



## Meta-análisis de las concentraciones de elementos traza en minerales de mena de yacimientos metalíferos en el Perú

Eduardo Tirado <sup>1</sup>, Johann Culqui <sup>1</sup>, Diego Benites <sup>1</sup>, Lisard Torró <sup>1</sup>

### Resumen

El Perú, como país minero con amplia variedad de tipologías de yacimientos metalíferos, presenta un notable potencial para la producción, como subproductos, de varios elementos considerados como críticos para la economía global. En este estudio se presentan los resultados de análisis de componente principal de la geoquímica mineral (datos de LA-ICP-MS) para mineralizaciones de tipo cordillerana, polimetálicas hospedadas en skarn, sulfuros masivos volcanogénicos (VMS) y tipo Mississippi Valley (MVT) del Perú. Los resultados indican que la esfalerita – y de manera menos acusada, la calcopirita y la galena – presenta diferencias sistemáticas en su composición en función de la tipología de yacimiento a la que pertenecen.

Palabras clave: Análisis de Componente Principal; LA-ICP-MS; depósitos hidrotermales; esfalerita, calcopirita; galena

### Abstract

Peru, as a prominent mining country hosting a variety of hydrothermal ore deposits, has a great potential for the production, as by-products, of various critical raw materials. This study shows the results of a Principal Component Analysis of mineral geochemistry (LA-ICP-MS data) of ores from Cordilleran, polymetallic hosted in skarn, volcanogenic massive sulfide (VMS) and Mississippi Valley Type (MVT) deposits in Peru. The results indicate that sphalerite – and to a lesser extent, chalcopyrite and galena – shows systematic changes in its composition according to the deposit type in which it formed.

Keywords: Principal Component Analysis; LA-ICP-MS; hydrothermal deposits; sphalerite; chalcopyrite; galena

### 1. Introducción

El crecimiento de las economías emergentes y el desarrollo de tecnologías sostenibles han dado lugar a un aumento de la demanda mundial de las denominadas materias primas críticas. De acuerdo con la European Commission (2020), un total de 30 elementos son considerados críticos para la sostenibilidad de la sociedad moderna y futura en base a su importancia económica y riesgo de suministro. Dentro de estas materias encontramos al indio (In), germanio (Ge) y galio (Ga) que son empleados, bajo distintos compuestos, en aplicaciones de alta tecnología como teléfonos inteligentes, dispositivos optoelectrónicos, fibra óptica y celdas fotovoltaicas. Gran parte de las materias primas críticas no forman yacimientos propios y su extracción se da principalmente como subproductos.

El análisis de los contenidos en elementos traza en menas y su correlación con tipos de yacimientos en el Perú parte del estudio seminal realizado por Soler (1987). Este autor determinó, mediante un estudio de 1500 muestras de concentrados de Pb y Zn de 89 depósitos de los Andes Centrales Peruanos que los contenidos de Cd, In, Ge, Ga, Ag, Bi, Se, Hg y Sn son correlacionables con la litología encajante y la temperatura de formación. Frenzel et al. (2016) llevaron a cabo un meta-análisis de la composición de elementos traza de la esfalerita en diferentes tipologías de depósitos minerales a nivel global. Los resultados de estos autores muestran diferencias estadísticamente significativas en las concentraciones de In, Ge, Ga, Fe y Mn para los distintos tipos de yacimientos; además, encuentran una correlación entre la concentración de estos elementos y la temperatura de los fluidos mineralizantes a partir de los cuales precipitó la esfalerita. El Ga y Ge tienden a presentar mayores concentraciones en esfalerita de yacimientos de baja temperatura no conectados genéticamente con actividad magmática; mientras que las concentraciones de In suelen ser más elevadas en

esfalerita de yacimientos de alta temperatura relacionados genéticamente con actividad magmática. En este trabajo hemos realizado una recopilación de los datos de EPMA y LA-ICP-MS en sulfuros de diferentes yacimientos peruanos y llevado a cabo un meta-análisis de sus composiciones mediante un Análisis de Componente Principal (PCA) para identificar tendencias de enriquecimiento/empobrecimiento en elementos traza de interés económico para las diferentes tipologías de yacimiento.

