



Boletín de la Sociedad Geológica del Perú

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

Geoquímica de indio y otros elementos traza en esfalerita del cuerpo Sofía-D, yacimiento VMS de María Teresa, Huaral, Perú

Brayam Ortiz-Benavente¹, Diego Benites¹, Lisard Torró¹, Jean Vallance¹, Edgar Pichardo², Lluís Fontboté³

¹ Especialidad Ingeniería Geológica, Facultad de Ciencias e Ingeniería, Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP). Av. Universitaria 180, San Miguel, Lima 15088, Perú (ortiz.brayam@pucp.pe)

² Minera Colquisiri S.A., Parque Norte 724, Lima, Perú (epichardo@colquisiri.com.pe)

³ Department of Earth Sciences, University of Geneva, Switzerland (lluis.fontbote@unige.ch)

RESUMEN

El cuerpo Sofía-D, en el yacimiento de sulfuros masivos volcanogénicos (VMS) de María Teresa, presenta una parte inferior rica en pirita que gradúa a una zona rica en calcopirita (zona de Cu), que transiciona hacia la zona superior y la periferia a zonas ricas en esfalerita (zona de Zn) y galena + esfalerita ± cobres grises (zona de Pb-Zn-Ag). Análisis de ablación láser ICP-MS en esfalerita arrojaron valores de hasta 415 ppm In (rango intercuartil [RIC] 71-4.4 ppm In). La incorporación de In en la esfalerita se produjo mediante sustituciones acopladas que involucraron Cu. De base a techo del cuerpo Sofía-D, la esfalerita registra un empobrecimiento gradual en In, Cu, Mn y Se, y enriquecimiento en Ge. La esfalerita está particularmente enriquecida en In cerca de la base del cuerpo de sulfuros masivos, es decir, cerca o dentro de la zona de calcopirita, donde la disponibilidad de Cu en los fluidos hidrotermales era mayor en el momento de la cristalización.

Palabras clave: VMS; elementos traza; LA-ICP-MS; perfil elemental

ABSTRACT

The Sofía-D sulfide body in the María Teresa volcanogenic massive sulfide (VMS) deposit has a pyrite-rich lower portion that grades to a chalcop-

pyrite-rich zone (Cu zone), that in turn transitions upwards and laterally to dominant sphalerite (Zn zone) and galena + sphalerite ± fahlore (Pb-Zn-Ag zone) mineral assemblages. Laser ablation ICP-MS analyses in sphalerite yielded values up to 415 ppm In (interquartile range [IQR] 71-4.4 ppm In). The incorporation of In in sphalerite occurred by coupled substitutions involving Cu. Bottom to top of the Sofía-D sulfide body, sphalerite records a gradual depletion in In, Cu, Mn and Se, and enrichment in Ge. Indium is particularly enriched in sphalerite near the base of the massive sulfide body, that is, near or within the Cu zone, where the availability of Cu in the mineralizing fluids was highest.

Keywords: VMS; trace elements; LA-ICP-MS; elemental profile

Introducción

Los yacimientos tipo VMS son una fuente importante de Zn, Cu, Pb, Ag y Au y, además, de sub-productos como In, Ge y Ga, considerados como materias primas críticas por organismo internacionales debido a su creciente demanda, importancia económica y riesgo de suministro (European Commission 2020). La formación de las mineralizaciones VMS se concentra en ambientes tectónicos extensionales, en parte en arcos magmáticos (Franklin et al. 2005, de Ronde et al.

2011), en o cerca del fondo oceánico a través de la descarga focalizada de fluidos hidrotermales metalíferos impulsados y en parte generados por magmatismo contemporáneo (Doyle and Allen 2003, Yeats et al., 2014). Comúnmente, estas mineralizaciones presentan una zonación metalífera y mineralógica que incluye, en los cuerpos de sulfuros masivos, una zona basal rica en pirita + calcopirita \pm pirrotina que gradualmente pasa vertical y lateralmente a mayores concentraciones de esfalerita \pm galena \pm baritina (Lydon 1984). Subyacente a los sulfuros masivos se encuentra la zona de alimentación, constituida por una red de vetas (“stockwork”) ricas en pirita + calcopirita + pirrotina en su parte central y por pirita + esfalerita + galena en sus márgenes exteriores. Esta zonación característica se forma por un proceso conocido como “zone refining”, que consiste en episodios continuos de disolución y reprecipitación de minerales formados tempranamente conforme ingresan fluidos hidrotermales progresivamente de mayor temperatura a través del cuerpo de sulfuros masivos (Eldridge et al. 1983).

