; White Sparry Dolomite), mientras que la calcita hidrotermal aparece en menor proporción y en general es posterior a la dolomita (Spangenberg et al. 1999). Se han diferenciado hasta 7 tipos de esfalerita, según sus colores (incluyendo los colores de sus reflejos internos) y relaciones texturales. Por orden relativo de cristalización, estos son: sl 1bl (negro, ausencia de reflejos internos; Figura 1A), sl 1rb (marrón rojizo; Figura 1A-B), sl 1yb (marrón amarillento; Figura 1A-B), sl 1y (amarillo claro; Figura 1B), sl 20 (naranja; Figura 1C), sl

2y (amarillo; Figura 1C) y sl 2w (blanco; Figura 1C). La pirita ha sido identificada en tres tipos texturales: i) como finas diseminaciones en esfalerita de la etapa 1, ii) pirita pseudomórfica según marcasita diseminada en DRD y iii) cristales subhedrales-euhedrales en fracturas y oquedades de esfalerita de etapa 1. La galena se presenta en las muestras estudiadas i) con hábito dendrítico, ii) en forma de cristales subhedrales en WSD 1, iii) en crecimientos epitaxiales sobre esfalerita 1rb y iv) en finas venillas que cortan WSD 1 y 2.



Figura 2: Diagrama de cajas y bigotes con los contenidos de Ge obtenidos por LA-ICP-MS en los 7 tipos de esfalerita del depósito San Vicente. Los datos para el depósito de Cristal son de Mondillo et al. (2018). (1): primera etapa; (2): segunda atapa.

La Tabla 1 resume las composiciones elementales de los diferentes tipos de esfalerita estudiados. Los tipos de esfalerita 1bl, 1rb, 1yb y 1y, que se formaron durante una primera etapa de mineralización volumétricamente mayoritaria en San Vicente, se caracterizan por contenidos de Fe en general superiores a 1wt. % (Tabla 1). Los tipos de esfalerita 20, 2y y 2w, que se formaron durante una segunda etapa de mineralización volumétricamente subordinada, son muy pobres en Fe (<100 ppm). El contenido de Ge es significativamente mayor en esfalerita 20 (hasta 1861 ppm, rango intercuartil [RIC]= 1207 – 375 ppm) y 2y amarillo (hasta 1096 ppm, rango intercuartil [RIC]= 269-130 ppm) y acusadamente menor en esfalerita 2w (hasta 2.1 ppm, RIC = 0.7-0.2 ppm).

Depósito	Etapa	Esfalerita		Za (wt%b)	Fe (wf%i)	Fe (ppm)	Ma (ppm)	Cd (ppm)	Ge (ppm)	Ga (ppm)	Cu (ppm)	Ag (ppm)	5a (ppm)
San Vicente	1	si 1bl (n - 34)	MIN.	61.7	0.25	9774	2.4	311	19	0.064	B.D.L.	1.9	0.19
			MAX.	67.5	-43	43271	172	3784	180	80	7.B	25	77
			RIC	63.8	2.4. 1.5	2.5831- 16571	63-25	899- 495	105- 54	7.1- 0.23	6.8-5.3	11-1.1	0.9-0.3
		sl 1rb (n = 27)	MIN	62.2	0.58	8343	8,9	185	N	0.038	B.D.L.	1.8	0.14
			MAX.	67.1	42	32945	27	1430	168	48	6.4	21	22
			RIC	65.1- 63.9	2.7. J.3	23035. 13716	54_33	897. 503	90-45	2.8- 0.969	5.8-5.0	6.J. 2.7	0.1.0.2
		sl 1yb (n=45)	MIN	63.1	0.17	3000	3.0	241	14	0.044	B.D.L.	24	0.13
			MAX.	67.3	36	38867	97	2458	167	27	10	. 39	2.0
			RIC	65.5- 64.3	2.4. 1.2	26835- 9434	48-18	1430. 354	84-41	5.27. 0.47	9.6-3.9	10.6- J.8	0.4-0.2
		sl 1y (n = 12)	MIN	63.8	1.43	6309	6.3	531	37	0.049	BDL	2.6	0.14
			MAX.	65.9	2.40	16235	68	1.998	144	17	4.5	22	0.8
			RIC	65.8-	2.5-	14179- 8052	24.0	1470-	113- 45	1.48- 0.13		20.8-	0.3-0.1
	2	sl 20 (n = 13)	MIN	66.2	BDL	B.D.I.	139	3.850	0.18	0.23	55	15	0.29
			MAX.	67.6	BDL	BDL	683	8253	1861	997	2084	3029	17
			RIC	67.0- 65.5	(4)	1.00	524 266	*189- 4281	1207- 375	209-12	1446- 392	1335. 414	1.3-0.3
		sl 2y (n =19)	MIN:	65.8	B.D.L.	B.D.L.	146	1363	6.7	0.76	B.D.L.	5.8	0.19
			MAX.	67.9	BDL	122	1161	9924	1096	306	1150	1959	27
			RIC	65.8	20	88-29	373-244	1307. 3120	209- 130	49-15	206-15	69-13	1.0.0.1
		sl 2w (n =5)	MIN	67.4	BDL	B.D.L.	273	3817	B.D.L.	42	.96	14	0.22
			MAX.	67.4	B.D.L.	B.D.L.	393	4805	23	195	206	-46	14
			RIC	1	8	3	-186- 381	4727- 4356	9.7- 0.2	171-93	172-96	30-22	0.3-0.3

Tabla 1: Composición de esfalerita de San Vicente (datos de EPMA, en wt.%, y datos de LA-ICP-MS, en ppm).

