

Geoquímica mineral de elementos estratégicos mediante Microsonda Electrónica del proyecto Cañón Florida-región Amazonas, Perú

Alonso Marchena Campos

alonso.marchena@unmsm.edu.pe

<https://orcid.org/0000-0001-5968-5225>

Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

Jorge Chira Fernandez

jchiraf@unmsm.edu.pe

<https://orcid.org/0000-0002-5194-9940>

Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

RESUMEN

El yacimiento Cañón Florida, en la región Amazonas, es un yacimiento Mississippi Valley Type (MVT) y alberga mineralización de Zn-Pb. Mediante un muestreo selectivo de 13 muestras de los sectores Karen Milagros y San Jorge, se han realizado estudios petromineraográficos, SEM, EPMA y posterior tratamiento estadístico de los resultados, obteniendo para el sector Karen Milagros la asociación más fuerte Zn-S-Fe-Se. El segundo clúster a su vez tiene 2 asociaciones: Ge-Ag-Ga, y Sn-Hg-In-Pb-Sb. Para las esfaleritas II del sector San Jorge, se observa la misma asociación que para las esfaleritas del sector Karen Milagros en lo que respecta a los dos clusters principales. En los clusters secundarios se observan diferencias, habiendo en este caso una mayor asociación entre el Se-Cu que con el Cu-Cd de las esfaleritas de Karen Milagros. En el segundo cluster también se observan diferencias, encontrándose ahora la asociación Sb-Pb y la asociación In-Sn, en contraste de la asociación Sn-Hg y (In-Pb) -Sb de las esfaleritas de Karen Milagros. El control de la temperatura en la composición es marcado particularmente para el sector Karen Milagros, en el cual se observan los valores más altos de Ge para las esfaleritas de menor temperatura.

Palabras clave: *Elementos estratégicos; microsonda electrónica; estadística; metalogenia; MVT*

Mineral geochemistry of strategic elements by electron microprobe of the Florida Canyon project - Amazonas región, Peru

ABSTRACT

The Cañón Florida deposit, in the Amazonas region, is a Mississippi Valley Type (MVT) deposit and hosts Zn-Pb mineralization. Through a selective sampling of 13 samples from the Karen Milagros and San Jorge sectors, petromineragraphic studies, SEM, EPMA and subsequent statistical treatment of the results have been carried out, obtaining the strongest association Zn-S-Fe-Se for the Karen Milagros sector, which is associated with Cu-Cd. The second cluster in turn has 2 associations: Ge-Ag-Ga, and Sn-Hg-In-Pb-Sb. For the II sphalerites from the San Jorge sector, the same association is observed as for the sphalerites from the Karen Milagros sector with respect to the two main clusters. Differences are observed in the secondary clusters, in this case there being a greater association between the Se-Cu than with the Cu-Cd of the Karen Milagros sphalerites. Differences are also observed in the second cluster, now finding the Sb-Pb association and the In-Sn association, in contrast to the Sn-Hg and (In-Pb)-Sb association of the Karen Milagros sphalerites. The control of the temperature in the composition is particularly marked for the Karen Milagros sector, in which the highest Ge values are observed for the lower temperature sphalerite.

Keywords: *Strategic elements; electron microprobe; statistics; metallogeny; MVT*

INTRODUCCIÓN

Elementos críticos tales como el Germanio (Ge), Galio (Ga) e Indio (In) se encuentran usualmente en la estructura cristalina de la esfalerita (Cook et al. 2009, Bonnet et al., 2016). El Ge puede concentrarse en la esfalerita hasta en valores de 3000 ppm (Bernstein, 1985) y el Ge se concentra preferentemente en la esfalerita con bajo contenido de Fe (Johan, 1988). Estos elementos están cobrando gran relevancia en su importancia económica debido a su identificación como materias primas críticas (Erdmann & Graedel, 2011). Elementos como el Ge son empleados para fabricación de fibra óptica y como semiconductor, el Ga es empleado como semiconductor y circuitos integrados, mientras que la aleación de Cu, In, Ga, Se/S (CIGS) sirve para la fabricación de paneles solares (Wang et al., 2019). Los yacimientos de Zn-Pb de tipo MVT contienen esfalerita que puede permitir obtener Ge y Ga como subproductos, ya que usualmente son explotados como subproductos en estos depósitos de metales base. El Grupo Pucará alberga, en sus niveles dolomíticos y oolíticos permeables, mineralización de Zn-Pb en yacimientos tales como Cañón Florida, Florcita, Río Cristal, San Vicente, Shalipayco y Tarmatambo. Cook et al. (2009) menciona que el Co e In están concentrados en las esfaleritas de alta temperatura y mesotermales, mientras que las esfaleritas con Ga, Ge, Hg y Sn se encuentran a menor temperatura. Además señala que las temperaturas de formación de las esfaleritas ricas en Ge son menores que para las esfaleritas ricas en Ga, citando además a Oftedhal (1940) quien señala que el contenido de In es menor en las esfaleritas enriquecidas en Ga y Ge.

MARCO GEOLÓGICO

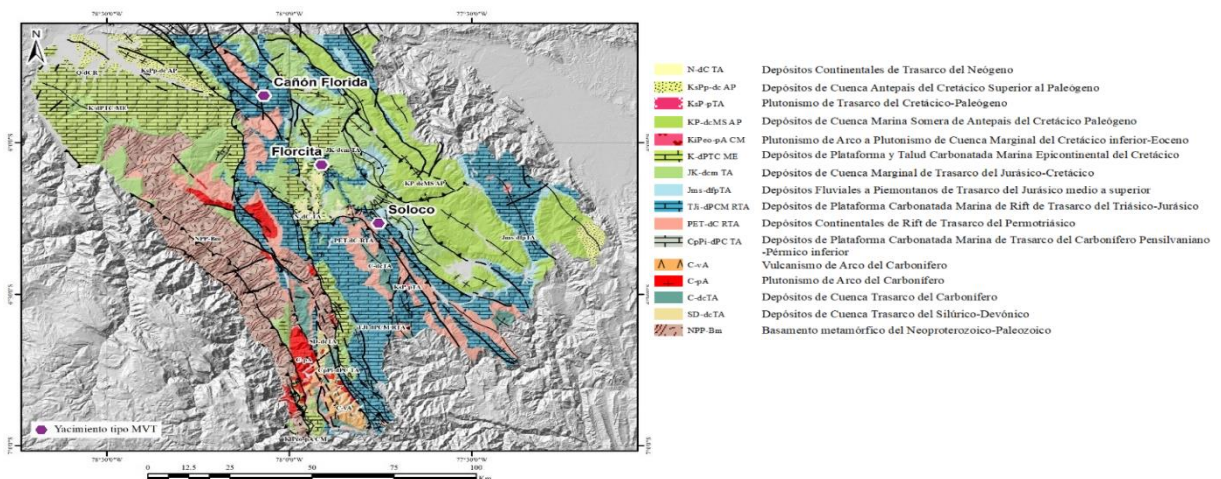
El Proyecto Cañón Florida se localiza en el distrito Shipasbamba, provincia de Bongará, región de Amazonas, a 28 km al noroeste de la localidad de Pedro Ruiz Gallo, con coordenadas centrales 824500 E / 9353000 N, (UTM – Datum WGS84, Zona 17 sur) a una altitud de 2500 m.s.n.m. ubicada en la hoja de Bagua (12g) de la carta geológica nacional a escala 1:100,000.