Con el objetivo de evaluar la concentración de elementos minoritarios y traza en esfalerita y su distribución espacial en un cuerpo de sulfuros masivos con zonación típica de procesos de “zone refining”, se recolectaron 25 muestras a partir de sondajes diamantinos del cuerpo Sofía-D en el yacimiento de María Teresa, Perú. Se elaboraron un total de 33 secciones pulidas que fueron estudiadas

mediante microscopio petrográfico (en la PUCP), microscopía electrónica con analizador de energías (SEM-EDS, en BIZALAB), microsonda electrónica (EPMA, en Universidad de Barcelona) y ablación laser ICP-MS (LA-ICP-MS, en ETH Zúrich). El presente trabajo se centra en el yacimiento de María Teresa. En la reciente publicación de Torró et al. (2021), los resultados se amplían y comparan a otros yacimientos de tipo VMS formados en un arco volcánico.

CONTEXTO GEOLÓGICO

Los yacimientos VMS en el Perú se encuentran ubicados en cuencas volcanosedimentarias cretácicas a lo largo de la región costera que, de norte a sur, son Lancones (p.ej. depósito de Tambogrande) y Huarmey-Cañete (p.ej. María Teresa, Aurora Augusta, Perubar, Palma y Cerro Lindo; Vidal 1987, Steinmüller et al. 2000, Polliand et al. 2005, Bueno Carreón 2019, Farfán et al. 2019,

Pichardo et al. 2019). La configuración tectónica, estratigrafía, litogeoquímica, alteración y mineralización de estos yacimientos es descrita por Fontboté (2019) y sus referencias. En la cuenca de Huarmey-Cañete, distintos estudios sugieren la formación de sub-cuencas “pull-apart” extensionales dentro del arco plutónico-volcánico en el margen peruano costero central, asociadas a una tectónica transcurrente dextral que dio lugar a subsidencia, volcanismo submarino y actividad plutónica junto con la mineralización de Perubar y otros depósitos VMS asociados espacial y tectónicamente (p.ej. María Teresa) durante el Cretácico medio a terminal. La mineralización en el yacimiento VMS de Zn-Pb-Cu-Ag María Teresa se dio principalmente por reemplazamiento de lavas, sills y diques de composición andesítico-basáltica y andesítica, y localmente también de diques dacíticos. La morfología de la mineralización comprende cuerpos lenticulares a irregulares de sulfuros masivos con zonas subyacentes de “stockwork” asociadas con abundante sericita e interpretadas como canales de alimentación (Pichardo et al. 2019). La presencia de tetrahedrita-tennantita y la sericitización de la roca de caja sugieren que los fluidos hidrotermales ascendentes eran ácidos y oxidantes, características propias de fluidos magmáticos-hidrotermales, que luego se mezclaron con fluidos más fríos en cierto paleonivel subhorizontal de la secuencia volcánica definiendo un “horizonte prospectivo” para la exploración a escala distrital (Fontboté 2019; Pichardo et al. 2019).