## 2. Base de datos y tratamiento

Para los PCA se utilizaron un total de 1544 análisis obtenidos mediante LA-ICP-MS en muestras de mena de yacimientos magmático-hidrotermales e hidrotermales del Perú. Los datos se recopilaron de Rottier et al. (2018), Mondillo et al. (2018), Benites et al. (2021a, b), Ortiz-Benavente (2021) y Millán-Núñez (2021). Los datos de Zoraida y Colquijirca son inéditos. Los datos analizados fueron previamente tratados por eliminación de "outliers" (el análisis se centra en las tendencias de los datos más cercanos al promedio), eliminación de datos con evidencia de representar análisis de micro-inclusiones y por eliminación de elementos que presentaban más del 60% de valores por debajo de sus respectivos límites de detección (D.L.) y/o 50% de valores faltantes (no medidos). Los valores <D.L. fueron reemplazados por los valores del límite reportado en cada análisis. Se analizaron gráficos de Probabilidad Normal para complementar y validar los resultados de los PCA.

## 3. Análisis de componente principal: resultados y discusión

### 3.1. Esfalerita

Los resultados del PCA son mostrados en la Figura 1A, en donde los elementos y los análisis son proyectados sobre el plano PC1 vs PC2, representando el 41.5% de la varianza total. Se observan 4 agrupaciones principales: i) Zn-Ga-Ge-Ag, elementos empobrecidos hacia PC1 y enriquecidos hacia PC2; ii) Cu-As-In-Sn-Bi, elementos enriquecidos hacia PC1 y PC2; iii) Mn-Fe-Co-Se-Mo, elementos enriquecidos hacia PC1 y empobrecidos hacia PC2 (el Mo es pobremente definido en este plano, se enriquece hacia PC3); y iv) Cd-Sb-Hg-Tl-Pb, elementos empobrecidos principalmente hacia PC1 (el Cd se encuentra más alejado de la agrupación principal y se enriquece más hacia PC4).

La distribución de los contenidos elementales en esfalerita de los depósitos peruanos estudiados es contrastante según la tipología del yacimiento de procedencia (Figura 1B). En los yacimientos MVT (San Vicente, Shalipayco y Cristal), la es-

falerita está distintivamente enriquecida en Ge, Ag (el Cordillerano Cerro de Pasco también se enriquece en plata), y en cierta medida, Ga. La esfalerita de depósitos tipo VMS (María Teresa, Perubar y Palma) presenta un enriquecimiento preferencial en Sb, Pb, Hg, Tl y Cd (este último, en concentraciones distintivamente elevadas). Las mineralizaciones de tipo Cordillerana presentan un enriquecimiento preferencial en In, Sn, Cu, As, Ga y Bi (este último en bajas concentraciones). Las mineralizaciones polimetálicas hospedadas en skarn (Ombla Inferior, Manto Italia y Porvenir en el distrito de Morococha) están enriquecidas en Se, Co, Mn, Fe, Bi e In. Esta distribución diferencial se asemeja a la descrita por otros autores, en la que se destaca que depósitos no asociados a magmatismo o de baja temperatura tienden a contener esfalerita rica en Ge y pobre en In (p.ej., Cook et al. 2009; Ye et al. 2011; Belissont et al. 2014; Frenzel et al. 2016; Bauer et al. 2019; Benites et al. 2021a)As, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, Ge, In, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn and Tl in samples from 26 ore deposits, including specimens with wt.% levels of Mn, Cd, In, Sn and Hg. This technique provides accurate trace element data, confirming that Cd, Co, Ga, Ge, In, Mn, Sn, As and Tl are present in solid solution. The concentrations of most elements vary over several orders of magnitude between deposits and in some cases between single samples from a given deposit. Sphalerite is characterized by a specific range of Cd (typically 0.2-1.0 wt.%).