GEOLOGÍA REGIONAL

Respecto a la geología regional, destaca el Grupo Pucará (Noriano – Pliensbachiano), dividido en tres formaciones: Chambará, (Noriano – Retiano) conformada por calizas con algunas intercalaciones de lutitas negras, Aramachay (Hettangiano – Sinemuriano) constituidas por

margas, calizas y lutitas bituminosas, y Condorsinga conformada por calizas oolíticas, bioclásticas y calcarenitas de plataforma carbonatada. Se encuentra controlado por estructuras regionales de dirección NO-SE, NNO-SSE y sobreyace en discordancia angular al Grupo Mitu, e infrayace en similar relación al Grupo Goyarisquizga, constituido por areniscas y conglomerados del Cretáceo inferior. (Carlotto et al., 2009). La Formación Chambará es principal metalotecto de los yacimientos definidos como MVT de la región Amazonas en la cual se encuentran emplazados la mineralización del proyecto Cañón Florida, el prospecto Soloco, así como la ocurrencia Atuen (Huayabamba). Por otro lado, el prospecto Florcita tiene como metalotecto descubridor es el contacto entre la Formación Condorsinga y el Grupo Goyarisquizga, en la cual se emplaza las brechas con mineralización de Zn -Pb. La geología regional e información tectonoestratigráfica de la región Amazonas se resume en la figura 1.

Figura 1. Mapa Tectono-estratigráfico con los yacimientos Cañón Florida, Florcita, Soloco



GEOLOGÍA LOCAL

Grupo Mitu. En el área de estudio este grupo fue reconocido por medio de sondajes diamantinos, y se encuentra representado por areniscas cuarzosas subangulosas de grano fino a muy fino, de colores rojizos con presencia de líticos volcánicos angulosos, la matriz se encuentra constituida por arcillas y micas. A esta secuencia le sobreyacen tobas de cristales color gris claro de textura fragmental, compuesta de material de tamaño ceniza englobando fragmentos de pómez, vidrio y ópalo, con fracturas rellenas de calcita débil y presenta además una débil diseminación de pirita.

Grupo Pucará (Tr Sup – J inf). En el Proyecto Cañón Florida, el Grupo Pucará se encuentra conformado por la Formación Chambará, que ha sido subdividido en los miembros Chambará 1, Chambará 2 y Chambará 3, los cuales describiremos a continuación:

Miembro Chambará 1. Compuesta por paquete de 100 a 120 m de dolomitas y calcitas tipo mudstones correspondientes a un ambiente deposicional de llanura de marea marginal, con ocasional presencia de algas fósiles, presenta estratificación laminar y en algunas ocasiones presenta pseudomorfos de calcita, reemplazada por anhidrita y localmente karstificada en las proximidades de la Falla Sam. (Robles, 2018).

Miembro Chambará 2. Presenta una potencia de 80 a 230 m, constituida por calizas tipo packstone con contenidos fosilíferos (crinoides, algas, espongiarios, conchas, etc) característicos de carbonatos de alta energía de ambientes de barrera con desarrollos arrecifales locales, con horizontes subordinados de mudstones y niveles permeables de dolomitas packstones, wacktones, rudstones, pseudobrechas packstones evaporíticas, brechas evaporíticas con clastos, homolíticas y heterolíticas. (Robles, 2018). En esta unidad se encuentra la mineralización en el proyecto.

Miembro Chambará 3. Miembro superior de la Formación. Chambará conformado por calizas tipo mudstone chérticas, calizas bituminosas gris oscuras, turbiditas distales con estratigrafía gradada y hacia el tope niveles de turbiditas y calizas concrecionales y nodulares de color gris oscuro. Presenta un promedio de 310 m y en sector noreste sobrepasan los 500m. (Robles, 2018).

Alteración y mineralización. La mineralización se encuentra emplazada en los niveles dolomitizados del miembro Chambará 2, presentan una geometría de lentes con un trend noreste controlado por el sistema de fallas Sam. El proyecto se subdivide en dos sectores principales, el sector San Jorge, ubicado en la zona sur caracterizado por presentar las leyes más altas del proyecto, y el sector Karen Milagros, ubicado en la zona noreste, la cual se caracteriza por presentar la mayor concentración de sulfuros estrato ligados (De Oliveira, 2019).

METODOLOGÍA

Trabajo de campo. Muestreo. Se realizó el muestreo sistemático de sondajes en el proyecto Cañón Florida con el apoyo de los geólogos de Nexa Resources y los geólogos del Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) de Alemania de los sectores Karen Milagros (norte) y

San Jorge (sur). El tramo de cada muestra tiene un tamaño comprendido entre 10 a 15 cm. Las muestras fueron rotuladas según el estudio a realizar (sección delgada-pulida, inclusiones fluidas, SEM y EPMA).

Trabajo de gabinete

Laboratorio. Las fotomicrografías fueron tomadas con una cámara marca Leica modelo DFC450 C y el software LAS V.5.0. Las inclusiones fluidas fueron tomadas con platina de calentamiento y enfriamiento LINKAM THMSG 600, la platina está montada en una estación de trabajo de la marca LINKAM, con un objetivo de larga distancia de 40X y 50X con collar de corrección. Los análisis de microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy-SEM) fueron llevados a cabo por el laboratorio de petromineralogía del Instituto Geológico Minero y Metalúrgico (INGEMMET). El microscopio electrónico de barrido empleado es de marca Carl Zeiss y modelo EVO-MA15, el cual cuenta con detector de electrones secundarios (Secondary Electron – SE) para visualización a detalle en alto vacío (High vacuum) de topografía, detector de electrones retrodispersados (Backscattered electrons – BSE) proporcionando imagen composicional en niveles de grises y un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X (Energy – dispersive X-ray spectroscopy – EDS) el cual brinda información cualitativa y semicuantitativa de composición. Las condiciones de medición fueron de alto vacío, con las muestras recubiertas por una fina capa de grafito de aproximadamente 10 nm. Se emplearon los detectores BSE y EDS. Los análisis de microsonda electrónica (Electron Probe Micro - Analyzer - EPMA) fueron llevados a cabo en el Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) de Alemania por el Dr. Sebastian Fuchs, como parte de un convenio específico entre el INGEMMET y el BGR. La microsonda electrónica empleada fue del modelo JEOL JXA-8530F con emisor de campo Schottky, con un diámetro de rayo alrededor de 50 nm. El emisor de campo Schottky permite alta resolución (de hasta 3 nm de resolución en imágenes de electrones secundarios) y permite microanálisis a bajos voltajes de aceleración, pudiendo detectar todos los elementos, desde el Li hasta el U. El procedimiento de medición fue limitado a muestras compuestas predominantemente por sulfuros. Las condiciones de medición fueron un voltaje de aceleración de 20 kV y un ratio de 20 nA para S, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Ag, Cd, In, Sb y Pb.