RESULTADOS

Los estudios microscópicos y por microsonda electrónica muestran que la mineralogía de fases metálicas en las muestras de mena del yacimiento de María Teresa está constituida mayoritariamente por pirita, esfalerita, galena y calcopirita, en menor proporción por arsenopirita y Fe-tennantita, y en proporciones traza por tetrahedrita (var. argentotetrahedrita), cubanita, magnetita, pirrotina, plata aurífera, polibasita, boulangerita y bournonita. El cuerpo de sulfuros masivos de Sofía-D (área Calera) presenta una zonación mineral y metalífera que de piso a techo incluye i) una parte inferior de pirita masiva que grada a ii) una zona rica en calcopirita (zona de Cu) que vertical y lateralmente transiciona hacia iii) una zona dominada por esfalerita (zona de Zn) y iv) una zona más externa de galena + esfalerita \pm cobres grises (zona de Pb-Zn-Ag). La pirita es ubicua en todo el cuerpo y forma cristales anhedrales a subhedrales cementados por

una matriz de sulfuros y localmente, minerales de ganga. Se han determinado texturas como de intercrecimiento, sobrecrecimiento y reemplazamiento (Fig. 1B), incluyendo “chalcopyrite disease” (Fig. 1C). Texturas de reequilibrio (tipo “foam” o “annealing”) con generación de puntos triples a $\sim 120^\circ$ (Fig. 1C) y blástesis de minerales metamórficos

(p.ej., pirrotina y magnetita en la mena; granate y cordierita en las zonas de alteración hidrotermal) se interpretan como el resultado de metamorfismo de contacto causado por el emplazamiento de cuerpos intrusivos granodioríticos al este del cuerpo Sofia D.

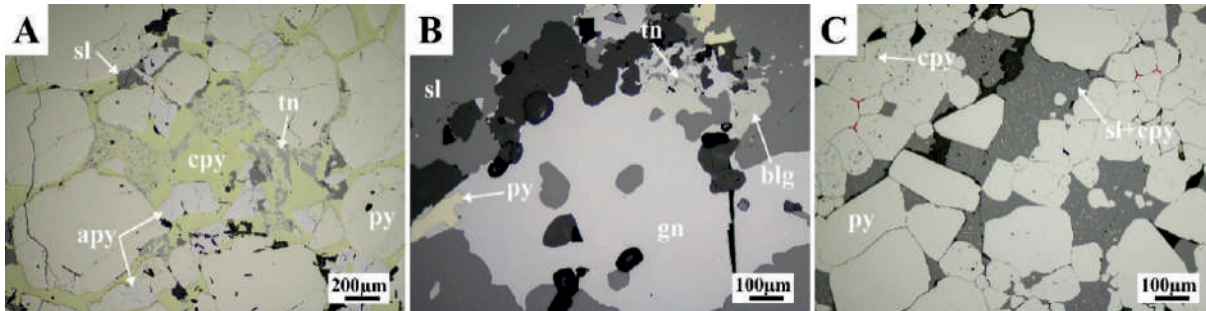


Figura 1. Microfotografías (luz reflejada) de la mineralización del cuerpo Sofia-D. A) Cristales anhedral a subhedral fracturados de pirita (py) y arsenopirita (apy) cementados por esfalerita (sl), calcopirita (cpy) y tennantita (tn). B) Intercrecimientos de galena (gn), esfalerita, cobres grises (tn) y boulangerita (blg), y cristal de pirita cariado. C) Cristales de pirita subidiomórficos con contactos a $\sim 120^\circ$ (líneas de color rojo; textura de reequilibrio) y esfalerita intersticial con finas diseminaciones de calcopirita (“chalcopyrite disease”).

Con respecto a la composición geoquímica de la esfalerita del cuerpo Sofia-D, su contenido en Fe es relativamente bajo (rango intercuartil [RIC] 5.8-2.6 wt.%). En cuanto a elementos traza de interés tecnológico, la concentración de In (RIC 71-4.4 ppm; hasta 415 ppm) es superior a la de Ga (RIC 30-11 ppm, hasta 70 ppm). Los contenidos de Ga y Cu e In y Cu presentan correlación positiva a proporciones Cu/In y Cu/Ga ~ 1 molar. La concentración de Ge es baja (RIC 0.34-0.12 ppm, hasta 2.3 ppm).

El muestreo sistemático realizado a lo largo del sondaje 34-18-S de 72.85 a 128 m permite evaluar tendencias verticales en los contenidos de elementos traza en esfalerita (Torró et al. 2021). De base a techo, se observa un empobrecimiento progresivo en las concentraciones de In (Fig. 2A), Cu, Mn, Se y Bi y un enriquecimiento de Ge (Fig. 2C). Las concentraciones de Ga (Fig. 2B) y Cd muestran patrones irregulares en su distribución.