# DISCUSIÓN Y COMENTARIOS FINALES

La esfalerita de San Vicente de la etapa 1, la más abundante, presenta contenidos de Ge entre 40 y 120 ppm (RIC= 92 - 44 ppm), es decir valores similares a otros yacimientos de tipo MVT (Paradis 2015; Shanks et al., 2017). La esfalerita pobre en hierro naranja (tipo 20), depositada al inicio de la segunda etapa de mineralización, de distribución local y poco abundante, muestra valores más altos (RIC= 1207 – 375 ppm, hasta 1861 ppm) que son comparables con los obtenidos en el depósito tipo vetiforme de Saint Salvy (hasta 2600 ppm de Ge; Belissont et al. 2014) y son mayores que los reportados para el depósito MVT de Cristal (RIC= 231-31 ppm, hasta 386 ppm; Mondillo et al. 2018). La correlación entre Ge y Ag a proporción ~ 1:1 molar sugiere una sustitución acoplada del tipo  $3Zn^{2+} \leftrightarrow Ge^{4+} + 2Ag^+$ , identificada previamente en Saint Salvy (Belissont et al. 2014). La correlación positiva entre Cu+Ag y Ge+Ga+Sn a proporción ~ 1:1 molar podría suponer una sustitución más compleja del tipo  $(Cu + Ag)^{+1} + Ga^{+3} +$  $(Sn + Ge)^{+4} \leftrightarrow 4Zn^{2+}$ .

#### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por el CONCY-TEC-FONDECYT en el marco de la convocatoria E041-01 [número de contrato 107-2018-FONDE-CYT-BM – IADT-AV]. Agradecemos a la empresa minera SIMSA por brindar acceso a las muestras y por el apoyo logístico prestado durante el muestreo.

#### REFERENCIAS

Baby P, Calderón Y, Hurtado C, Louterbach M, Espurt N, Brusset S, Roddaz M, Brichau S, Eude A, y Calves G (2019) The Peruvian sub-Andean foreland basin system: Structural overview, geochronologic constraints, and unexplored plays. American Association of Petroleum Geologists (AAPG) 117: 87–116

Badoux V, Moritz R, Fontboté L (2001) The Mississippi Valley-type Zn-Pb deposit of San Vicente, Central Peru: an Andean syntectonic deposit. Mineral deposits at the beginning of the 21th Century. En: Proceedings 6th Biennial SGA-SEG Meeting:191–195.

Belissont R, Boiron M, Luais B, Cathelineau M (2014) LA-ICP-MS analyses of minor and trace elements and bulk Ge isotopes in zoned Ge-rich sphalerites from the Noailhac – Saint-Salvy deposit (France): Insights into incorporation mechanisms and ore deposition processes. Geochimica et Cosmochimica 126:518-540

Cook N, Ciobanu C, 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 73:4761-4791

Dávila D, Fontboté L, Febres O, Oldham L (2000) Exploración y geología del yacimiento San Vicente. En: Yacimientos minerales peruanos, Primer volumen de monografías. Instituto Ingenieros de Minas del Perú 1:305-328.

de Oliveira SB, Juliani C, Monteiro LVS, Tassinari CCG (2020) Structural control and timing of evaporite-related Mississippi Valley-type Zn– Pb deposits in Pucará Group, northern central Peru. Journal of South American Earth Sciences 103(102736)

European Commission (2020) Study on the EU's list of Critical Raw Materials (final report). European Commission, Brussels 153 p., doi: 10.2873/904613.

Fontboté L, Gorzawski H (1990) Genesis of the Mississippi Valley-Type Zn-Pb Deposit of San Vicente, central Peru: geologic and isotopic (Sr, O, C, S, Pb) evidence. Economic Geology 85:1402-1437

Leach D, Taylor R, Fey D, Diehl S, Saltus R (2010) A Deposit Model for Mississippi Val-

ley-Type Lead-Zinc Ores, chap. A of Mineral deposit models for resource assessment: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2010–5070–A

Mégard F (1984) The Andean orogenic period and its major structures in central and northem Peru. Journal of the Geological Society 141:893-900 doi: 10.1144/gsjgs.141.5.0893

Mondillo N, Giuseppe A, Herrington R, Boni M, Wilkinson C, Mormone A (2018). Germanium enrichment in supergene settings: evidence from the Cristal nonsulfide Zn prospect, Bongará district, northern Peru. Mineralium Deposita 53:155–169

Paradis S (2015) Indium, germanium and gallium in volcanic- and sediment-hosted base-metal sulphide deposits. In: Simandl GJ and Neetz M (Eds.), Symposium on Strategic and Critical Materials Proceedings, November 13-14, 2015, Victoria, British Columbia. British Columbia Geological Survey Paper 2015-3: 23-29.

Rosas S, Fontboté L, Tankard A (2007) Tectonic evolution and paleogeography of the Mesozoic Pucará Basin, central Peru. Journal of South American Earth Sciences 24:1-24

Shanks III WCP, Kimball BE, Tolcin AC, Guberman DE (2017) Germanium and indium. In: Schulz KJ., DeYoung JH, Seal II RR and Bradley,DC Critical mineral resources of the United States—Economic and environmental geology and prospects for future supply: US Geological Survey Professional Paper 1802 I1–I27.

Spangenberg J, Fontboté L, Macko S (1999) An Evaluation of the Inorganic and Organic Geochemistry of the San Vicente Mississippi Valley-Type Zinc-Lead District, Central Peru: Implications for Ore Fluid Composition, Mixing Processes, and Sulfate Reduction. Economic Geology 94:1067-1092