Procesamiento de resultados. Las muestras de mano y fotomicrografías fueron estudiadas para establecer las relaciones temporales entre las fases minerales y determinar la secuencia paragenética. Los resultados que fueron considerados para microsonda electrónica fueron aquellos entre 98% y 100% de porcentaje en peso (wt%), ya que porcentajes fuera de este intervalo están relacionado a errores en la medición debido a superficie rugosa. Se presenta una gran cantidad de datos censurados y el límite de detección varía según cada elemento; sin embargo, Romarenko et al. (2012) concluye, tras calcular los límites de detección mediante técnicas muy desarrolladas para el EPMA, que se deben considera límites de detección alrededor de 0.0005 wt% o 5 ppm para los elementos de número atómico entre 22 y 29. Los datos censurados son tradicionalmente reemplazados por el 60% del límite de detección, o se imputan datos aleatorios; sin embargo, estas prácticas pueden conducir a correlaciones espurias, ya que valores constantes o valores imputados, como reemplazo de los datos censurados, no necesariamente tienen la misma distribución que los datos no censurados

Para el tratamiento estadístico multivariado con datos censurados, Helsel (2012) recomienda, el empleo de índices que categoricen a los datos en censurados/no censurados, tales como el índice de Jaccard (2001). Este índice no contabilizará a los pares de datos que se encuentren ambos censurados (censurado/censurado), y esto permite que las correlaciones basadas en datos censurados en ambos casos no tengan mucho peso. Este índice se calcula de la siguiente manera: $J(A,B) = |A \cap B| / |A \cup B|$. Donde A y B: Conjuntos de observaciones dispuestas en dos categorías distintas, siendo en este caso puntos de muestreo. Para el caso particular de dos observaciones (puntos) de muestreo (A y B), el índice puede ser calculado de la siguiente manera: $I_{J} = c / (a + b - c)$. Donde: a: Es el número de datos no censurados en la muestra A. b: Es el número de datos no censurados en la muestra B. c: Es el número de coincidencias de parejas no censurado/no censurado de ambas muestras (no se considera coincidencias a las parejas censurado/censurado ya que ello conllevaría a interpretaciones absurdas, por ejemplo, la ausencia de mediciones de dos variables en ambas muestras implica una similitud de 100% entre esas variables).

Un índice de Jaccard de cero significaría que no existe ninguna coincidencia de parejas no censurado/no censurado; es decir, si para dos puntos de muestreo un dato fue detectado entonces

en el otro punto de muestreo no fue detectado y viceversa. Un índice de Jaccard de 1 significaría que para los dos puntos de muestreo cada dato fue detectado en ambos puntos de muestreo, dando un 100% de coincidencias y a su vez indicando que no hay ningún dato censurado.

Se construyó la matriz de índices de Jaccard para los resultados de los elementos que tengan al menos un dato no censurado y, a esta matriz, se le aplicó el procedimiento multivariado de cluster jerárquico, según recomienda Helsel (2012), quien indica que el análisis cluster vinculará las filas de la matriz que tengan la mayor similitud en un mismo cluster y las que tengan menor similitud en clusters diferentes. El algoritmo aplicado fue el método de Ward de varianza mínima (suma de los cuadrados de las distancias) dentro de un cluster, por lo que el índice de similitud para su construcción es euclideo. Para el cálculo de índices de Jaccard y construcción de los clusters jerárquicos se empleó el software libre Past ® versión 4.11 de Hammer et al. (2001). Las temperaturas de homogenización que no fueron obtenidas mediante la medición directa de inclusiones fluidas fueron obtenidas a través del Geotermómetro de Frenzel et al. (2016): GGIMFis (Galio, Germanio, Indio, Manganeso, Hierro) mediante las composiciones de Ga, Ge, Fe, Mn, In en la fórmula:

$$T(^{\circ}C) = -(54.4 \pm 7.3) * \ln \left(\frac{C_{Ga}^{0.22} * C_{Ge}^{0.22}}{C_{Fe}^{0.37} * C_{Mn}^{0.20} * C_{In}^{0.11}} \right) + (208 \pm 10)$$

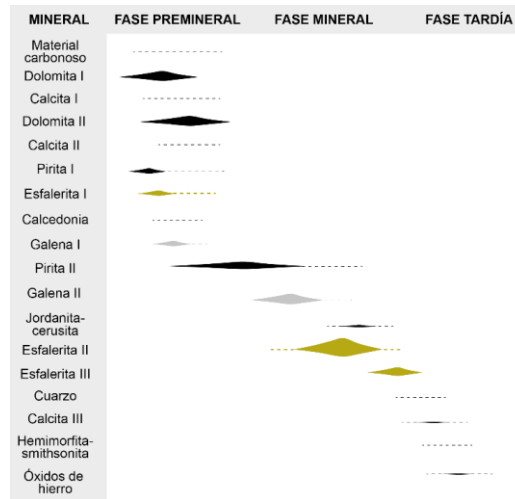
Donde C_{Ga} ; C_{Ge} ; C_{In} ; C_{Mn} se encuentran en ppm, y C_{Fe} se encuentra en wt%.

Mediante la cual Frenzel et al. (2016) encontraron un control de la geoquímica de la esfalerita sobre la temperatura del fluido, particularmente con las concentraciones de Ga ($r^2 \sim 0.40$), Ge ($r^2 \sim 0.65$), Fe ($r^2 \sim 0.30$), Mn ($r^2 \sim 0.60$), y en menor medida el In ($r^2 \sim 0.10$). Ya que no se realizó medición de Mn en los estudios de microsonda, se han asumido para la fórmula valores por debajo del límite de detección (censurados) como iguales al 60% de 0.001% wt; es decir, a 0.0006.

RESULTADOS

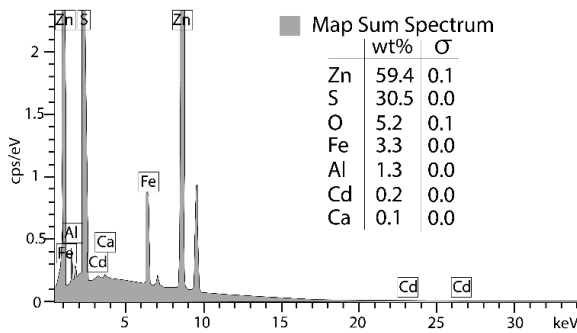
La descripción de muestras de mano, sondajes y secciones delgadas-pulidas ha permitido reconocer la secuencia paragenética del depósito, en la figura 2.

Figura 2. Secuencia paragenética del proyecto Cañón Florida.