DISCUSIÓN Y COMENTARIOS FINALES

Las concentraciones de In y Cu en esfalerita muestran una correlación positiva a Cu/In ~ 1 molar, la cual está de acuerdo con la sustitución acoplada $\text{Cu}^+ + \text{In}^{3+} \leftrightarrow 2\text{Zn}^{2+}$, descrita amplia-

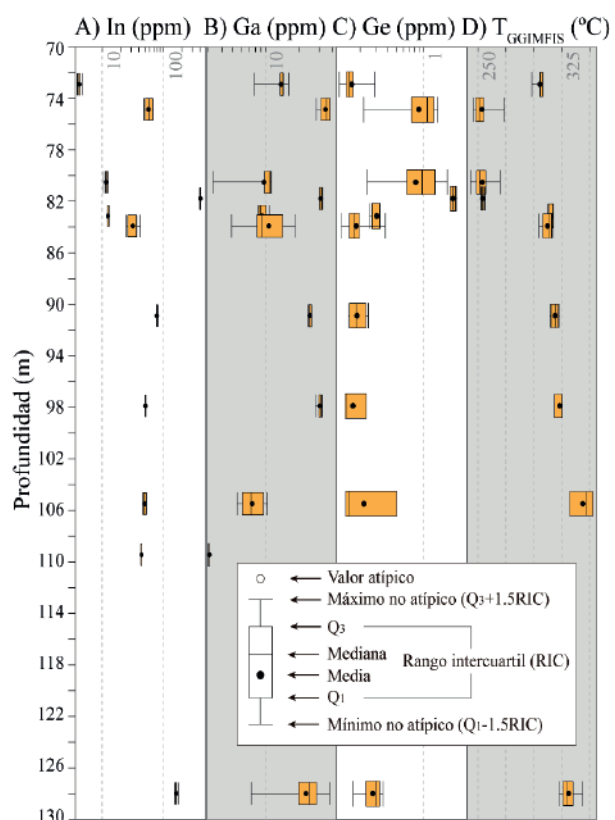


Figura 2. Diagramas de cajas y bigotes de concentraciones de In, Ga y Ge (A-C) y de temperatura de cristalización (D) según el geotermómetro GGIMFIS de Frenzel et al.

mente en la literatura (p.ej., Cook et al. 2009). Por otro lado, la correlación positiva entre Ga y Cu sugiere una sustitución acoplada $Ga^{3+} + Cu^{+} \leftrightarrow 2Zn^{2+}$. La presencia de Cu sería clave para la incorporación del In y Ga en la estructura cristalina de la esfalerita.

Aplicando el geotermómetro GGIMFis de Frenzel et al. (2016), la esfalerita del cuerpo Sofía-D cristalizó a 296 ± 66 (error 2σ) °C. Asumiendo que la fO_2 y la fS_2 fueron estables durante la precipitación de la esfalerita, la composición de la esfalerita en el cuerpo Sofía-D registraría un aumento continuo en la temperatura de cristalización con la profundidad a lo largo del sondaje 34-18-S (Fig. 2D). Esto sugiere que la esfalerita más profunda cristalizó a partir de fluidos hidrotermales de mayor temperatura ($> \sim 300$ °C) probablemente durante el proceso de “zone refining”, como también lo sugiere la presencia de una zona de calcopirita en la parte basal del cuerpo. Por consiguiente, en el caso de lentes de sulfuros masivos zonados (proceso de “zone refining”), la esfalerita estará particularmente enriquecida en In cerca de la base del cuerpo de sulfuros masivos, es decir, cerca o dentro de la zona de calcopirita, donde la disponibilidad de Cu en los fluidos hidrotermales era mayor en el momento de la cristalización.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al CONCYTEC-FONDECYT en el marco de la convocatoria E041-01 [número de contrato 107-2018-FONDECYT-BM-IADT-AV] por brindar el financiamiento de este proyecto de investigación y a Minera Colquisiri por el acceso a los sondajes e información geológica.