### 3.2. Calcopirita

En el plano PC1 vs PC2 (47.5% de la varianza total, Figura 2A) se observan 5 agrupaciones principales: i) Mn-In-Sn, elementos empobrecidos hacia PC1 y enriquecidos hacia PC2; ii) Co-Zn-Ag, elementos enriquecidos principalmente hacia PC2; iii) Cd-Sb-Hg-Pb-Bi, elementos enriquecidos hacia PC1 y PC2; iv) Fe-Cu-Se-Au-Tl, elementos empobrecidos principalmente hacia PC1 y PC2; y v) Ga-Ge-As-Mo, elementos empobrecidos principalmente hacia PC1. La distribución de los contenidos elementales en la calcopirita de los depósitos peruanos estudiados se presenta moderadamente diferenciada (Figura 2B). La calcopirita de yacimientos tipo Cordillerano (Ayawilca, Morococha y Zoraida) está preferencialmente enriquecida en In, Sn y, en cierta medida, Mn. En contraste, en los yacimientos tipo VMS (María Teresa y Perubar) la calcopirita está empobrecida en estos tres elementos y enriquecida preferencialmente en Au, Tl, Se, Hg, Pb y Sb. Por otro lado, las mineralizaciones polimetálicas hospedadas en skarn (Ombla Inferior y Manto Italia en el distrito de Morococha) presentan un notable enriquecimiento en Bi y Mo, así como un débil enriquecimiento en Cd, Pb, Sb, Hg, Au y Tl.

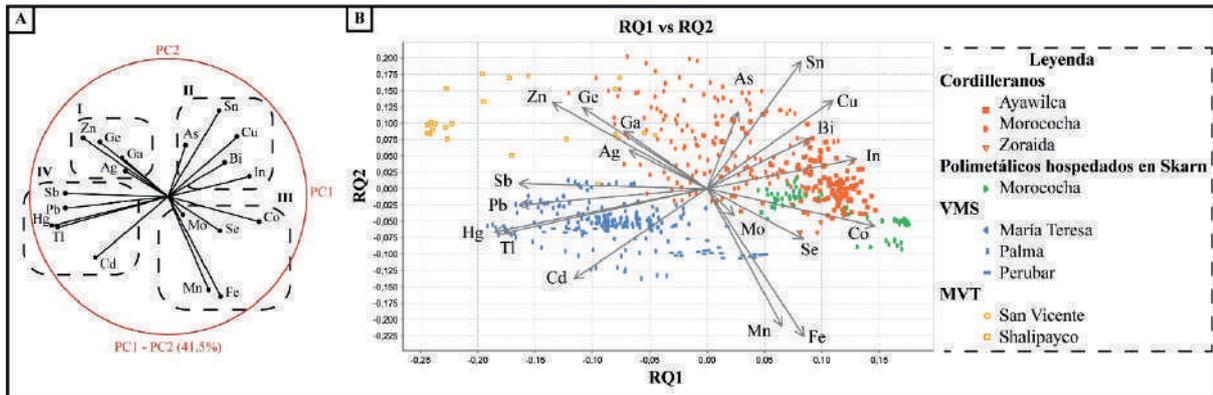


Figura 1: Representación gráfica de los resultados del PCA en esfalerita con transformación logarítmica (559 análisis utilizados). A. Círculo de correlación de los elementos proyectados en el plano PC1 vs PC2 (41.5 % de varianza explicada, plano de mayor información). B. Gráfico combinado de análisis de muestras (puntos) y variables (vectores) diferenciado según la tipología del yacimiento.