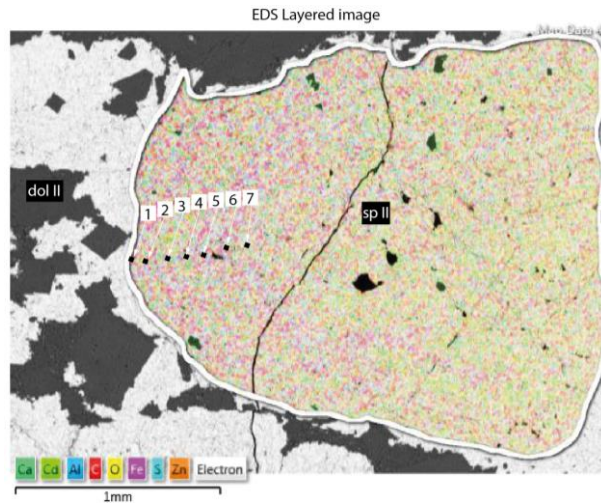
Tanto los estudios de SEM como los de EPMA se han centrado en las esfaleritas II, volumétricamente relevantes y correspondientes a la mineralización principal. El espectro que reconoce a la esfalerita II se muestra en la figura 3.

Figura 3. Espectro composicional de esfalerita II.



La figura 4. muestra un mapeo composicional con SEM para la esfalerita II.

Figura 4. Mapeo composicional EDS con SEM de esfalerita II.



Los resultados puntuales del mapeo composicional se señalan en la tabla 1.

Tabla 1. Resultados puntuales de SEM para esfalerita II.

Puntos	Zn	S	Fe	Total
1	59.6	34.3	6.1	100.0
2	62.3	32.2	5.6	100.0
3	62.8	31.9	5.3	100.0
4	69.1	28.1	2.8	100.0
5	60.9	32.0	7.2	100.0
6	57.4	35.2	7.5	100.0
7	58.7	35.3	6.0	100.0

De los resultados puntuales, se puede observar cómo los puntos medidos en las bandas violetas corresponden a mayores valores de Fe, mientras que para el punto 4 la composición de Fe cae abruptamente, para subir nuevamente en el punto 5, otra banda violeta. La esfalerita está zonada composicionalmente respecto al Fe. Las figuras 5 y 6 muestran las medianas de las composiciones de los elementos que componen las esfaleritas del proyecto Cañón Florida, sectores Karen Milagros y San Jorge, respectivamente.

Figura 5. Mediana de las composiciones de los elementos que componen las esfaleritas del proyecto Cañón Florida, sector Karen Milagros.

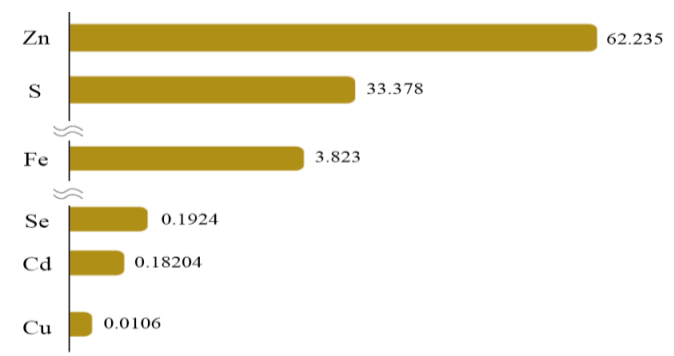
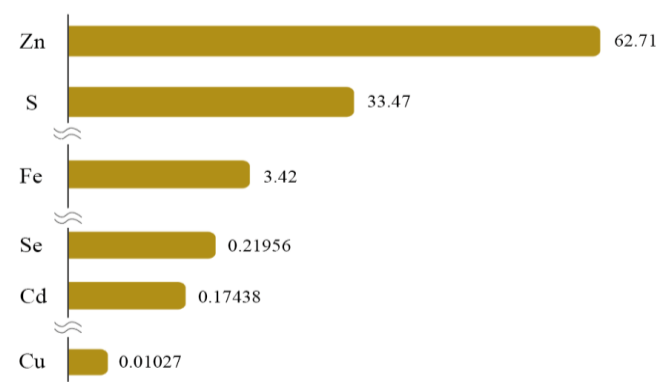


Figura 6. Mediana de las composiciones de los elementos que componen las esfaleritas del proyecto Cañón Florida, sector San Jorge.



De las figuras 5 y 6, se destaca que el Fe, Se, Cd, Cu se encuentran como elementos que conforman en su mayoría las esfaleritas II de Karen Milagros y San Jorge. Las figuras 7 y 8 muestran las matrices de coeficientes de correlación de Pearson para los resultados normalizados de las esfaleritas II de Karen Milagros y San Jorge, respectivamente.

Figura 7. Coeficientes de correlación de Pearson par las composiciones normalizadas de las esfaleritas II de Karen Milagros

	Ln(S+1)	Ln(Fe+1)	Ln(Cu+1)	Ln(Zn+1)	Ln(Ga+1)	Ln(Ge+1)	Ln(Se+1)	Ln(Ag+1)	Ln(Cd+1)	Ln(In+1)	Ln(Sn+1)	Ln(Sb+1)	Ln(Hg+1)	Ln(Pb+1)
Ln(S+1)	1.00	0.43	0.20	-0.62	-0.09	0.08	0.44	0.52	0.27	0.34	-0.03	0.20	0.08	0.22
Ln(Fe+1)	0.43	1.00	0.20	-0.90	-0.37	0.26	-0.17	0.26	0.04	0.04	-0.19	0.09	0.03	-0.04
Ln(Cu+1)	0.20	0.20	1.00	-0.29	0.18	0.78	0.27	0.33	-0.04	0.07	0.05	-0.07	0.03	0.23
Ln(Zn+1)	-0.62	-0.90	-0.29	1.00	0.22	-0.29	-0.02	-0.45	-0.15	-0.17	0.11	-0.11	-0.16	-0.14
Ln(Ga+1)	-0.09	-0.37	0.18	0.22	1.00	-0.09	0.04	-0.07	0.12	-0.05	0.47	-0.03	0.33	-0.08
Ln(Ge+1)	0.08	0.26	0.78	-0.29	-0.09	1.00	0.04	0.37	-0.21	0.08	-0.09	-0.05	-0.11	0.26
Ln(Se+1)	0.44	-0.17	0.27	-0.02	0.04	0.04	1.00	0.47	0.19	0.28	0.22	0.07	0.12	0.35
Ln(Ag+1)	0.52	0.26	0.33	-0.45	-0.07	0.37	0.47	1.00	0.10	0.36	-0.03	0.14	0.09	0.24
Ln(Cd+1)	0.27	0.04	-0.04	-0.15	0.12	-0.21	0.19	0.10	1.00	0.18	0.16	0.05	0.18	-0.03
Ln(In+1)	0.34	0.04	0.07	-0.17	-0.05	0.08	0.28	0.36	0.18	1.00	0.21	-0.03	0.16	0.24
Ln(Sn+1)	-0.03	-0.19	0.05	0.11	0.47	-0.09	0.22	-0.03	0.16	0.21	1.00	-0.02	0.36	0.15
Ln(Sb+1)	0.20	0.09	-0.07	-0.11	-0.03	-0.05	0.07	0.14	0.05	-0.03	-0.02	1.00	-0.03	0.20
Ln(Hg+1)	0.08	0.03	0.03	-0.16	0.33	-0.11	0.12	0.09	0.18	0.16	0.36	-0.03	1.00	0.19
Ln(Pb+1)	0.22	-0.04	0.23	-0.14	-0.08	0.26	0.35	0.24	-0.03	0.24	0.15	0.20	0.19	1.00

Figura 8. Coeficientes de correlación de Pearson para las composiciones normalizadas de las esfaleritas II de San Jorge.