REFERENCIAS

Bueno Carreón JP (2019) Herramientas de exploración aplicadas a la generación de nuevos targets en el yacimiento VMS Cerro Lindo. Proexplor 2019, Lima, resúmenes extendidos 332–340

Cook NJ, Ciobanu CL, Pring A, et al (2009) Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study. *Geochim Cosmochim Acta* 73:4761–4791. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.05.045>

de Ronde CEJ, Massoth GJ, Butterfield DA, et al (2011) Submarine hydrothermal activity and gold-rich mineralization at Brothers Volcano, Kermadec Arc, New Zealand. *Miner Depos* 46:541–584. <https://doi.org/10.1007/s00126-011-0345-8>

Doyle MG, Allen RL (2003) Subsea-floor replacement in volcanic-hosted massive sulfide deposits. *Ore Geol Rev* 23:183–222. [https://doi.org/10.1016/S0169-1368\(03\)00035-0](https://doi.org/10.1016/S0169-1368(03)00035-0)

Eldridge CS, Barton PB, Ohmoto H (1983) Mineral textures and Their Bearing on Formation of the Kuroko Orebodies. *Econ Geol Monogr* 5:241–281. <https://doi.org/10.5382/mono.05.15>

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

Farfán C, Monge R, Fontboté L (2019) Palma, yacimiento de Zn-Pb tipo VMS en una cuenca intra-arco del Cretácico Superior en Perú central: nuevos avances en exploración para un gran potencial. Proexplor 2019, Lima, resúmenes extendidos 209–215

Fontboté L (2019) Volcanogenic Zn-Pb ± Cu massive sulfide deposits in the Upper Cretaceous plutonic-volcanic arc in central Peru. Proexplor 2019, Lima, resúmenes extendidos 45–52

Franklin JM, Gibson HL, Jonasson IR, Galley AG (2005) Volcanogenic Massive Sulfide Deposits. *One Hundredth Anniv Vol* 523–560. <https://doi.org/https://doi.org/10.5382/AV100.17>

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 Geol Rev* 76:52–78. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2015.12.017>

Lydon JW (1984) Volcanogenic massive sulphide deposits-Part 1. A descriptive model: *Geoscience Canada* 11:195–202

Pichardo E, Fontboté L, Mena T, et al (2019) El yacimiento de Zn-Pb-Cu-Ag tipo VMS María Teresa, Perú: geología y exploración. Proexplor 2019, Lima, resúmenes extendidos 202–208

Polliand M, Schaltegger U, Frank M, Fontboté L (2005) Formation of intra-arc volcanosedimentary basins in the western flank of the central Peruvian Andes during Late Cretaceous oblique subduction: field evidence and constraints from U–Pb ages and Hf isotopes. *Int J Earth Sci* 94:231–242. <https://doi.org/10.1007/s00531-005-0464-5>

Steinmüller K, Chacón Abad N, Grant B (2000) Volcanogenic Massive Sulphide Deposits in Peru.

Volcanogenic massive sulphide Depos Lat Am
Geol Assoc Canada Spec Publ 2:423–437

Torró L, Benites D, Vallance J, et al (2021)
Trace element geochemistry of sphalerite
and chalcopyrite in arc-hosted VMS depos-
its. *J Geochemical Explor*, in press. [https://doi.
org/10.1016/j.gexplo.2021.106882](https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2021.106882)

Vidal CE (1987) Kuroko-type deposits in the
Middle-Cretaceous marginal basin of central
Peru. *Economic Geology* 82:1409–1430. [https://
doi.org/10.2113/gsecongeo.82.6.1409](https://doi.org/10.2113/gsecongeo.82.6.1409)

Yeats CJ, Parr JM, Binns RA, et al (2014) The
SuSu Knolls hydrothermal field, eastern Manus basin,
Papua New Guinea: An active submarine high-sulfida-
tion copper-gold system. *Econ Geol* 109:2207–2226.
<https://doi.org/10.2113/econgeo.109.8.2207>