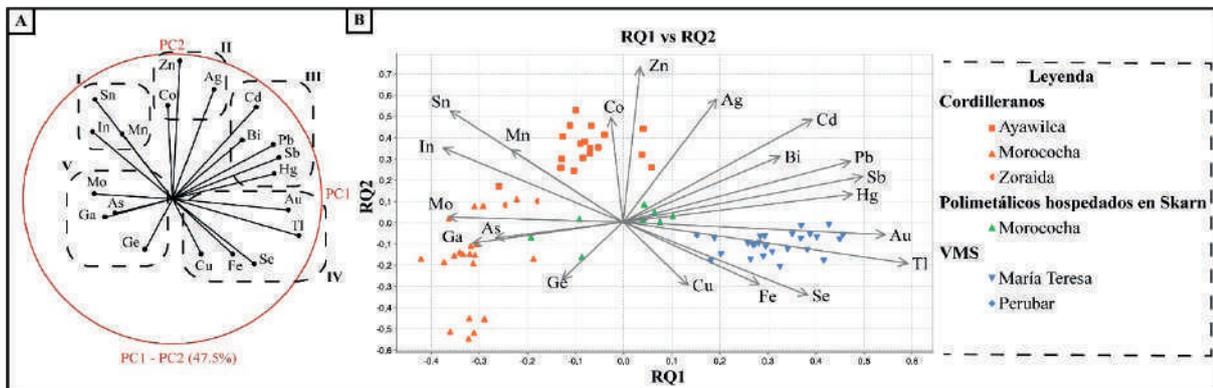


Figura 2: Representación gráfica de los resultados del PCA en la calcopirita con transformación logarítmica (74 análisis utilizados). A. Círculo de correlación de los elementos proyectados en el plano PC1 vs PC2 (47.5 % de varianza explicada, plano de mayor información). B. Gráfico combinado de análisis de muestras (puntos) y variables (vectores) diferenciado según la tipología del yacimiento.

### 3.3. Galena

En el plano PC1 vs PC2 (53% de la varianza total) se observan 4 agrupaciones principales: i) Mn-As-Pb, elementos empobrecidos principalmente hacia PC1 (el As es pobremente definido en este plano, se empobrece más hacia PC3); ii) Ge-Se-In, elementos enriquecidos hacia PC1 y PC2; iii) Cu-Sn-Hg-Tl-Bi, elementos enriquecidos hacia PC1 y empobrecidos hacia PC2; y iv) Ag-Cd-Sb, elementos empobrecidos principalmente hacia PC2. La distribución de los contenidos elementales en galena de los depósitos peruanos estudiados presenta contraste moderado. En los yacimientos tipo VMS (María Teresa y Perubar), la galena está enriquecida preferencialmente en Cu, Hg, Tl, Sn y en cierta medida Bi. Además, la galena en yacimientos VMS y en mineralizaciones de tipo Cordillerano (Morro Solar, Rosita/Rubí e Ivette de Morococha) se enriquecen en Ag, Cd y Sb, así como en Mn y As. La galena del depósito San Vi-

cente (MVT) está relativamente empobrecida en estos tres últimos elementos y enriquecida en Ge y Se. En los yacimientos Cordilleranos (Ivette de Morococha) y VMS (Bubulina de María Teresa), la galena también se enriquece relativamente en Ge y Se. Por otro lado, la galena del cuerpo Manto Italia (Morococha; mineralización polimetálica hospedada en skarn) está fuertemente enriquecida, en términos relativos, en In, Mn, Ag y Sb.

### 4. Comentarios finales

- En el PCA, la esfalerita presenta una distribución de las concentraciones de los elementos traza y minoritarios diferenciada. En los depósitos MVT, se enriquecen relativamente en Ge, Ga y Ag; en los Cordilleranos, en In, Sn, Cu, As, Ga y Bi, en los VMS, en Sb, Pb, Hg, Tl y Cd, y en los polimetálicos hospedados en skarn, en Se, Co, Fe, Mn, Bi e In. Esta distri-

bución es similar a la descrita por Frenzel et al. (2016).