	Ln(S+1)	Ln(Fe+1)	Ln(Cu+1)	Ln(Zn+1)	Ln(Ga+1)	Ln(Ge+1)	Ln(Se+1)	Ln(Ag+1)	Ln(Cd+1)	Ln(In+1)	Ln(Sn+1)	Ln(Sb+1)	Ln(Hg+1)	Ln(Pb+1)
Ln(S+1)	1.00	0.33	-0.02	-0.49	-0.14	0.00	0.22	0.38	-0.05	0.21	0.02	0.46	0.03	0.20
Ln(Fe+1)	0.33	1.00	-0.04	-0.91	-0.18	-0.09	-0.14	-0.03	0.27	0.04	0.06	0.01	0.18	0.03
Ln(Cu+1)	-0.02	-0.04	1.00	0.05	0.13	0.81	0.10	0.02	-0.26	0.09	0.21	-0.02	-0.15	0.01
Ln(Zn+1)	-0.49	-0.91	0.05	1.00	0.18	0.10	0.18	0.01	-0.26	-0.05	-0.03	-0.08	-0.23	-0.03
Ln(Ga+1)	-0.14	-0.18	0.13	0.18	1.00	-0.10	-0.24	-0.08	-0.12	-0.04	0.27	-0.02	-0.11	0.01
Ln(Ge+1)	0.00	-0.09	0.81	0.10	-0.10	1.00	0.22	0.33	-0.31	0.03	-0.04	-0.01	-0.12	0.03
Ln(Se+1)	0.22	-0.14	0.10	0.18	-0.24	0.22	1.00	0.32	-0.04	0.17	-0.01	0.03	0.11	0.13
Ln(Ag+1)	0.38	-0.03	0.02	0.01	-0.08	0.33	0.32	1.00	-0.19	0.06	-0.02	0.26	-0.04	0.28
Ln(Cd+1)	-0.05	0.27	-0.26	-0.26	-0.12	-0.31	-0.04	-0.19	1.00	0.04	0.03	-0.07	0.38	-0.06
Ln(In+1)	0.21	0.04	0.09	-0.05	-0.04	0.03	0.17	0.06	0.04	1.00	0.20	0.17	0.09	0.13
Ln(Sn+1)	0.02	0.06	0.21	-0.03	0.27	-0.04	-0.01	-0.02	0.03	0.20	1.00	0.06	-0.02	0.05
Ln(Sb+1)	0.46	0.01	-0.02	-0.08	-0.02	-0.01	0.03	0.26	-0.07	0.17	0.06	1.00	0.00	0.38
Ln(Hg+1)	0.03	0.18	-0.15	-0.23	-0.11	-0.12	0.11	-0.04	0.38	0.09	-0.02	0.00	1.00	-0.08
Ln(Pb+1)	0.20	0.03	0.01	-0.03	0.01	0.03	0.13	0.28	-0.06	0.13	0.05	0.38	-0.08	1.00

Si bien la magnitud de los coeficientes de correlación no es confiable debido a que se ha obtenido tras sustituir los datos censurados por el 60% del límite de detección, el sentido de la correlación (positiva o negativa) sí puede ser interpretado. Tomando la siguiente nomenclatura para los coeficientes de correlación:

Valor absoluto de r	Intensidad y sentido de la correlación
$r < 0,20$	Sin relación
$0,20 < r < 0,5$	Relación débil positiva +; negativa -
$0,5 < r < 0,75$	Relación moderada Positiva ++; negativa --
$r > 0,75$	Relación fuerte positiva +++; negativa ---

Los elementos de interés son el Ga, Ge, In, Ag, por lo que se sintetizará en la tabla 6.x la intensidad de las correlaciones y su tipo.

Tabla 2. Sentido de correlación de Ga, Ge, In, Ag versus composición de esfalerita II, sector Karen Milagros

	Ga	Ge	In	Ag	Zn	Cu	Fe	Cd	Sn	Sb	Hg	Pb
Ga		0	0	0	0	0	-	0	++	0	+	0
Ge	0		0	+	-	+++	+	0	0	0	0	+
In	0	0		+	0	0	0	0	+	0	+	+
Ag	0	+	+		--	+	+	0	0	0	0	+

Respecto a las correlaciones positivas del Ga, se encuentra moderadamente relacionado al Sn y débilmente al Hg. Respecto a las correlaciones positivas del Ge, se encuentra fuertemente relacionado al Cu, y débilmente relacionado al Fe, Ag y Pb. En sus correlaciones negativas, se encuentra débilmente relacionado al Zn. Respecto a las correlaciones positivas del In, se encuentra débilmente correlacionado a la Ag, Sn, Hg y Pb. Respecto a las correlaciones positivas

de la Ag, se encuentra débilmente correlacionada al Ge, In, Cu, Fe. En sus correlaciones negativas, se encuentra moderadamente correlacionada al Zn.

Tabla 3. Sentido de correlación de Ga, Ge, In, Ag versus composición de esfalerita II, sector San Jorge

	Ga	Ge	In	Ag	Zn	Cu	Fe	Cd	Sn	Sb	Hg	Pb
Ga		0	0	0	+	0	-	0	+	0	0	0
Ge	0		0	+	0	+++	0	-	0	0	0	0
In	0	0		0	0	0	0	0	+	+	0	0
Ag	0	+	0		0	0	0	-	0	+	0	+

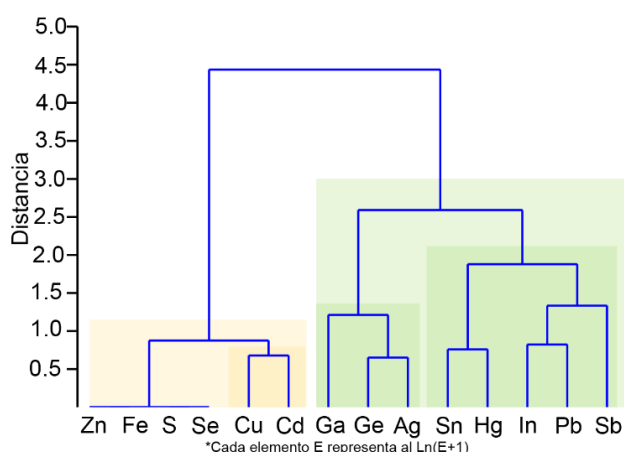
Respecto a las correlaciones positivas del Ga, se encuentra débilmente relacionado al Zn, Sn.

Respecto a las correlaciones negativas, se encuentra débilmente relacionado al Fe. Respecto a las correlaciones positivas del Ge, se encuentra fuertemente relacionado al Cu, débilmente relacionado a la Ag. Respecto a las correlaciones negativas, se encuentra débilmente relacionado al Cd. Respecto a las correlaciones positivas del In, se encuentra débilmente correlacionado Sn, Sb. Respecto a las correlaciones positivas de la Ag, se encuentra débilmente correlacionada al Ge, Sb, Pb. Respecto a las correlaciones negativas, se encuentra débilmente relacionada al Cd.