- En cuanto a los elementos críticos In, Ge y Ga se observa que la esfalerita de mineralizaciones cordilleranas tiende a ser la más enriquecida en In (rango intercuartil RIC 1.41 – 439 ppm con un máximo de 7408 ppm), y la de los MVT, en Ge (RIC 44.5 – 180 ppm). La calcopirita en yacimientos cordilleranos presenta altas concentraciones de In (RIC 86.3 – 858 ppm con un máximo de 1185 ppm) y, en menor medida, de Ga (RIC 6.97 – 29.9 ppm), mientras que en los polimetálicos hospedados en skarn presenta enriquecimiento en Ge y Ga. La galena presenta bajas concentraciones de In, Ga y Ge en los depósitos estudiados, típicamente < 2 ppm.
- En los PCA para calcopirita y galena, la distribución es menos acusada que en esfalerita. Este hecho podría deberse a la menor cantidad de datos disponibles y en el caso de la galena, también a las concentraciones de la mayoría de elementos.
- El tratamiento de los datos generó resultados eficaces y coherentes. No obstante, en una siguiente etapa de este estudio se llevarán a cabo “imputación aleatoria” para utilizar la mayor cantidad de datos en los cálculos de los componentes principales, “dendrogramas” para validar los PCA, y “transformación CLR” para abrir los datos geoquímicos y mejorar las asociaciones de elementos.

#### Referencias

- Bauer ME, Seifert T, Burisch M, et al (2019) Indium-bearing sulfides from the Hämmerlein skarn deposit, Erzgebirge, Germany: evidence for late-stage diffusion of indium into sphalerite. *Miner Depos* 54:175–192. <https://doi.org/10.1007/s00126-017-0773-1>
- Belissant R, Boiron MC, 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. *Geochim Cosmochim Acta* 126:518–540. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.10.052>
- Benites D, Torró L, Vallance J, et al (2021a) Distribution of Indium, Germanium, Gallium and other Minor and Trace Elements in Polymetallic Ores from a Porphyry System: the Morococha District, Peru. *Ore Geol Rev* 136. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2021.104236>
- Benites D, Torró L, Vallance J, et al (2021b) Geology, mineralogy, and cassiterite geochronology of the Ayawilca Zn-Pb-Ag-In-Sn-Cu deposit, Pasco, Peru. *Mineralium Deposita*, in press
- 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>
- European Commission (2020) Study on the EU’s list of Critical Raw Materials (final report). European Commission, Brussels 153 p., doi: 10.2873/904613
- 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>
- Millán-Núñez AJ (2021) Texturas y Composición de Elementos Traza en Esfalerita de Mineralizaciones Tipo Mississippi Valley: Yacimientos de San Vicente y Shalipayco, Perú. Pontificia Universidad Católica del Perú. En preparación 110 p
- Mondillo N, Arfè G, Herrington R, et al (2018) Germanium enrichment in supergene settings: evidence from the Cristal nonsulfide Zn prospect, Bongará district, northern Peru. *Miner Depos* 53:155–169. <https://doi.org/10.1007/s00126-017-0781-1>
- Ortiz-Benavente BA (2021) Texturas y geoquímica de elementos traza en minerales de mena del yacimiento de sulfuros masivos volcanogénicos de María Teresa, Huaral, Perú. Pontificia Universidad Católica del Perú. En preparación 224 p
- Rottier B, Kouzmanov K, Casanova V, et al (2018) Cyclic dilution of magmatic metal-rich hypersaline fluids by magmatic low-salinity fluid: A major process generating the giant epithermal polymetallic deposit of cerro de pasco, Peru. *Econ Geol* 113:825–856. <https://doi.org/10.5382/econgeo.2018.4573>
- 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 polymétallique des Andes du Pérou Central. *Miner Depos* 22:135–143
- Ye L, Cook NJ, Ciobanu CL, et al (2011) Trace and minor elements in sphalerite from base metal deposits in South China: A LA-ICP-MS study. *Ore Geol Rev* 39:188–217. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2011.03.001>