DISCUSIÓN

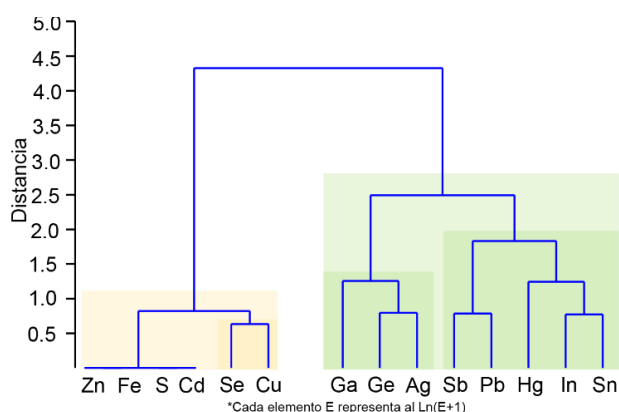
La asociación Ga, Ge, Ag es conocida para las esfaleritas y su control respecto a la temperatura se ha sugerido anteriormente, aunque sin sustento estadístico (Graton & Harcourt, 1935; Oftedal, 1941; Schroll, 1954; Stoiber, 1940; Warren & Thompson, 1945). El contenido de In se encuentra asociado a esfaleritas de altas temperaturas, y por tanto no era de esperar valores importantes de In en estas esfaleritas de ambiente MVT, sino por el contrario, en este tipo de yacimientos se esperan encontrar valores importantes de Ge. Para reconocer las asociaciones presentes en la composición de las esfaleritas, se emplearán clusters jerárquicos, representados en dendrogramas, siguiendo el procedimiento señalado en la metodología. La figura 9 muestra el dendrograma para Karen Milagros, y la figura 10 nos muestra el dendrograma para San Jorge.

Figura 9. Cluster jerárquico de composiciones de esfalerita II del sector Karen Milagros.



De la figura 9 en el primer clúster se tiene la asociación más fuerte Zn-S-Fe-Se, la cual se asocia con Cu-Cd. El segundo clúster a su vez tiene 2 asociaciones: Ge-Ag-Ga, y en la segunda se reconocen 2 subasociaciones: Sn-Hg e In-Pb-Sb. Este análisis nos da información adicional a las correlaciones bivariadas, ya que en esta ocasión nos proporciona información de observaciones que ocurren juntas. Una asociación corroborada entre Ag y Ge coincide con lo expresado por el coeficiente de correlación de Pearson. Dado que el Ag es monovalente (Ag^+) y el Ge es tetravalente (Ge^{4+}), para la neutralidad de carga del mineral es necesaria una, o varias, sustituciones, simples, dobles o acopladas. Para ello, se sugieren el mecanismo de sustitución acoplada propuesto por Cook et al. (2009) y Belissont et al. (2014): $\text{Ge}^{4+} + 2\text{Ag}^+ \leftrightarrow 3\text{Zn}^{2+}$. Dada la asociación entre Zn, Fe y en menor grado con Cd, se proponen los siguientes mecanismos de sustitución: $\text{Zn}^{2+} \leftrightarrow (\text{Fe}^{2+}, \text{Cd}^{2+})$. Ya que se dan correlaciones positivas del Ge con Cu el mecanismo de sustitución general: $\text{Ge}^{4+} + \text{Ag}^+ + \text{Cu}^+ \leftrightarrow 3\text{Zn}^{2+}$ es posible. Generalmente, una sustitución acoplada resulta en un enriquecimiento de cationes monovalentes (tales como Cu^+ y Ag^+) con enriquecimientos asociados de cationes trivalentes y tetravalentes (tales como Sb^{3+} , As^{3+} , In^{3+} y Ge^{4+} según Cook *et al.*, 2009). Los resultados muestran el Cu más enriquecido que Ag en ciertos análisis, lo que significaría su implicancia en varios mecanismos de sustitución acoplada. Ya que hay una correlación entre el In y el Sb, se propone la presencia de los siguientes mecanismo de sustitución (Sahlström et al., 2017), en menor medida: $2\text{Zn}^{2+} \leftrightarrow (\text{Cu}, \text{Ag})^+ + (\text{In}, \text{Ga})^{3+}$; $2\text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^+ + \text{Sb}^{3+}$. La presencia de Hg en un cluster aislado sugiere sobreimposición de un evento epitermal que genere concentraciones en un elemento tan volátil.

Figura 10. Cluster jerárquico de composiciones de esfalerita II del sector San Jorge.



Para las esfaleritas II del sector San Jorge, se observa la misma asociación que para las esfaleritas del sector Karen Milagros en lo que respecta a los dos clusters principales. En los clusters secundarios se observan diferencias, habiendo en este caso una mayor asociación entre el Se-Cu que con el Cu-Cd de las esfaleritas de Karen Milagros. En el segundo cluster también se observan diferencias, encontrándose ahora la asociación Sb-Pb y la asociación In-Sn, en contraste de la asociación Sn-Hg y (In-Pb) -Sb de las esfaleritas de Karen Milagros.

A su vez, se contrastará el resultado obtenido por las inclusiones fluidas en esfaleritas (resultados tomados de Quispe et al. 2019) y su relación con la composición de Ga, Ge, Fe, Mn, In tal como determinaron Frenzel et al. (2016).

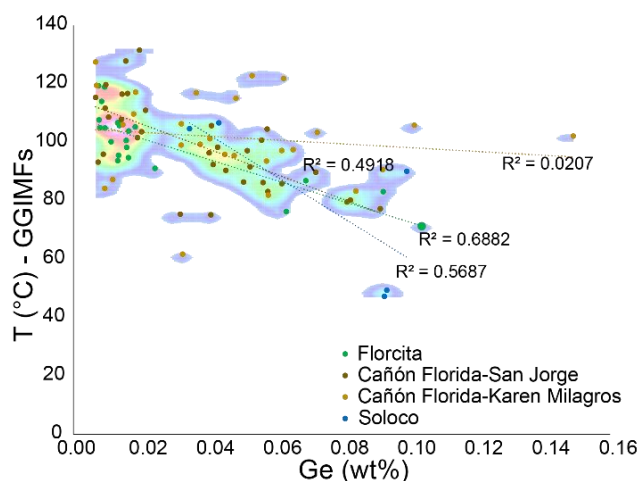
Tabla 4. Comparación de medición de Th a partir de inclusiones fluidas y de GGIMF de Frenzel et al. (2016).

	Th (°C)	GGIMFis Med-Max (°C)
12g-MMT-100	180 - 220	137.9 - 147.6
12g-MMT-044	140 - 220	141.36 - 157.49
12g-MMT-059	115 - 195	115.09 - 176.33

En general se observa un traslape aceptable, salvo para la muestra 12g-MMT-100. Esto podría ajustarse mejor si se somete a un análisis de microsonda que incluya el Mn, ya que inicialmente no estaba contemplado el uso de este geotermómetro. La figura 11 muestra la variación del contenido de Ge (wt%) versus la temperatura obtenida a partir del geotermómetro de Frenzel

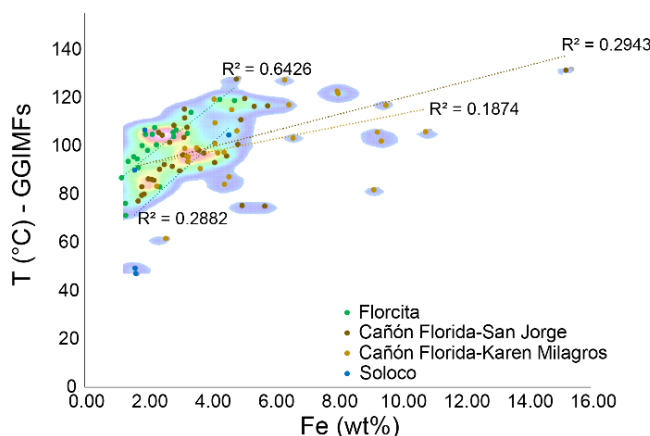
(2016) para esfaleritas. Se han incluido muestras de otros MVTs de la región Amazonas, tales como Florcita y Soloco, tomando datos de Marchena (2023).

Figura 11. Variación del contenido de Ge (wt%) versus la temperatura obtenida a partir del geotermómetro de Frenzel et al. (2016) para esfaleritas.



La figura 11 nos permite observar que el contenido de Ge aumenta con el descenso de temperatura. El contenido de Ge (e In) es considerado geotermómetro per se. Con estos resultados, se valida su comportamiento controlado por la temperatura para las esfaleritas de los MVT de la región Amazonas. La figura 12 muestra la variación del contenido de Fe (wt%) versus la temperatura obtenida a partir del geotermómetro de Frenzel et al. (2016) para esfaleritas.

Figura 12. Variación del contenido de Fe (wt%) versus la temperatura obtenida a partir del geotermómetro de Frenzel et al. (2016) para esfaleritas.



La figura 12 nos permite observar que el contenido de Fe aumenta con el incremento de temperatura. El contenido de Fe en esfaleritas es considerado un indicador de mayor temperatura

de formación. A fin de validar el control de la temperatura en la composición de manera espacial, se han presentado en dos secciones esquemáticas, tomadas de De Oliveira (2019) las muestras y sus resultados para el sector Karen Milagros y San Jorge. Se han incluido resultados de mediciones de inclusiones fluidas de Quispe et al. (2019). Las etiquetas de las muestras es la que se presenta en la tabla 5.

Tabla 5. Etiquetas correlativas y códigos de muestras para las secciones esquemáticas de los sectores Karen Milagros y San Jorge.

ID	Código	ID	Código
1	12g-MMT-052	10	12g-MMT-100
2	12g-MMT-059	11	12g-MMT-0096
3	12g-MMT-044	12	12g-MMT-063
4	12g-MMT-100	13	12g-MMT-064
5	12g-MMT-098	14	12g-MMT-036
6	12g-MMT-059	15	12g-MMT-048
7	12g-MMT-054	16	12g-MMT-064
8	12g-MMT-038	17	12g-MMT-029
9	12g-MMT-044		

Figura 13. Sección esquemática del sector Karen Milagros, representando puntos de muestreo de EPMA e inclusiones fluidas variación espacial de composición de esfaleritas II, temperaturas de homogenización y sondajes

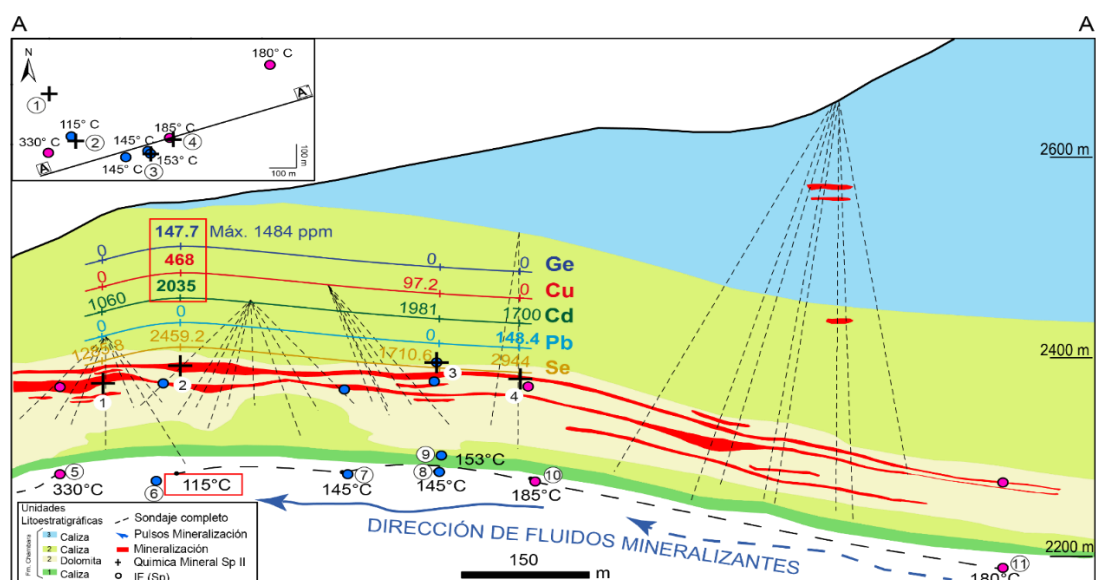
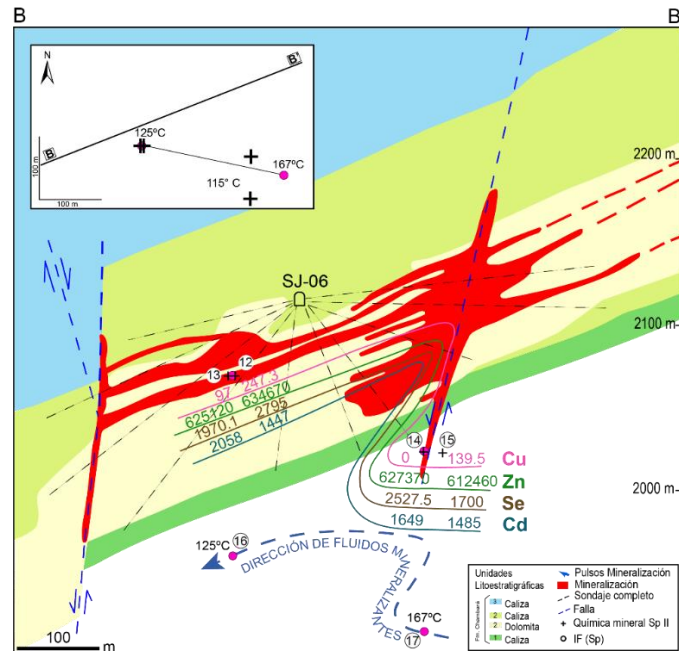


Figura 14. Sección esquemática del sector San Jorge, representando puntos de muestreo de EPMA e inclusiones fluidas, variación espacial de composición de esfaleritas II, temperaturas de homogenización y sondajes.



De la figura 13 correspondiente a la sección esquemática del sector Karen Milagros, se puede observar una dirección de migración de fluidos desde el ENE hacia el OSO. El mayor contenido de Ge (incluyendo valores de hasta 1484 pm) se encuentra asociado espacialmente a las temperaturas más bajas del sistema, así como también se encuentran asociados a estas temperaturas las composiciones más bajas de Cu y Cd. El Pb se encuentra asociado a las temperaturas más altas. Se presenta una inclusión fluida con temperatura de homogenización mediana de 330 °C al OSO de la sección, lo que sugiere una fuente de calor para estos fluidos. La figura 14, correspondiente a la sección esquemática del sector San Jorge, muestra cómo las temperaturas más altas se relacionan a las cercanías a los feeders, así como también se relacionan a estas temperaturas más altas y niveles más profundos del sistema. Para este sector, la mediana de Ge en esfalerita II se encontró por debajo del límite de detección, por lo que solo se han representado las composiciones medianas por encima del límite de detección. Para estas composiciones (Cu, Zn, Se, Cd) no se observa un control de la temperatura, por lo que puede ser necesaria un mayor número de muestras espacialmente distribuidas para concluir un nivel de relación respecto a la variación espacial.

CONCLUSIONES

Respecto a las correlaciones positivas del Ge, en Karen Milagros, se encuentra fuertemente relacionado al Cu, y débilmente relacionado al Fe, Ag y Pb. En sus correlaciones negativas, se encuentra débilmente relacionado al Zn. Las correlaciones positivas del Ge en San Jorge, se encuentra fuertemente relacionado al Cu, débilmente relacionado a la Ag. Respecto a las correlaciones negativas, se encuentra débilmente relacionado al Cd. El contenido de Fe en esfaleritas es considerado un indicador de mayor temperatura de formación. En el sector Karen Milagros se puede observar una dirección de migración de fluidos desde el ENE hacia el OSO. El control de la temperatura en la composición es marcado particularmente para el sector Karen Milagros, en el cual se observan los valores más altos de Ge para las esfaleritas de menor temperatura. El mayor contenido de Ge (incluyendo valores de hasta 1484 ppm) se encuentra asociado espacialmente a las temperaturas más bajas del sistema, así como también se encuentran asociados a estas temperaturas las composiciones más bajas de Cu y Cd.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Belissant, R., Boiron, M.-C., 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 Acta*, 126, 518-540. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.10.052>
- Bernstein, L. (1985). Germanium geochemistry and mineralogy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 2409-2422. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(85\)90241-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90241-8)
- Bonnet, J., Mosser, R., Caumon, M.-C., Rouer, O., André-Mayer, A.-S., Cauzid, J., & Peiffert, C. (2016). Trace Element Distribution (Cu, Ga, Ge, Cd, and Fe) IN Sphalerite From the Tennessee MVT Deposits, USA, By Combined EMPA, LA-ICP-MS, Raman Spectroscopy, and Crystallography. *The Canadian Mineralogist*, 54, 1261-1284. <https://doi.org/10.3749/canmin.1500104>
- Carlotto, V., Quispe, J., Lupaca Chipana, C., Rodriguez, R., Romero, D., Cerpa, L., Mamani, M., Díaz-Martínez, E., Navarro, P., Jaimes, F., Velarde, T., Lu, S., & Cueva, E. (2009).

- Dominios Geotectónicos y Metalogénesis del Perú. *Boletín de la Sociedad Geológica del Perú*, 103, 1-89.
- Cook, N., Ciobanu, C., Pring, A., 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, 4761-4791. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.05.045>
- de Oliveira, S. (2019). *Geologia e gênese dos depósitos de Zn-Pb de Shalipayco e Florida Canyon, centro-norte do Peru*. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.14621.77288>
- Erdmann, L., & Graedel, T. E. (2011). Criticality of Non-Fuel Minerals: A Review of Major Approaches and Analyses. *Environmental Science & Technology*, 45(18), 7620-7630. <https://doi.org/10.1021/es200563g>
- Frenzel, M., Hirsch, T., & Gutzmer, J. (2016). Gallium, germanium, indium, and other minor and trace elements in sphalerite as a function of deposit type—A meta-analysis. *Ore Geology Reviews*, 76, 52-78. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2015.12.017>
- Graton, L., & Harcourt, G. (1935). Spectrographic evidence on origin of ores of Mississippi Valley type. *Economic Geology*, 30, 800-824. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.30.7.800>
- Hammer, O., Harper, D., & Ryan, P. (2001). PAST: Paleontological Statistics Software Package for Education and Data Analysis. *Palaeontologia Electronica*, 4, 1-9.
- Helsel, D. (2012). *Statistics for Censored Environmental Data Using Minitab and R*. <https://doi.org/10.1002/9781118162729>
- Jaccard, P. (1901). Distribution de la Flore Alpine dans le Bassin des Dranses et dans quelques régions voisines. *Bulletin de la Societe Vaudoise des Sciences Naturelles*, 37, 241-272. <https://doi.org/10.5169/seals-266440>
- Johan, Z. (1988). Indium and germanium in the structure of sphalerite: An example of coupled substitution with Copper. *Mineralogy and Petrology*, 39(3), 211-229. <https://doi.org/10.1007/BF01163036>

- Marchena, A. (2023). Asociación geoquímica de Ga, Ge, In, Ag y su relación con la paragénesis de los yacimientos Mississippi Valley Type Cañón Florida, Florcita y Soloco-región Amazonas. UNMSM. Tesis de maestría en prensa.
- Oftedal, I. (1941). *Untersuchungen über die Nebenbestandteile von Erzmineraleien norwegischer Zinkblendeführender Vorkommen*. I kommisjon hos Dybwad. https://urn.nb.no/URN:NBN:no-nb_digibok_2008071500096
- Quispe, L., Bazán, V. (2019). Estudio Metalogenético de las calizas del Grupo Pucará, asociados a los depósitos minerales MVT: norte del Perú. INGEMMET, informe interno.
- Romanenko, I. M., Viryus, A. A., Churin, V. A., Deyanov, A. S., & Ivanov, A. S. (2012). Estimation of detection limits in electron probe X-ray microanalysis. *Journal of Surface Investigation. X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 6(4), 616-622. <https://doi.org/10.1134/S1027451012070105>
- 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, 213. <https://doi.org/10.3390/min7110213>
- Schroll, E. (1954). Ein Beitrag zur geochemischen Analyse ostalpiner Blei-Zink-Erze. *Mitt Öst Min Ges, Sonderh*, 3, 1-85.
- Stoiber, R. (1940). Minor elements in sphalerite. *Economic Geology*, 35, 501-519. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.35.4.501>
- Wang, Y.-C., Wu, T.-T., & Chueh, Y.-L. (2019). A critical review on flexible Cu(In, Ga)Se₂ (CIGS) solar cells. *Materials Chemistry and Physics*, 234. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.04.066>
- Warren, H., & Thompson, R. (1945). Sphalerites from western Canada. *Economic Geology*, 40, 309-335. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.40.5.309>